

УДК 537.226.33

Б. М. Аюпов, Э. Г. Косцов, И. В. Юшина

(Новосибирск)

**МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРАХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПЛЕНКА — МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
ПОДЛОЖКА Si**

Методом определения изменений формы подложки проведено исследование механических напряжений в структуре сегнетоэлектрической пленки ниобата бария—стронция — подложка кремния при вариациях температуры образца. Установлено, что в области фазового перехода имеет место резкое увеличение сжимающих напряжений σ , при этом полуширина пика $\sigma(T)$ существенно меньше полуширины пика диэлектрической проницаемости. Величина σ вблизи области фазового перехода определяется качеством кристаллической структуры сегнетоэлектрической пленки.

В связи с реальными перспективами широкого применения сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике, в первую очередь при создании устройств постоянной памяти, репрограммируемых электрическим полем [1, 2], а также динамической памяти [3, 4], представляет научный и практический интерес исследование, наряду с электрофизическими свойствами, и механических напряжений в структурах сегнетоэлектрик — подложка.

Известно, что внутренние механические напряжения в сегнетоэлектриках в значительной степени определяют их доменную структуру и соответственно электрофизические свойства. Механические напряжения в системе пленка — подложка возникают в процессе высокотемпературного синтеза сегнетоэлектрического слоя и при последующем снижении температуры образца. Они могут приводить к деформации подложки как из-за несоответствия параметров кристаллических решеток подложки и сегнетоэлектрика (ростовые напряжения), так и из-за разницы коэффициентов термического расширения (термоупругие напряжения). Кроме того, следует ожидать, что в области фазовых переходов механические константы сегнетоэлектрической пленки будут изменяться, приводя к фазовым напряжениям.

Исследования механических напряжений в сегнетоэлектрических гетероэпитаксиальных пленках в условиях, когда коэффициент термического расширения подложки (MgO) $\alpha_{\text{под}}$ меньше коэффициента термического расширения сегнетоэлектрической (Ba, SrTiO_3 -пленки $\alpha_{\text{пл}}$), проводились и ранее в [5—8]. Однако поведение механических напряжений в области фазового перехода рассматривалось на основе косвенных данных: по изменению параметров кристаллической решетки, определяемых исходя из рентгенографических наблюдений. В [5] установлено, что в структуре подложка (монокристалл MgO) — сегнетоэлектрическая пленка (Ba, SrTiO_3) конкурирующий вклад в суммарную величину механического напряжения (σ) дают термоупругие и ростовые составляющие. В [7] отмечается, что деформация растяжения препятствует формированию в процессе роста сегнетоэлектрической пленки ориентации полярных осей, параллельных плоскости подложки. В этой же работе отмечается также, что напряжения сжатия могут вызвать смещение сегнетоэлектрического фазового перехода в область более высоких температур и тем больше, чем меньше толщина пленки.

Цель данной работы — установление особенностей изменения механических напряжений путем их непосредственного измерения в наиболее характерной для микроэлектроники структуре: Si (КЭФ (100)—4,5 Ом · см) — сегнетоэлектрическая пленка при изменении температуры образца, в том числе в области фазового перехода.

Объектом исследования служат текстурированные (ось *C* нормальна к плоскости подложки) сегнетоэлектрические пленки ниобата бария—стронция $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ (НБС), синтезируемые на поверхности кремниевых подложек методом ВЧ-распыления при температуре подложки 700—750 °С. Электрофизические свойства таких пленок были описаны ранее [9—12]. Толщина сегнетоэлектрических пленок — 0,8—3 мкм, кремниевых подложек — 390 мкм, диаметр подложек — 0,1 м.

Для определения фазового состава сегнетоэлектрических пленок и ориентации кристаллографических осей используется метод дифракции быстрых электронов при отражении от образцов на электронно-оптической установке EF-4-25 фирмы "Karl Zeiss Jena". Размеры зерен определяются как с помощью углеродных реплик с оттением хромом при исследовании на этой же установке, так и непосредственно при изучении самих пленок на сканирующем электронном микроскопе "Cambridge Stereoscan". Химический состав пленки устанавливается методом рентгеноспектрального микроанализа на автоматизированном электронно-зондовом микроанализаторе "Comebax-Micro".

Для определения механических напряжений в пленке σ , нанесенной на подложку, применяется метод отслеживания изменения формы подложки после синтеза пленки. Для оценки в первом приближении величины σ используется модифицированная формула Стоуни [13], которая для круглой пластины имеет вид:

$$\sigma = 1/6 E_1 d_1^2 (1/R - 1/R_0) / d(1 - \nu_1), \quad (1)$$

где R_1 , ν_1 — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки; d , d_1 — толщина пленки и подложки; R_0 и R — радиусы кривизны подложки до и после нанесения пленки. Практически для определения напряжения в пленке по формуле (1) необходимо лишь измерить толщину подложки, пленки и изменение радиуса кривизны подложки, а модуль Юнга и коэффициент Пуассона известны по литературным данным [13].

Рельеф поверхности образца оценивается по результатам измерений на

интерферометре полного внутреннего отражения. Изменение формы образца в зависимости от температуры отслеживается на описанном в [14] приборе (рис. 1): используются два параллельных луча света, в качестве источника света применяется гелий—неоновый лазер. После отражения от образца измеряется изменение расстояния (δl) между лучами с помощью микроскопа, передвигаемого микрометрическим винтом. Радиус кривизны исследуемой поверхности обратно пропорцио-

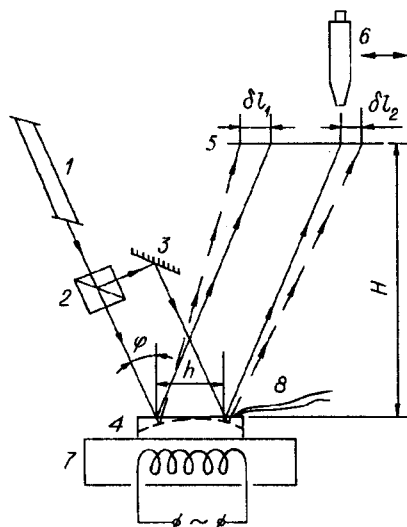


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения изменения механических напряжений в системе пленка — подложка в зависимости от температуры:

1 — источник света (лазер), 2 — делительный кубик, 3 — зеркало, 4 — образец (плоская поверхность — сплошная линия, вогнутая — пунктирная), 5 — экран, 6 — микроскоп, 7 — печь, 8 — термопара

нален δl при отражении лучей от испытываемого образца и эталонной плоской поверхности:

$$R = \frac{2Hh}{\delta l \cos^2 \varphi}, \quad (2)$$

где h — расстояние между лучами света на образце; H — расстояние между образцом и экраном; φ — угол падения света. Подстановка (2) в (1) при $R_0 = \infty$ дает:

$$\sigma \sim \delta l. \quad (3)$$

На рис. 2 приведено изменение механических напряжений в зависимости от температуры образца (кривая 1), вычисленных по формуле (1) (при этом гистерезисных явлений не наблюдается, по крайней мере, при скорости изменения температуры 1 град/мин). На рисунке приведена также зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (кривая 2) этого образца от температуры, включая область фазового перехода (245 °C). Поскольку температурная зависимость $\sigma(T)$ аналогична температурной зависимости ϵ (их максимумы наблюдаются практически при одной и той же температуре) и в кремниевой подложке в области температур, соответствующих фазовому переходу в сегнетоэлектрике, нет резкого изменения параметров решетки [15], то можно полагать, что пик напряжения в области фазового перехода обусловлен явлениями в сегнетоэлектрической пленке. Объяснить изменение механических напряжений при фазовом переходе, пользуясь формулой (1), не представляется возможным, поскольку, как предполагается, оно обусловлено явлениями в сегнетоэлектрической пленке, а (1) никаких механических констант пленки не содержит.

В работе [16] приведена формула для вычисления напряжений в покрытиях, в наших обозначениях она имеет вид

$$\sigma = 4f_{\max} E_1 d_1^3 / [3l^2 d(d_1 + d)] + 4f_{\max} E_2 (d_1 + d) / l^2, \quad (4)$$

где l — длина, на которой определяется максимальный прогиб образца (f_{\max}); E_2 — модуль Юнга пленки. Если в формулу (4) ввести $f_{\max} = l^2 / 8R$, E_1 заменить на $E_1 / (1 - \nu_1)$, а E_2 — на $E_2 (1 - \nu_2)$, где ν_2 — коэффициент Пуассона пленки (как это было сделано при модифицировании формулы Стоуни [13]), и полагать, что $d_1 \gg d$, то

$$\sigma = E_1 d_1^2 / 6dR(1 - \nu_1) + d_1 E_2 / 2R(1 - \nu_2). \quad (5)$$

Если в (5) отбросить справа второй член, то оно будет идентично уравнению Стоуни (1) при условии, что поверхность подложки до нанесения пленки была плоской ($R_0 = \infty$). Обычно вторым членом в (5) пренебрегают, поскольку первый больше в $\sim d_1 / 3d$ раз, однако для объяснения поведения системы подложка — пленка во время фазовых переходов его следует сохранить, так как он содержит механические константы пленки. При фазовых переходах в сегнетоэлектриках коэффициент упругой податливости (S_{11}) пленки испытывает

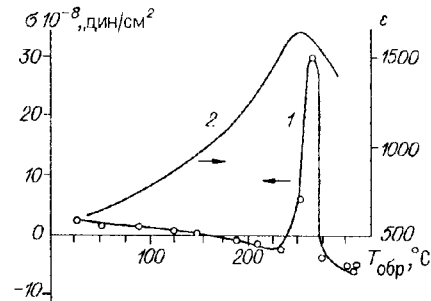


Рис. 2. Температурная зависимость механических напряжений σ и диэлектрической проницаемости ϵ в текстурированных сегнетоэлектрических пленках НБС ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Nb}_{1,95}\text{O}_6$), подложка Si:

1 — механические напряжения; 2 — диэлектрическая проницаемость; $d = 2,9$ мкм, средний размер зерна $2 - 2,5$ мкм

сильное изменение [6], но поскольку $S_{11} \sim 1/E_2$, то изменяется и модуль Юнга пленки, и тогда в узком температурном интервале изменение напряжения σ будет описываться вторым членом в формуле (5).

Таким образом, пользуясь сначала уравнением (1), можно рассчитать изменение механических напряжений на поверхности подложки при фазовом переходе в пленке, а затем по (5) оценить изменение модуля Юнга пленки.

Заметим, что указанные пленки НБС толщиной 2,9 мкм и размером зерна 2—2,5 мкм испытывают со стороны кремниевой подложки сжимающие напряжения, в районе 150 °С они сменяются растягивающими, но при фазовом переходе вновь возникают сжимающие напряжения, которые возрастают почти на порядок по сравнению с первоначальными значениями σ (см. рис. 2).

Обращает на себя внимание различная полуширина пиков на кривых $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$. Последний из них связан с изменением параметров решетки сегнетоэлектрической пленки в области фазового перехода. Размытие $\epsilon(T)$ вблизи области фазового перехода в высококачественных сегнетоэлектрических пленках достаточно широко обсуждается в литературе, и механические напряжения в сегнетоэлектрических пленках считаются одним из факторов, определяющих это явление. Качественное отличие полуширины пиков $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$ свидетельствует о том, что уширение $\epsilon(T)$ -параметра, величина которого определяется совокупностью ряда факторов, таких как доменная структура, встроенный объемный заряд и другие, от механических напряжений в пленке зависит в меньшей степени.

На рис. 3 представлено изменение диэлектрической проницаемости и механических напряжений для сегнетоэлектрической пленки с размером зерна не более 0,5 мкм, нанесенной на кремниевую подложку с подслоем платины толщиной 0,21 мкм. Уравнение (1) выведено для однослойной пленки, использовать его в данном случае для расчета механических напряжений не представляется корректным, поэтому механические напряжения даны в виде экспериментально измеряемых $\delta l \sim T$ данных. Как следует из (3), для однослойной пленки $\sigma \sim \delta l$.

Изменение механических напряжений на рис. 3 при температуре фазового перехода также видно, однако оно выражено слабее по сравнению с данными рис. 2. Вероятнее всего, это связано с уменьшением, по крайней мере, в 4 раза размеров зерна. Из сравнения двух рисунков можно предположить, что местоположение фазового перехода обусловлено составом пленки, а его интенсивность — толщиной и зернистостью.

Можно отметить, что описанный эффект проявления фазового перехода в тонких сегнетоэлектрических пленках через поведение $\sigma(T)$ может быть положен в основу бесконтактного и неразрушающего метода определения как качества сегнетоэлектрика, так и степени нарушения стехиометрии образца и его кристалличности по смещению пика и его уширению на кривой $\sigma(T)$ непосредственно в процессе синтеза сегнетоэлектрической пленки и при охлаждении образца.

Учитывая изложенное, можно утверждать, что подбором соотношения толщины подложки, пленки и температуры ее синтеза возможно снижение (в заданном интервале температур) механических напряжений до минимальных значений и соответственно управление характеристиками тонко-

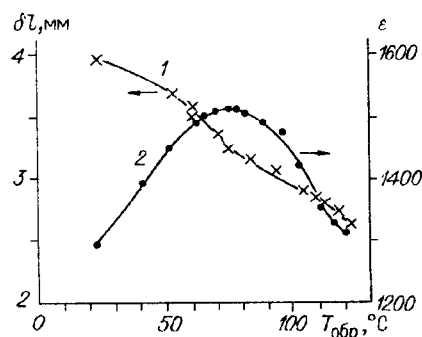


Рис. 3. Температурная зависимость механических напряжений и диэлектрической проницаемости ϵ в сегнетоэлектрических пленках НБС $(\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6) = 0,5$, подложка Si, с подслоем Pt толщиной 0,21 мкм:

1 — δl — величина, пропорциональная механическим напряжениям; 2 — диэлектрическая проницаемость, $d = 0,9$ мкм, средний размер зерна 0,5 мкм

пленочной структуры, включая устойчивость к циклированию при перезаписи информации в элементах памяти на основе структур металл — сегнетоэлектрик — полупроводник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J. F., Paz de Araujo C. A., McMillan L. D. Integrated ferroelectrics // Condensed Matter News. 1992. 1, N 3.
2. Swartz S. L., Wood V. E. Ferroelectric thin films // Ibid. N 5. P. 4.
3. Larsen P. K., Cuppens R., Spierings G. A. C. M. Ferroelectric memories // Ferroelectrics. 1992. 128. P. 265.
4. Kostsov E. G., Malinovsky V. K. Large-scale use of ferroelectricity in microelectronics is reality // Ferroelectrics. 1989. 94. P. 457.
5. Пиралова А. Т., Алешин В. А., Мухортов В. М. и др. Доменное строение и сегнетоэлектрический фазовый переход в поликристаллических пленках $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, полученных ВЧ-распылением // Кристаллография. 1986. 31, вып. 6.
6. Дудкевич В. П., Фесенко Е. Г. Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов: Изд-во РГУ, 1979.
7. Мухортов В. М., Никитин Я. С., Захарченко И. Н. и др. Фазовые переходы в гетероэпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$ // ЖТФ. 1988. 58, вып. 7.
8. Rossetti G. A., Cross L. E. Stress induced shift of the Curie point in epitaxial PbTiO_3 thin films // Appl. Phys. Lett. 1991. 59, N 20. P. 2524.
9. Kostsov E. G., Malinovsky V. K., Pokrovsky L. D., Sterelukhina L. N. Characteristic features of dielectric nonlinearizing of strontium niobate films // Ferroelectrics. 1980. 29, N 3-4. P. 219.
10. Antsign V. D., Kostsov E. G., Malinovsky V. K., Sterelukhina L. N. Electrooptics of thin ferroelectric films // Ferroelectrics. 1981. 38. P. 761.
11. Antsign V. D., Egorov V. M., Kostsov E. G., Sterelukhina L. N. Ferroelectrics properties of thin strontium barium niobate films // Ferroelectrics. 1985. 63. P. 235.
12. Baginsky I. L., Kostsov E. G. Information writing mechanisms in thin-films MFIS-structures // Ferroelectrics. 1993. 143. P. 239.
13. Кемибелл Д. С. Механические свойства тонких пленок // Технология тонких пленок: Справочник. М.: Сов. радио, 1977.
14. Морозова Н. Б., Игуменов И. К., Юшина И. В. и др. Осаждение пленок ZrO_2 из газовой фазы и их исследование методами рентгенофазного анализа и эллипсометрии // Неорг. материалы. 1993. 29, № 7.
15. Таран Ю. Н., Нестеренко А. М., Куцова В. З. и др. Влияние температуры нагрева на свойства и структуру кремния // ДАН УССР. 1991. № 4.
16. Санжаровский А. Т. Методы расчета внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях // ДАН СССР. 1960. 135, № 1.

Поступила в редакцию 26 апреля 1995 г.