

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ОКИСЛОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Р. А. КАДЖОЯН, К. А. ЕГИЯН

Рассматривается методика получения окисных пленок некоторых редкоземельных элементов. Приводятся особенности процесса напыления этих окислов. Для окиси неодима приводятся два различных метода получения пленок. Изучено влияние температуры, частоты, а также напряженности приложенного поля на диэлектрические свойства пленок окиси неодима.

В связи с широким развитием пленочной электроники, свойства тонких слоев окислов редкоземельных элементов представляют большой научный и технический интерес. Существующая литература по диэлектрическим свойствам окислов редкоземельных элементов весьма ограничена [1—5]. Работы [1,2] посвящены диэлектрическим свойствам объемных окислов редкоземельных элементов, в [3—5] рассматриваются вопросы получения и свойства тонких слоев Y_2O_3 , CeO_2 и системы $Dy_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$. В работе [6] приводятся данные по испарению La_2O_3 , Nd_2O_3 и Y_2O_3 .

Настоящая работа проведена с целью выяснения условий получения тонких слоев некоторых окислов редкоземельных элементов, их диэлектрических свойств. Подробно рассматриваются свойства пленок, полученных напылением полуторной окиси неодима и окислением пленки металлического неодима.

Испарение некоторых окислов редкоземельных элементов и их свойства. В качестве исходного материала использовались тонкодисперсные порошки окислов чистотой не хуже 99,95—99,98%. Тонкие пленки получали методом вакуумного термического напыления из хорошо дегазированных танталовых или вольфрамовых испарителей. В случае тантала—это была лодочка из фольги, толщиной 0,1 мм марки Т. Вольфрамовый испаритель—U-образно изогнутая плоская связка из 6—8 проволок диаметром 0,8 мм марки ВА-5. Осаждение велось на ситалловые подложки марки Ст-50-1 с чистотой обработки поверхности по 13 классу. Рабочий вакуум в камере—не хуже 4×10^{-5} мм рт. ст. Скорость испарения, температура источника и подложки, а также диэлектрические свойства пленок приводятся в таблице. Для измерения диэлектрических характеристик пленки напылялись в виде конденсаторов с площадью обкладок 0,01—0,9 см². В качестве обкладок напылялись пленки алюминия толщиной 0,5—0,8 мк. Толщина пленок измерялась на микроинтерферометре Линника в 3—5 точках и усреднялась. Точность определения толщины ± 100 Å. Разброс толщины по плате в пределах 10%.

Емкость и диэлектрические потери на низких частотах определялись на мостах RT 1007 и Е 12—2, а на высоких частотах—кумет-

рами E9-4 и Tesla BM 409. При измерениях на высоких частотах использовались серебряные пружинящие контакты длиной до 15 мм, установленные непосредственно на выходных клеммах приборов. Приведенные данные являются средними величинами ряда измерений. Точность измерений на низких частотах не хуже $\pm 10\%$, на высоких частотах точность измерений падает и в интервале частот 15—50 МГц не хуже 30%.

Как видно из таблицы, все исследованные окислы весьма тугоплавки, в связи с чем их напыление затруднено. При температуре источника 2100—2200°C скорость осаждения пленок падает с ростом атомного номера редкоземельного элемента. Увеличение же температуры источника выше этого предела приводит как к взаимодействию окислов с материалом испарителя, так и к заметному испарению тантала ($T > 2000^\circ\text{C}$) и вольфрама ($T > 2200^\circ\text{C}$).

Наиболее низкая температура испарения у окиси празеодима. Эта окись в процессе нагрева до температуры испарения дважды резко меняет цвет: при температуре 900°C темно-коричневая окись переходит в светло-зеленую (напояющую цвет Pr_2O_3), которая в свою очередь при температуре 1450°C становится темно-бурой. Пленки, напыленные при температуре источника до 1600°C, имеют светло-зеленый цвет, который при нагреве пленки на воздухе выше температуры 40—50°C очень быстро меняется до желовато-коричневого, причем резко (на два порядка) увеличиваются диэлектрические потери. Такие же свойства имеют пленки, напыленные при температуре источника выше 1600°C. Этот же эффект имеет место при повышении температуры подложки.

Полученные пленки окислов самария, гадолиния, диспрозия, эрбия имеют сравнительно высокие диэлектрические потери, что, возможно, определяется взаимодействием материала источника с окислами и частичным осаждением комплексных соединений. Так в [6] сообщалось о взаимодействии окислов редких земель с танталом и образовании соединения типа MTaO_4 . Другой причиной может быть полное или частичное восстановление некоторого количества атомов металла. На это указывает и то, что с ростом скорости напыления диэлектрические потери в пленках окиси самария растут и могут достигнуть величины порядка 0,5. При последующей термообработке при температурах 50—150°C $\text{tg}\delta$ удавалось снизить до 0,015.

В связи с трудностью испарения пленки окиси иттрия были очень тонкими, однако имели низкие диэлектрические потери.

Как видно из таблицы, диэлектрическая проницаемость пленок падает с ростом порядкового номера элемента, и за исключением окиси празеодима и иттрия эти данные близки к опубликованным данным для объемных материалов [1,2]. На аномальность ϵ для объемной окиси празеодима указывали сами авторы [2].

Необходимо отметить также и довольно высокие значения пробивных напряжений пленок.

Получение и свойства пленочных окислов РЗМ

Таблица

Исходная окись	Температ. источника в °C	Скорость осаждения в Å/мин	Материал источника	Температ. подложки в °C	Толщина пленок в Å	Пределы измен. ε^* на частоте 1 кГц	Минимальные потери на частоте 1 кГц	Пробив на-пряжения в/см
Pr_6O_{11}	1600	150—200	тантал	~50	800—1300	20—25 (~69)	0,002—0,007	$1 \cdot 10^6$
Nd_2O_3	1700	50—70	тантал	150	600—30000	16—17,5 (19,7)	0,004—0,007	$1,5 \cdot 10^6$
Sm_2O_3	2000 2100	30—40	тантал вольфрам	150	1200—1400	18—21 (18,4)	0,04—0,06	$2 \cdot 10^6$
Cd_2O_3	2000	30—40	тантал	80	~7000	10—12 (11,4—11,9)	0,05—0,08	$2 \cdot 10^6$
Dy_2O_3	2000	30—40	тантал вольфрам	200	~1000	13—14 (9—12,1)	0,07—0,08	$1 \cdot 10^6$
Er_2O_3	2000 2100 2200	10—15	тантал вольфрам	200	700—1000	8—9 (12,5)	0,015—0,05	$2,5 \cdot 10^6$
J^*O_3	2000	5—10	тантал	50—200	400—600	6—10 (14)	0,006—0,01	$2,5 \cdot 10^6$

* В скобках приводятся ε объемных окислов по [1—2].

Диэлектрические свойства пленок окиси неодима. В связи с относительно легкой напылением и большой диэлектрической постоянной, пленки окиси неодима исследовались более подробно. Пленки были получены как напылением окиси, так и напылением металлического неодима с последующим окислением в воздухе и кислороде. В последнем случае окисление проводилось в вакуумной камере при давлении 10^{-1} мм рт. ст. Температура окисления на воздухе $120-150^{\circ}\text{C}$, в кислороде 80°C . Оптимальная температура при напылении окислов 700°C (скорость напыления $50-70 \text{ \AA/мин}$). В этом случае пленки имеют светло-синий цвет, напоминающий цвет исходной окиси; диэлектрическая постоянная $16-17,5$; потери порядка $0,005-0,01$. При увеличении скорости напыления цвет пленки меняется до светло-серого, потери и ε растут соответственно до $0,04-0,1$ и $40-60$. Термообработкой на воздухе удалось значительно улучшить параметры таких пленок. Причина этого явления, видимо, в окислении части атомов металла, восстановленных при испарении.

Пленки, полученные окислением металлического неодима, имеют почти такие же характеристики, как и пленки, полученные непосредственно из окиси, за исключением частотных характеристик.

На рис. 1 приводится вольт-амперная характеристика пленки, полученной напылением окиси неодима. Толщина пленки $2500 \text{ \AA}$. Ток из-

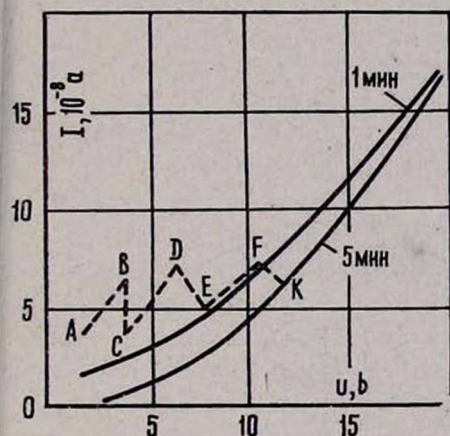


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика пленок окиси неодима толщиной $6000 \text{ \AA}$

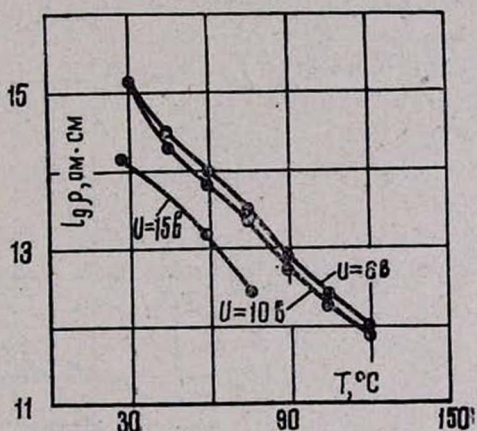


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленок окиси неодима.

мерялся прибором М95. Показания тока брались через 1 и 5 минут после соответствующего увеличения напряжения. Такая методика дает возможность по ходу вольт-амперной характеристики иметь представление о временной зависимости тока утечки. Как видно из рис. 1, с увеличением напряжения временная зависимость тока утечки уменьшается. Вольт-амперные характеристики пленок, предварительно не подвергнутых электрической формовке в области низких напряженностей, имеют участок нестабильного поведения (пунктирная линия на

рис. 1), что, видимо, связано с разрушением участков прямой проводимости.

На рис. 2 приводится зависимость удельного сопротивления пленки от температуры при разных напряженностях поля. Как видно из рисунка, температурная зависимость ρ весьма сильна: изменение температуры на 50°C приводит к изменению ρ на два порядка. Сущест-

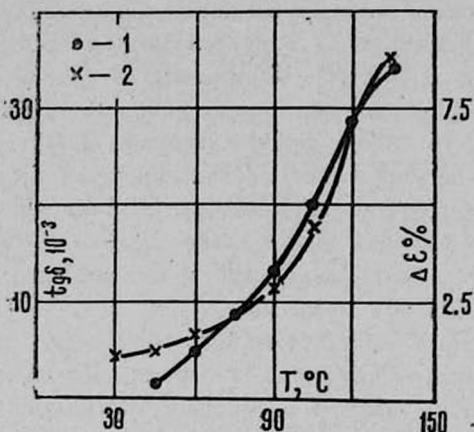


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ для пленок окиси неодима:

1. $\Delta\epsilon^0/\%$; 2. $\text{tg } \delta$;

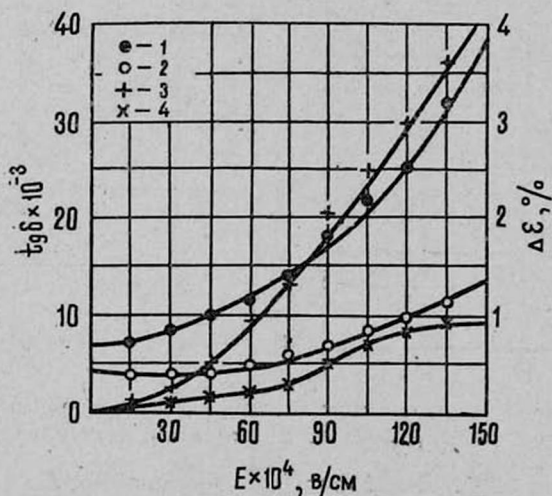


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ от приложенной напряженности поля для пленок окиси неодима: 1. $\text{tg } \delta$ —до термообработки, 2. $\text{tg } \delta$ —после термообработки, 3. $\Delta\epsilon^0/\%$ —до термообработки, 4. $\Delta\epsilon^0/\%$ —после термообработки.

венна также зависимость от напряженности поля: изменение E от $1,7 \times 10^5 \text{ В/см}$ до $4,3 \times 10^5 \text{ В/см}$ приводит к изменению ρ на порядок.

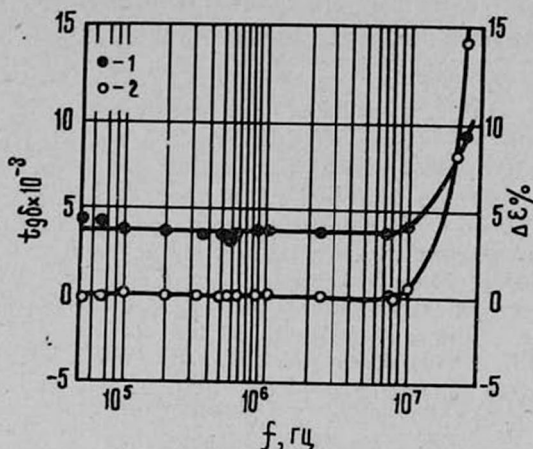


Рис. 5. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ для пленок окиси неодима:
1. $\text{tg } \delta$; 2. $\Delta \epsilon / \epsilon_0$.

На рис. 3 приводятся температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ для характерной пленки. ТКЕ пленок в интервале $30-120^\circ\text{C}$ — $0,05-0,15\%$ на градус, в том же интервале температур потери растут в $3-15$ раз.

Зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ от прикладываемого измерительного поля до и после двухчасовой термической обработки при температуре 150°C на воздухе приводятся на рис. 4. Как видно из рисунка, до термообработки изменение ϵ при увеличении напряженности поля от 0 до $1,36 \cdot 10^6$ в/см составляет 4% , $\text{tg } \delta$ изменяется от $7 \cdot 10^{-3}$ до $32 \cdot 10^{-3}$. После термообработки изменение ϵ составляет 1% , $\text{tg } \delta$ изменяется от $4 \cdot 10^{-3}$ до $12 \cdot 10^{-3}$, причем до напряженности поля порядка $0,5 \cdot 10^6$ в/см ϵ и $\text{tg } \delta$ практически постоянны.

На рис. 5 приводятся частотные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ для пленки толщиной 1 мк , полученной испарением окиси. В интервале $5 \cdot 10^4 - 10^7 \text{ Гц}$ $\text{tg } \delta$ и ϵ практически постоянны. Выше частоты 10^7 Гц наблюдается резкое увеличение обеих величин. Для пленок, полученных окислением, $\text{tg } \delta$ и ϵ практически постоянны вплоть до частот 50 МГц .

ЕрНИИММ

Поступила 24.II.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Рифат Ризк Башили, Ю. М. Волокобинский, ДАН СССР, 160, 578 (1965).
2. М. С. Бацапов и Е. В. Дулепов, ФТТ, 7, 1239 (1965).
3. C. Feldman and M. Hacskaaylo, Rev. Sci. Instr., 33, 1459 (1962).
К. Фельдман и М. Хакскаайло, Приборы для научных исследований, 12, 156 (1962).
4. M. Hacskaaylo and R. C. Smith, J. Appl. Phys., 37, 1767 (1966).
5. J. B. Compton, W. W. Hupp, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-11, 447 (1964).
6. Patrick N. Walsh, Harold W. Golstein and David White, J. Amer. Cer. Soc., 43, 229 (1960).

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՂԱԶՈՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԵՂԻՅԱՆ

Նկարագրված է Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 և J_2O_3 թաղանթների ստացումը վակուումում՝ ջերմային շոգիացման եղանակով: Բերված են այդ թաղանթների ստացման պրոցեսի մի քանի առանձնահատկություններ: Մանրամասն ուսումնասիրված են Nd_2O_3 թաղանթի դիէլեկտրիկական հատկությունները: Բերված են այդ թաղանթի դիէլեկտրիկական թափանցելիության (ϵ), դիէլեկտրիկական կորուստների ($\lg \delta$) և տեսակարար դիմադրության կախումը ջերմաստճանից, ϵ -ի և $\lg \delta$ -ի կապը կիրառված լարման հաճախականության (f) և դաշտի լարվածության (E) հետ: Ստացվել է, որ սենյակի ջերմաստճանի և $f=1000$ հց հաճախականության դեպքում Nd_2O_3 -ի թաղանթների համար $\epsilon=16 \div 17,5$ և $\lg \delta=0,005$: Լարվածությունը, որի դեպքում այդ թաղանթները ծակվում են, հավասար է $E_{ծակ}=1,5-2 \times 10^6$ վ/սմ:

Ցույց է տրված, որ Nd_2O_3 -ի թաղանթների համար ϵ -ը և $\lg \delta$ -ն միմյանց $E=0,5 \times 10^6$ վ/սմ³ և $f=1-5 \times 10^7$ հց դորժնակառնում հաստատուն մեծություններ են:

DIELECTRIC PROPERTIES OF FILM OXIDES OF SOME RARE EARTH'S ELEMENTS

R. H. KADJOYAN and K. A. YEGHIAN

Methods of obtaining film oxides of some rare earths elements are discussed. Features of deposition of these oxides are given. Two different methods of obtaining neodymium oxide films are described. The effect of temperature, frequency and strength of the applied electric field on dielectric properties of neodymium oxide films is studied.