

УДК 539.24;621.315.592; 621.382.002; 621.382.043.77.002

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

СОХРАБИ АНАРАКИ Х., Н.В. ГАПОНЕНКО, М.В. РУДЕНКО, С.М. ЗАВАДСКИЙ,  
Д.А. ГОЛОСОВ, Б.С. КОЛОСНИЦЫН, В.В. КОЛОС\*, А.Н. ПЕТЛИЦКИЙ\*, А.С. ТУРЦЕВИЧ\*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*\*ОАО "Интеграл", ул.Казинца И.П., 121А, г. Минск, 220108, Беларусь*

*Поступила в редакцию 14 октября 2013*

Золь-гель методом получены пленки титаната стронция на подложках кремния. Фаза титаната стронция зарегистрирована методом рентгенофазового анализа после термообработки при температуре 750–1000 °С. Толщина пленок, полученных методом центрифугирования, изменяется от 90 до 250 нм в зависимости от числа формируемых слоев. Обсуждаются перспективы развития золь-гель метода для формирования пленочных элементов электронной техники, а также варисторов и конденсаторов, на основе ксерогелей SrTiO<sub>3</sub>.

*Ключевые слова:* золь-гель, титанат стронция, конденсатор, мемристор.

### Введение

В течение последних двух десятилетий возрос интерес к формированию и изучению электрофизических свойств титаната стронция [1, 2, 4, 5, 7]. Разработка технологии формирования пленок титаната стронция представляет интерес для формирования пленочных структур электронной техники – конденсаторов [2, 6, 11], варисторов [12, 13] и мемристоров [12, 14]. Пленки титаната стронция формируют магнетронным распылением [1–3], лазерной абляцией [4, 7], молекулярно-лучевой эпитаксией [5, 6], золь-гель методом и методом Печини [8–12] (таблица). Диэлектрическая проницаемость пленок титаната стронция составляет от 150 до 475 на частоте 100 кГц и зависит от технологии синтеза [11]. Мемристор (англ. memristor, от memoгу – «память», и resistor – «электрическое сопротивление») – пассивный элемент в микроэлектронике, способный изменять свое сопротивление в зависимости от протекающего через него тока. Мемристор сохраняет свое состояние после отключения питания, то есть является элементом энергонезависимой памяти. Гистерезис, необходимый для создания элементов энергонезависимой памяти, наблюдается у мемристорov на вольт-амперных характеристиках.

Пленки титаната стронция представляют собой поликристалл. Сопротивление мемристорной поликристаллической структуры в общем случае включает объемное сопротивление зерен поликристалла, сопротивление на границе раздела, так называемый двойной барьер Шоттки [12], и сопротивление на границе раздела металл/полупроводник (барьер Шоттки). Соответственно, емкость мемристора определяется объемной емкостью зерен, емкостью двойного барьера Шоттки и емкостью барьера Шоттки [12]. Основным фактором, определяющим работу мемристора, является изменение величины двойного барьера Шоттки с изменением полярности напряжения.

Таблица. Методы формирования пленок титаната стронция и их характеристики

№	Методы получения	Толщина	Диэлектрическая проницаемость	Температура отжига, °С	Примеси	Подложка	Литература
1	Магнетронное распыление	200 нм	260 (100 кГц)	400	Ar, O <sub>2</sub>	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	[2]
		80 нм		700	Ar, O <sub>2</sub>	Si	[1]
2	Лазерная абляция	40 нм		650	Nb	SrTiO <sub>3</sub>	[4]
		500 нм		600		Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	[7]
3	Молекулярно-лучевая эпитаксия	50 нм	6000 (10ГГц)	650		DyScO <sub>3</sub>	[6]
		300 нм (подложка) 3 нм (La: SrTiO <sub>3</sub> ) 4,5 нм (SrTiO <sub>3</sub> )			La	SrTiO <sub>3</sub>	[5]
4	Метод Печини	600 нм	475 (100 кГц)	700		Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	[11]
5	Золь-гель метод	250–600 нм	170–200 (10 кГц)	800	La, Fe, Mn	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	[10]

Размер зерна пленок титаната стронция зависит от технологии синтеза. Золь-гель технология обладает низкой себестоимостью и позволяет изменять размер зерна, фазовый состав, концентрацию легирующих примесей титаната стронция. Размер зерна пленки ксерогеля титаната стронция может изменяться от 10 до 300 нм [8]. Несмотря на отдельные публикации, представляет интерес проведение дальнейших исследований морфологических и структурных особенностей пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом, на различных подложках.

В данной работе исследованы дифрактограммы и морфология пленок ксерогелей титаната стронция, сформированных на кремнии и структуре кремний/титан/платина.

### Методика эксперимента

Для формирования ксерогеля титаната стронция были синтезированы золи титаната стронция. Исходными компонентами зольей являлись ацетат гидрат стронция  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и тетраизопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . В качестве растворителей использовали уксусную кислоту и монометиловый эфир этиленгликоля. Ацетат стронция смешивали с уксусной кислотой до полного растворения солей. Тетраизопропоксид титана растворяли в монометиловом эфире этиленгликоля. После этого полученные растворы смешали и добавили ацетон в качестве стабилизатора. Использовались два золя с различной концентрацией компонентов. Золи наносились методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин на подложки монокристаллического кремния. Для изготовления конденсаторной структуры на подложки кремния наносились слои титана и платины. После нанесения каждого слоя геля образцы подвергались термообработке при 200 °С. Затем следовала заключительная термообработка в диапазоне температур 750–1000 °С. Для изготовления конденсаторной структуры формировались верхние электроды из никеля диаметром 300 мкм.

Морфологический анализ пленок исследовался методом растровой электронной микроскопии на установке HITACHI H-800. Спектры рентгеновской дифракции (дифрактограммы) были получены на установке D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS».

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения на рис. 1 (а, б) приведены для пленок, полученных из зольей с концентрацией 40 мг/мл, рис. 1 (в, г) – с концентрацией 55 мг/мл.

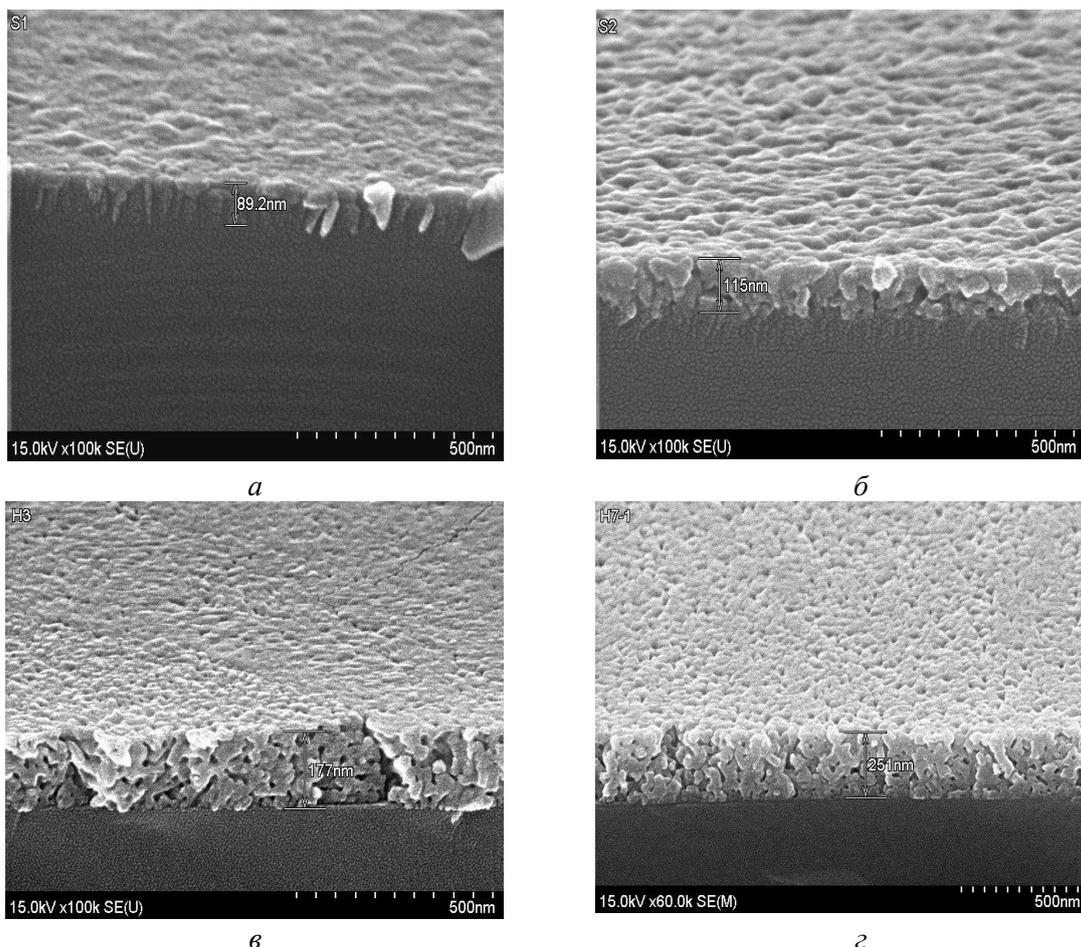


Рис. 1. РЭМ изображения пленок ксерогеля титаната стронция на монокристаллическом кремнии, полученных из двух различных золей: *а* – однослойная пленка; *б* – пятислойная пленка, полученная из золя с концентрацией 40 мг/мл после отжига при температуре 1000 °С в течение 30 мин; *в* – трехслойная пленка; *г* – пятислойная пленка, полученная из золя с концентрацией 55 мг/мл после отжига при температуре 750 °С в течение 60 мин

Толщины однослойной и пятислойной пленок титаната стронция составляют соответственно 90 и 250 нм. На рис. 2 приведены дифрактограммы для пленок, полученных из золей с концентрацией 40 мг/мл, на рис. 3 – дифрактограммы для пленок, полученных из золей с концентрацией 55 мг/мл.

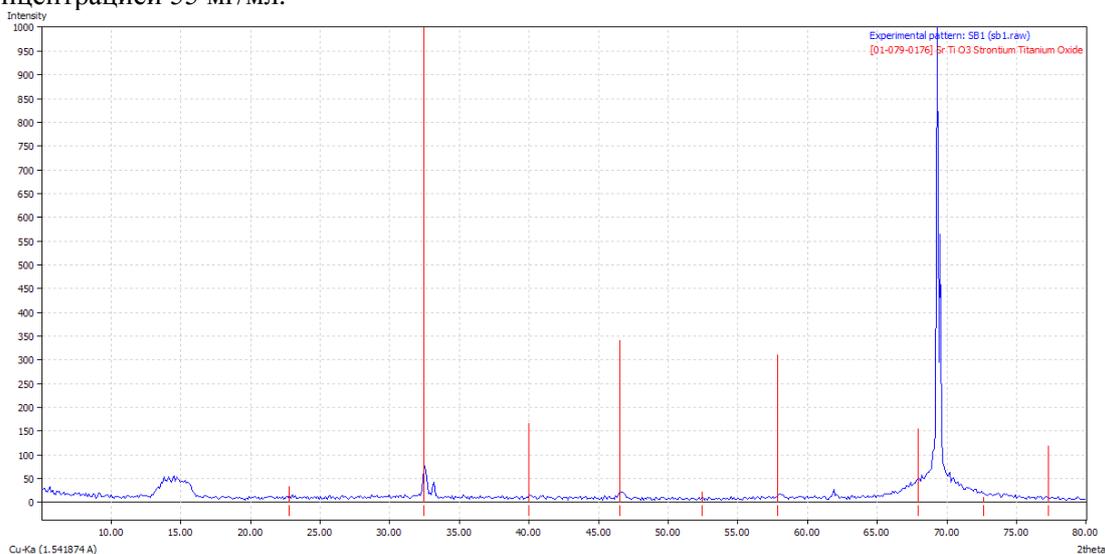


Рис. 2. Однослойная пленка титаната стронция, полученная из золя с концентрацией 40 мг/мл на монокристаллическом кремнии после отжига при температуре 1000 °С в течение 30 мин

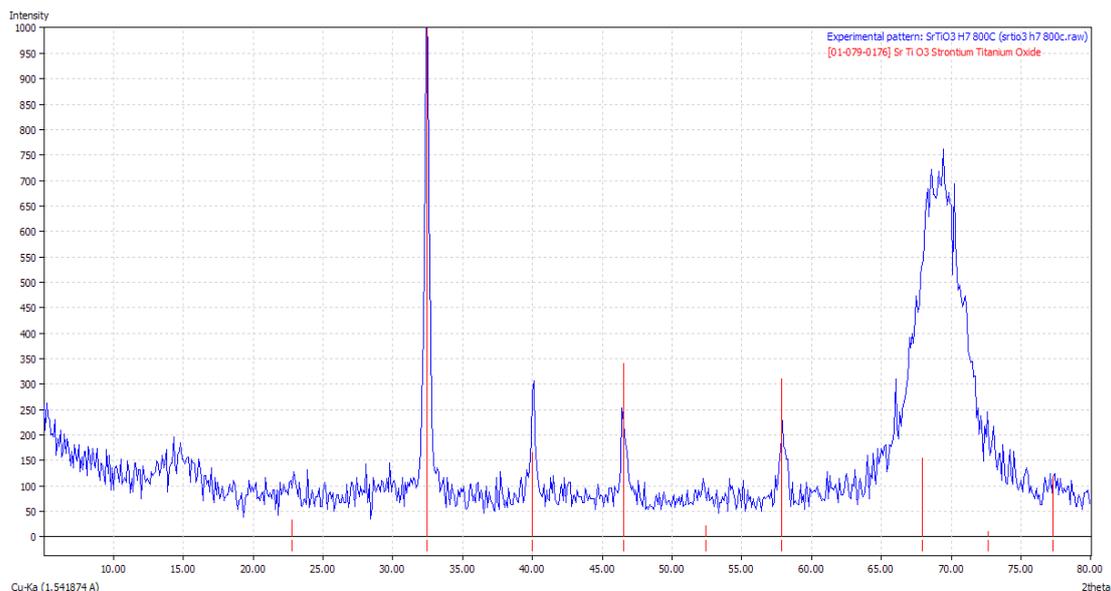


Рис. 3. Пятислойная пленка титаната стронция, полученная из золя с концентрацией 55 мг/мл на монокристаллическом кремнии после отжига при температуре 800 °С в течение 60 мин

Пики рентгеновской дифракции, соответствующие кристаллической фазе SrTiO<sub>3</sub>, на рис. 2, 3 указаны вертикальными линиями [10]. Отметим, что для более концентрированного золя наличие фазы SrTiO<sub>3</sub> проявляется при более низкой температуре термообработки.

Пленка ксерогеля титаната стронция на структуре кремний/титан/платина формировалась из золя с концентрацией 55 мг/мл. Толщина пятислойной пленки ксерогеля титаната стронция составляла 245 нм после отжига при температуре 800 °С (рис. 4). Дифрактограмма образца (рис. 5) подтверждает наличие фазы SrTiO<sub>3</sub> на его поверхности.

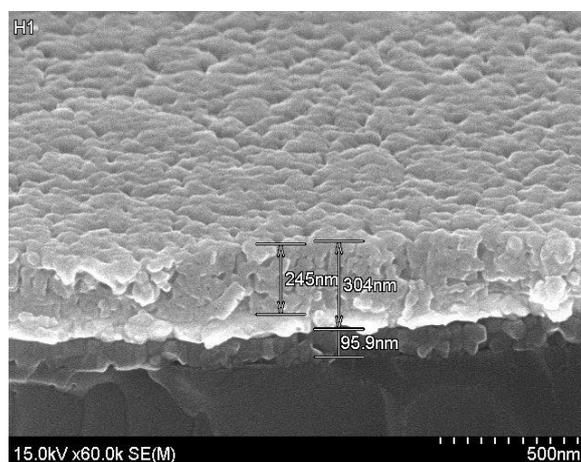


Рис. 4. РЭМ изображения пленки ксерогеля титаната стронция на структуре кремний/титан/платина, полученная из золя с концентрацией 55 мг/мл после отжига при температуре 800 °С в течение 60 мин

Полученная структура использовалась для изготовления конденсатора для измерения диэлектрической проницаемости. Для этого, после термообработки, на поверхности образцов с нанесенным слоем титаната стронция формировались электроды из никеля диаметром 300 мкм. Электрод из никеля наносился методом ионно-лучевого распыления через маску. Размер полученных конденсаторов составлял 0,8×0,8 мм. Емкость  $C$  и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) получены с использованием измерителя RLC E7-20 на частоте 1 МГц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя  $d$  и емкости конденсаторной структуры по формуле  $\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}$ , где  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $S$  – площадь конденсатора.

Результаты измерений показали, что для сформированной конденсаторной структуры тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) составил 0,08, а диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 186$ . Полученные для ксерогеля титаната стронция данные находятся в соответствии с известными ранее работами [10].

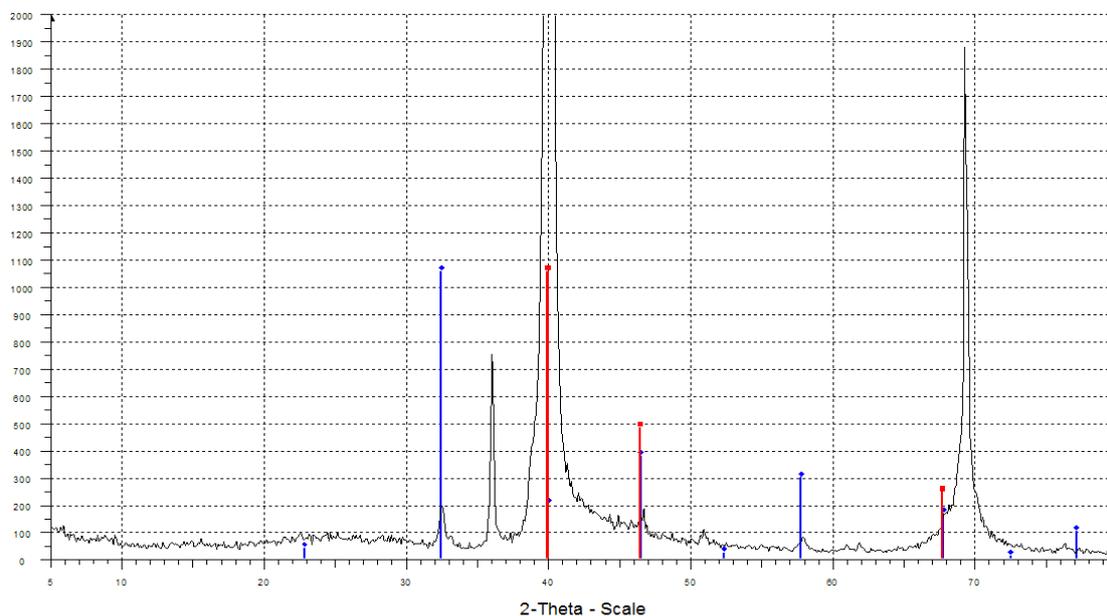


Рис. 5. Дифрактограмма пятислойной пленки  $\text{SrTiO}_3$ , полученная из золя с концентрацией 55 мг/мл, сформированной на структуре кремний/титан/платина после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 60 мин

### Заключение

Таким образом, разработана лабораторная технология формирования пленок титаната стронция золь-гель методом, что представляет интерес для изготовления на их основе пленочных конденсаторов, мемристоров, варисторов и резисторов. Толщина пятислойного покрытия составляет около 250 нм, температура отжига  $800^\circ\text{C}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 186$ ,  $\text{tg } \delta = 0,08$  на частоте 1 МГц. В дальнейшем при изучении влияния морфологии пленки на ее электрофизические характеристики целесообразно принять во внимание возможность изменения размера зерна пленок перовскитов при выборе металлоорганического прекурсора [15].

## SOL-GEL SYNTHESIS OF STRONTIUM TITANATE THIN FILMS AND PERSPECTIVES OF THEIR APPLICATIONS IN PRODUCTION OF ELEMENTS OF ELECTRONIC DEVICE

SOHRABI ANARAKI H., N.V. GAPONENKO, M.V. RUDENKO, S.M. ZAVADSKI,  
D.A. GOLOSOV, B.S. KOLOSNITSIN, V.V. KOLOS, A.N. PYATLITSKI, A.S. TURTSEVICH

### Abstract

The strontium titanate thin films were fabricated on silicon using the sol-gel method. The strontium titanate phase was registered with X-ray diffraction analysis after heat treatment in the temperature range  $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ . The films were deposited by spin-on technique and the film thickness was in the range of  $90\text{--}250$  nm depending on numbers of layer. The perspectives of developments of the sol-gel method for the formation of elements of electronic device as well as varistors and capacitors on the basis of  $\text{SrTiO}_3$  xerogels are discussed.

## Список литературы

1. *Mechin L., Gerritsma G.J., Garcia Lopez J.* // Phys. C. 1999. Vol. 324. P. 47–56.
2. *Baba So, Numata Ken, Miyake Shoji.* // Sc. Tech. Advanced Materials. 2000. Vol. 1. P. 211–217.
3. *Bruce C., Russell and Martin R. Castell.* // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 6538–6545.
4. *Fukushima K., Shibagaki S.* // Thin Solid films. 1998. Vol. 315. P. 238–243.
5. *Kaiser A.M., Gray A.X., Conti G. et. al.* // Appl. Phys Letters. 2012. Vol. 100. P. 261603.
6. *Wontae Chang, Kirchoefer Steven W., Jeffrey M. Pond et. al.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 11.
7. *Im T. M., Park J.Y., Kim H.J. et. al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2008, Vol. 29, № 2.
8. *Katsumata Ken ichi, Shichi Tetsuya, Fujishima Akira.* // J. Ceramic Soc. Jap. 2010. Vol. 118[1]. P. 43–47.
9. *Fuentes S., Zarate R. A.* // J. Mater. Sc. 2010. Vol. 45. P. 1448–1452.
10. *Hofman W., Hoffmann S., Waster R.* // Thin Solid Films 1997 Vol. 305 P. 66–73.
11. *Pontes F.M., Leite E.R.* // J. of the Europ. Ceram. Soc. 2001 Vol. 21. P. 419–426.
12. *Hirose Sakyō, Nakayama Akinori, Niimi Hideaki et. al.* // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 053712.
13. *Fernandez-Hevia D., Frutos J. de, et. al.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. No. 5. P. 2890–2898.
14. *Tang M. H., Wang Z. P., Li J. C. et. al.* // Semicond. Sc. Technol. 2011. Vol. 26. P. 075019.
15. *Kim T.W., Gaponenko N.V., Stepanovna E.A. et. al.* // J. Appl. Spectroscopy. 2009. Vol. 76. P. 833–839.