(cc) BY

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-1-74-80

Оригинальная статья Original paper

УДК 666.3

КОНДЕНСАТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

ХОЛОВ П.А.¹, ГАПОНЕНКО Н.В.¹, ШЕЙДАКОВА К.В.¹, КРЫМСКИЙ В.И.², ФИЛИПЕНЯ В.А.², ПЕТЛИЦКАЯ Т.В.², КОЛОС В.В.², ПЕТЛИЦКИЙ А.Н.²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Республика Беларусь)

²ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 27 декабря 2019

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. Цель работы заключалась в исследовании диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок BaTiO₃ в конденсаторной структуре, сформированной золь-гель методом на подложке Si/TiO_x/Pt. Основа данного конденсатора представляет собой четырехслойную пленку ксерогеля титаната бария толщиной около 200 нм. Пленка синтезирована золь-гель методом при температуре окончательного отжига 750 °С. Были решены задачи, связанные с разработкой методики формирования многослойных конденсаторных структур, исследованием морфологического и фазового состава пленки BaTiO₃, а также с измерением значений вольт-фарадных характеристик в диапазоне частот 10 кГц – 2МГц. Морфология полученной конденсаторной структуры исследовалась методом растровой электронной микроскопии на установке НІТАСНІ S-4800. Рентгенодифракционные исследования проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuKα-излучения. Вольт-фарадные характеристики получены с помощью анализатора полупроводниковых приборов В1500А. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, вычисленные для результатов измерений емкости, изменяются следующим образом: при напряжении смещения U = 0 В изменение ε составляет 232–214, и tg $\delta = 0.022-0.16$, а при напряжении смещения U = 10 В изменение є происходит в диапазоне 135–124 и tg δ от 0.02 до 0.1. Полученные частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок ВаТіО₃ показывают снижение диэлектрической проницаемости в интервале 10 кГц – 2 МГц. Обнаружено, что при толщине пленки BaTiO₃ менее 100 нм тонкопленочный конденсатор с нижним электродом из платины не всегда формируется, что предположительно вызвано шунтированием структуры.

Ключевые слова: золь-гель метод, титанат бария, конденсатор.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность С.М. Завадскому и Д.А. Голосову за формирование контактов из никеля.

Для цитирования. Холов П.А., Гапоненко Н.В., Шейдакова К.В., Крымский В.И., Филипеня В.А., Петлицкая Т.В., Колос В.В., Петлицкий А.Н. Конденсаторные структуры на основе пленок титаната бария, сформированных золь-гель методом. Доклады БГУИР. 2020; 18(1): 74-80.

CONDENSER STRUCTURES BASED ON BARIUM TITANATE FILMS FORMED BY SOL-GEL METHOD

PAYRAV A. KHOLOV¹, NIKOLAI V. GAPONENKO¹, KSENIYA V. SHAIDAKOVA¹, VLADIMIR I. KRYMSKI², VICTOR A. FILIPENYA², TATIANA V. PETLITSKAYA², VLADIMIR V. KOLOS², ALEKSANDR N. PYATLITSKI²

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus) ²JSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 27 December 2019

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. The objective of the work is investigation the dielectric permittivity and dielectric loss tangent of BaTiO₃ films in a capacitor structure formed by sol – gel method on a Si/TiO_x/Pt substrate. The basis of this capacitor is a four-layer film of barium titanate xerogel with a thickness of about 200 nm. The film was synthesized by sol-gel method at a final annealing temperature 750 °C. The problems related to the development of method of forming multilayer capacitor structures, the analysis of the morphology and phase composition of BaTiO₃ film, and also the measurement of the capacitance-voltage characteristics in the frequency range 10 kHz – 2 MHz have been solved. Morphology of the films was analyzed using a Hitachi S-4800 scanning electron microscope. X-ray diffraction spectra was recorded using a DRON-3 automated diffractometer, using monochromatic CuK α radiation. Capacitance-voltage characteristics were obtained using a B1500A semiconductor analyzer. Dielectric constant and dielectric loss tangent, calculated for capacitance measurements, are changed as follows: for a bias voltage of U = 0 V, the change in ε is 232–214, and tan δ 0.022–0.16, and for a bias voltage of U = 10 V, ε occurs in the range 135–124 and tan δ from 0.02 to 0.1. The obtained frequency dependences of the dielectric constant of BaTiO₃ films show a decrease in the dielectric constant in the range of 10 kHz - 2 MHz. It was found that, with a BaTiO₃ film thickness of less than 100 nm, a thin-film capacitor with a lower platinum electrode is not always formed, which is probably caused by shunting of the structure.

Keywords: sol-gel method, barium titanate, capacitor.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The authors are grateful to S.M. Zavadsky and D.A. Golosov for the formation of nickel contacts.

For citation. Kholov P.A., Gaponenko N.V., Shaidakova K.V., Krymski V.I., Filipenya V.A., Petlitskaya T.V., Kolos V.V., Pyatlitski A.N. Condenser structures based on barium titanate films formed by sol-gel method. Doklady BGUIR. 2020; 18(1): 74-80.

Введение

Титанат бария (BaTiO₃) представляет научно-технический интерес как материал с высокой диэлектрической проницаемостью, высоким показателем преломления в оптическом диапазоне и как сегнетоэлектрик. Пленки титаната бария получают лазерной абляцией [1], ионно-лучевым испарением [2], золь-гель синтезом [3, 4] и др. Среди различных методов получения пленок титаната бария выгодно выделяется золь-гель технология, которая обеспечивает стехиометрический контроль, что позволяет изменять свойства пленок, сравнительно невысокую температуру синтеза, возможность формирования покрытий на большой площади. Развиваются технологии формирования пленок титаната бария для брэгговских зеркал, микрорезонаторов и фильтров ослабления ИК излучения [4–9].

В данной работе исследованы фазовый состав, морфология тонких пленок BaTiO₃, полученных золь-гель методом на структуре Si/TiOx/Pt, измерены значения диэлектрической проницаемости є и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ конденсатора, сформированного на основе пленок BaTiO₃, в диапазоне частот 10 кГц – 2 МГц в зависимости от изменения напряжения смещения до 10 В.

Методика проведения эксперимента

Для формирования пленок $BaTiO_3$ были приготовлены золи с концентрацией 60 мг/мл. В раствор изопропоксида титана и уксусной кислоты добавили ацетат бария, после полного растворения которого был получен устойчивый пленкообразующий золь. Далее методом центрифугирования (скорость 2700 об/мин, время 30 с) золь наносился на подложки Si/TiO_x/Pt, затем каждый слой подвергался сушке (температура 200 °C, время 10 мин) и отжигу (температура 750 °C, время 60 мин). Для получения конденсаторной структуры были нанесены верхние электроды из никеля, диаметр которых составил 322 мкм.

Морфология полученной конденсаторной структуры исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке НІТАСНІ S-4800. Рентгенодифракционные исследования проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического СиКα-излучения. Вольт-фарадные характеристики получены с помощью анализатора полупроводниковых приборов B1500A.

Результаты и их обсуждение

РЭМ-изображение сформированной конденсаторной структуры показано на рис. 1. Толщина пленок титаната бария после термообработки составляет приблизительно 200 нм.



Рис. 1. РЭМ-изображение конденсаторной структуры с четырехслойной пленкой ВаТіО₃ на подложке Si/TiO_x/Pt **Fig. 1.** SEM image of a capacitor structure with a BaTiO₃ four-layer film on a Si/TiO_x/Pt substrate

РЭМ-изображение пленки титаната бария с электродами из Ni, диаметр которых составил 322 мкм, представлено на рис. 2, *a*. Электроды были сформированы методом ионнолучевого испарения через маску. Для измерений использовались пары контактов меньший электрод/больший электрод (рис. 2, *b*).



Puc. 2. РЭМ-изображение контактов из никеля на пленке титаната бария (a) и схематичное изображение структуры Si/TiO₂/Pt/BaTiO₃/Ni (b)
Fig. 2. SEM image of Ni contacts on a barium titanate film (a) and schematic image of a Si/TiO₂/Pt/BaTiO₃/Ni structure (b)

На рис. 3 представлена дифрактограмма четырехслойной пленки титаната бария, сформированной на подложке Si/TiO_x/Pt при температуре отжига 750 °C в течение 60 мин. Данная дифрактограмма иллюстрирует наличие фазы BaTiO₃.



Рис. 3. Дифрактограмма четырехслойной структуры BaTiO₃ на подложке Si/TiO_x/Pt из золя с концентрацией 60 мг/мл после окончательного отжига при температуре 750°C в течение 60 мин Fig. 3. X-ray diffraction pattern of a four-layer BaTiO₃ film on a silicon/titanium/platinum structure from sol with a concentration of 60 mg/ml after the final heat treatment at a temperature of 750°C for 60 min

На рис. 4 представлены вольт-фарадные характеристики конденсаторной структуры с температурой синтеза 750 °С, полученные при различных частотах измерительного напряжения. Напряжение подавалось на верхний и нижний электроды и изменялось в диапазоне 0–10 В с шагом 100 мВ. Уровень измерительного сигнала 24 мВ. Измерения проводились на частотах 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 кГц. Из графиков видно, что с ростом частоты емкость пленок титаната бария уменьшается во всем интервале напряжения смещения.



Рис. 4. Зависимость емкости BaTiO₃ в конденсаторной структуре от напряжения для частот от 10 кГц до 2 МГц **Fig. 4.** The dependence of the capacity of BaTiO₃ in the capacitor structure on voltage for frequencies from 10 kHz to 2 MHz

Результаты измерений емкости полученных конденсаторных структур и вычисленные соответственно значения диэлектрической проницаемости є и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ представлены в табл. 1 и 2.

Table 1. The parameters of the obtained capacitor structure at a bias voltage of $U = 0$				
Частота, кГц	Емкость, $\times 10^2 \mathrm{m} \Phi$	Тангенс угла диэлектрических	Диэлектрическая	
Frequency,	Capacity, ×10 ² pF	потерь, tgб	проницаемость, є	
kHz		Dielectric loss tangent, tan δ	The dielectric constant, ϵ	
10	8,38	0,022	232	
20	8,32	0,022	231	
50	8,23	0,024	228	
100	8,17	0,027	227	
200	8,12	0,034	225	
500	8,03	0,055	223	
1000	7,96	0,09	221	
2000	7,71	0,16	214	

Таблица 1. Параметры полученной конденсаторной структуры при напряжении смещения U = 0**Table 1.** The parameters of the obtained capacitor structure at a bias voltage of U = 0

Таблица 2. Параметры полученной конденсаторной структуры при напряжении смещения U = 10 В **Table 2.** The parameters of the obtained capacitor structure at a bias voltage of U = 10 V

Частота, кГц	Емкость, ×10 ²	Тангенс угла диэлектрических	Диэлектрическая
Frequency,	πΦ	потерь, tgδ	проницаемость, є
kHz	Capacity, ×10 ² pF	Dielectric loss tangent, tan δ	The dielectric constant, ϵ
10	4,87	0,02	135
20	4,84	0,023	134
50	4,80	0,021	133
100	4,76	0,021	132
200	4,72	0,025	131
500	4,67	0,038	129
1000	4,61	0,059	128
2000	4,49	0,1	124

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, измеренные в диапазоне 10 кГц – 2 МГц, изменяются следующим образом: при напряжении смещения U = 0 В изменение ε составляет 232–214, tg δ – 0,022–0,16, а при напряжении смещения U = 10 В изменение диэлектрической проницаемости происходит в диапазоне 135–124, tg δ – от 0,02 до 0,1. Полученные частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок ВаТіО₃ показывают снижение диэлектрической проницаемости в интервале 10 кГц – 2 МГц. Обнаружено, что при толщине пленки ВаТіО₃ менее 100 нм тонкопленочный конденсатор с нижним электродом из платины не всегда формируется, что предположительно вызвано шунтированием структуры.

Заключение

Таким образом, была сформирована многослойная структура, содержащая 4 слоя ксерогеля титаната бария толщиной 200 нм, полученная последовательным нанесением слоев центрифугированием с термообработкой каждого слоя при температуре 750 °C, имеющая поликристаллическую структуру с диэлектрической проницаемостью около 120–230 для диапазона частот 10 кГц – 2МГц и напряжения смещения от 0 до 10 В.

Список литературы

- 2. Li G.Q., Lai P.T., Zeng S.H., Huang M.Q., Liu B.Y. Effects of chemical composition on humidity sensitivity of Al/BaTiO3/Si structure. *Applied Physics Letters*. 1995;66:2436. DOI: 10.1063/1.113965
- 3. Kamalasanan M.N., Deepak Kumar N., Chandra S. Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films grown by the sol-gel process. *Journal of Applied Physics*.1993;74:5679. DOI: 10.1063/1.354183
- 4. Холов П.А., Руденко М.В., Гапоненко Н.В. Золь-гель синтез и перспективы применения пленок титаната бария. Доклады БГУИР. 2017;4(106):32-36.

^{1.} Grant Norton M., Cracknell K.P.B., Barry Carter C. Pulsed-Laser Deposition of Barium Titanate Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75:1999. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb07234.x

- Gaponenko N.V., Kholov P.A., Sukalin K.S., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Subasri R., Soma Raju K.R.C., Mudryi A.V. Optical properties of multilayer BaTiO₃/SiO₂ film structures formed by the solgel method. *Physics of the Solid State*. 2019;61(3):397-401. DOI: 10.1134/S1063783419030120
- Karnilava Yu.D., Kholov P.A., Gaponenko N.V., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Martynov I.L., Osipov E.V., Chistyakov A.A., Kargin N.I. Sol-Gel Fabrication and luminescenceproperties of multilayerEu-doped BaTiO₃/SiO₂ xerogel nanostructures. *International Journal of Nanoscience*. 2019; 18(3-4):1940044. DOI: 10.1142/S0219581X19400441
- Subasri R., Reddy D.S., Soma Raju K.R.C., Rao K.S., Kholov P., Gaponenko N. Sol-gel derived Ba/SrTiO₃–MgF₂ solar control coating stack on glass for architectural and automobile applications. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45(8):4179-4191. DOI: 10.1007/s11164-019-03899-w
- Gaponenko N.V., Kholov P.A., Raichenok T.F., Prislopski S.Ya. Enhanced Luminescence of Europium in Sol-Gel Derived BaTiO₃/SiO₂ Multilayer Cavity Structure. *Optical Materials*. 2019;96C:109265. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109265
- 9. Парафинюк Д.А., Гапоненко Н.В., Райченок Т.Ф. Оптические свойства многослойных периодических структур BaTiO₃: Eu/SiO₂. Доклады БГУИР. 2019;7(125):95-100. DOI:10.35596/1729-7648-2019-125-7-95-100

References

- 1. Grant Norton M., Cracknell K.P.B., Barry Carter C. Pulsed-Laser Deposition of Barium Titanate Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75:1999. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb07234.x
- 2. Li G.Q., Lai P.T., Zeng S.H., Huang M.Q., Liu B.Y. Effects of chemical composition on humidity sensitivity of Al/BaTiO3/Si structure. *Applied Physics Letters*. 1995;66:2436. DOI: 10.1063/1.113965
- 3. Kamalasanan M.N., Deepak Kumar N., Chandra S. Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films grown by the sol-gel process *Journal of Applied Physics*.1993;74:5679. DOI: 10.1063/1.354183
- 4. Kholov P.A., Rudenko M.V., Gaponenko N.V. [Sol-gel synthesis of barium titanate films and prospectives of their application]. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2017;(4):32-36. (In Russ.)
- Gaponenko N.V., Kholov P.A., Sukalin K.S., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Subasri R., Soma Raju K.R.C., Mudryi A.V. Optical properties of multilayer BaTiO₃/SiO₂ film structures formed by the solgel method. *Physics of the Solid State*. 2019;61(3):397-401. DOI: 10.1134/S1063783419030120
- KarnilavaYu.D., Kholov P.A., Gaponenko N.V., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Martynov I.L., Osipov E.V., Chistyakov A.A., Kargin N.I. Sol-Gel Fabrication and luminescenceproperties of multilayerEu-doped BaTiO₃/SiO₂ xerogel nanostructures. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3-4):1940044. DOI: 10.1142/S0219581X19400441
- Subasri R., Reddy D.S., Soma Raju K.R.C., Rao K.S., Kholov P., Gaponenko N. Sol-gel derived Ba/SrTiO₃–MgF₂ solar control coating stack on glass for architectural and automobile applications. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45(8): 4179-4191. DOI: 10.1007/s11164-019-03899-w
- Gaponenko N.V., Kholov P.A., Raichenok T.F., Prislopski S.Ya. Enhanced Luminescence of Europium in Sol-Gel Derived BaTiO₃/SiO₂ Multilayer Cavity Structure. *Optical Materials*. 2019;96C:109265. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109265
- 9. Parafinyuk D.A., Gaponenko N.V., Raichenok T.F. [The optical properties of multilayer periodic structures BaTiO₃: Eu/SiO₂]. *Doklady BGUIR* = *Doklady BGUIR*. 2019;7(125):95-100. DOI: 10.35596/1729-7648-2019-125-7-95-100 (In Russ.)

Вклад авторов

Холов П.А. отработал методику формирования пленкообразующих золей и пленок ксерогелей титаната бария, а также обработал полученные результаты.

Гапоненко Н.В. определил цели и задачи исследования, принял участие в обработке и интерпретации результатов исследований образцов.

Шейдакова К.В. приняла участие в формировании пленок ксерогелей титаната бария.

Крымский В.И. принял участие в отработке методики формирования пленок титаната бария.

Филипеня В.А. принял участие в измерении емкости конденсаторной структуры.

Петлицкая Т.В. приняла участие в измерении емкости конденсаторной структуры.

Колос В.В. принял участие в разработке методики формирования металлических электродов конденсаторной структуры.

Петлицкий А.Н. принял участие в исследовании морфологии многослойной конденсаторной структуры и интерпретации данных электрофизических измерений.

Authors contribution

Kholov P.A. worked out the method of forming the coatable sols and films of barium titanate xerogels, and also performed analysis of the obtained results.

Gaponenko N.V. defined the objectives of the research, took part in the processing and interpretation of research results.

Shaidakova K.V. took part in the formation of barium titanate xerogel films.

Krymski V.I. took part in the development the method of fabrication barium titanate films.

Filipenya V.A. took part in measuring the capacitance of the researching structure.

Petlitskaya T.V. took part in measuring the capacitance of the researching structure.

Kolos V.V. took part in the development of formation method for metal electrodes of a capacitor structure.

Pyatlitski A.N. took part in the morphology analysis of multilayer capacitor structure and in the interpretation of electrophysical measurements.

Сведения об авторах

Холов П.А., м.н.с НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гапоненко Н.В., д.ф.-м.н., профессор, заведущий НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Шейдакова К.В., инженер НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Крымский В.И., инженер-технолог ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Филипеня В.А., ведущий инженер ГЦ БМА ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Петлицкая Т.В., начальник сектора ГЦ БМА ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Колос В.В., к.ф.-м.н., ведущий технолог ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Петлицкий А.Н., директор ГЦ БМА ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники тел. +375-17-293-88-75; e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by Гапоненко Николай Васильевич

Information about the authors

Kholov P.A., junior researcher of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Gaponenko N.V., D. Sci, Professor, Head of SRL 4.5 of R&D Department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Shaidakova K.V., Engineer of SRL 4.5 of R&D Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Krymski V.I., Process Engineer of JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company "INTEGRAL".

Filipenya V.A., Leading Engineer of SC BMA of JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company "INTEGRAL".

Petlitskaya T.V., Head of Sector of SC BMA of JSC "NTEGRAL" – Holding Managing Company "INTEGRAL".

Kolos V.V., PhD, Leading Engineer of JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company "INTEGRAL".

Pyatlitski A.N., Director of SC BMA of JSC "INTEGRAL" – Holding Managing Company "INTEGRAL".

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus, Minsk, P. Brovka st., 6, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics tel. +375-17-293-88-75; e-mail:nik@nano.bsuir.edu.by Gaponenko Nikolai Vasil'evich