

Tanke feroelektrične plasti

Borut B. Lavrenčič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1001 Ljubljana

Thin ferroelectric films

ABSTRACT

We are presenting the research field of thin ferroelectric layers or films. These films are important part of modern electronic components. We are discussing the relevance of field, selected ferroelectric materials, deposition and characterization techniques. The applications and typical electronic elements have been described in some detail.

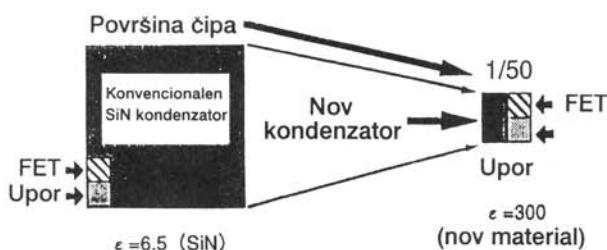
POVZETEK

Predstavljeno je raziskovalno področje tankih feroelektričnih plasti, pomembno za moderne elektronske komponente. Obravnavamo umeščenost področja, značilne feroelektrične materiale, iz katerih so plasti narejene, depozicijske tehnike in postopke karakterizacije. Podrobnejše so opisani uporaba in značilni elektronski elementi, ki vsebujejo feroelektrične tanke plasti.

1.Uvod

Mikroelektronska tehnologija je danes dosegla izredno visok nivo uporabnosti, zanesljivosti, ponovljivosti. Spremljajoče tehnologije so izredno dodelane. Poleg osnovnega namena, to je realizacije elektronskih vezij, se njihova uporaba širi v nove smeri. Posebno pomembni so n.pr. integrirani senzorji temperature, tlaka, magnetnega polja, infrardeče svetlobe ipd. Pod integracijo tu razumemo mikroelektronski čip, ki vsebuje tako dele za detekcijo signalov, kakor dele za obdelavo signalov. Seveda, za vse aplikacije ni možno najti ustrezne silicijeve tehnologije. Zato se je v zadnjih letih porodila ideja, da bi integrirali dobro poznane feroelektrike s silicijevim tehnologijom in tako dobili specifične elektronske komponente, ki brez te materialne hibridizacije ne bi bile mogoče.

Vzemimo n.pr. problem majhnega, integriranega kondenzatorja (slika 1). V čisti silicijevi tehnologiji lahko naredimo kondenzator iz silicijevega nitrida, ki ima dielektrično konstanto komaj 6,5. Če se v vezju ne moremo izogniti potrebnemu kondenzatorju, bo tam zavzemal kondenzator pretežni del površine. Če nadomestimo SiN s feroelektričnim materialom, ki ima dielektrično konstanto 300, potem bo površina tako dobljenega kondenzatorja zavzemala samo 1/50 prvotne površine in bo postala približno enaka drugemu delu vezja.



Slika 1: Integriran kondenzator, izdelan iz silicijevega nitrida ($\epsilon = 6,5$) in iz feroelektričnega materiala ($\epsilon = 300$)

Feroelektrične materiale so poskušali že prej izkoristiti za elektronske komponente. Sedaj govorimo o tretji generaciji feroelektričnih tankih plasti in ta generacija ima do sedaj največje možnosti, da se bo dejansko uveljavila /1-3/. Razlogov za to je več.

1. Nove metode nanašanja plasti. Pojavilo se je več novih metod nanašanja in starejše so se izpopolnile do take mere, da danes lahko dobimo tanko, gosto in homogeno plast s kontrolirano sestavo.
2. Nove metode so omogočile integracijo s predhodno narejenimi silicijevimi ali GaAs strukturami.
3. Delovanje plasti te zadnje, III. generacije, je kompatibilno s 5 voltno CMOS pogonsko napetostjo integriranih vezij.
4. Spominski elementi, narejeni s feroelektričnimi plasti, so hitri in ne izgubijo svojih vrednosti ob prekiniti napajanja. Obenem so se pokazali zelo odporni proti radioaktivnemu in kozmičnemu sevanju.

2. Materiali

Feroelektrične materiale danes uporabljam v obliki monokristalov, feroelektrične keramike in feroelektričnih tankih plasti. Vsaka oblika ima svoj krog uporabe, ki se včasih med seboj prekrivajo. Monokristali so zelo dragi materiali. Uporabljam se povsod tam, kjer ne moremo najti zamenjave. To je pogosto pri uporabi v elektrooptičnih napravah, n.pr. pri podvojevalnikih laserskih frekvenc ali pri optičnem spominu. Včasih imajo monokristali neustrezne mehanske lastnosti, n.pr. cepijo se ravno v tisti smeri, ki je za aplikacijo primerna. Keramike feroelektričnih materialov se že veliko uporabljam (n.pr. pri prizgalnikih plina, elektronskih brnačih, aktuatorjih). Pomembna keramika, ki je poznana po kratici PLZT, je optično prozorna. Tretji vidik moderne uporabe feroelektrikov pa so feroelektrične plasti.

2.1 Kaj so feroelektriki?

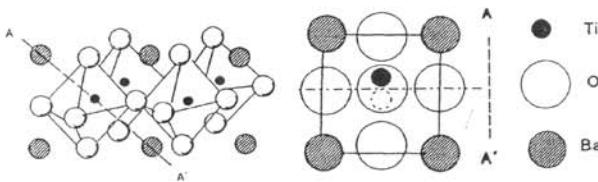
Feroelektriki /4/ so razred materialov, pri katerih se pojavi spontana električna polarizacija, ko jih ohladimo pod neko kritično temperaturo. Pravimo, da preidejo iz paraelektrične faze v feroelektrično. Smer polarizacije lahko obrnemo z dovolj velikim električnim poljem. Diagram polarizacije v odvisnosti od zunanjega električnega polja prikazuje značilno histerezno krivuljo z remanentno polarizacijo in koercitivnim poljem. Stanje električne polarizacije predstavlja termodinamsko stabilno stanje. V tem se feroelektriki razlikujejo od elektretov. Značilni feroelektriki so: BaTiO₃, PbTiO₃, PbNb₂O₇, LiTaO₃, KH₂PO₄, triglicin sulfat, rošelska sol, nekateri polimeri, kot PVF, nekateri tekoči kristali. Za integracijo s mikroelektronskimi čipi so primerni samo anorganski oksidni materiali.

Praviloma imajo feroelektriki pri sobni temperaturi zelo velike elektromehanske (oz. elektroakustične), elektrooptične in piroelektrične koeficiente, nekateri pa tudi

veliko dielektrično konstanto. Zato so zanimivi tako iz teoretičnega kot iz praktičnega gledišča. Njihovo uporabnost povečujejo mešani kristali, sestavljeni iz dveh ali več feroelektrikov s podobno strukturo.

2.2 Anorganski oksidni feroelektriki

Prototipi takega feroelektrika so: BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 . V neferoelektrični fazi kristalizirajo v kubični, takojimenovani perovskitni strukturi (slika 2). Pri faznem prehodu se Ti oziroma Zr premakneta bodisi vzdolž glavne osi, bodisi vzdolž diagonale in dobimo tetragonalno oz. romboedrično strukturo. Premaknejo se tudi atomi kisika. Premiki so zelo majhni, toda center ionov ni več v prvotni legi. Dobimo električne dipole in zato polarizacijo. Mešani kristali PbTiO_3 in PbZrO_3 predstavljajo pomemben tehnički material, poznan pod kratico PZT. Njihov fazni diagram je odvisen od relativne koncentracije obeh kristalov. Prav tako so velikosti elektrooptičnih, elektromehanskih, piroelektričnih koeficientov, dielektrične konstante itd. funkcija sestave PZT. Za vsako aplikacijo moramo najti optimalno sestavo PZT.

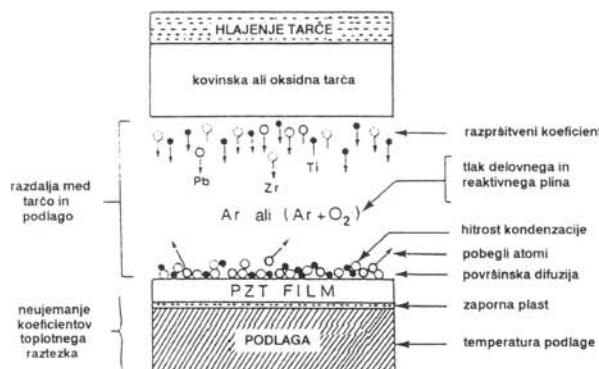


Slika 2: Perovskitna struktura. V tej strukturi kristalizirajo tehničko pomembni feroelektriki tipa PbTiO_3

Drugi anorganski feroelektriki kristalizirajo drugače. N.p. LiNbO_3 in LiTaO_3 kristalizirata v ilmenitni strukturi, ki se bistveno razlikuje od perovskitne.

3. Tehnike nanašanja

Željeni material moramo nanesti na podlago. Izberite in njene temperature je zelo pomembna. Mrzla podlaga navadno napoveduje amorfno plast, segreta 500 do 800°C pa polikristalinično z bolj ali manj usmer-



Slika 3: Shema naprševalnika in procesov, ki se v njemu odvijajo

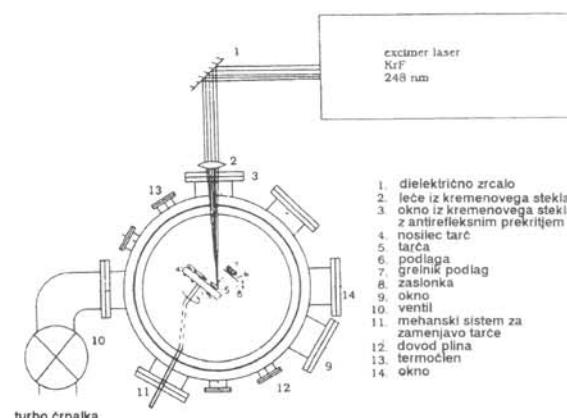
jenimi zrni. Podlaga, ki je strukturno podobna željeni plasti, omogoča možno epitaksialno rast.

Tehnike nanašanja /5,6/ ločimo na fizikalne in kemijske. Med njimi je na desetine variant. Značilen predstavnik fizikalne tehnike (PVD) je naprševanje z nevtralno in reaktivno plazmo (slika 3). Material za tarčo (prekurzorski material) je v obliki kovine ali oksida ali podobno. Tarča je potrebno hladiti. Ioni argona imajo več nalog:

- čiščenje površine
- naprševanje materiala iz tarče
- aktivacija kemijskih in drugih procesov na podlagi.

Z uvajanjem kisika med naprševanjem lahko vplivamo na stehiometrijo dobljene plasti na podlagi. Energija delcev, ki prihajajo nanjo je precej večja od termične energije, plast pa raste bolj počasi v primerjavi z naprševalnimi tehnikami. Naprševanje ima to prednost, da je tarča lahko električno neprevodna /6/.

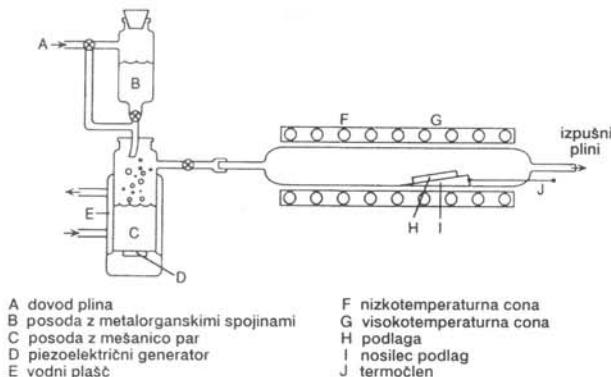
Najnovejša variacija te metode je lasersko naprševanje (slika 4). Tu je potreben močan ultravijolični laser, ki material iz tarče ločuje z ionizacijo. Tarča se med obratovanjem vrati. Možno je uvajanje kisika v komoro, da izboljšamo stehiometrijo.



Slika 4: Shema laserskega naprševanja

Predstavnik kemijskih metod je kemijsko nanašanje iz parne faze (CVD). Poiskati je treba lahko hlapljive (metaloorganske) substance, ki predstavljajo prekurzorje in ki jih želimo nanašati. Te hlapne vodimo z nosilnim plinom (navadno N_2) v reaktor, kjer imamo podlago, segreto na 700 do 800°C. Nosilnemu plinu je primešan kisik. Na podlagi poteka željena reakcija in se tako pokrije z želeno plastjo (slika 5). Tudi ta metoda ima zelo veliko število variant, vključno s plazemskimi /6/.

V zadnjih nekaj letih se je zelo razvila tki. "sol-gel" metoda. Prekurzorske metaloorganske tekočine pripravimo v stabilnem stanju. Pri uporabi se mešanici doda agent, ki povzroči želacijo. Na hitro vrteči se podlagi se snov enakomerno porazdeli. S kalciniranjem odstranimo organske ostanke. Pri tej metodi, kjer ne potrebujemo vakuumskih naprav, z enim postopkom dobimo zelo tanko plast. Postopek ponavljamo toliko časa, da je plast primerno debela.



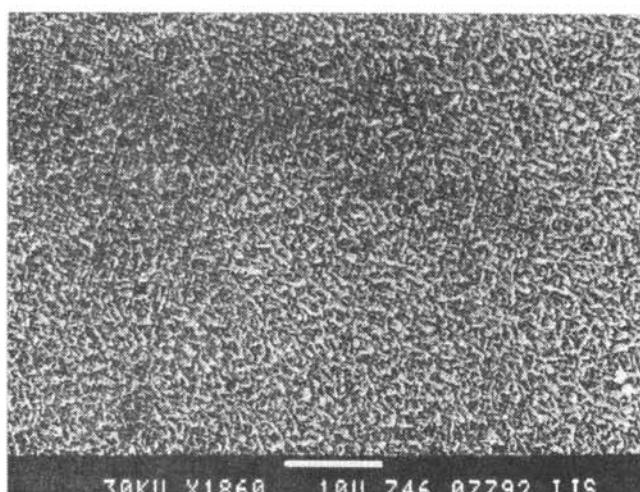
Slika 5: CVD metoda nanašanja

Po samem nanosu včasih še nismo dosegli zaželjene lastnosti plasti. Postdepozicijske tehnike obsegajo vrsto toplotnih obdelav. V ta namen se uporabljajo različne peči s kontroliranim potekom temperaturnih sprememb. Modernejša metoda je princip hitrega kaljenja plasti.

4. Karakterizacija

Karakterizacija plasti pomeni ugotoviti njene lastnosti, in to vse vrste, od strukturnih do tistih, ki so vezane na možno aplikacijo /7/. V tem članku bomo obravnavali samo nekatere, najznačilnejše.

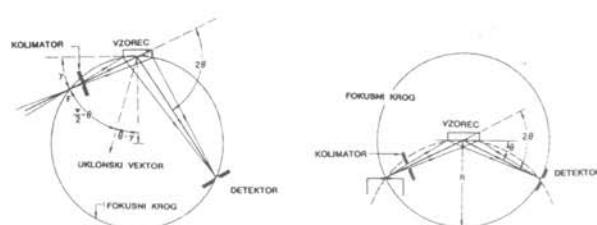
- Debelino plasti lahko ugotovimo na več načinov. Lahko uporabimo optično interferenčno metodo, pogosto pa zadostuje profilometer. Ko je postopek nanašanja že dobro znan, potem zadostuje že čas nanašanja.
- Struktura površine. Zelo je pomembno izvedeti, kakšna je površina dobljene plasti. Zanimajo nas velikost in oblika zrn, možna luknjičavost, vključki, nepravilnosti in nezaželen material. Glavna metoda preiskovanja je vrstični elektronski mikroskop (SEM) ali pa mikroskop na atomsko silo



Slika 6: Slika SEM tanke plasti LiTaO_3 , ki je zrasla na silicijevi podlagi. Po nanosu je bila plast toplotno obdelana (segrevanje $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in 1 ura pri 600°C)

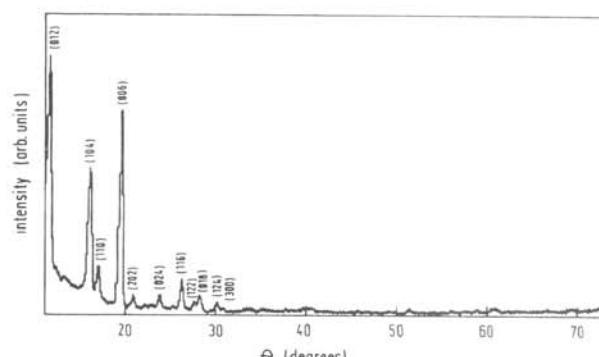
(AFM). S slednjim lahko opazujemo strukturo do atomskih dimenzij. Primer površine, preiskovane s SEM, prikazuje slika 6.

- Kristalna struktura. Želimo izvedeti: tip dobljenih kristalov, delež amorfne faze, stehiometričnost sintetizirane plasti, stopnjo kristalizacije zrn plasti in njihovo orientiranost. To nam omogočajo rentgenske difrakcijske metode (XRD). Za delo s plastmi morajo biti posebno prilagojene. Slika 7 prikazuje dve taki metodi (dva difraktometra). Zanje je značilen zelo majhen vpadni kot rentgenskih žarkov, da zajamejo čimvečji del plasti. Slika 8 prikazuje XRD spekter plasti LiTaO_3 , ki je bila toplotno obdelana v električnem polju. Spekter je dokaz, da je možno z električnim poljem med toplotno obdelavo doseči usmerjeno (preferenčno) orientacijo zrn /8/.



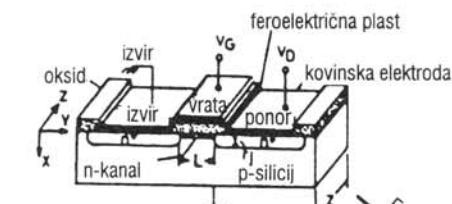
Slika 7: Difraktometer s Seeman-Bohlinovo (a) in Bragg-Brentanovo (b) geometrijo /9/

- Kemijska sestava plasti kot funkcija globine plasti. Zelo pomembno je poznati profil kemijske strukture plasti. Zanimajo nas med drugim oprijemljivost elektrod, pojav nečistoč, enakomernost sestave. Metoda spektroskopije z Augerjevimi elektronimi (AES) je primerna za take raziskave.
- Funkcionalna karakterizacija. Ko je problem nanašanja in ustrezne strukture plasti zadovoljivo rešen, opravimo funkcionalne raziskave glede na prihodnjo uporabo. Te ni možno zajeti v nekaj besedah. Funkcionalni preizkusi so enaki kot pri monokristalih ali keramikah. Nekaj pa je povsem specifičnih. Npr., pri izdelavi spominskih elementov je potrebno napraviti skrbne preizkuse utrujanja materiala.

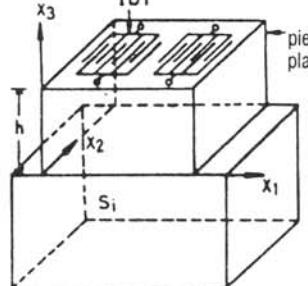


Slika 8: Rentgenski difrakcijski spekter plasti LiTaO_3 /8/. Med toplotno obdelavo je bila plast v električnem polju. Glede na plast, ki ni bila v električnem polju, so se ojačili vrhovi z indeksi (104) in (006)

(a) Spominski element brez napajanja



(f) Fazni premik žarka s pomočjo akustičnih površinskih valov (SAW)



Feroelektričnost
(P_s histereza)

Piezoelektričnost
Elektrooptični efekt

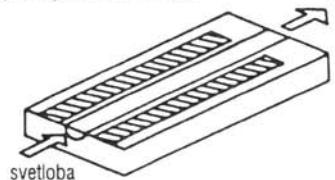
Feroelektrična plast

Veličina dielektrične konstante
Veličina dielektrične konstante

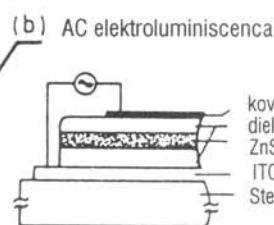
Piroelektričnost

Akustooptični efekt

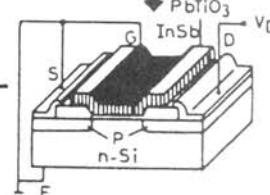
(e) Optični modulator



Modulirana svetloba



(b) AC elektroluminiscenca



(c) Infrardeči senzor



(d) A-O deflektor

Slika 9: Značilne uporabe feroelektričnih plasti /2/

5. Uporaba

Slika 9 prikazuje značilne uporabe feroelektričnih tankih plasti, s katerimi poskušajo prenoviti nekatere elemente za elektroniko /2/. Uporaba je zelo pestra in jo bomo nekoliko podrobneje razčlenili.

1) Elektrooptični in akustooptični elementi

V obeh primerih moramo nanesti optično zelo homogeno plast. To dosežemo z epitaksijo. Na površino plasti nanesemo elektrode, s katerimi ustvarjamo bodisi električno polje ali mehansko strižno polje v plasti. V primeru električnega polja lahko ustvarimo fazni premik žarka, ki potuje v plasti. Na ta način ustvarimo modulirano svetlobo.

Druga možnost so akustični površinski valovi (SAW). Na plasti nanesemo elektrode v ti. medprstni konfiguraciji. Električno polje, ki je vzdolžno, primerne frekvence, ustvari površinske valove. Ta pojav lahko izkoristimo za izdelavo električnih filterov, ki delajo v območju 1-5 GHz, kjer je konvencionalne filtre težko narediti (taki filtri se uporabljajo tudi v mobilni telefoniji). Druga možnost uporabe površinskih valov pa je za tki. Braggov deflektor. Žarek potuje pravokotno na površinske valove in se na njih ukloni. Kot uklonjenega žarka je odvisen od frekvence akustičnih valov.

2) Večslojni kondenzatorji

Običajna tehnologija večslojnih kondenzatorjev uporablja metodo nanašanja na trak (tape casting). Alternativna metoda je feroelektrična plast. Pri danem volumnu kondenzatorja lahko dobimo višje vrednosti kapacitivnosti.

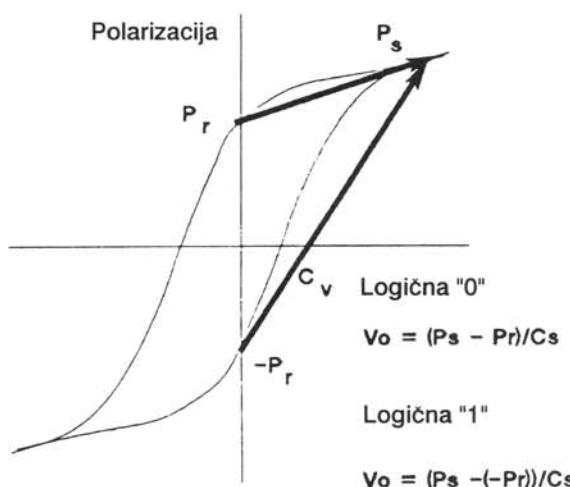
3) Bimorfi

Bimorfi so mehanski aktuatorji, ki jih upravljamo z napetostjo. V najpreprostejši obliki so napravljeni iz elastičnega kovinskega traka v sendviču dveh piezoelektričnih plasti. Napetost na obeh plasteh povzroči upogib traka. Varianta takega aktuatorja so piezoelektrični brnaci.

4) Spominski elementi

Kakor smo povedali v uvodu, so spominski elementi s feroelektrično plastjo hitri in ne izgubijo svoje vrednosti pri prekiniti napajanja /1/. Na sliki 10 je prikazan princip take spominske celice. Če ni napetosti, je feroelektrik v stanju P_r ali $-P_r$ (logična 0 ali 1). Celici damo tako napetost ("word voltage"), da polarizacija preide iz remanentne vrednosti P_r ali $-P_r$ v vrednost saturirane polarizacije P_s . Vrednost napetosti V_0 je odvisna od predznaka P_r . V našem primeru je V_0 majhna, če je celica v stanju "0", in velika, če je v stanju "1". Toda, če

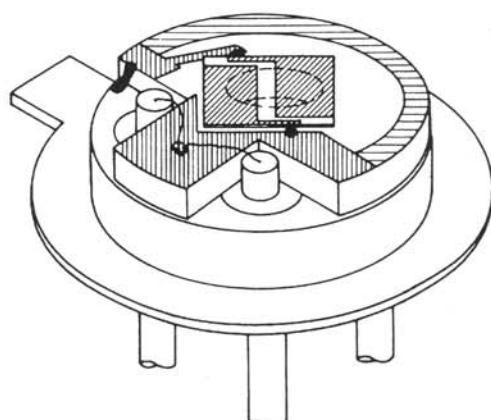
smo imeli celico v stanju "1", bi postala sedaj, po branju stanja, dejansko v stanju "0". Zato jo moramo z dovolj veliko negativno napetostjo ("word voltage"), ki je večja od koercitivnega polja, vrniti v stanje "1". Temu (neprijetnemu) dejstvu pravimo, da je feroelektrični plastni spomin tipa DRO ("destructive read-out"). V praksi prihaja zato do zelo pogostih preklopov feroelektrične plasti in s tem povezanega utrujanja materiala.



Slika 10: Princip spominske celice s feroelektrično plastjo. Celica ima lahko remanentno polarizacijo $+P_r$ ali pa $-P_r$. Logični stanji "0" in "1" se prepozna po velikosti spremembe naboja ob preklopu

5) Piroelektrični detektorji

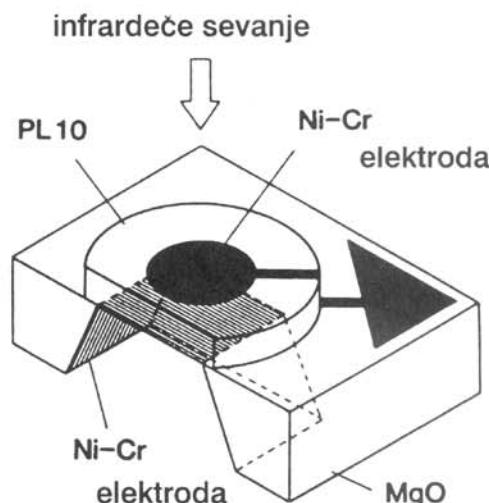
Piroelektrični efekt je prisoten v vseh polarnih materialih, posebno velik pa je v feroelektrikih tistih tipov, ki jih obravnavamo tukaj. Ko piroelektrik segrejemo, se pojavi dodatna polarizacija, sorazmerna spremembam temperature. Segrevanje je možno doseči na najrazličnejše načine: z absorpcijo sevanja iz okolice, z absorpcijo radioaktivnih žarkov, s kemično reakcijo, ki



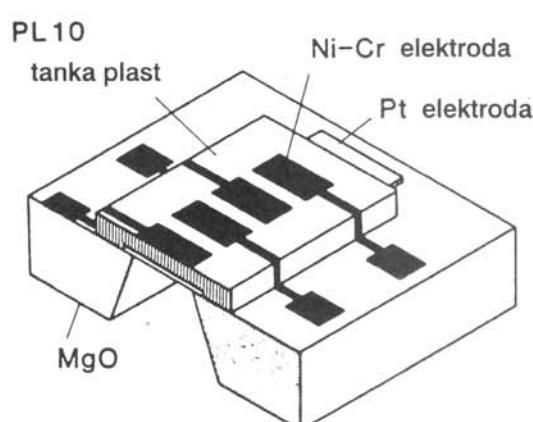
Slika 11: Konstrukcija "klasičnega" piroelektričnega detektorja /10/. Aktivni element je tanka kristalna ploščica

poteka na površini, itd. Danes je možno detektirati spremembo nekaj sto elektronskih nabojev, zato lahko zaznamo zelo majhne spremembe temperature in posledično zelo majhno absorbirano energijo. Ker pa piroelektrični detektorji delujejo pri sobni temperaturi, dobimo zelo priročne senzorje, npr. za infrardeče sevanje.

Slika 11 prikazuje konstrukcijo "klasičnega" piroelektričnega detektorja /10/. Aktivni material je v obliki tanke (30 mikrometrov) kristalne ploščice, ki jo lepilo drži dvignjeno od podlage. Kot piroelektrik se uporablajo monokristali LiTaO_3 ali pa keramika PZT. Toplotna izolacija piroelektričnega materiala je bistveno pomembna. Če bi bila ploščica pritrjena na podlago, bi pri njenem segrevanju toploplota hitro difundirala v podlago. Če pa je izolirana, se bolj segreje, potem takem je zaradi piroelektričnega efekta dobljena napetost na elektroda višja. Detektor deluje tudi bolje, če je ploščica tanjša. Zato se intenzivno razmišlja o nadomestitvi kristalnih aktivnih elementov s plastmi. V tem primeru pa nastane problem, kako plast topotno izolirati. Eno



Slika 12: Konstrukcija piroelektričnega detektorja, kjer je aktivni element feroelektrična plast



Slika 13: Shematični diagram linearnega niza piroelektričnih detektorjev

izmed rešitev prikazuje slika 12. Na monokristal MgO je nanesena feroelektrična plast /11/. Zaradi izbora podlage je bila plast zelo orientirana. Nato so s spodnje strani odjedkali MgO in tako naredili toplotno izolacijo tanke plasti. Tak detektor se je resnično izkazal kot zelo dober. Kot variante te metode so uporabili žrtvovano plast iz posebnega stekla, ki so jo po koncu postopka lateralno odjedkali. Nastala je zračna razpoka za izolacijo. Slika 13 prikazuje linearni niz piroelektričnih detektorjev. S tem elementom ne zaznamo samo intenzitete sevanja, ampak tudi njeno linearno prostorsko porazdelitev /12/. V tem primeru je tehnologija feroelektričnih plasti bistveno pomembna: s klasično tehnologijo je zelo težko oblikovati nize detektorjev in jih po možnosti še integrirati z elektroniko, ki prebere množino dobrijenega naboja.

LITERATURA

- /1/ J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Science, 246 (1989) 1400
- /2/ A. Mansingh, Ferroelectrics, 102 (1990) 69
- /3/ Yuhuan Xu, J.D. Mackenzie, Integrated Ferroelectrics, 1 (1992) 17
- /4/ W.J. Merz, E. Fatuzzo, Ferroelectricity, North Holland Publ. Co. 1967
- /5/ Handbook of Thin Film Process Tech., Inst. of Physics Publ. 1995, poglavje X4.
- /6/ P. Panjan, B. Navinšek, Vakumist, 15 (1995) 11
- /7/ Methods of Surface Analysis, Cambridge U. Press 1989
- /8/ A. Kandušer, B. Žigon, D. Mandrino, M. Kosec, P. Panjan in B.B. Lavrenčič, Integrated Ferroelectrics, 4 (1994), 13
- /9/ P. Panjan, Doktorska disertacija, 1995
- /10/ B.B. Lavrenčič, J. Polanec, P. Cevc, A. Kandušer, Ferroelectrics, 91 (1989) 323
- /11/ R. Takayama et al., Sensors and Actuators., A21 (1990) 508
- /12/ R. Takayama et al., J.Appl.Phys., 63 (1988) 5868

IZOBRAŽEVALNI TEČAJI v letu 1996

Vse uporabnike vakuumske tehnike obveščamo, da so v letu 1996 predvideni naslednji strokovno izobraževalni tečaji:

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

16. in 17. april ter 15. in 16. oktober 1996

Pod tem naslovom se obravnava predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuma. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuma, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja; skupno 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 30.000 SIT. Vsak tečajnik bo prejel tudi brošuro "Vzdrževanje vakuumskih naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

4., 5. in 6. junij ter 26., 27. in 28. november 1996

Pri tem tečaju je večji poudarek na teoretičnem razumevanju snovi. Obravnavana so vsa, že prej omenjena področja in poleg tega še: pomen in razvoj vakuumske tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, čisti postopki, analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov - skupno 26 šolskih ur z

vajami in ogledom Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko in Inštituta Jožef Stefan.

Cena tečaja je 28.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumske tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju.

Oba tečaja se pričneta ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

Prosimo interesente, da se informativno javijo čim prej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu - najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije,
Teslova 30, 61111 Ljubljana

(št. žiro računa: 50101-678-52240).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanic), ki daje tudi vse dodatne informacije (tel. 061-126 45 84).

Tečaj "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje" bo predvidoma 8. in 9. novembra in bo posebej razpisani v informativnih glasilih za šolstvo.

A.P.