

На правах рукописи



Чигирев Дмитрий Алексеевич

КОМПОЗИТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА И ТИТАНАТА БАРИЯ

Специальность: 05.27.01 – Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2012

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ) на кафедре микро- и наноэлектроники.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Афанасьев Валентин Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Козырев Андрей Борисович,
СПбГЭТУ, кафедра физической электроники
и технологии, профессор

кандидат технических наук
Панкрашкин Алексей Владимирович,
ООО «Макро Групп», технический директор

Ведущая организация: Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена

Защита состоится 24 мая 2012 года в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Автореферат разослан 23 апреля 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04,
д.ф.-м.н., профессор



Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Наличие таких свойств как переключение поляризации, высокие значения диэлектрической проницаемости, диэлектрическая нелинейность, пиро- и пьезоактивность открывает широкие перспективы для использования сегнетоэлектрических пленок в различных устройствах функционального назначения. Однако на пути практического применения микроэлектронных структур на основе тонких сегнетоэлектрических пленок возникают нерешенные проблемы, связанные с получением сегнетоэлектрических пленок со специальными свойствами. Поэтому разработка принципиально новых материалов с уникальными свойствами для микро- и наноэлектроники обуславливает повышенный интерес к созданию композитных тонкопленочных сегнетоэлектрических систем.

Переход к композитным пленкам при сохранении основных сегнетоэлектрических свойств может приводить к появлению ряда новых эффектов, которые будут служить фундаментом для разработки приборов и устройств микро- и наноэлектроники. Так, например, композитная система с сегнетоэлектрическими кристаллитами в оптически прозрачной матрице представляет большой интерес для оптоэлектроники и фотоники. Также возможно создание пироэлектрических сенсоров на базе композитов сегнетокерамика – сегнетоэлектрический полимер, нечувствительных к механическим воздействиям. Однако получение композитных сегнетоэлектрических систем осложнено рядом нерешенных проблем, связанных как с технологическими трудностями, так и с недостатком информации о физико-химических процессах, протекающих в таких системах. Среди сегнетоэлектрических материалов, используемых для создания композитных систем на основе сегнетоэлектриков, наибольшее распространение получили цирконат-титанат свинца (ЦТС) и титанат бария. Это обусловлено уникальностью сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств этих материалов.

Таким образом, получение и исследование композитных систем открывает возможности для обнаружения эффектов, на базе которых могут быть разработаны новые приборы и устройства. Поэтому тема диссертационной работы является актуальной и представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

Целью работы является разработка методов получения и исследование электрофизических свойств тонкопленочных структур на основе композитных сегнетоэлектрических пленок.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Разработка новых вариативных методов создания композитных тонкопленочных систем, содержащих сегнетоэлектрические кристаллиты.
2. Проведение структурных и электрофизических исследований с целью определения влияния технологических параметров на свойства тонкопленочных систем.
3. Исследование влияния поляризующих электрических полей и температуры на свойства полученных композитных сегнетоэлектрических тонкопленочных структур.
4. Анализ возможностей практического использования тонкопленочных структур на основе композитных сегнетоэлектрических пленок.

Научная новизна работы

1. Установлено, что приложение электрического поля в процессе нанесения пленок платины методом ионно-плазменного распыления приводит к увеличению скорости роста платиновых пленок с мелкозернистой разупорядоченной структурой вследствие воздействия пондеромоторных сил на атомы платины в процессе осаждения.
2. Экспериментально подтверждено, что тонкие пленки ЦТС после термообработки на воздухе при температуре выше 580 °С характеризуются уменьшением степени текстурированности и микрошероховатости поверхности вследствие выделения оксида свинца при сегрегации его из объема кристаллитов.
3. Обнаружено, что в гетерофазной пленке ЦТС – PbO_x происходит уменьшение значений диэлектрической проницаемости, рост коэрцитивных полей переключения и существенное сужение петли емкостного гистерезиса вольтфарадных характеристик, по-видимому, за счет закрепления доменных стенок на наноразмерных включениях оксида свинца.
4. Показано, что в слоистых композитных системах определяющее влияние на электрофизические свойства оказывает нижний слой полупроводника (диэлектрика), осажденный на платинированную подложку.
5. Показано, что высокие значения диэлектрической проницаемости композитных пленок (сегнетоэлектрический порошок – полимерная матрица) и термостабильность конденсаторных структур на их основе определяются соотношением концентраций компонентов с различными по знаку температурными коэффициентами диэлектрической проницаемости.
6. Установлено, что газочувствительностью полупроводникового слоя в структуре сегнетоэлектрик – полупроводник можно управлять за счет модуляции его сопротивления при изменении знака и плотности заряда остаточной поляризации сегнетоэлектрика.

Практическая значимость работы

1. Разработан новый комбинированный метод создания композитных пленок на основе титаната бария, включающий золь-гель технологию и электрофорез.
2. Предложен способ формирования композитных пленок на основе сегнетоэлектрического порошка и полимерной матрицы, обладающих высокими значениями диэлектрической проницаемости, стабильными при изменении температуры. Подана заявка на получение патента.
3. Показано, что использование гетерофазных пленок ЦТС – PbO_x в СВЧ устройствах, работающих в импульсном режиме, увеличивает быстродействие таких устройств за счет быстрой релаксации объемного заряда, инжектированного из электродов.
4. Разработан адаптивный газовый сенсор на основе структуры сегнетоэлектрик – полупроводник, конструкция которого защищена патентом на изобретение РФ.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Приложение электрического поля при осаждении пленок платины методом ионно-плазменного распыления приводит к увеличению скорости роста платиновых пленок с мелкозернистой разупорядоченной структурой вследствие воздействия ponderomotorных сил на атомы платины в процессе осаждения.
2. Тонкие пленки ЦТС после термообработки на воздухе при температуре выше 580 °С представляют собой гетерофазную поликристаллическую систему ЦТС – PbO_x и характеризуются уменьшением степени текстурированности и микрошероховатости их поверхности.
3. В гетерофазных пленках ЦТС – PbO_x за счет закрепления доменных стенок на наноразмерных включениях оксида свинца происходит уменьшение значений диэлектрической проницаемости, рост коэрцитивных полей переключения и сужение петель емкостного гистерезиса вольтфарадных характеристик.
4. Высокие значения диэлектрической проницаемости композитных пленок и термостабильность конденсаторных структур на их основе достигаются при определенной концентрации субмикронного сегнетоэлектрического порошка ЦТСНВ-1 в полимерной матрице полибензоксазола.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях и молодежных научных школах:

16-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика» (Зеленоград, 2009 г.); The Second Nanotechnology International Forum “Rusnanotech – 09” (Moscow, 2009); Первой Все-

русской конференции «Золь-гель 2010» (Санкт-Петербург, 2010 г.); Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология – 2010» (Санкт-Петербург, 2010 г.); The Third International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers – Nanotechnology International Forum (Moscow, 2010); Русской конференции – научной школе молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» (Санкт-Петербург, 2011 г.); Научно-молодежных школах «Физика и технология микро- и наносистем» (Санкт-Петербург, 2009 – 2011 гг.); Научно-технических конференциях, посвященных Дню Радио (Санкт-Петербург, 2009 – 2011 гг.); Научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ (Санкт-Петербург, 2007 – 2012 гг.).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 9 научных работах, среди которых 3 статьи – в изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК, 1 статья – в другом издании, 4 работы – в материалах и трудах международных и всероссийских научно-технических конференций, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 149 наименований. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 61 рисунок и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертационной работе обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней обобщены литературные данные об основных свойствах сегнетоэлектрических пленок и структур на их основе. Приведен обзор экспериментальных работ, посвященных проблемам технологии сегнетоэлектрических пленок.

Проанализированы методы формирования сегнетоэлектрических пленок со специальными свойствами на базе композитных систем с микро- и наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями. Отмечается, что создание композитных сегнетоэлектрических систем осложнено рядом нерешенных проблем, связанных как с технологическими трудностями, так и с недостатком информации о физико-химических процессах, протекающих в таких системах.

На основе проведенного анализа литературы формулируются цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена рассмотрению методов получения и исследования композитных сегнетоэлектрических пленок и конденсаторных структур на их основе.

Композитные системы, исследуемые в данной работе, были получены при использовании двух различных подходов (рис. 1). В первом случае объектом являлись гетерофазные пленки, формируемые при термообработке пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) с выделением фазы оксида свинца. Другим объектом исследования были композиты, создание которых основано на введении нано-и микроразмерного сегнетоэлектрического порошка в полупроводниковую или диэлектрическую матрицу; обосновывается выбор материалов, входящих в сегнетоэлектрические композитные системы: сегнетоэлектрики (ЦТСНВ-1, BaTiO_3), матрицы (TiO_2 , SiO_2 , полибензоксазол).

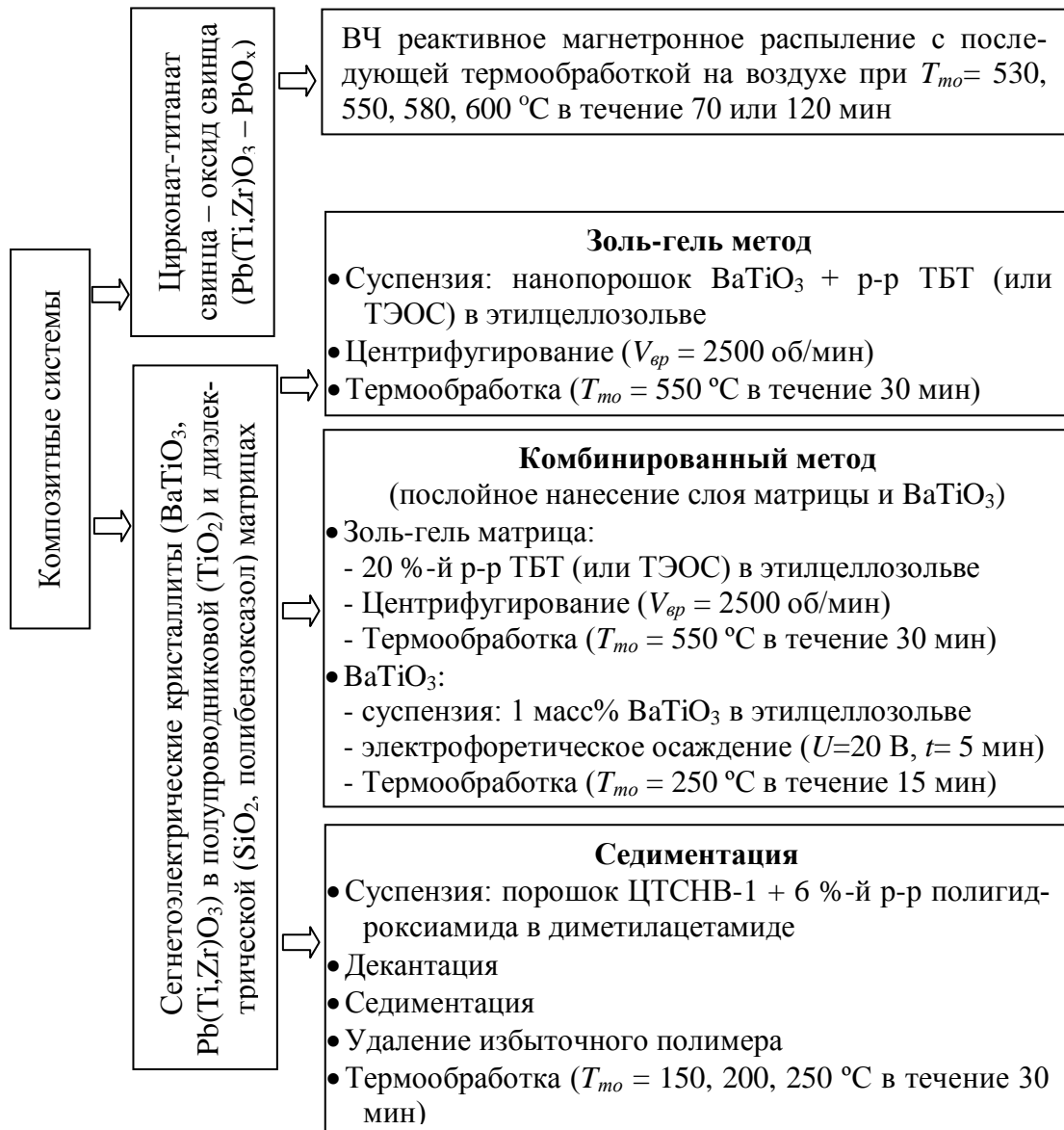


Рис. 1. Виды композитных систем и методы их получения

Рассмотрены вопросы, связанные с технологической и физико-химической совместимостью материалов подложки, электродов и сегнетоэлектрической пленки, обосновывается их выбор.

Для характеристики полученных сегнетоэлектрических пленок и конденсаторных структур на их основе привлекался широкий спектр методов исследования, включающий методы: рентгеновского фазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000); растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Helios Nanolab D449 FEI Company); атомно-силовой микроскопии (атомно-силовой микроскоп «Интегра Термо»); методики измерения электрофизических характеристик конденсаторных структур (измеритель иммитанса RLC – метр E7–20). Приводятся параметры аппаратуры и даются оценки локальности и чувствительности методов измерений.

Рассматриваются особенности формирования платиновых электродов для конденсаторных структур на основе композитных сегнетоэлектрических пленок. Пленки платины толщиной 80 нм осаждались методом ионно-плазменного распыления на установке трехэлектродного типа на подложки с заранее нанесенными адгезионными подслоями. Описывается технология получения адгезионных пленок из титана и оксида титана. Показано, что пленки платины с подслоем из оксида титана являются более качественными. Такие электроды характеризуются высокой степенью текстурированности в направлении (111), средним размером шероховатости поверхности – 12 нм, поверхностным электрическим сопротивлением – 1,8 Ом и термостабильностью до 660 °С.

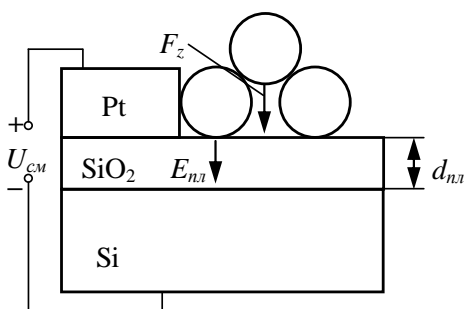


Рис. 2. Схематическое распределение напряженности электрического поля и пондеромоторной силы при осаждении платины со смещением

Рассматривается электроадгезионный метод формирования платиновых пленок с мелкозернистой разупорядоченной структурой на подложках из оксидированного кремния. Метод основан на приложении электрического смещения между кремниевой пластиной и осаждаемой пленкой платины. Показано, что вследствие тянущего действия пондеромоторных сил электрического поля происходит интенсификация процесса зародышеобразования (рис. 2). Эти силы могут быть описаны выражением:

$$F_z = \varepsilon_0 k r_a^3 \left(\frac{\sigma}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon} \right)^2 \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{z}{a} \right) + \frac{\pi a}{2z} - \operatorname{arctg} \left(\frac{z + d_{nl}}{a} \right) - \frac{\pi a}{2(z + d_{nl})} \right] \times \\ \times \left[\frac{a}{z^2 + a^2} - \frac{\pi a}{2z^2} - \frac{a}{(z + d_{nl})^2 + a^2} + \frac{\pi a}{2(z + d_{nl})^2} \right],$$

где $k r_a^3$ – электронная поляризуемость атома платины, σ – поверхностная плотность зарядов двойного электрического слоя, d_{nl} – толщина пленки SiO₂. Воздействие рассматриваемых сил приводит к увеличению скорости роста платиновых пленок с мелкозернистой разупорядоченной структурой, уменьшению влияния толщины пленки на размер кристаллитов и на микрошероховатость поверхности [1].

Для получения гетерофазных пленок ЦТС – оксид свинца толщиной 1,5 мкм использовался двухстадийный метод. На первом этапе аморфные пленки ЦТС осаждались при температуре 150 °С методом ВЧ магнетронного распыления мишени из пьезокерамики ЦТСНВ-1 на подложки – ситалл/Ti/Pt. На втором этапе проводилась термообработка при различных режимах (рис. 1).

Результаты исследования структуры и морфологии поверхности пленок ЦТС, прошедших термообработку при 580 °С в течение 70 мин, показали, что они характеризуются наибольшей степенью текстурированности в направлении (110) и наличием “образований” из кристаллитов размером до 1 мкм. При дальнейшем увеличении температуры или времени термообработки наблюдается появление фазы оксида свинца PbO_x, снижение интенсивностей всех рефлексов от перовскитовой фазы, разрушение образований из кристаллитов и, как следствие, уменьшение средней микрошероховатости поверхности (рис. 3). Экспериментальные результаты позволяют заключить, что после формирования поликристаллической структуры ЦТС вследствие сегрегации оксида свинца из объема кристаллитов происходит увеличение плотности межзеренных границ и, как следствие, разрушение образований из кристаллитов с уменьшением общего уровня шероховатости поверхности [2].

Далее в работе рассматриваются три метода создания композитных пленок на основе сегнетоэлектрического порошка (рис. 1).

“Золь-гель метод” основан на приготовлении суспензии, состоящей из 3 – 20 % золь-гель раствора соответствующего прикурсора (тетрабутоксититана (ТБТ) или тетраэтоксисилана (ТЭОС)), растворителя и навески сегнетоэлектрического наноразмерного порошка титаната бария. После ультразвуковой обработки для диспергирования частиц порошка, верхние слои суспензии наносились на платинированные подложки и подвергались термообработке для формирования полупроводникового (диэлектрического) слоя.

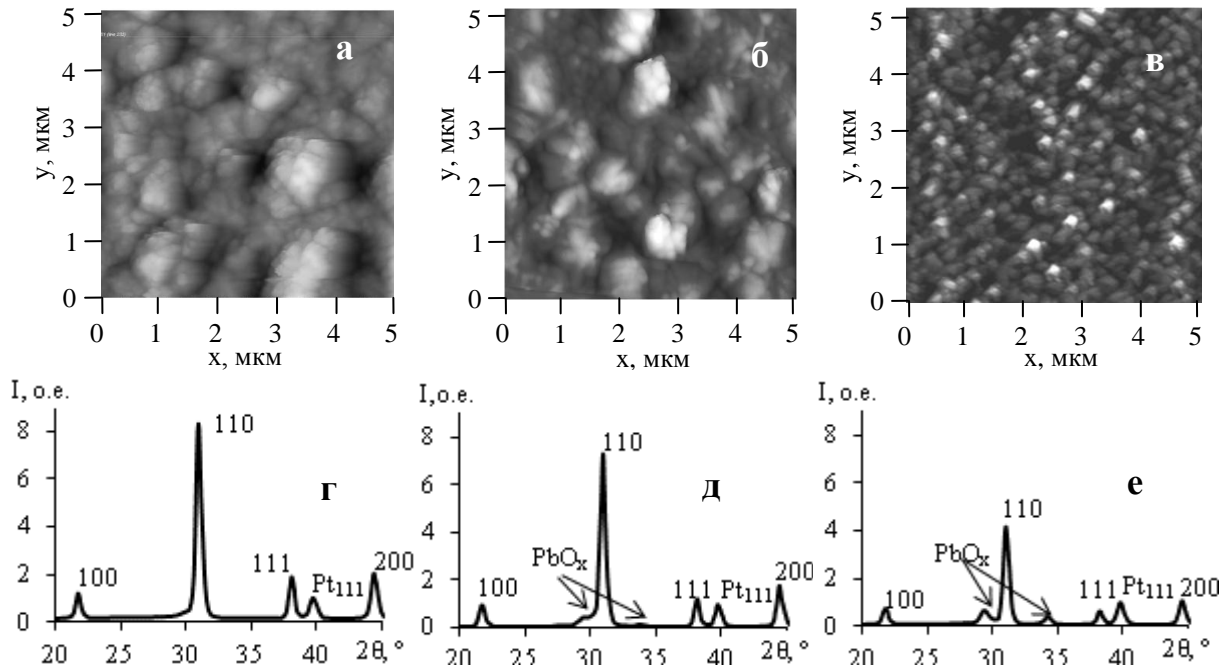


Рис. 3. Морфология поверхности (а, б, в) и рентгенограммы (г, д, е) пленок ЦТС после термообработки в режимах: а, г – 580 °С в течение 70 мин; б, д – 580 °С в течение 120 мин; в, е – 600 °С в течение 120 мин

Проведенные исследования с помощью оптической и растровой электронной микроскопии показали, что полученные пленки композитов характеризуются малой концентрацией сегнетоэлектрика и несплошностью слоя. Это связано с выбросом конгломератов частиц порошка с поверхности подложки центробежной силой при вращении центрифуги. По-видимому, сильная агрегация частиц титаната бария происходит вследствие плохой смачиваемости золев сегнетоэлектрика.

Таким образом, золь-гель метод не обеспечивает формирования бездефектных пленочных композитов с высоким содержанием сегнетоэлектрического наполнителя.

Для повышения концентрации сегнетоэлектрика в пленке композита был предложен новый комбинированный метод формирования композитной пленки. Суть метода заключается в послойном нанесении слоя материала матрицы (золь-гель технология) и слоя титаната бария из суспензии методом электрофоретического осаждения (рис. 1). После нанесения каждого слоя проводилась термообработка структуры. Количество слоев титаната бария составляло 1, 2 и 4.

Пленки композитов, полученные по комбинированной технологии, имеют слоистую структуру и характеризуются высокой пористостью слоя сегнетоэлектрика, примерно 40 %. Частицы BaTiO₃ имеют размеры от 30 до 200 нм, конгломераты частиц – до 1 мкм. Отмечается несплошность слоев матрицы из TiO₂ и SiO₂ на поверхности сегнетоэлектрика.

Предложенный новый комбинированный метод создания композитных пленок, включающий золь-гель технологию и электрофорез, позволил сформировать работоспособные конденсаторные структуры.

Методом седиментации из суспензии (рис. 1) были получены композитные пленки с высокой концентрацией сегнетоэлектрика. Суспензия приготавливалась путем смешивания навески сегнетоэлектрического порошка и раствора полигидроксиамида (ПО-1-40) в растворителе. Перед осаждением композитной пленки на платинированную подложку суспензия подвергалась ультразвуковой обработке с последующей декантацией. После осаждения для сшивки полимера пленки композитов подвергались термообработке на воздухе. Исследования поперечного скола и поверхности пленок, проведенные с помощью растровой электронной микроскопии, показывают, что полимер хорошо укрывает конгломераты из частиц сегнетоэлектрика, обеспечивает сплошность получаемых композитных пленок. Конгломераты частиц имеют преимущественно сферическую форму и характеризуются размерами от 1 до 3 мкм. На основе композитов, полученных данным методом, были созданы рабочие конденсаторные структуры.

В третьей главе рассмотрено влияние технологических и внешних факторов на электрофизические свойства конденсаторных структур на основе композитных сегнетоэлектрических пленок.

Проведенные исследования вольтфарадных характеристик (ВФХ) и петель диэлектрического гистерезиса конденсаторных структур с пленками ЦТС, сформированными при различных температурно-временных режимах термообработки, показали, что после термообработки при 530 °С пленки ЦТС находятся в фазе пироклора [2]. Термообработка при 550 °С не приводит к полной кристаллизации перовскитовой фазы, т. е. наряду с кристаллитами перовскитовой фазы сохраняются включения пироклорной фазы на интерфейсах [2]. Как видно из таблицы, с увеличением температуры до 580 °С происходит рост значений ϵ , P_r и k , что говорит о уменьшении доли пироклорной фазы.

Режим термообработки		ϵ	$tg\delta$	P_r , мкКл/см ²	E_c , кВ/см	$k=C_0/C_{min}$
T , °С	t , мин					
530	70	120	0,085	—	—	1
530	120	70	0,019	—	—	1
550	70	400	0,176	18	87	1,9
550	120	350	0,22	14	67	1,8
580	70	770	0,165	20	68	2,5
580	120	730	0,174	14,5	42	2,6
600	70	710	0,09	22	162	3,1
600	120	570	0,085	17	152	2,6

Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и росту полей переключения. Следует отметить, что при более длительной термообработке (120 мин) рассматриваемая тенденция сохраняется, однако таким пленкам свойственны меньшие значения ε и E_c во всем диапазоне температур термообработки.

Исследование ВФХ конденсаторных структур с пленками ЦТС – PbO_x позволяют предположить, что наблюдаемое снижение значений диэлектрической проницаемости и существенное сужение петель емкостного гистерезиса вольтфарадных характеристик с ростом температуры или времени термообработки связано с закреплением доменных стенок на наноразмерных заряженных включениях оксида свинца [2]. По-видимому, при более длительной термообработке увеличивается количество заряженных включений PbO_x , что приводит к более сильному закреплению доменных стенок и, как следствие, уменьшению ε и изменению формы петель диэлектрического гистерезиса. Узкий вид петель ВФХ (рис. 4) наряду с высокими значениями коэффициента управления (табл.), создает условия для применения таких пленок в управляемых электрическим полем конденсаторах.

Использование нелинейной емкости в современной электронной аппаратуре диктует необходимость уменьшения управляющих напряжений, что возможно при использовании пленок ЦТС меньшей толщины. При этом усиливается влияние нижнего электрода на их структурные и электрофизические свойства.

Проведенные исследования показали, что температура формирования перовскитовой фазы пленок ЦТС толщиной 0,35 мкм увеличивается с 580 до 640 °С при использовании нижнего платинового электрода с адгезионным подслоем из оксида титана вместо платинового электрода с адгезионным подслоем из титана. По-видимому, это обусловлено отсутствием дополнительных центров кристаллизации на нижнем интерфейсе платина/ЦТС вследствие меньшего коэффициента диффузии оксида титана в пленку платины. Исследования электрофизических свойств пленок ЦТС, сформированных при температуре 640 °С, показывают, что увеличение температуры синтеза приводит к росту значений диэлектрической проницаемости, коэффициента управления и появлению асимметрии на ВФХ (рис. 5). Предполагается, что асимметрия ВФХ может быть связана с выделением различного количества оксида свинца на верхнем и нижнем интерфейсах в процессе термообработки.

В работе показано, что у композитных пленок, полученных комбинированным методом, с увеличением количества слоев титаната бария происходит рост диэлектрической проницаемости и уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь (рис.6). По-видимому, такой результат обусловлен уменьшением вклада емкостной составляющей слоя полупроводника (диэлектрика), расположенного вблизи нижнего

электрода, т. е. в данных структурах определяющее влияние может оказать слой материала матрицы на нижнем интерфейсе. Это подтверждается снятыми ВФХ конденсаторных структур, которые показали, что пленка композита с диэлектрической матрицей (SiO_2) является линейным диэлектриком, а с полупроводниковой (TiO_2) проявляет свойства структуры сегнетоэлектрик – полупроводник (рис. 7).

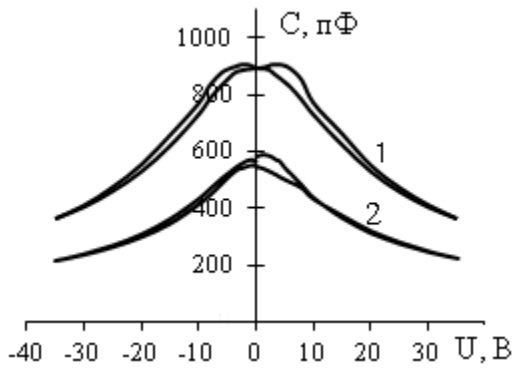


Рис. 4. Вольтфарадные характеристики пленок ЦТС толщиной 1,5 мкм, сформированных при 580 (1) и 600 °С (2) в течение 120 мин.

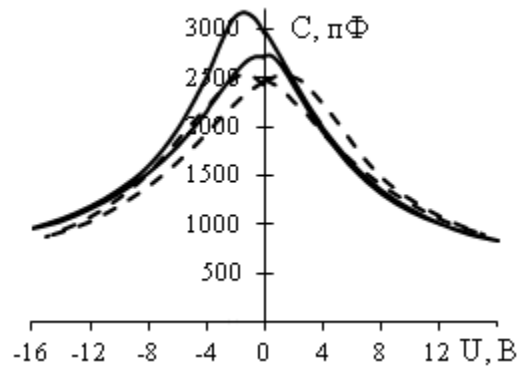


Рис. 5. Вольтфарадные характеристики пленок ЦТС толщиной 0,35 мкм, сформированных при 580 (пунктирная линия) и 640 °С (сплошная линия) в течение 40 мин.

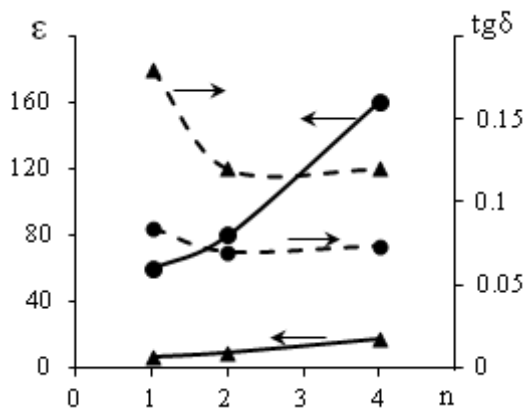


Рис. 6. Зависимости ε и $\text{tg}\delta$ для композитных пленок $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ (точки) и $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$ (треугольники), полученных комбинированным методом, от количества слоев BaTiO_3

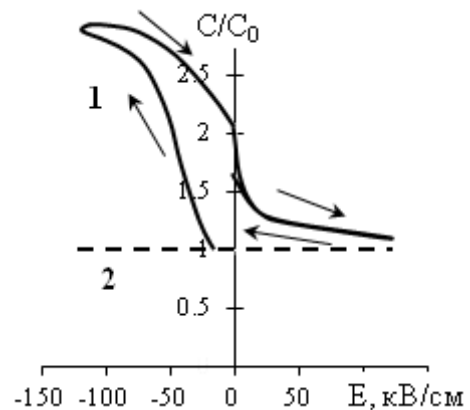


Рис. 7. Вольтфарадные характеристики композитных пленок $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ (1) и $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$ (2), полученных комбинированным методом, с одним слоем BaTiO_3

Показано, что для композитных пленок, полученных методом седиментации, значения диэлектрической проницаемости изменяются от 40 до 140 в зависимости от толщины композита и верхнего слоя полимера и слабо зависят от температуры (рис. 8). Снятые ВФХ указывают на то, что композит обладает сегнетоэлектрическими

свойствами, поскольку наблюдается нелинейная зависимость емкости от приложенного поля с коэффициентом управления равным 1,17 (рис.9).

Предполагается, что полученные экспериментальные результаты обусловлены использованием материалов в определенном соотношении компонентов с разными знаками температурного коэффициента диэлектрической проницаемости.

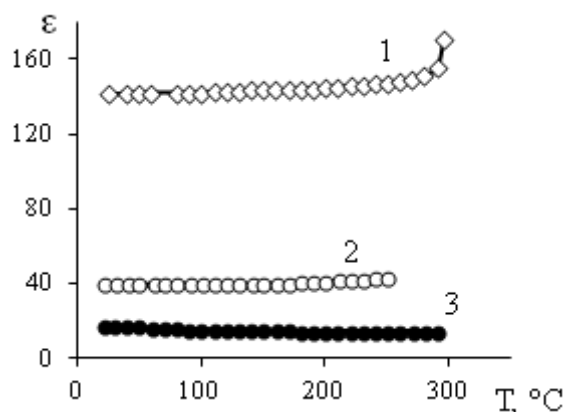


Рис. 8. Температурные зависимости ϵ для композитных пленок ЦТСНВ-1 – полимер, полученных методом седиментации, толщиной 5 (1), 2 мкм (2) и полимерной матрицы (3)

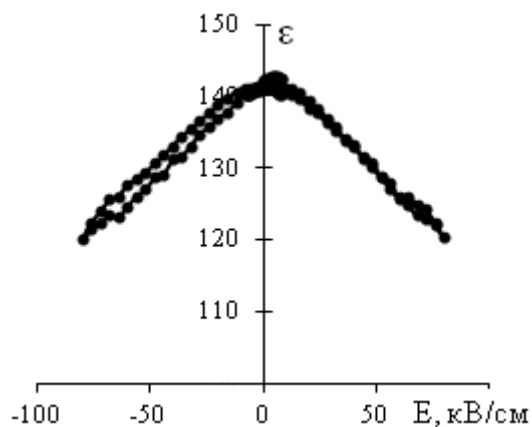


Рис. 9. Вольтфарадная характеристика композитной пленки ЦТСНВ-1 – полимер толщиной 5 мкм, полученной методом седиментации.

В четвертой главе рассмотрены возможные варианты применения сегнетоэлектрических композитов для создания конденсаторных структур, управляемых электрическим полем, и газочувствительных сенсоров с адаптивными характеристиками.

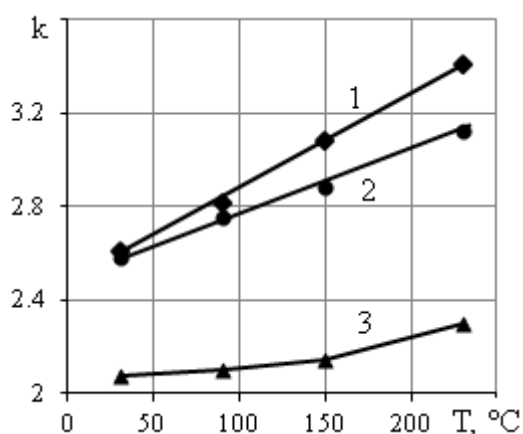


Рис. 10. Температурные зависимости k при напряженности поля смещения 210 кВ/см для пленок ЦТС толщиной 1,5 мкм (1, 2) при температурах формирования 580 (1), 600 °С (2); и толщиной 0,35 мкм – 640 °С (3)

Проведенные эксперименты показывают высокую воспроизводимость значений ϵ (отклонение от среднего значения не превышает 4%) гетерофазных пленок ЦТС разной толщины при циклическом изменении смещающего поля. Показано, что более сильное закрепление доменных стенок вследствие увеличения уровня гетерофазности или уменьшения толщины пленки приводит к уменьшению значений коэффициента нелинейности и ослабляет температурную зависимость ϵ и k (рис. 10). В диапазоне частот 10 – 1000 кГц наблюдается незначительный спад ϵ , обусловленный запаздыванием колебаний доменной стенки

за изменением напряженности электрического поля.

Для работы в СВЧ диапазоне, был создан двухэлектродный планарный конденсатор с медными электродами и шириной зазора 5 мкм. Проведенные резонансным методом исследования показали, что на частоте 1,5 ГГц пленки ЦТС характеризуются управляемостью 1,56. Использование гетерофазных пленок ЦТС позволяет существенно увеличить быстродействие СВЧ устройств за счет увеличения скорости релаксации объемного заряда по каналам проводимости из оксида свинца.

В главе анализируется возможность применения структуры сегнетоэлектрик – полупроводник в качестве адаптивного газового сенсора. Одним из недостатков существующих сегодня полупроводниковых газочувствительных сенсоров является отсутствие возможности управления их чувствительностью, что может быть критичным при детектировании газов малой концентрации. В данной работе предлагается осуществлять управление проводимостью (чувствительностью) полупроводникового газочувствительного резистора за счет изменения величины и направления остаточной поляризованности сегнетоэлектрической пленки (P_r).

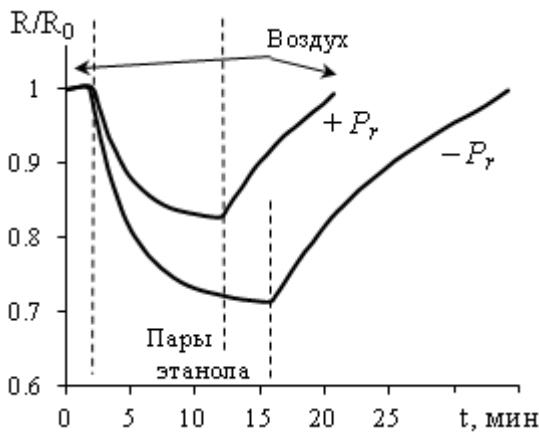


Рис. 11. Временные зависимости сопротивления газового датчика при температуре 110 °C в результате изменения газовой среды при различном направлении поляризованности сегнетоэлектрика

основе пленки 80% SnO_2 – 20% SiO_2 , осажденной на подложку ЦТСНВ-1, поляризованную разнополярными импульсами напряжения, в зависимости от изменения газовой среды.

Предлагаются пути повышения эффективности работы разрабатываемой структуры адаптивного газового сенсора. На изобретение получен патент РФ [9].

В заключении приведены основные результаты диссертационной работы.

Были разработаны и созданы структуры сегнетоэлектрик – полупроводник резисторного типа как в пленочном, так и в объемном варианте. В качестве сегнетоэлектрика использовались пленки ЦТС и керамика ЦТСНВ-1. В качестве газочувствительного полупроводника – композитные пленки на основе диоксида олова, сформированные по золь-гель технологии.

Показано, что полученные структуры обладают газочувствительностью, значение которой зависит от полярности поляризующего напряжения, приложенного к сегнетоэлектрику [7]. Для примера на рисунке 11 приведены временные зависимости сопротивления газового датчика на

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Показано, что применение адгезионного подслоя оксида титана взамен титановой пленки позволяет уменьшить удельное сопротивление платиновых пленок и шероховатость их поверхности, а также повысить термоустойчивость нижнего платинового электрода до 660°C.

2. Установлено, что приложение электрического поля в процессе нанесения пленок платины методом ионно-плазменного распыления приводит к увеличению скорости роста платиновых пленок с мелкозернистой разупорядоченной структурой вследствие воздействия пондеромоторных сил на атомы платины в процессе осаждения.

3. Показано, что после термообработки при температуре выше 580 °C тонкие пленки ЦТС представляют собой гетерофазную поликристаллическую систему ЦТС – PbO_x и характеризуются уменьшением как степени текстурированности в направлении (110), так и микрошероховатости их поверхности.

4. В гетерофазной пленке ЦТС – PbO_x за счет закрепления доменных стенок на наноразмерных включениях оксида свинца происходит уменьшение значений диэлектрической проницаемости, рост коэрцитивных полей переключения и существенное сужение петель емкостного гистерезиса вольтфарадных характеристик.

5. Установлено, что золь-гель метод не обеспечивает формирования бездефектных пленочных композитов с высоким содержанием сегнетоэлектрического наполнителя. Предложен новый комбинированный метод создания композитных пленок, включающий методы золь-гель технологии и электрофореза, который позволил сформировать работоспособные конденсаторные структуры.

6. Показано, что с увеличением количества слоев титаната бария в композитных пленках, полученных комбинированным методом, происходит рост значений диэлектрической проницаемости. Композитные пленки BaTiO₃ – SiO₂ являются линейным диэлектриком, а BaTiO₃ – TiO₂ проявляют свойства структуры сегнетоэлектрик – полупроводник.

7. Методом седиментации получены композитные пленки ЦТСНВ-1 – полимер, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами и характеризующиеся высокими значениями диэлектрической проницаемости, которая оказывается стабильной при изменении температуры. Подана заявка на получение патента РФ.

8. Показано, что гетерофазные пленки ЦТС – PbO_x могут быть использованы в управляемых электрическим полем конденсаторах (низкочастотных варикондах), а также в быстродействующих СВЧ – устройствах, работающих в импульсном режиме.

9. Разработан адаптивный газовый сенсор на основе структуры сегнетоэлектрик – полупроводник и показана его работоспособность. Получен патент РФ на изобретение «Датчик газового анализа и система газового анализа с его использованием»

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Влияние постоянного электрического поля на процесс осаждения тонких пленок платины методом ионно-плазменного распыления [Текст] / В.П. Афанасьев, Н.С. Пщелко, Н.П. Сидорова, Д.А. Чигирев // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2010. – № 6. – С. 59–65.

2. Чигирев, Д.А. Влияние термообработки на свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, осажденных методом ВЧ магнетронного распыления [Текст] / В.П. Афанасьев, Н.В. Мухин, Д.А. Чигирев // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2011. – № 6. – С. 79–84.

3. Анализ диэлектрических спектров композитных герметизирующих покрытий в широком частотном диапазоне [Текст] / В.П. Афанасьев, И.Б. Вендик, О.Г. Вендик, Р.А. Кастро, Н.Ю. Медведева, М.А. Одит, М.Ф. Ситникова, А.А. Петров, И.М. Соколова, Д.А. Чигирев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 86–97.

Другие статьи и материалы конференций:

4. Чигирев, Д.А. Емкостная и зарядовая нестабильность в конденсаторных структурах на основе тонких пленок ЦТС [Текст] / В.П. Афанасьев, Н.В. Мухин, Д.А. Чигирев // Известия СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. – 2009. – № 5. – С. 12–18.

5. Sol-gel film structures based on titanate ferroelectric nanoparticles (Золь-гель пленочные структуры на основе нанодисперсных сегнетоэлектрических порошков титанатов) [Text] / V.P. Afanasiev, D.A. Chigirev, L.P. Efimenko, V.G. Baryshnikov, T.V. Khamova, O.A. Shilova, I.M. Sokolova // Proceedings International IEEE Conference – Eurocon 2009. – IEEE Catalog Number CFP09EUR-CDR. – 2009. – P. 1254–1257.

6. Синтез и свойства гетерофазной системы $PbO_x - Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [Текст] / В.П. Афанасьев, С.А. Высоцкий, В.А. Мошников, А.В. Семенов, Д.А. Чигирев // Сб. тр. VII Междунар. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», СПб., 28 июня – 1 июля 2010 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – С. 107–108.

7. Многослойные тонкопленочные структуры сегнетоэлектрик – полупроводник для элементов памяти и адаптивных газоанализаторов [Текст] / В.П. Афанасьев, П.В. Афанасьев, И.Е. Грачева, В.А. Мошников, Д.А. Чигирев // Сб. тр. VII Междунар.

конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», СПб., 28 июня – 1 июля 2010 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – С. 387–388.

8. Чигирев, Д.А. Морфология платиновых электродов для тонкопленочных конденсаторов с наноструктурированными сегнетоэлектрическими слоями [Текст] / Д.А. Чигирев // Сб. тр. II Всеросс. школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы», Рязань, 22 – 25 сентября 2009 г. – Рязань: РГРТУ, 2009. – Т. 2. – С. 14–19.

Свидетельство об интеллектуальной собственности:

9. Датчик газового анализа и система газового анализа с его использованием [Текст]: пат. Рос. Федерация: МПК G01N027/12 Афанасьев В.П., Афанасьев П.В., Грачева И.Е., Мошников В.А., Чигирев Д.А.; заявитель и патентообладатель СПбГЭТУ. – № 2010100049/28; заявл. 11.01.2010; выд. 27.02.2011.