

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ КОНДЕНСАТОР НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ, СФОРМИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ТИТАНЕ

Н.В. Гапоненко¹, Р.Т. Махмутов¹, Е.И. Лашковская¹, Е.В. Телеш¹, К.В. Шустикова¹,
В.А. Ковалев¹, Ю.В. Радюш², Д.В. Жигулин³, В.А. Пилипенко³, А.В. Семченко⁴

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск

³ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск

⁴Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

THIN-FILM CAPACITOR BASED ON BARIUM TITANATE FORMED BY THE SOL-GEL METHOD ON TITANIUM

N.V. Gaponenko¹, R.T. Makhmutov¹, E.I. Lashkovskaya¹, E.V. Telesh¹, K.V. Shustsikava¹,
V.A. Kovalev¹, Yu.V. Radyush², D.V. Zhigulin³, V.A. Pilipenko³, A.V. Semchenko⁴

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

²Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk

³JSC “INTEGRAL” – “INTEGRAL” Holding Managing Company, Minsk

⁴Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. На основе многослойной золь-гель пленки титаната бария с использованием титановой подложки изготовлен лабораторный тонкопленочный конденсатор. Приведены результаты измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сформированного конденсатора в диапазоне частот 0,2 кГц – 200 кГц. Установлено, что при переходе от низкочастотного диапазона к высокочастотному значение тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается на порядок и составляет 0,032–0,039 для диапазона частот от 50 кГц до 200 кГц. Для всего исследуемого диапазона значение емкости конденсатора составляет 560–750 пФ и удельной емкости 41–55 нФ/см². Для диапазона частот 0,2 кГц – 200 кГц рассчитана диэлектрическая проницаемость титаната бария, изменяющаяся от 136 до 43.

Ключевые слова: BaTiO₃, золь-гель метод, емкость пленочного конденсатора, тангенс угла диэлектрических потерь.

Для цитирования: Тонкопленочный конденсатор на основе титаната бария, сформированного золь-гель методом на титане / Н.В. Гапоненко, Р.Т. Махмутов, Е.И. Лашковская, Е.В. Телеш, К.В. Шустикова, В.А. Ковалев, Ю.В. Радюш, Д.В. Жигулин, В.А. Пилипенко, А.В. Семченко // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 3 (60). – С. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_3_60_7. – EDN: XIDSWV

Abstract. A laboratory thin-film capacitor was manufactured based on a multilayer sol-gel film of barium titanate using a titanium substrate. The results of measuring the capacitance and dielectric loss tangent of the formed capacitor in the frequency range 0.2 kHz – 200 kHz are presented. It has been established that when moving from the low-frequency range to the high-frequency one, the value of the dielectric loss tangent decreases by an order of magnitude and amounts to 0.032–0.039 for the frequency range from 50 kHz to 200 kHz. For the entire range under study, the capacitance value of the capacitor is 560–750 pF and the specific capacitance is 41–55 nF/cm². For the frequency range 1 kHz – 10 kHz, the dielectric constant of barium titanate is calculated to be from 108 to 127.

Keywords: BaTiO₃, sol-gel method, film capacitor capacitance, dielectric loss tangent.

For citation: Thin-film capacitor based on barium titanate formed by the sol-gel method on titanium / N.V. Gaponenko, R.T. Makhmutov, E.I. Lashkovskaya, E.V. Telesh, K.V. Shustsikava, V.A. Kovalev, Yu.V. Radyush, D.V. Zhigulin, V.A. Pilipenko, A.V. Semchenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 3 (60). – P. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_3_60_7 (in Russian). – EDN: XIDSWV

Введение

Пленки неорганических перовскитов интенсивно исследуются для формирования элементов энергонезависимой памяти [1], конденсаторов [2]–[5], мемристоров [6], фотонных кристаллов и микрорезонаторов [7]–[9]. Для изготовления конденсаторных структур обычно в качестве подложки выбирается кремний, а нижние электроды формируют напылением платины или

других драгоценных металлов и дополнительным адгезионным слоем. При этом электрофизические свойства неорганических перовскитов, сформированных на других металлах, практически не исследовались. Подложки титана представляют интерес благодаря высокой температуре плавления, но окисляются при термообработке, что влияет на фазовый состав формируемых на них пленок. Привлекательно, что при

формировании конденсаторных структур сегнетоэлектриков на титане роль нижнего электрода играет сама подложка титана, и таким образом, в отличие от структур на кремнии, использование подложки титана устраняет необходимость напыления в вакууме слоев TiO_x и платины для формирования нижнего электрода пленочного конденсатора.

В данной работе приведены результаты измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь и оценена диэлектрическая проницаемость титаната бария, сформированного золь-гель методом, в конденсаторной пленочной структуре на титане.

1 Методика эксперимента

Для изготовления конденсаторной структуры использовалась подложка из титана размером 15×15 мм. Золь оксида алюминия получали на основе изопропоксида алюминия, изопропилового спирта, воды и азотной кислоты. Четыре слоя ксерогеля оксида алюминия формировали последовательно центрифугированием золя со скоростью 2000 об/мин с последующей сушкой каждого слоя при 200°C в течение 10 минут и отжигом на воздухе при 450°C в течение 30 минут. Затем наносился золь титаната бария. Золь титаната бария синтезировали на основе изопропоксида титана $Ti(OC_3H_7)_4$, ацетата бария $(Ba(CH_3COO)_2)$, ацетилацетона $(CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3)$ и уксусной кислоты (CH_3COOH) [9]. Пять слоёв ксерогеля $BaTiO_3$ было сформировано центрифугированием со скоростью 2900 об/мин с последующей сушкой каждого слоя при 200°C в течение 10 мин и отжигом на воздухе при 450°C в течение 30 мин после сушки последнего слоя. Окончательная термообработка проводилась при температуре 700°C . Затем методом ионно-лучевого распыления было произведено напыление через маску контактов из никеля квадратной формы размером около 1,165 мм.

Морфологию экспериментальных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-4800 (Hitachi, Япония). Элементный анализ образцов исследовался методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием установки Quantax 200 (Bruker, Германия). Для получения изображения скола образца использовалось ионное травление на установке FEI Microscope Systems Versa 3D.

Рентгенодифракционные исследования образцов проводились в CuK_α -излучении на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Рентгеновские дифракционные спектры регистрировались методом пошагового сканирования с шагом 0.04° и временем экспозиции в каждой точке 2 с.

Емкость (С) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) измерялись с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот 200 Гц – 200 кГц.

2 Результаты и обсуждение

Схема сформированной структуры приведена на рисунке 2.1. По данным энергодисперсионного анализа исходная подложка состоит из следующих основных элементов (в ат.%): Ti – 88,3%; Al – 7,3%; C – 4,1%; Cr – 0,2%, Fe – 0,1%.

На рисунке 2.2 приведены РЭМ изображения скола сформированной структуры и контактов из никеля на поверхности титаната бария. Сторона контакта квадрата из никеля составляет около 1,165 мм, соответственно площадь квадратного контакта около $1,36\text{ мм}^2$. Толщина пленки титаната бария составляет 329 нм, оксида алюминия 110 нм. Приведенные значения площади верхнего контакта конденсатора и толщин пленок обоих материалов использовались нами в дальнейшем для оценки диэлектрической проницаемости ксерогеля титаната бария.

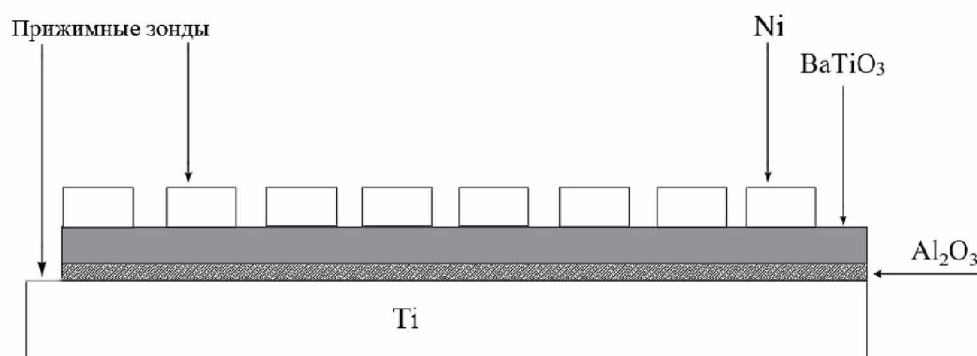


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение поперечного сечения структуры титан / оксид алюминия / ксерогель титаната бария / Ni

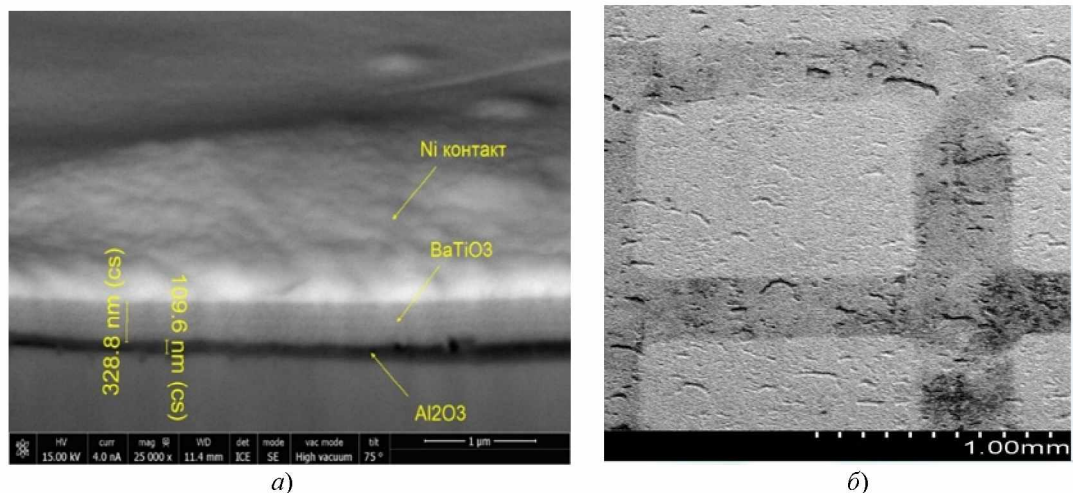


Рисунок 2.2 – а) РЭМ-изображение структуры титан / оксид алюминия / ксерогель титаната бария / никель; б) снимок контакта из никеля

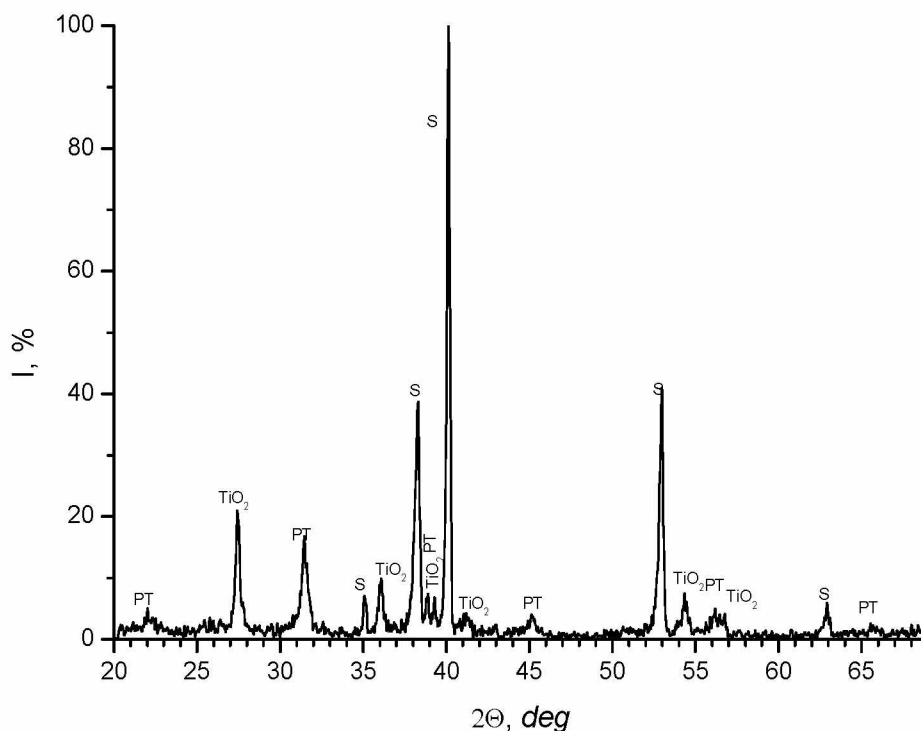


Рисунок 2.3 – Нормированный рентгеновский дифракционный спектр структуры титан / оксид алюминия / ксерогель титаната бария после термообработки на воздухе при температуре 700° С (символом S обозначены линии подложки, TiO₂ – оксида титана, PT – перовскита)

На рисунке 2.3 представлен рентгеновский дифракционный спектр структуры титан / оксид алюминия / ксерогель титаната бария послежига при температуре 700 °С. Интенсивность максимального пика принята за сто процентов. Из рисунка видно, что спектр от подложки доминирует (обозначен символом S на рисунке). Линии подложки из титана установлены сравнением рентгеновских спектров от подложки до нанесения слоёв и текущего спектра. Также на данном спектре присутствуют линии TiO₂ (рутил), которые хорошо согласуются с литературными

данными (ICSD 24780). На представленном спектре нами обнаружена серия линий, обозначенных символом PT, которые мы относим к перовскиту – титанату бария. Линии перовскита размыты и имеют малую интенсивность, поэтому определить сингонию и параметры решётки затруднительно. Размытие линий и их малую интенсивность мы связываем с малой толщиной слоя и малыми размерами кристаллитов. Линий оксида алюминия не обнаружено, что подтверждает его аморфное состояние [10].

Проведены измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в 32 точках конденсатора. Среднеквадратичное отклонение измеренной величины рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2},$$

где x_i – i -й элемент выборки измеренной величины, n – объем выборки, \bar{x} – среднее арифметическое выборки.

На рисунке 2.4 приведена зависимость емкости конденсатора от частоты измерения. С увеличением частоты емкость уменьшается в интервале от 660 до 560 пФ. Можно условно выделить два диапазона частот – низкочастотный от 0,2 кГц до 20 кГц и высокочастотный от 50 кГц до 200 кГц. При переходе от низкочастотного диапазона к высокочастотному значение тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается на порядок и составляет 0,03–0,04 для диапазона частот от 50 кГц до 200 кГц (рисунки 2.5, 2.6, таблица 2.1). При этом в области высоких частот среднеквадратичное отклонение уменьшается по

сравнению со значениями низкочастотного диапазона.

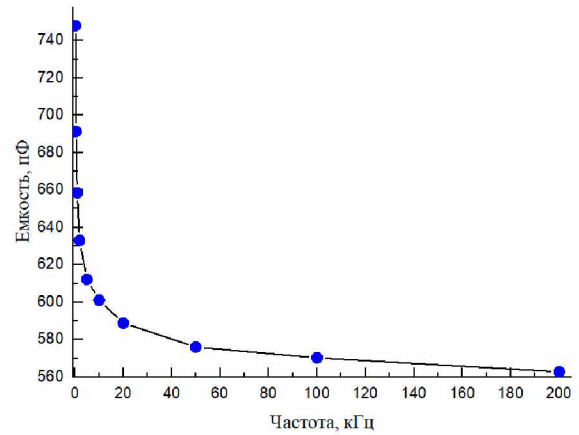


Рисунок 2.4 – Зависимость емкости конденсатора на подложке из титана с пленками ксерогелей оксида алюминия и титаната бария от частоты

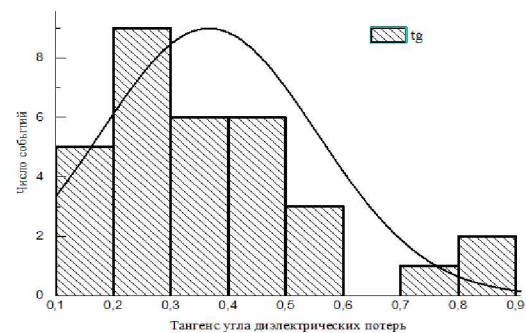
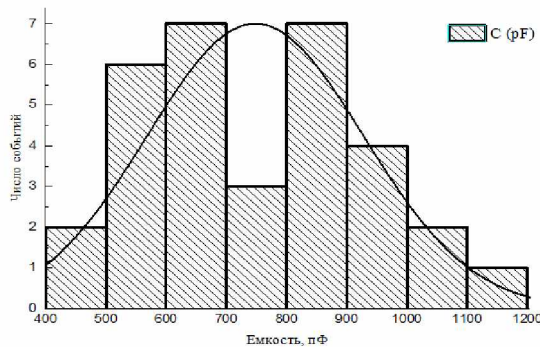


Рисунок 2.5 – Распределение емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для измерений при 200 Гц в 32 точках конденсаторной структуры

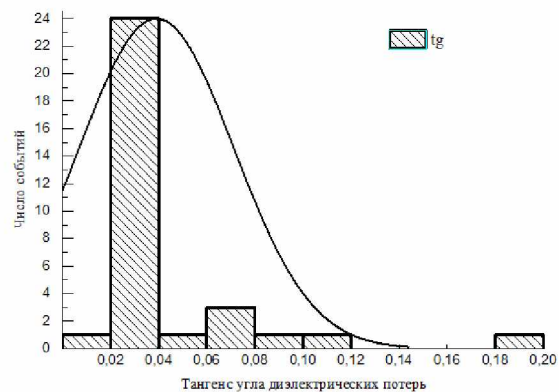
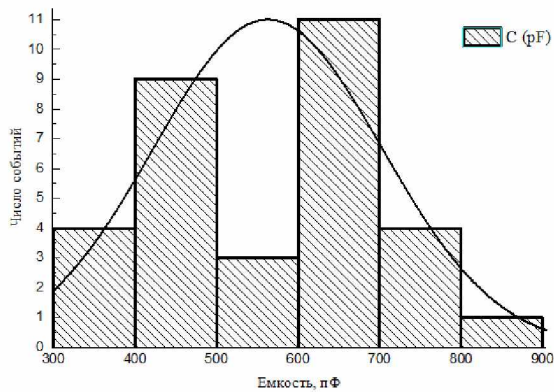


Рисунок 2.6 – Распределение емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для измерений при 200 кГц в 32 точках конденсаторной структуры

Таблица 2.1 – Характеристики полученных конденсаторных структур

Частота, f , кГц	Среднее значение ёмкости, пФ	Среднеквадратичное отклонение ёмкости, σ_C	Среднее значение тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$	Среднеквадратичное отклонение тангенса угла диэлектрических потерь, $\sigma_{\text{tg}\delta}$
0,2	748	177	0,37	0,19
0,5	691	158	0,21	0,087
1	659	154	0,14	0,058
2	633	148	0,10	0,041
5	612	145	0,07	0,027
10	601	145	0,06	0,023
20	589	142	0,05	0,02
50	576	139	0,04	0,015
100	570	140	0,03	0,012
200	563	138	0,04	0,032

Для всего исследуемого диапазона значение ёмкости конденсатора составляет $\sim 560\text{--}750$ пФ и удельной ёмкости $41\text{--}55$ нФ/см².

Приведенные результаты измерения ёмкости относятся к двум последовательно соединенным конденсаторам из ксерогеля оксида алюминия и ксерогеля титаната бария. Диэлектрическая проницаемость оксида алюминия, полученного золь-гель методом, составляет около 8 при удельной ёмкости тонкопленочного конденсатора на его основе от 80 до 60 нФ/см² для диапазона частот от 100 Гц до 1 МГц [10]. С учетом этих опубликованных данных и результатов наших измерений ёмкости всей конденсаторной структуры и измеренной толщины пленок оксида алюминия и титаната бария, используя формулу для расчета эквивалентной ёмкости для последовательного соединения двух конденсаторов (2.1) и формулу для ёмкости плоского конденсатора (2.2), мы определили, что диэлектрическая проницаемость пленки ксерогеля титаната бария в полученном нами конденсаторе изменяется от 136 для 0,2 кГц до 43 для 200 кГц при значении диэлектрической проницаемости оксида алюминия $\epsilon = 8$:

$$C_{\text{BaTiO}_3} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot C}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} - C}, \quad (2.1)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}, \quad (2.2)$$

где C – измеренная эквивалентная ёмкость для двух последовательных конденсаторов из оксида алюминия и титаната бария, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – рассчитанное значение ёмкости для пленки оксида алюминия со значением $\epsilon = 8$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость оксида алюминия, S – площадь контакта, d – толщина пленки оксида алюминия.

Заключение

Разработана лабораторная технология получения золь-гелей для формирования пленок ксерогелей оксида алюминия и титаната бария общей

толщиной около 440 нм и изготовления конденсаторных структур на их основе на подложке титана. В полученной структуре роль нижнего электрода играет сама подложка из титана и таким образом, в отличие от структур на кремнии, устраняется дополнительная операция напыления нижнего металлического контакта. Сформированная конденсаторная структура в диапазоне частот 200 Гц – 200 кГц имеет ёмкость $560\text{--}750$ пФ и удельную ёмкость $41\text{--}55$ нФ/см².

Полученные результаты свидетельствуют о перспективе предложенного нами метода формирования тонкопленочного конденсатора с высокой диэлектрической проницаемостью на титане, принимая во внимание низкую себестоимость изготовления структур, а также высокую прочность и теплопроводность подложек из титана и его сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние состава и условий золь-гель процесса на свойства сегнетоэлектрических тонких пленок титаната бария-стронция / С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, В.В. Васильевич, А.А. Маевский, О.И. Тюленкова, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, О.В. Пахомов, А.В. Еськов, А.С. Старков, А.Л. Холкин, В.А. Пилипенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 4 (49). – Р. 45–50.
2. Kamalasanan, M.N. Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films grown by the sol-gel process / M.N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 74. – Р. 5679–5686.
3. Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by chemical route / F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21 (3). – Р. 419–426.
4. Тонкопленочный конденсатор на основе титаната стронция, сформированного золь-гель методом / Х. Сохраби Анараки, Н.В. Гапоненко, М.А. Руденко, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий,

А.С. Турцевич // Микроэлектроника. – 2015. – Т. 44 (6). – С. 476–480.

5. *Structure and dielectric properties of barium titanate thin films for capacitor applications* / Fan He, Wei Ren, Guanghua Liang, Peng Shi, Xiaoqing Wu, Xiaofeng Chen // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39 (1). – P. S481–S485.

6. *Низкоомные и высокоомные состояния в пленках титаната стронция, сформированных золь-гель методом* / Х. Сохраби Анараки, Н.В. Гапоненко, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, В.В. Колос, А.Н. Петлицкий, В.А. Иванов // ФТТ. – 2015. – Т. 57 (10). – С. 1977–1980.

7. *Enhanced Luminescence of Europium in Sol-Gel Derived BaTiO₃/SiO₂ Multilayer Cavity Structure* / N.V. Gaponenko, P.A. Kholov, T.F. Raichenok, S.Ya. Prislowski // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 96C. – P. 109265 (5 pages).

8. *Barium Titanate Nanostructures and Thin Films for Photonics* / A. Karvounis, F. Timpu, V.V. Vogler-Neuling, R. Savo, R. Grange // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – Vol. 8 (24). – Art. № 2001249 (23 pages).

9. *Upconversion luminescence from sol-gel-derived erbium- and ytterbium-doped BaTiO₃ film structures and the target form* / N.V. Gaponenko, N.I. Staskov, L.V. Sudnik, P.A. Vityaz, A.R. Luchanok, Yu.D. Karnilava, E.I. Lashkovskaya, M.V. Stepihova, A.N. Yablonskiy, V.D. Zhivulko, A.V. Mudryi, I.L. Martynov, A.A. Chistyakov, N.I. Kargin, V.A. Labunov, Yu.V. Radyush, E.B. Chubenko,

V.Yu. Timoshenko // *Photonics*. – 2023. – Vol. 10. – P. 359 (12 pages).

10. *Sol-Gel Processed High-k Aluminum Oxide Dielectric Films for Fully Solution-Processed Low-Voltage Thin-Film Transistors* / Wenwen Xia, Guodong Xia, Guangsheng Tu, Xin, Dong, Sumei Wang, Rui Liu // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44 (8). – P. 9125–9131.

Работа выполнена при частичной поддержке договора БРФФИ №Т23РНФ-147 и задания 3.5 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций».

Поступила в редакцию 28.05.2024.

Информация об авторах

Гапоненко Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор
Махмутов Руслан Тахирджанович – аспирант
Лашковская Екатерина Игоревна – м.н.с.
Телеш Евгений Владимирович – старший преподаватель
Шустикова Ксения Валерьевна – инженер-электроник
Ковалев Владимир Андреевич – студент
Радюш Юрий Владимирович – к.ф.-м.н, доцент
Жигулин Дмитрий Владимирович – начальник сектора физико-технического анализа
Пилипенко Владимир Александрович – д.т.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент