ՅԱՅԱՍՏԱՆԻ ՅԱՆՐԱՊԵՏՈԻ ԹՅԱՆ ԿՐԹՈԻ ԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈԻ ԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈԻ ԹՅՈԻՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ՊՂԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼ ՍԱՐԱՆ

ՄԵՏԱՂ-ՖԵՐՈԼ Լ ԵԿՏՐԻԿ-ՄԵՏԱՂ ՆԱՆՈԹԱՂԱՆԹՍՅԻՆ ԿԱՌՈԼ ՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈԼ ՄԸ ԵՎ ՍՏԱՏԻԿ, ԴԻՆԱՄԻԿ ԲՆՈԼ ԹԱԳՐԵՐԻ 3 ԵՏԱՉՈՏՈԼ ՄԸ

Ե.27.01 – «Ել եկտրոև իկա, միկրո և և աև ոել եկտրոև իկա» մասև ագիտությամբ տեխև իկակաև գիտություև և երի թեկև ածուի գիտակաև աստիճաև ի հայցմաև ատեև ախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

Даштоян Ованнес Робертович

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛ-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТАТИЧЕСКИХ, ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 – "Электроника, микро- и наноэлектроника"

EPEBAH 2016

Ատենա խոսության թեման հաստատվել է Վայաստանի պետական ձարտարագիտական համալսարանում (Պոլիտեխնիկ): Գիտական ղեկավար՝

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ տ.գ.դ. Վ.Վ.Բունիաթյան

տ.գ.դ. Ս.Խ.Խուդավերդյան ֆ.մ.գ.թ. Կ.Է.Ավջյան

Երև ա նի պետակա նիա մալս արա ն

Առաջատար կազմակերպություն՝

Ատենա խոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2016թ. օգոստոսի 26-ին, ժամը 14⁰⁰-ին, ՅԱՊՅ-ում գործող «Կառավարման, ավտոմատացման և Էլեկտրոնիկայի» 032 Մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցեն՝ 0009, Երևան, Տերյան փ., 105, 17 մասնաշենք): Ատենա խոսությանը կարելի Էծանոթանալ ՅԱՊՅ-իգրադարանում: Սեղմագիրն առաքված Է 2016 թվականի հունիսի 15-ին:

032 Մաս և ագիտակա և խորհրդի գիտակա և քարտուղար, տ.գ.դ.

Ա.Գ. Ավետիսյան

Тема диссертации утверждена в Государственном инженерном университете Армении (Политехник).

Научный руководитель:

Официальные оппоненты:

д.т.н. С.Х. Худавердян к.ф-м.н. К.Э. Авджян

д.т.н. В.В. Буниатян

Ведущая организация:

Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится 26-го августа 2016г. в 14⁰⁰ ч. на заседании Специализированного совета 032 - "Управления, автоматизации и электроники", действующего при Национальном политехническом университете Армении (НПУА), по адресу: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105, корпус 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА. Автореферат разослан 15-го июня 2016 г.

Ученый секретарь Специализированного совета 032 д.т.н.

А.Г. Аветисян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наряду co стремительным ростом современных информационных систем и повышением предъявляемых к ним требований возникает потребность в новых и улучшенных материалах и структурах. В последние годы в области науки И промышленности широко используются сложно-оксидные сегнетоэлектрические/ферроэлектрические (СОСЭ) материалы и на ИХ основе нанопленочные структуры. В научном сообществе ведутся серьезные дискуссии о переходе в ближайшем будущем от полупроводниковых технологий к сложно-оксидным сегнетоэлектрическим, или, по крайней мере, их интеграции в полупроводниковые технологии. В качестве доказательства сказанного достаточно упомянуть применение СОСЭ материалов в энергонезависимых сегнетоэлектрических операционных устройствах памяти (FeRAM), динамических операционных устройствах памяти с (DRAM), высокой плотностью полевых транзисторах металлсегнетоэлектрик-полупроводник (MFSFET), энергонезависимых устройствах памяти (ReRAM), получивших в последние годы огромное значение и работающих на основе мемристорного эффекта (memristive phenomena), в твердотельных топливных элементах (SOFC), различных датчиках, варакторах и т.д. Если добавить к этому списку использование СОСЭ материалов в качестве накопителей энергии от окружающей среды (например, пироэлектрические устройства – для накопления тепловой энергии, пьезоэлектрические устройства – для энергии механической вибрации), то становится ясно, что применение СОСЭ материалов весьма своевременно и перспективно.

СОСЭ материалы с перовскитовой кристаллической структурой являются диэлектриками характеризуются низкими потерями, большой хорошими И диэлектрической проницаемостью, которая зависит от приложенного электрического поля, механических воздействий и температуры. В последнее десятилетие возрос интерес к $A_xA'_{1,x}BO_3$ (A= P, Ba, La, Li; A'= Sr, Ca; B = Ti, Ta, Co, Fe; 0 < x < 1) перовскитовым металл-оксидам, что обусловлено разнообразием их электрических свойств: от диэлектрических к ионным или металлическим, от полупроводниковых n- и p- типов до сверхпроводящих. Широко применены ряд перовскитных СОСЭ материалов, например, BaTiO₃, SrTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃ (BST), PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), BiFeO₃, LiNbO₃ и т.д.

Современные технологии позволяют получить нанопленочные структуры вплоть до нескольких атомных слоев, свойства которых существенно отличаются от объемных образцов. Тем не менее следует отметить, что в настоящее время существуют серьезные конструктивные и технологические трудности, связанные с изготовлением таких устройств из СОСЭ материалов, которые бы имели высокое качество, управляемость, воспроизводимые характеристики и т.д. В этой связи важное значение имеет проведение экспериментальных работ в направлении разработки технологических режимов для получения наноразмерных структур из СОСЭ материалов. Экспериментальная часть диссертации включает в себя синтез различными методами широко применяемого и перспективного СОСЭ материала титаната бариястронция (BST) из синтезированных BST материалов, разработку технологии получения объемных керамических образцов и конденсаторов, разработку технологических режимов получения тонких пленок из СОСЭ материалов и изучение их свойств, изготовление нанопленочных структур металл-сегнетоэлектрик-металл (М-СЭ-М) на основе СОСЭ тонких пленок, что подтверждает актуальность темы исследования.

В последние годы осуществляются интенсивные исследования в направлении изучения характеристик сегнетоэлектрических сверхвысокочастотных (CBY) конденсаторов, их токов потерь, тангенса угла потерь, диэлектрической проницаемости, электрической и тепловой нелинейности емкости, механизмов инжекции носителей контактов, атомной (кристаллической) структуры керамических заряда из И тонкопленочных материалов, электронных спектров, диэлектрических и других свойств, усталости приборов на основе пленочных структур. Все эти исследования в основном носят экспериментальный характер. При этом в научной литературе очень мало исследований, посвященных влиянию типичных характеристик сегнетоэлектрических керамических, особенно нанопленочных материалов, на выходные характеристики приборов на их основе, в частности, влиянию нелинейного характера зависимости диэлектрической проницаемости, а также неизбежного присутствия вакансий кислорода в сегнетоэлектрических пленках на статические и динамические характеристики сегнетоэлектрических устройств. Тема диссертационной работы является актуальной и перспективной еще и потому, что в рамках теоретической части работы сделана попытка восполнить вышеизложенные пробелы.

<u>Цель и задачи работы.</u> Целью диссертационной работы является разработка технологий синтеза сложно-оксидных сегнетоэлектрических материалов, получения объемной керамики, СОСЭ тонких пленок и нанопленочных М–СЭ–М структур; экспериментальное и теоретическое исследование электрофизических свойств СОСЭ керамики и нанопленок, статических и динамических характеристик М–СЭ–М структур и определение практических возможностей их применения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- выбор СОСЭ материала с учетом его большого практического потенциала и перспективности;
- осуществление синтеза выбранного СОСЭ материала с использованием малоизвестных, но малозатратных и продуктивных методов;

4

- разработка технологических режимов изготовления плотной керамики из синтезированного материала со стойкими характеристиками, которые при лазерноимпульсном напылении (ЛИН) могут служить в качестве мишеней;
- разработка технологических режимов получения качественных тонких пленок BST на разных подложках методом ЛИН;
- исследование состава, структуры и поверхностей полученных керамических и пленочных образцов;
- разработка технологии получения М-СЭ-М нанопленочных структур;
- экспериментальное исследование статических и динамических характеристик керамик и пленок в условиях разных частот и температур;
- разработка улучшенной теоретической модели исследования статических вольтамперных характеристик (ВАХ) М–СЭ–М тонкопленочных структур с учетом больших концентраций кислородных вакансий в СОСЭ пленке и нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости СОСЭ материала от приложенного электрического поля;
- теоретическое исследование динамических (высокочастотных) характеристик М-СЭ-М структур и на их основе возможностей генерации и усиления СВЧ сигнала.

<u>Объекты исследования.</u> Объектами исследования являются нанопорошки, объемные керамики и пленки сложно-оксидного сегнетоэлектрика (Ba,Sr)TiO₃, объемные керамические конденсаторы, нанопленочные структуры металл–сегнетоэлектрик–металл, Pt–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–pSi–Al, Pt–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–SiO₂–pSi–Al и Au–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–ITO–стекло.

<u>Методы исследования.</u> Диэлектрические свойства изготовленных керамических и нанопленочных образцов исследованы методами импеданс-спектроскопии, толщина пленок – методом профилометрии, поперечные разрезы, поверхности и кристаллические микроструктуры – методом SEM, состав и фазовая-кристаллическая структура – методами XRD, TDX, µXRF, GIXRD, XPS и EDS.

Научная новизна

1. Разработаны технологические режимы получения СОСЭ материала (Ba,Sr)TiO₃ нанопорошков и керамик методом цитрат-гель синтеза (ЦГС).

2. Разработаны технологические режимы получения (Ba,Sr)TiO₃ методом ЛИН на различных подложках.

3. Выявлена гистерезисность ВАХ Pt-(Ba,Sr)TiO₃-Pt нанопленочной планарной М-СЭ-М структуры на p-Si подложке.

5

4. Разработана улучшенная теоретическая модель расчета токов потерь/инжекций М-СЭ-М тонкопленочных структур с учетом нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости СЭ от приложенного электрического поля при наличии больших концентраций кислородных вакансий в СЭ пленке и эмиссии Пуля-Френкеля из ловушечных уровней, обусловленных этими вакансиями, и их воздействия на статическую и динамическую характеристики структур.

5. Теоретически и экспериментально исследованы влияние бомбардировки электронного пучка на статические характеристики СЭ пленки, а также процессы миграции кислородных вакансий и возникновения новых поверхностных эффектов под влиянием электронной бомбардировки.

6. Теоретическими исследованиями показаны механизмы и режимы возникновения отрицательного динамического сопротивления в М–СЭ–М структуре и возможности генерации и усиления СВЧ сигнала.

Практическое значение полученных результатов. Разработанные технологии и полученные структуры, благодаря избранным электрофизическим и диэлектрическим свойствам, могут быть использованы в СВЧ электронике в качестве пассивных элементов и акустических резонаторов, в энергонезависимых сегнетоэлектрических операционных устройствах памяти (FeRAM), в мемристорных устройствах памяти, биомедицинских и химических сенсорах, а также могут применяться в качестве активных элементов для генерации и усиления СВЧ сигналов, тем самым не только интегрируясь в современные кремниевые технологии, но и являясь основой для будущих ферроинтегральных микросхем и технологий, где пассивные и активные элементы будут изготовлены только из ферроматериалов.

В настоящее время методика и результаты исследований уже используются в научных исследованиях в научно-исследовательской лаборатории "Микро- и наноэлектроника" при кафедре "Микроэлектроники и биомедицинских устройств" НПУА, а также в научно-учебном процессе НПУА.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технология синтезирования (Ba,Sr)TiO₃ (BST) порошков методом цитрат-гель синтеза и оптимальные технологические режимы отжига BST керамики.

2. Технологии получения нанопленочных структур на основе BST методом ЛИН.

3. Методика совместного аналитического решения уравнений Пуассона и плотности тока для М-СЭ-М структур при наличии кислородных вакансий и нелинейности диэлектрической проницаемости СЭ пленки.

4. Аналитическое выражение ВАХ М-СЭ-М структур с учетом факторов, описанных в п.3, при высоких электрических полях в режиме с пренебрежимо малой

инжекцией из металлического контакта и совпадением с большой точностью теоретических расчетов с экспериментальными результатами.

5. Результаты влияния электронной бомбардировки СЭ пленок на различные параметры М-СЭ-М структур.

6. Методика расчета условий возникновения отрицательного динамического сопротивления и установления режимов генерации (усиления) СВЧ сигналов в М-СЭ-М структурах.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на:

- "20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements" SCTE-2016 (11-15 апреля 2016 г., Зарагоса, Испания);
- "International OSA Network of Students" IONS-2015 (24-26 сентября 2015 г., Валенсия, Испания);
- Laser Physics 2015 Iternational Conference (6-9 октября 2015 г., Аштарак, Армения);
- Laser Physics 2013 Iternational Conference (8-9 октября 2013 г., Аштарак, Армения);
- ежегодных научных конференциях НПУА (2011, 2012, 2014 гг., Ереван, Армения);
- семинарах научно-исследовательского центра "BCMaterials" (2015, Дерио, Технологический парк Визкая, Испания);
- научных семинарах кафедры "Микроэлектроника и биомедицинские приборы" НПУА (2013-2016 гг., Ереван, Армения).

<u>Публикации</u>. Результаты диссертации опубликованы в 12 научных работах, список которых приводится в конце автореферата.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 125 наименований, двух приложений. Общий объем диссертации составляет 127 страниц, включая 60 рисунков и 10 таблиц. Диссертация написана на армянском языке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертации, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

<u>В первой главе</u> представлены свойства сегнетоэлектрических материалов и перовскитных сложно-оксидных сегнетоэлектрических соединений, а также основные методы их получения. Показаны области применения СЭ в настоящее время и в возможной перспективе. Проведен сравнительный анализ технологий получения СЭ наноструктур и пленок, обоснована целесообразность использования метода ЛИН, а также дан анализ методов синтеза СОСЭ материалов, особенности цитрат-гель синтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Сформулированы цель работы и постановка задачи.

Во второй главе обоснован выбор СОСЭ материала барий-стронций титаната (BST) и показана целесообразность его использования для получения тонкопленочных М–СЭ–М структур. Представлены особенности трех методов синтеза СОСЭ материалов, в частности, методика и особенности синтеза BST: ЦГС, СВС и глицин-нитрат сгорания (ГНС).

Для получения BST методом СВС в качестве исходных материалов использованы пероксид бария (BaO2; 99.8%), оксид титана (TiO₂; 99,7%), карбонат стронция (SrCO₃; 99,8%), в качестве горючего – порошок титана (Ti; 99%) с размерами частиц 1...8 мкм.

Синтез осуществлялся по следующей химической реакции:

 $+O_2$

 $(1-k)TiO_2+kTi+(1-x)SrCO_3+xBaO_2 \rightarrow Ba_xSr_{1-x}TiO_3 + CO\uparrow$,

где k – коэффициент экзотермии смеси.

В этой системе для возникновения и осуществления процесса CBC необходимая температура обеспечивается оксидированием металла (Ti). Чем выше коэффициент k, тем больше количество горючего в выходных смесях, от которого зависят температура сгорания смеси и скорость распространения фронта горения. В зависимости от количества горючего (Ti) температура синтеза и скорость распространения фронта горения меняются в пределах 900...1400°C и 0,5...5,5 мм/с соответственно. Для формирования чистой BST фазы наилучшие результаты были получены при содержании горючего порядка 18...25%.

Метод ЦГС, как и метод СВС, является простым и экономически выгодным методом синтеза СОСЭ материалов. ЦГС можно представить в виде следующей последовательности поэтапного перехода от исходных материалов к финальным материалам:

исходные материалы (в основном нитраты) ⇒ золь ⇒ гель ⇒ оксид

Для синтеза BST методом ЦГС в качестве исходных материалов использованы: нитрат бария (Ba(NO₃)₂; 99,98%), нитрат стронция (Sr(NO₃)₂; 99+%), бутоксид титана (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄; 97%) и лимонная кислота (citric acid; 99%).

Приведены результаты экспериментальных исследований синтезированных BST порошков и объемных керамик методами XRD, TDX, µXRF, EDS.

Данные XRD порошков BST получены методом TDX, то есть не только при комнатной температуре, но и в широком диапазоне температур (900...1250°С). На основе этих данных усовершенствованы режимы отжига BST порошков, полученных CBC. Также проведен сравнительный анализ XRD данных порошков и керамических образцов BST, полученных вышеприведенными двумя синтезами. Результаты сравнения показали, что BST порошок, полученный методом ЦГС, лишен смесей TiO₂ ($20\approx28,5^{\circ}$) и BaO ($20\approx29^{\circ}$) (рис 1 а, b), от которых можно в некоторой степени избавиться в случае порошка BST, полученного методом CBC, осуществляя вакуумный отжиг (рис 1, с).



Рис. 1. XRD-изображения (при комнатной температуре) керамики, полученной: а- из нанопорошка от ЦГС при температуре отжига 1300°С, в течение 4 часов при атмосфере воздуха; b- из порошка CBC при 1300°С в течение 4 часов при атмосфере воздуха; с- из порошка CBC при отжиге 1150°С в течение 30 мин при вакууме 4·10⁻⁴ мБар

На рис. 2 приведены SEM-изображения, из которых очевидно, что керамика, полученная методом CBC, имеет более крупные кристаллические зерна в отличие от образца, полученного методом ЦГС. По всей вероятности, это и является причиной того, что при одинаковых внешних условиях диэлектрическая проницаемость BST, полученного методом CBC, больше, чем в случае ЦГС (рис. 3).

Объемные керамические образцы изготовлены методом сухого прессования, керамики с высокой плотностью (~5,1 г/см³) получены при сжатии прессом в 10 т/см² в течение 1,5 мин и отжиге 1300°С продолжительностью 4...5 час.



Рис.2. Микроструктуры поверхностей объемных керамик: **а-** BST, полученные методом CBC, **б-** BST, полученные методом ЦГС, с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) "HITACHI TM3000 Tabletop Microscope"

Используя зависимость $C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$ емкости *C* и диэлектрической проницаемости ε BST, получены зависимости $\varepsilon(T)$ керамических конденсаторов Au/BST/Au.



Рис.3. Зависимости ε(T) (при частоте 1 МГц) объемных керамических образцов (~5,1 г/см³) из Ва_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃ порошков, полученных методами CBC (SHS) и ЦГС (CGS) <u>В третьей главе</u> представлены метод лазерно-импульсного напыления и

особенности ЛИН сложно-оксидных материалов. Дано описание использованной

установки ЛИН (рис.4). Основные преимущества этой установки – простота, широкие возможности выбора интенсивности энергии лазерного луча, нагревания подложки, использования различных рабочих газов.



Рис.4. Схема ЛИН установки:

1- фокусирующая кварцевая линза, 2- кварцевое окно, 3- вакуумная камера,
4- нагреваемый держатель подложки, 5- подложка, 6- мишень,
7- вращающийся держатель мишени, 8- электродвигатель

Для получения нанопленок BST на стеклянной подложке, покрытой проводящим ITO слоем (~5 μ м, ~180 нм), на p-Si и керамической YSZ подложках использован эксимерный лазер (LPX200, Lambda Physik, Germany) длиной волны λ =248 нм, длительностью импульса 20...30 нс и частотой повторения 10 Гц при энергии одного импульса 150 мДж. Напыления пленок на подложки произведены при температуре от комнатной до 700°C. Однородные кристаллические BST пленки получены при нагревании подложек 650...700°C, в качестве транспортного газа был использован аргон или кислород с парциальным давлением 0,05...0,7 мБар при общем давлении в камере 10⁻⁶ мБар.

Полученные BST пленки исследованы методами профилометрии, GIXRD, EDS, MXRF, SEM (рис.5), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).



Рис. 5. SEM-изображения поперечного разреза тонкопленочной структуры BST-ITO-стекло

Результаты исследований показали, что с применением разных технологических режимов получены аморфные и поликристаллические BST пленки толщиной 50...700 нм со среднеквадратической неровностью 1...4 нм.

<u>В четвертой главе</u> описан процесс изготовления нанопленочных структур металл-сегнетоэлектрик-металл (М-СЭ-М) и проведено экспериментальнотеоретическое исследование их ВАХ, в том числе при режиме облучения СЭ пленки вблизи контактной части электронным лучом малой энергии.

Для получения М-СЭ-М тонкопленочных структур использованы методы получения тонких пленок ЛИН и плазменного напыления (ПН). Изготовлены нанопленочные гетероструктуры, приведенные на рис.6.



Рис. 6. Вид сбоку разрезов нанопленочных структур: **a** – Pt – Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃ – pSi – Al; **б** – Pt – Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO₃ – SiO₂ – pSi – Al; **в** – Au – Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO₃ – ITO – стекло, изготовленных методами ЛИН и ПН

Измерения BAX осуществлены с помощью приборов KEITHLEY 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter и NI DAQ SC 2040.

На рис.7 а приведена электрическая схема для измерения BAX Pt-BST-Pt планарного конденсаторного образца, изготовленного на $SiO_2 - pSi - Al$ подложке, а на рис.7 б – структурная схема получения световых BAX.



Рис. 7. а– Электрическая схема исследования планарного конденсаторного образца: 1– изучаемый образец, 2– эталонное сопротивление (12 кΩ), 3– генератор напряжения, 4– выход на регистрацию; **б**– схема облучения поверхности BST нанопленки образца

(стрелки между платиновыми электродами показывают направление x на рис. 6)

В качестве источника светового излучения на BST пленку между двумя Pt электродами использован имитатор Солнца (рис.7).

ВАХ (J(V)) образца $Pt-Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO_3-SiO_2-pSi-Al$ в направлении *x* (Pt/BST/Pt) показывает, что значения световых токов превышают темновые токи в пять раз (рис.8). Это указывает на фоточувствительность структуры.



Рис.8. Темновые (dark) и световые (photo) зависимости J(V) образца $Pt - Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO_3 - SiO_2 - pSi - Al в направлении$ *x*(Pt/BST/Pt) при постоянном напряжении -10...10 В

Как видно из рис.9, образец Pt – Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃ – pSi – Al проявляет тенденцию электрического пробоя, начиная с величины обратного постоянного напряжения ~170 В в направлении *y* (Pt/BST/pSi/Pt). Структура работоспособна до постоянного напряжения -200 В.



Рис.9. Обратная ветвь темновой ВАХ образца $Pt - Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3 - pSi - Al$ в направлении *y* (Pt/BST/pSi/Pt)

Образец Рt – $Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO_3 - SiO_2 - pSi - Al в направлении$ *x*при циклах постоянного напряжения 10...-10 и -10...10 В имеет гистерезисную BAX (рис.10).



Рис.10. а– Темновая и **б**– световая ВАХ образца $Pt - Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO_3 - SiO_2 - pSi - Al$ в направлении *x* (Pt/BST/Pt);

Представлена также теоретическая модель расчета токов потерь/инжекций М–СЭ–М тонкопленочных структур с учетом нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости СЭ от приложенного электрического поля и больших концентраций кислородных вакансий в СЭ пленке. В результате теоретического моделирования получена следующая зависимость J(V):

$$J = \frac{b_2}{l} \left(\frac{2V\varepsilon_r \cdot q \cdot n_{C0}}{A(1+b)} \right)^{1/2}$$

С помощью этой модели выявлена ½ зависимость J(V) характеристик, которая совпадает с данными измерений для Pt/BST/Pt планарной структуры (рис. 11).



Рис. 11. Теоретические и экспериментальные темновые J(V) характеристики образца $Pt - Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3 - Pt$ ($\mu_0=6 \text{ см}^2/B \cdot c$, $E_t=0.036 \text{ эB}$, $n_0=6,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $N_t = 10^{18} \text{ см}^{-3}$)

На основе разработанной теоретической модели обсуждены также изменения свойств М-СЭ-М структур в режиме излучения М-СЭ вблизи контактной части электронным лучом малой энергии.

В пятой главе теоретически смоделированы и рассчитаны СВЧ характеристики М-СЭ-М структуры в режиме нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости СЭ от приложенного электрического поля, при отсутствии эмиссии Шоттки в М-СЭ контакте и эмиссии электронов механизмом Пуля-Френкеля из ловушечных уровней, которые обусловлены вакансиями кислорода. Теоретически изучены динамические (СВЧ) характеристики М-СЭ-М структур, возможности генерации и усиления сигнала в них. Обосновано, что в дрейфовой области СЭ в результате малой подвижности носителей заряда, при определенных размерах М-СЭ-М структуры и параметров переменного СВЧ сигнала, структура проявляет отрицательное динамическое сопротивление (рис. 12).



Рис.12. Зависимость $R(\theta)$ при различных концентрациях N_t ловушек ($\beta_3=1,7$; $\mu=1 \text{ cm}^2/\text{B·c}$; $E_0=3\cdot10^5 \text{ B/cm}$; $I_{01}=5\cdot10^2 \text{ A/cm}^2$; $V_{0S}=5\cdot10^4 \text{ cm/c}$; $S=6\cdot10^{-8} \text{ cm}^2$; U=12 B, $n_{co}=10^{11} \text{ cm}^{-3}$)

Показано, что: 1) в указанных структурах возможны получение отрицательного динамического сопротивления и тем самым генерация (усиление) СВЧ сигнала; 2) в СЭ пленках в условиях кислородных вакансий одновременно с ростом концентраций ловушечных уровней растет мощность выхода; 3) основываясь на полученных результатах, можно спроектировать полностью интегрированные Ferro-VLSI схемы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В диссертации получены и изучены порошки, объемные керамики и тонкие пленки сложно-оксилного сегнетоэлектрика (Ba.Sr)TiO₃. нанопленочные структуры металл-сегнетоэлектрик-металл, Pt-Ba_xSr_{1-x}TiO₃-pSi-Al, Pt-Ba_xSr_{1-x}TiO₃-SiO₂-pSi-Al, Au-Ba_xSr_{1-x}TiO₃-ITO-стекло. Теоретически И экспериментально исследованы статические И динамические характеристики нанопленочных структур металл-сегнетоэлектрик-металл.

 Синтез BST осуществлен тремя способами химического синтеза: CBC, ЦГС и ГНС. Структуры и составы синтезированных порошковых материалов и их керамик изучены методами XRD, TDX, SEM, EDS, XPS, µXRF. Произведен сравнительный анализ методов синтеза и выбраны энергосберегающие, экологически чистые, быстрые и простые методы CBC и ЦГС, при применении которых получается BST высокой чистоты и с желаемыми характеристиками [5, 6, 10].

- 2. В результате синтезирования методом СВС и ЦГС посредством сухого прессования BST порошков изготовлены керамики большой плотности (~5,1 г/см³), которые прошли отжиг в кислородной среде при температуре ~1300°С. На основании полученных BST керамик изготовлены Au/BST/Au керамические конденсаторы. исследованы их диэлектрические свойства в широком температурном и частотном диапазоне [5, 10].
- 3. Найдены оптимальные технологические режимы ЛИН для получения тонких пленок с желаемой стехиометрией и микроструктурой. Пленки напылены при интенсивности лазерного луча ~5 Дж/см² в условиях остаточного давления 10⁻⁴ Па, средняя скорость напыления пленок ~0,4 нм/с. Пленки получены на подложках кремния (p-Si), YSZ керамики. Получены аморфные и поликристаллические пленки толщиной от 50...700 нм. Изучены составы, микроструктуры и морфологии поверхностей полученных пленок. Полученные пленки имеют среднеквадратичную шероховатость 1...4 нм и могут быть использованы при получении конденсаторных структур [4, 5, 10].
- 4. Полученные ЛИН технологией на разных подложках BST пленки использованы для получения М-ФЭ-М нанопленочных структур. Металлические (Au, Pt) электроды получены плазменным напылением. Исследованы световые и темновые вольтамперные характеристики М-ФЭ-М пленочных структур на основе BST. BST тонкие пленки Pt-Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO₃-SiO₂-pSi-Al и Pt-Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃-pSi-Al образцов проявляют светочувствительность в видимом спектре света. BAX характеристики Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃-pSi-Al образца в направлении *x* (Pt-BST-Pt) имеют гистерезисный характер. Это позволяет предположить, что после определенной проектнотехнологической обработки, они могут быть использованы в качестве мемристорных элементов [1-3, 5, 7].
- 5. В результате теоретичского моделирования впервые аргументировано и доказано, что в СЭ пленках с кислородными вакансиями при высоких напряжениях электрического поля в режиме пуль-френкельной эмиссии, при наличии определенных условий, плотность тока зависит от напряжения законом 1/2. Это теоретическая зависимость находится в соответствии с результатами экспериментальных исследований [8, 10, 11].
- 6. Теоретически смоделированы и рассчитаны СВЧ характеристики М-ФЭ-М структуры с учетом нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости СЭ от приложенного электрического поля при отсутствии эмиссии Шоттки в М–СЭ контакте и наличии эмиссии электронов механизмом Пуля-Френкеля из ловушечных уровней, которые обусловлены вакансиями кислорода [9, 12].

 Теоретически обосновано, что в дрейфовой области СЭ в результате малой подвижности носителей заряда, при определенных размерах М–СЭ–М структуры и параметрах переменного СВЧ сигнала, структура проявляет отрицательное динамическое сопротивление [12].

С научной и практической точек зрения, можно надеяться, что результаты, вытекающие из этих исследований, могут стать основанием для нового класса СЭ нанопленочных элементов и их интегрирования, для которых в будущем возможно будет спроектировать полностью сегнетоэлектрические сверхбольшие интегральные микросхемы.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1. Դաջտոյան Յար.Ռ., Դաջտոյան Յով.Ռ. Մետաղական թաղանթների ստացումը բարձրհաճախականային փոշենստեցմամբ կատարելագործված ВУП-2К տեղակայանքում // ՅՊՃՅ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2012.-Մաս 1.-էջ 358-361:
- Դազտոյան Յով.Ռ., Դազտոյան Ռ.Վ. Էլեկտրոնների պլազմային աղբյուրի կիրառումը նուրբ թաղանթային տեխնոլոգիայում // ՅՊՃՅ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2013.-Մաս 1.-Էջ 267-271:
- 3. Դաջ տոյան Յար.Ռ., Դաջ տոյան Յով.Ռ. Ձերմազույգային փոխակերպչով միկրոկոնտրոլերային վակուումաչափիչ և կարգավորիչ սարք // ՅՊՃՅ (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2014.-Մաս 1.-Եջ 196-200:
- 4. Դաջտոյան Յար.Ռ., Դաջտոյան Յով.Ռ. Ֆերոէլկտրա մագնիսա կան նա նոկառուցված քների ստացումը և կիրառությունը // Արդի տեղեկատվական տեխնոլոգիա ներ. Միջբուհա կան երիտասարդա կան գիտաժողովի նյութերի ժողովածու ՅՊՃՅ.-Երևա ն, 2014.-էջ 56-62:
- 5. Դաջտոյան Յով.Ռ., Բու նիպթյան Վ.Վ., Դաջտոյան Յար.Ռ. Ֆերոելեկտրական նանոթաղանթային կառուցվածքների վոլտամպերային բնութագրերը // ՅԱՊՅ Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2015.-Մաս 1.-Եջ 199-205։
- 6. Սուքոյան Լ.Չ., Բունիաթյան Վ.Վ., Դաջտոյան Չով.Ռ. Լուսահասցեավորվող կենսաբժշկական տվիչների փորձնական հետազոտություններ//ՉԱՊՉ Լրաբեր. Գիտական հոդվածների ժողովածու.-Երևան, 2015.-Մաս 1.-Եջ 187-193:

- Buniatyan V.V., Tsakanov V.M., Karoyan G.S., Dashtoyan H.R. I-V Characteristics of Thin Film Pt/Ba_xSr_{1-x}TiO₃/Pt Structures under the Impact of Electron Beam Irradiation // Proceedings of NPUA. "Information technologies, Electronics, Radio engineering".-2015.-№2.- P. 60-70.
- 8. Մելիքյան Գ.Շ., Կարոյան Գ.Ս., Բունիաթյան Վ.Վ., Ցականով Վ.Մ., Մարտիրոսյան Ն.Վ., Դաջտոյան Յ.Ռ., Պետրոսյան Տ.Ն. Մետաղֆերոէլեկտրիկ կոնտակտի ենթամակերևութային շերտում արատների ձևավորման մեխանիզմը էլեկտրոնային փնջով ճառագայթման դեպքում //ՅՃԱԼ.- 2015.- Յ.12, №3.- Էջ 573-582.
- 9. Մելիքյան Գ.Շ., Կարոյան Գ.Ս., Բունիաթյան Վ.Վ., Ցականով Վ.Մ., Մարտիրոսյան Ն.Վ., Դաջտոյան Յ.Ռ., Մկրտչյան Մ.Մ. Մետաղֆեռոելեկտրիկ ենթամակերևութային շերտի հաղորդականությունը Էլեկտրոնային փնջով ճառագայթման ռեժիմում //ՅՃԱԼ.- 2015.- Յ.12, №4.- Էջ 753-757:
- Buniatyan V.V., Melikyan G.S., Hovsepyan R.K., Papoyan A.V., Dashtoyan H.R. I-V Characteristics of Pt-Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃-Pt Thin Films with Oxygen Vacancies // Armenian Journal of Physics.-2016.-9 (2).-P. 120-129.
- Buniatyan V.V., Tsakanov V.M., Martirosyan N.W., Melikyan G.S., Dashtoyan H.R. Dielectric Characteristics of Pt/Ba_xSr_{1-x}TiO₃/Pt Thin Film Structure under the Electron Beam Irradiation // Armenian Journal of Physics.-2016.-9 (2).-P. 138-146.
- Dashtoyan H.R. Microwave (RF) signal generation on metal-ferroelectric-metal nanostructure // Reports of the NAS and the NPUA. Series of Technical Sciences.-2016.-V. 69, №2.- P.169-175.

ՍՄՓՈՓՍԳԻՐ

ժամանակակից տեղեկատվական համակարգերի օրրստօրե աճող աահանջներին համապատասխանող նյութերից են բարդօքսիդային ֆերոէլեկտրիկ (FO\$E) նյութերը։ Վերջիններիս հանդեպ հետաքրքրությունն այնքան մեծ է,որ բացի դրանց արդեն իսկ հայտնի լայն կիրառություններից (FeRAM, DRAM, MFSFET, ReRAM, 2 n 2 m 4 m SOFC. տվիչային միկրոսարքեր, վարակտորներ, միջավայրից Էներգիայի կուտակիչներ և այլն)՝ ներկայում լրջագուլն փորձեր եև արվում FO\$E <u>կլութ</u>եսս կիսահաղորդչային տեխնոլոգիաներում լայնորեն ինտեգրելու, մինչև իսկ ៤៣៣ ապագայում կիս ա հաղորդչային u տեխնոլոգիաներից FO\$E նյու թերի վրա հիմնված տեխևոլոգիաևերին անցում կատարելու վերաբերյալ։

Ատենախոսության փորձարարական մասը ներառում է ԲՕՖէ նյութ բարիում-ստրոնցիումի տիտանատի (BST) տարբեր մեթոդներով սինթեզումը, սինթեզված BST փոշենյութերից ծավալային կերամիկաների և կոնդենսատորների պատրաստումը, ԲՕՖԵ նյութերից նուրբ թաղանթների ստացման տեխնոլոգիական ռեժիմների մշակումը, ստացված ԲՕՖԵ թաղանթների հիմքի վրա մետաղ-ֆերոելեկտրիկ-մետաղ (Մ–ՖԵ–Մ) նանոթաղանթային կառուցվածքների պատրաստումը։

BST-ի սինթեզն իրականացվել է քիմիական սինթեզի երեք ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային եղ ա նակներով՝ սինթեզի (ԻԲՍ), ցիտրատ-գել սինթեզի (ՑԳՍ) և գլիցին-նիտրատ Սինթեզված ն լու թերի կառուցվածքն ասոման։ nг բաղադրությունը հետազոտվել են XRD, TDX, SEM, MXRF և EDS մեթողներով։ ԻԲՍ-ի և ՑԳՍ-ի եղանակներով սինթեզված BST փոշենյութից չոր մամլումով պատրաստվել են մեծ խտությամբ (~5.1 a/ud³) կերամիկաներ, որոնք թրծվել են օդի միջավայրում ~1300°C ջ երվաստիճակում։ Ստագված BST կերա միկա կերի հիմթի վրա կերամիկական կոնդենսատորներ, պատր աստվել են Au/BST/Au h ti unung ni unul ti j են ռրակզ դիէլեկտրիկ հատկությունները ջերմաստիճաևային և հաճախակաևային լայն տիրույթներում [5,6, 10]:

ԼԻՓ տեխևոլոգիալով տարբեր հարթակների վրա ստացված BST թաղանթները օգտագործվել են U-\$E-U և ա և ոթաղ ա և թա լի և կառուզվածքների ս տաց մ ան համար։ Մե տաղ ակ ան (Au. Pt) էլեկտրոդները ստազվել են մագնետրոնալին փոշենստեզմամբ։ Դետագոտվել եև BST-h հիմքով U-\$E-U թաղակթայիկ կառուցվածքների լուսալին Li – մթնային ՎԱԲ-Եոր։ Pt-Ba_{0,31}Sr_{0,69}TiO₃-SiO₂-pSi-Al μ Pt-Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO₃-pSi-Al μ/u μ BST նուրբ թաղանթները լուսազգալունություն են ցուցաբերում INLIUh տեսանելի ս պեկտրում։ Pt – Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ – pSi – AI և մուշի (Pt – BST – Pt) վոլ տ-ամպերային բնութագրերն ունեն հիսթերեզիսային բնույթ, ինչը թույլ է տալիս ենթադրել, nn $n_{n_{1}}n_{2}$ which նախագծատեխնոլ ոգիական կիրառվել մշակումներից հետո դրանք կարող են ոոպես մեմրիստորային տարը՝ ռեզիստորային հիշասարքերում [1-5, 7, 10]։ մոդելավորման արդյունքում Տեսական առաջին անգամ փաստվել E. որ թթվածնի վականսիաներով պայմանավորված թակարդալին մակարդակներով հագեզած ՖԷ թաղանթներում, մեծ լարվածությամբ արտաքին էլեկտրական դաշտ կիրառելիս, Պուլ-Ֆրենկելյան առաջման ռեժիմում, որոշակի այլ պայմանների առկայության պարագայում, հոսանքի խտությունը լարումից է ½-ի օրենքով։ Տեսական կ ախվ ած ալս կախվածությունը,

վավանացը՝ չջին ցիննքինը։ համապատասխանության մեջ է փորձնական հետազոտությունների արդյունքների հետ [5, 10]։

Տեսականորեն մոդելավորվել և հաշվարկվել F ሆ-\$E-ሆ կառուցվածքի գերբարձրհաճախականային (ԳԲՎ) բնութագրերը ֆերոէլեկտրիկի դիէլեկտրիկ թափանցելիության ոչ գծայ ի ն կա խվածության, մետաղ-ֆերոէլեկտրիկ կոնտակտից Շոտկիի էմիսիայի բացակայության և թթվածնի վականսիաներով պալմանավորված թակարդային մակարդակներիզ միայն էլ եկտրոնների Պուլ-Ֆրենկելլան էմիսիայի մեխանիզմի առկայության ռեժիմում [8-11]։

Տեսականորեն հիմնավորվել է, որ ֆերոէլեկտրիկի դրեյֆայինտիրույթումլիցքակիրներիփոքրշարժունակության արդյունքում և Մ-ՖԷ-Մ կառուցվածքի որոշակի չափսերի ու փոփոխական ԳԲՅ ազդանշանի որոշակի պարամետրերի դեպքում կառուցվածքը ցուցաբերում է բացասական դինամիկ դիմադրություն[12]։

Մշակված տեխևոլոգիաևերը և ստագված ՖԵ Սյութերի կերամիկաներն թաղանթային կառուցվածքները շնորհիվ nг էլ եկտրա ֆիզիկա կա ն րևտրված և ռիէլ եկտրիկական հատկությունների, կարող են կիրառվել ԳԲጓ Էլեկտրոնիկայում որպես պասիվ տարրեր, որպես կենսաբժշկական և քիմիական սենսորներ, ակուստիկական ռեզոնատորներ, ֆերոփականով ՄՕԿ է ն ե ր գ աան կ ախ hhznn բջիջներ, մեմրիստորային hhưpnd հիշասարքերի հիշող բջիջներ, ԳԲՅ ազգանշանների գեներացիայի և ուժեղացման ակտիվ տարրեր՝ դրանով իսկ ինտեգրվել ոչ միայն ժամանակակից սիլիցիումային տեխնոլոգիաներին, այլև հիմք հանդիսանալ ֆերոինտեգրալային միկրոսխեմաների nı տեխաոլոգիաների համար, որտեղ և՝ պասիվ, և՝ ակտիվ տարրերը պատրաստված կլինեն միայն ֆերոնյութերից [12]։

Hovhannes Robert Dashtoyan

FABRICATION AND STUDY OF STATIC, DYNAMIC CHARACTERISTICS OF METAL-FERROELECTRIC-METAL NANOFILM STRUCTURES

SUMMARY

A complex oxide ferroelectric (COFE) materials are one of those that meet the increasingly stringent requirements of modern information systems. The interest in them is so high that in addition to the already widely popular usage (FeRAM, DRAM, MFSFET, ReRAM, SOFC, sensors, varactors, energy harvesters from the close environment, etc.), nowadays there are serious efforts to integrate COFE materials in the semiconductor technologies to a greater extent, scientists even speak of the transition from semiconductor technologies to COFE materials-based technologies in the future.

The experimental part of the thesis includes different synthesis methods of widely used and prospective COFE material barium strontium titanate (BST), preparation of bulk ceramics and capacitors from synthesized BST powders, also research of processing technology and technological modes to obtain thin films of COFE materials, preparation of metal-ferroelectricmetal (M–FE–M) nanofilms structures based on COFE films.

Synthesizing of BST was realized by three different chemical syntheses methods: selfpropagating high-temperature synthesis (SHS), citrate-gel synthesis (CGS) and glycin-nitrate combustion synthesis. Obtained powders were characterized by means of XRD, TDX, µXRF and EDS methods. From BST powders obtained by SHS and CGS have been made of high density ceramics (~5,1 g/cm³) by dry pressing, which have been annealed in oxygen atmosphere at a temperature ~1300°C. Based on the manufactured BST ceramics have been prepared Au/BST/Au ceramic capacitors, their dielectric properties were studied over a wide temperature and frequency range [5, 6, 10].

By Pulsed Laser Deposition (PLD) technology were developed technological modes for deposition of BST thin films on glass, ITO coated glass, p-Si and ceramic YSZ substrates. By developing technological modes on p-Si and ITO coated glass substrates were obtained amorphous and polycrystalline thin films with a thickness of 50-700 nm, with 1...4 nm root mean square roughness.

Based on the obtained BST thin-film structures were prepared parallel plate and planar metal-BST-metal nanofilm capacitor structures, using Plasma Sputtering of metal (Pt, Au) thin film electrodes. Were obtained the Pt–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–SiO₂–pSi–Al, Pt–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–pSi–Al, Au–Ba_xSr_{1-x}TiO₃–ITO–glass nanofilm structures, and investigated their photo and dark I-V characteristics, most of which were symmetrical, that is proof of the quality of the metal-BST-metal thin-film samples [1-5, 7, 10].

For the first time it was proved by theoretical modelling and calculation of I-V characteristics of M–FE–M structures considering the presence of oxygen vacancies in FEs, non-linearity of dielectric permittivity of FEs and Pool-Frenkel emission of electrons from the trap levels thatcurrent density depends on the voltage has the law of 1/2. This theoretical dependence is in agreement with the experimental results [5, 10].

Dynamic (microwave) characteristics of M-FE-M nanostructure are investigated theoretically for the first time considering the presence of oxygen vacancies in FEs, nonlinearity of dielectric permittivity of FEs and Pool-Frenkel emission of electrons from the trap levels [8-12]. It is theoretically proved that in M-FE-M nanostructures, for certain dimensions and external applied signal conditions, it is possible to obtain dynamic negative resistance and generation (amplification) of the microwave signal [12]. The developed technologies and fabricated M–FE–M nanostructures can be used in microwave electronics for the development of a new class of ferroelectric nanofilm-based active devices and integration of these devices with the ferro-passive elements used today to create for the future Very Large Scale Ferro-integrated Circuits (VLSFC) and thus to construct fully integrated Ferro-VLSI circuits [12].

Junifute