CC BY

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-3-12-18

УДК 621.357.74-022.532:669.056.91

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР С ПЛЕНКАМИ ТИТАНАТА БАРИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДОМ НА ТИТАНЕ

Р. Т. МАХМУТОВ[1], Н. В. ГАПОНЕНКО[1], Е. И. ЛАШКОВСКАЯ[1], К. И. МЕЛЕДИН[1], И. А. КАШКО[1], А. Д. МАЛЫШЕВ[1], Л. В. СУДНИК[2]

[1]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь)
[2]Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа (Минск, Республика Беларусь)

Аннотация. Золь-гель-методом сформированы пленки оксида алюминия и титаната бария на подложках из титана и окисленного монокристаллического кремния. Исследована зависимость емкости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты конденсаторной структуры $Al_2O_3/BaTiO_3/Ni$ в диапазоне 200 Гц–200 кГц на подложке из титана с использованием подложки в качестве нижнего электрода. В области высоких частот (20–200 кГц) среднеквадратичное отклонение емкости составило 95–97 пФ, низких частот (0,2–10,0 кГц) – 80–94 пФ. Значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сохранялись в пределах установленных значений среднеквадратичного отклонения в течение года. Приведены примеры изображений микродисков и волноводов, полученных методами фотолитографии и химического травления структур с пленками Al_2O_3, SiO_2 и $BaTiO_3$ для последующих разработок планарных волноводов и электрооптических модуляторов.

Ключевые слова: золь-гель-метод, конденсатор, титанат бария, титан, микродиски, волноводы, фотолитография.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Авторы выражают благодарность начальнику сектора государственного центра «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» Д. В. Жигулину за анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Для цитирования. Электрофизические свойства структур с пленками титаната бария и оксида алюминия, сформированными золь-гель-методом на титане / Р. Т. Махмутов [и др.] // Доклады БГУИР. 2025. Т. 23, № 3. С. 12–18. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-3-12-18.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF STRUCTURES WITH BARIUM TITANATE AND OXIDE FILMS FORMED BY THE SOL-GEL METHOD ON TITANIUM

RUSLAN T. MAKHMUTOV[1], NIKOLAI V. GAPONENKO[1], EKATERINA I. LASHKOVSKAYA[1], KIRILL I. MELEDIN[1], IVAN A. KASHKO[1], ALEXANDER D. MALYSHEV[1], LARISA V. SUDNIK[2]

[1]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)
[2]Powder Metallurgy Institute (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Aluminum oxide and barium titanate films were formed on titanium and oxidized single-crystal silicon substrates using the sol-gel method. The dependence of the capacitance and the dielectric loss tangent on the frequency of the $Al_2O_3/BaTiO_3/Ni$ capacitor structure was studied in the range of 200 Hz–200 kHz on a titanium substrate using the substrate as the lower electrode. In the high-frequency region (20–200 kHz), the standard deviation of the capacitance was 95–97 pF, and in the low-frequency region (0.2–10.0 kHz), it was 80–94 pF. The capacitance and dielectric loss tangent values remained within the established standard deviation values for a year. Examples of images of microdisks and waveguides obtained by photolithography and chemical etching of struc-

tures with Al_2O_3, SiO_2 and $BaTiO_3$ films are given for subsequent development of planar waveguides and electro-optical modulators.

Keywords: sol-gel method, capacitor, barium titanate, titanium, microdisks, waveguides, photolithography.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The authors express their gratitude to the head of the sector of the state center "Belmicroanalysis" of JSC "INTEGRAL" D. V. Zhigulin for the analysis of samples using scanning electron microscopy

For citation. Makhmutov R. T., Gaponenko N. V., Lashkovskaya E. I., Meledin K. I., Kashko I. A., Malyshev A. D., Sudnik L. V. (2025) Electrophysical Properties of Structures with Barium Titanate and Oxide Films Formed by the Sol-Gel Method on Titanium. *Doklady BGUIR*. 23 (3), 12–18. http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-3-12-18 (in Russian).

Введение

В настоящее время развиваются технологии формирования пленок с высокой диэлектрической проницаемостью не только на кремнии и других полупроводниках, но и на металлах. Покрытия на металлах представляют интерес для разработки металлических электродов широкого назначения – например, в конструкции развязывающих конденсаторов [1], в устройствах для разложения воды импульсным электрическим полем [2] и др. Исследования по формированию диэлектрических пленок на металлах проводятся несмотря на высокий уровень шероховатости поверхности по сравнению с подложками материалов микроэлектроники.

С другой стороны, интерес к пленкам титаната бария возрастает за счет электрооптического эффекта, что обеспечивает возможность электрического переключения и модуляции оптического сигнала [3]. В этой связи актуальны разработки фотолитографии и способов химического травления планарных структур и канальных волноводов из пленок титаната бария и других, совместимых с ним, материалов буферных слоев на различных подложках. Известно, что канальные волноводные структуры для разработки компонентов оптоэлектроники могут быть получены золь-гель-методом, фотолитографией и химическим травлением. Однако в большинстве публикаций изложены данные, полученные на сплошных пленках. Высокое качество легированных эрбием золь-гель-пленок может обеспечить низкие волноводные потери и достижение коэффициента усиления в оптическом диапазоне около 1 дБ/см, что дает возможность разрабатывать волноводные разветвители на их основе с компенсацией потерь [4].

В статье приведены результаты исследования емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты для конденсаторной структуры на подложке титана ($Ti/Al_2O_3/BaTiO_3/Ni$). Проведен анализ изображения планарных микроструктур на основе пленок оксида алюминия и титаната бария, полученных золь-гель-методом.

Проведение эксперимента

Для формирования пленок оксида алюминия использовался золь на основе изопропоксида алюминия, изопропилового спирта, воды и азотной кислоты. Пленки оксида алюминия наносили на подложки кремния, а также подложки с оксидом кремния (Si/SiO_2) и подложки из титана. Для формирования конденсатора на титане четыре слоя ксерогеля оксида алюминия формировали центрифугированием золя со скоростью 2000 об/мин с последующей сушкой каждого слоя при 200 °С и отжигом на воздухе при 450 °С в течение 30 мин. Общая толщина всех четырех слоев составляла около 110 нм. Затем наносили золь титаната бария. Его синтезировали на основе изопропоксида титана $Ti(OC_3H_7)_4$, ацетата бария ($Ba(CH_3COO)_2$), ацетилацетона ($CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3$) и уксусной кислоты (CH_3COOH) [5].

Для измерения электрофизических параметров пленочных структур на титане было приготовлено два образца. Первый формировался для измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь. Для этого пять слоев ксерогеля $BaTiO_3$ формировались центрифугированием на структуре Ti/Al_2O_3 со скоростью 2900 об/мин с последующей сушкой каждого слоя при 200 °С в течение 10 мин и отжигом на воздухе при 450 °С в течение 30 мин после сушки последнего слоя. Окончательная термообработка проводилась при 700 °С. Затем методом ионно-лучевого распыления выполнялось напыление контактов из никеля квадратной формы площадью около 1,4 мм^2. Второй образец на титане формировался аналогично первому и использовался для измерения пробивных напряжений. Пробивные напряжения измерялись после формирования пяти и десяти слоев ксерогеля титаната бария.

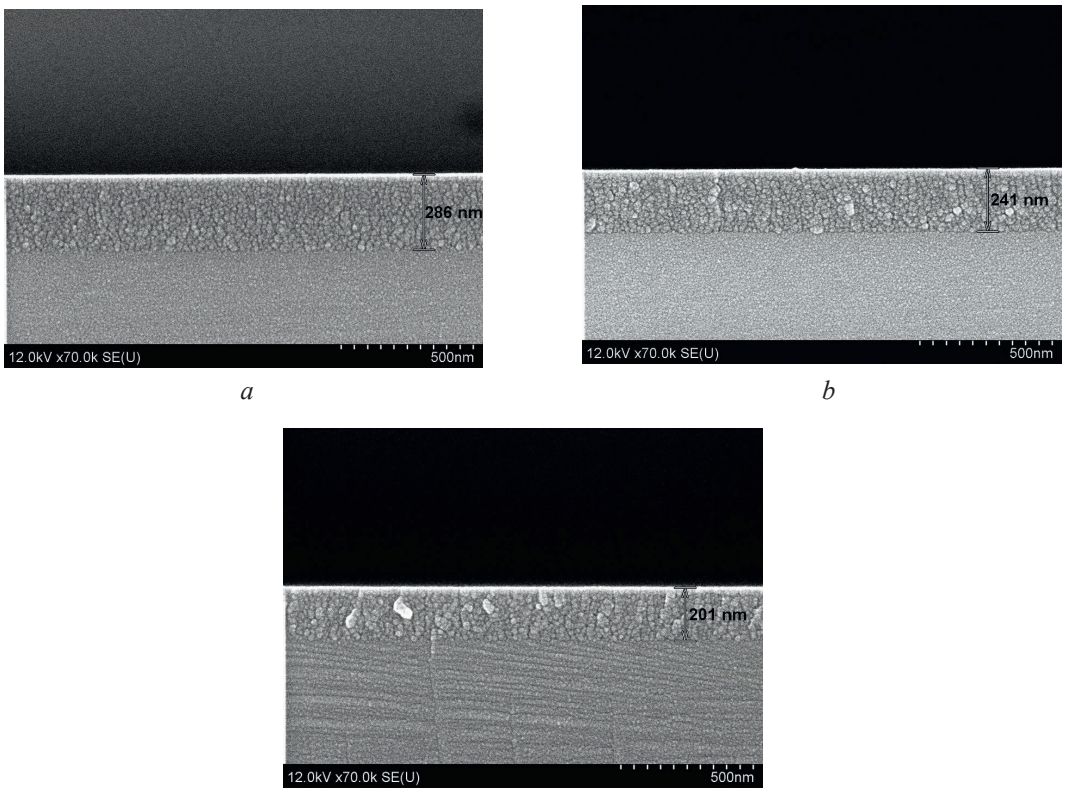
Волновод и микродиски $BaTiO_3$ формировали на подложке Si/SiO_2 размерами 20×20 мм. Образец обрабатывали в хромовой смеси и наносили методом центрифугирования пять слоев золь-гель-покрытия титаната бария с промежуточной сушкой при 200 °С и термическим отжигом при 450 °С. Рисунок волновода и микродисков формировали методом контактной фотолитографии с использованием позитивного фоторезиста DSAM-3020. Слои $BaTiO_3$ и SiO_2 травили в буферном травителе, содержащем HF и NH_4F.

Емкость *C* и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ измеряли с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот 200 Гц–200 кГц. Измерения проводились в течение одного года после формирования образца.

Для исследования пробивных напряжений использовался источник постоянного напряжения Б5-84/1 (МНИПИ, РБ). Напряжение подавалось между медным контактом, прижатым к пленке, и титановой подложкой в качестве второго контакта. Напряжение пробоя фиксировалось при появлении тока через пленку. Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-4800 (Hitachi, Япония). СЭМ-анализ использовался для контроля толщины пленок ксерогелей, сформированных на титане и кремнии в аналогичных условиях.

Результаты исследований и их обсуждение

Семислойные структуры, сформированные на подложках кремния из золя на основе изопропоксида алюминия с концентрацией 7 мг/мл, не растрескиваются при температуре отжига 300 °С и имеют толщину приблизительно 280–240 нм, уменьшающуюся при увеличении скорости центрифугирования от 2000 до 3000 об/мин (рис. 1).



a *b* *c*

Рис. 1. СЭМ-изображения семислойных пленок Al_2O_3,
полученных при разных скоростях центрифугирования, об/мин: *a* – 2000; *b* – 2500; *c* – 3000
Fig. 1. SEM images of seven-layer Al2O3 films obtained at different spin speeds, rpm:
a – 2000; *b* – 2500; *c* – 3000

Толщина однослойных пленок титаната бария, сформированных центрифугированием, составляла около 80 нм [5]. Исходя из данных СЭМ-анализа на кремнии и титане, на рис. 2 приведена схема конденсаторной структуры на титане с указанием толщины многослойных пленок: Al_2O_3 – 110 нм, $BaTiO_3$ – 330 нм.

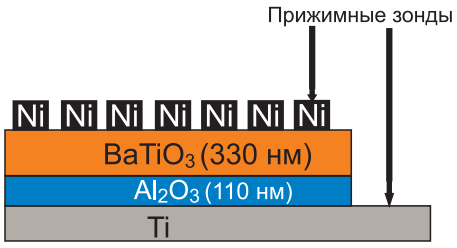
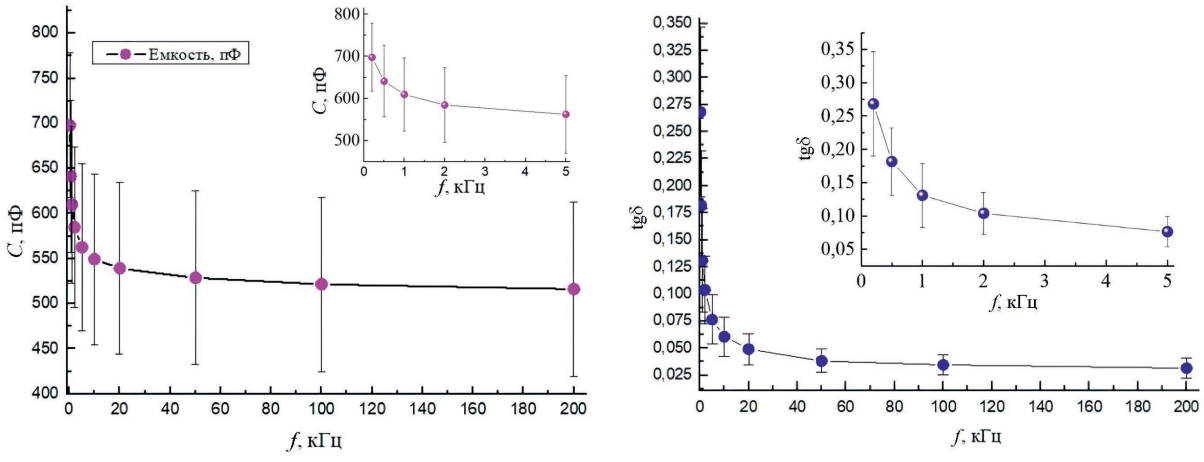


Рис. 2. Схематическое изображение конденсаторной структуры на титане
Fig. 2. Schematic representation of a capacitor structure on titanium

На рис. 3 изображены частотные (*f*) зависимости с доверительным интервалом емкости *C* и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ конденсатора на подложке из титана с пленками ксерогелей оксида алюминия и титаната бария. Численные средние значения *C* и tgδ для 17 измерений (объем выборки), а также значения среднеквадратичных отклонений σ этих величин приведены в табл. 1.



a *b*

Рис. 3. Частотные зависимости с доверительным интервалом емкости (*a*)
и тангенса угла диэлектрических потерь конденсатора (*b*)
на подложке из титана с пленками ксерогелей оксида алюминия и титаната бария
Fig. 3. Frequency dependences with confidence interval of capacitance (*a*)
and tangent of dielectric loss angle of capacitor (*b*)
on titanium substrate with films of aluminum oxide and barium titanate xerogels

Таблица 1. Характеристики конденсатора на титановой подложке для различных частот измерения
Table 1. Characteristics of a capacitor on a titanium substrate for measuring different frequencies

Частота *f*, кГц	Среднее значение *C*, пФ	Среднеквадратичное отклонение σ_C	Среднее значение tgδ	Среднеквадратичное отклонение $\sigma_{tg\delta}$
0,2	698	80	0,27	0,08
0,5	641	85	0,18	0,05
1	610	87	0,13	0,05
2	585	89	0,10	0,03
5	563	92	0,08	0,02
10	549	94	0,06	0,02
20	539	95	0,05	0,01
50	529	96	0,04	0,01
100	522	97	0,03	0,01
200	516	97	0,03	0,01

С увеличением частоты f средние значения емкости C и tgδ уменьшаются соответственно от 698 до 516 пФ и от 0,27 до 0,03. При этом в области высоких частот 20–200 кГц среднеквадратичное отклонение емкости σ_C составляет 95–97, в области низких частот 0,2–10,0 кГц – несколько меньше – 80–94. Среднеквадратичное отклонение тангенса угла диэлектрических потерь $\sigma_{tg\delta}$, наоборот, уменьшается в области высоких частот.

Пробивное напряжение пленочной структуры $Ti/Al_2O_3/BaTiO_3$ составляло 14 В для пятислойной пленки $BaTiO_3$, а после наращивания добавочной пятислойной пленки $BaTiO_3$ увеличилось до 38 В. Полагая, что толщина добавочной пятислойной пленки $BaTiO_3$ в структуре $Ti/Al_2O_3/BaTiO_3$ такая же, как и на кремнии, и по данным СЭМ составляет 340 нм, оценивали, что электрическая прочность (напряженность электрического поля, при которой достигается пробой) ксерогеля титаната бария должна составлять ~70 В/мкм.

Многослойные пленки ксерогелей в сочетании с фотолитографией и мокрым химическим травлением пригодны для формирования фотолитографических рисунков. Примеры таких изображений приведены на рис. 4, 5. Для формирования канального волновода из ксерогеля Al_2O_3 методом центрифугирования на кремниевую подложку наносили 15 слоев золя Al_2O_3, термообработку каждого слоя проводили при 300 °С. СЭМ-изображения канального волновода Al_2O_3 на кремнии приведены на рис. 4. Структуры канального волновода и микродиска, изображенные на рис. 5, были сформированы на термически окисленных кремниевых подложках нанесением пяти слоев золя $BaTiO_3$ методом центрифугирования с последующей сушкой при температуре 200 °С и термообработкой при 450 °С.

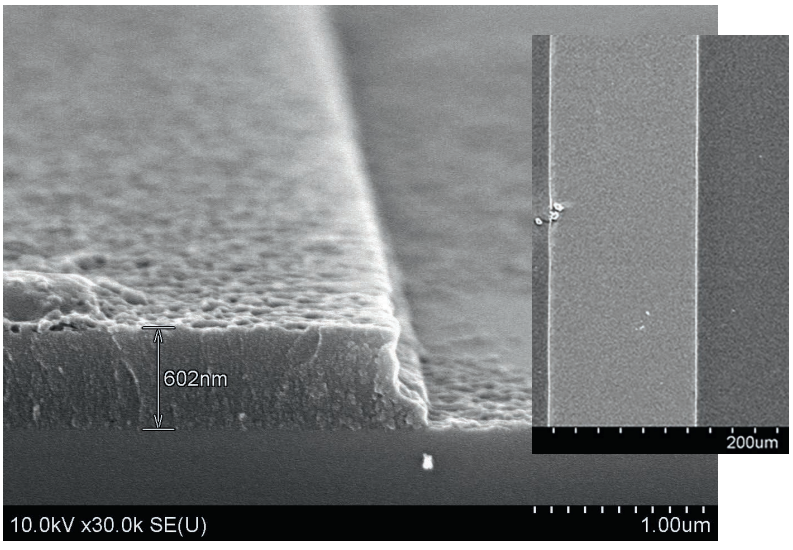
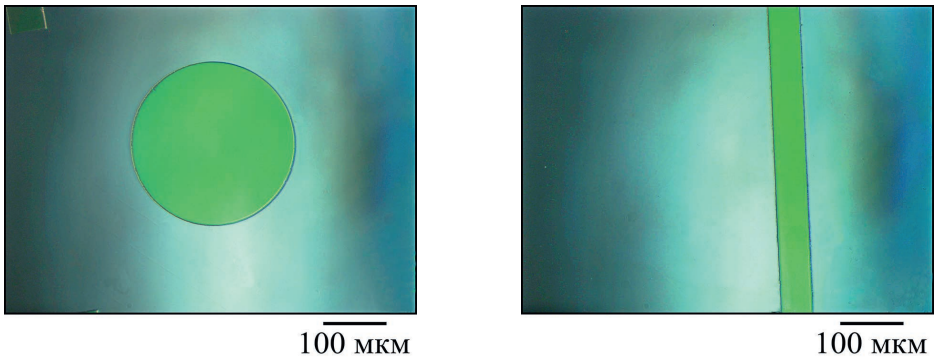


Рис. 4. СЭМ-изображение дорожек на сколе образца с 15 слоями Al_2O_3 (температура отжига каждого слоя 300 °С): на вставке – вид сверху
Fig. 4. SEM image of tracks on a cleavage of a sample with 15 layers of Al_2O_3 (annealing temperature of each layer is 300 °C): inset – top view



a *b*

Рис. 5. Структуры $BaTiO_3/SiO_2$ микродиска (*a*) и канального волновода на кремнии (*b*)
Fig. 5. $BaTiO_3/SiO_2$ structures of microdisc (*a*) and channel waveguide on silicon (*b*)

Для корректной оценки волноводных потерь и их снижения в канальных волноводах на различных подложках потребуется формирование качественного слоя с низким показателем преломления между подложкой и волноводом, что является предметом дальнейших исследований. Развитие технологии микродисков и волноводов перспективно для элементной базы оптоэлектроники. Микродиски, легированные люминесцирующими ионами и синтезированные золь-гель-методом, могут найти применение в микролазерах с генерацией моды шепчущей галереи, в том числе в сочетании с канальными волноводами на одной подложке [6].

Заключение

Золь-гель-методом синтезированы многослойные пленочные структуры из пленок ксерогелей титаната бария на подложках из титана и кремния. Для структур на подложках из титана с дополнительным слоем из оксида алюминия среднее значение емкости, измеренное в течение года хранения образца, составило 700 пФ для частоты 200 Гц и 500 пФ – для 200 кГц. Электрическая прочность ксерогеля титаната бария составила приблизительно 70 В/мкм. Показана возможность изготовления планарных структур из микродисков и канальных волноводов методом фотолитографии и мокрого химического травления, что в дальнейшем будет использовано для изучения волноводных потерь и перераспределения оптических мод в структуре волновод/микрорезонатор.

Работа выполнена при финансовой поддержке задания 2.02 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», задания 1.4 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» и проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Т23РНФ-147.

Список литературы

1. Hironori, Hatono. Application of $BaTiO_3$ Film Deposited by Aerosol Deposition to Decoupling Capacitor / Hironori Hatono, Tomokazu Ito, Akihiko Matsumura // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 46, No 10B. P. 6915–6919. https://doi.org/10.1143/JJAP.46.6915.
2. Устройство разложения воды на кислород и водород электромагнитными полями: пат. Рос. Федерации № 2 645 504 С2 / Г. Л. Багич. Опубл. 21.02.2018.
3. Ferroelectric $BaTiO_3$ Thin-Film Optical Waveguide Modulators / A. Petraru [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 1375–1377. https://doi.org/10.1063/1.1498151.
4. Huang, W. Sol-Gel Silica-on-Silicon Buried-Channel EDWAs / W. Huang, R. R. A. Syms // J. Light. Technol. 2003. Vol. 21, No 5. P. 1339–1349. https://doi.org/10.1109/JLT.2003.812417.
5. Optical Properties and Upconversion Luminescence of $BaTiO_3$ Xerogel Structures Doped with Erbium and Ytterbium / E. I. Lashkovskaya [et al.] // Gels. 2022. Vol. 8. P. 347–361. https://doi.org/10.3390/gels8060347.
6. Vahala, K. J. Optical Microcavities / K. J. Vahala // Nature. 2003. Vol. 424. P. 839–846. https://doi.org/10.1038/nature01939.

Поступила 04.03.2025 Принята в печать 08.05.2025

References

1. Hironori Hatono, Tomokazu Ito, Akihiko Matsumura (2007) Application of $BaTiO_3$ Film Deposited by Aerosol Deposition to Decoupling Capacitor. *Jpn. J. Appl. Phys*. 46 (10B), 6915–6919. https://doi.org/10.1143/JJAP.46.6915.
2. Bagich G. L. (2018) Device for Decomposing Water into Oxygen and Hydrogen Using Electromagnetic Fields. *Russian Federation Patent No 2 645 504 C2*. Published 21.02.2018 (in Russian).
3. Petraru A., Schubert J., Schmid M., Buchal Ch. (2002) Ferroelectric $BaTiO_3$ Thin-Film Optical Waveguide Modulators. *Appl. Phys. Lett*. 81, 1375–1377. https://doi.org/10.1063/1.1498151.
4. Huang W., Syms R. R. A. (2003) Sol-Gel Silica-on-Silicon Buried-Channel EDWAs. *J. Light. Technol*. 21 (5), 1339–1349. https://doi.org/10.1109/JLT.2003.812417.
5. Lashkovskaya E. I., Gaponenko N. V., Stepikhova M. V., Yablonskiy A. N., Andreev B. A., Zhivulko V. D., et al. (2002) Optical Properties and Upconversion Luminescence of $BaTiO_3$ Xerogel Structures Doped with Erbium and Ytterbium. *Gels*. 8, 347–361. https://doi.org/10.3390/gels8060347.
6. Vahala K. J. (2003) Optical Microcavities. *Nature*. 424, 839–846. https://doi.org/10.1038/nature01939.

Received: 4 March 2025 Accepted: 8 May 2025

Вклад авторов / Authors' contribution

Авторы внесли равный вклад в написание статьи / The authors contributed equally to the writing of the article.

Сведения об авторах

Махмутов Р. Т., асп. каф. микро- и наноэлектроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР)

Гапоненко Н. В., д-р физ.-мат. наук, проф., зав. науч.-исслед. лаб. «Нанофотоника» (Лаб. 4.5), БГУИР

Лашковская Е. И., мл. науч. сотр. Лаб. 4.5, БГУИР

Меледин К. И., асп. каф. микро- и наноэлектроники, БГУИР

Кашко И. А., науч. сотр. науч.-исслед. лаб. «Интегрированные микро- и наносистемы», БГУИР

Малышев А. Д., студ., БГУИР

Судник Л. В., д-р техн. наук, зам. дир. по научной работе Научно-исследовательского института импульсных процессов с опытным производством, Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа

Information about the authors

Makhmutov R. T., Postgraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR)

Gaponenko N. V., Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, Head of the R&D Laboratory "Nanophotonics" (Lab 4.5), BSUIR

Lashkovskaya E. I., Junior Researcher at the Lab 4.5, BSUIR

Meledin K. I., Postgraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics, BSUIR

Kashko I. A., Researcher at the R&D Laboratory "Integrated Micro- and Nanosystems", BSUIR

Malyshev A. D., Student, BSUIR

Sudnik L. V., Dr. Sci. (Tech.), Deputy Director for Research at the Research Institute of Pulse Processes with Pilot Production, Powder Metallurgy Institute

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 17 293-88-75
E-mail: gaponenko@bsuir.by
Гапоненко Николай Васильевич

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 17 293-88-75
E-mail: gaponenko@bsuir.by
Gaponenko Nikolai Vasilievich