

06,13

Проводимость и вольт-амперные характеристики тонкопленочных гетероструктур на основе ЦТС

© М.В. Каменщиков¹, А.В. Солнышкин¹, А.А. Богомолов¹, И.П. Пронин²¹ Тверской государственный университет,
Тверь, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Mikhailkamenshikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2011 г.)

Проведено исследование электропроводности методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонкопленочных структур Pt/ЦТС/Pt. Обнаружена асимметрия ВАХ, свидетельствующая о различии в величинах потенциальных барьеров на интерфейсах исследуемых структур, которая меняется в зависимости от условий синтеза. Установлено, что ВАХ, представленная в полулогарифмическом масштабе, имеет несколько линейных участков, что свидетельствует о наличии нескольких механизмов проводимости в данной структуре. Выделено два основных механизма проводимости: омический и эмиссия Пула–Френкеля. С ростом температуры проводимость данных структур увеличивается не меняя вид ВАХ.

1. Введение

В последнее время тонкие сегнетоэлектрические пленки на основе цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (ЦТС или PZT) находят все большее применение для создания современных микроэлектро-механических (MEMS), пьезоэлектрических и других сенсорных устройств, а также устройств сегнетоэлектрической памяти FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [1,2]. Качество устройств, изготовленных на основе пленок ЦТС, зависит от ряда условий, позволяющих добиться воспроизводимости свойств сегнетоэлектрического слоя. Серьезным недостатком в технологии получения пленок ЦТС являются потери свинца в процессе высокотемпературной кристаллизации перовскитовой фазы пленок из-за высокой летучести паров оксида свинца вне зависимости от того, каким способом — физическим или химическим — эти пленки выращиваются. Сегнетоэлектрические свойства пленок ЦТС зависят от температуры кристаллизации, толщины пленок, ориентации и размера перовскитовых зерен, концентрации дефектов (примесей) в пленке, типа подложки, механических напряжений и ряда других факторов [3].

При приложении электрического поля в тонкопленочных структурах возникают токи утечки, которые необходимо учитывать при анализе электрофизических свойств исследуемых материалов. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение механизмов проводимости, обуславливающей токи утечки в сегнетоэлектрических тонких пленках на основе цирконата-титаната свинца, полученных при различных температурах синтеза: 540, 545, 550, 560 и 570°C.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе являлись сегнетоэлектрические пленки ЦТС, изготовленные двухступен-

чатый *ex situ* способом при помощи высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления. Пленки осаждались на подложки при температуре 150°C из керамических мишеней состава $PbZr_{0.54}Ti_{0.46} + 10 \text{ mol.}\% \text{ PbO}$. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния, на которые предварительно были нанесены титановый адгезионный подслои и платиновые электроды. При использовании кремниевых подложек тонкопленочный сегнетоэлектрический конденсатор изолировался от кремния прослойкой двуокиси кремния (SiO_2) толщиной 300 nm. Толщина осажденного слоя ЦТС составляла 500 nm. Для формирования пленки, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, требовался дополнительный отжиг, который приводил к образованию перовскитовой структуры [3]. Поэтому после процесса осаждения пленки подвергались отжигу на воздухе при температурах 540–570°C в течение 1 h. При отжиге в *ex situ* выращенных пленках ЦТС в указанном температурном интервале происходила рекристаллизация перовскитовой фазы путем зарождения и роста островков новой фазы (110-текстуры) в слабоориентированной перовскитовой матрице, сопровождающаяся уменьшением объема пленки и выравниванием микрорельефа поверхности [3].

Для изучения электрофизических характеристик на свободную поверхность пленок ЦТС наносились верхние платиновые электроды, площадь которых варьировалась в пределах от 200×200 до $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Исследования проводились методом вольт-амперных характеристик (ВАХ). С целью получения вольт-амперных характеристик к образцу через делитель напряжения прикладывалось постоянное напряжение от источника питания, выполненного в виде батареи гальванических элементов. Ток, протекающий через образец, регулировался с помощью усилителя постоянного тока У5-11. Величина тока рассчитывалась на основании показаний вольтметра, подключенного к выходу усилителя. Все

узлы были экранированы от внешних полей. Ток регистрировался через 1 мин после приложения внешнего электрического поля.

3. Результаты и их обсуждение

С помощью описанной выше методики выполнены исследования электропроводности пленок ЦТС в полях напряженностью до 65 кВ/см. Для пленки с температурой синтеза 540°C наиболее характерной является вольт-амперная характеристика, имеющая близкую к линейной зависимость силы тока от напряжения, что свидетельствует о преимущественно омическом механизме проводимости. Для слабых полей (до ≈ 20 кВ/см) удельная электропроводность, вычисленная по начальному участку ВАХ, составляет величину $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Необходимо отметить, что, несмотря на практически линейный характер ВАХ, последняя является несимметричной.

Для пленки с температурой отжига 550°C наблюдаются зависимости тока от приложенного напряжения, представленные на рис. 1, из которого видно, что ВАХ является несимметричной и носит диодный характер. В области малых полей (до 20 кВ/см) наблюдается линейный участок, свидетельствующий о независимости проводимости от приложенного напряжения для данной области полей, ее значение равно $5.9 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При приложении напряжения, превышающего 2 В ($E = 40$ кВ/см), происходит резкое увеличение силы тока в 10^5 раз, что отчетливо видно из графика, представленного на вставке к рис. 1. Одной из причин подобного поведения может являться ударная ионизация, при которой происходит резкое увеличение проводимости.

Для пленок с другими температурами синтеза (545, 560 и 570°C) вольт-амперные характеристики в целом аналогичны представленным выше. Зависимости токов утечки от приложенного напряжения для этих пленок также имеют линейный участок в малых полях, и наблюдается скачок силы тока в интервале приложенного напряжения от 1 до 2 В, однако меньшей величины — в $10^3 - 10^4$ раз. Также для пленки с температурой синтеза 570°C в полях до 40 кВ/см при приложении внешнего поля против самополяризации сила тока увеличивается с ростом напряжения быстрее, чем при обратной полярности приложенного напряжения. При дальнейшем росте поля картина меняется на противоположную (рис. 2).

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшие изменения тока наблюдаются в пленках ЦТС с температурой отжига 550°C при приложении напряжения, большего 2 В. Необходимо отметить, что отжиг при данной температуре приводит к усилению диффузии избыточного оксида свинца и образованию тонкого слоя PbO на поверхности кристаллических зерен [3].

В работе установлено, что зависимость силы тока, протекающего через образец, от приложенного внешнего напряжения имеет несимметричный вид. Данную

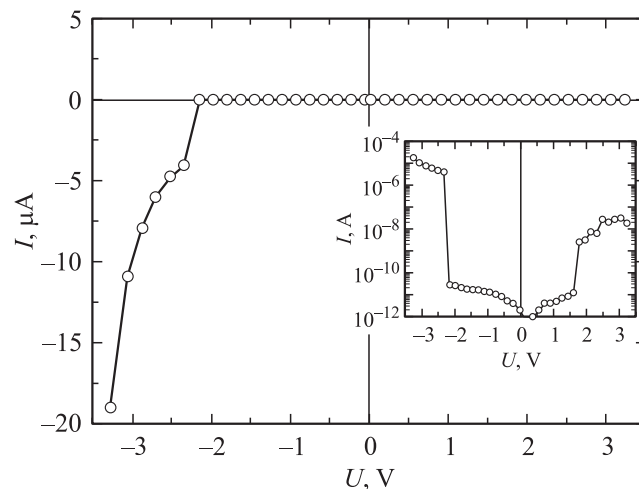


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика пленки ЦТС с температурой синтеза 550°C. На вставке приведена ВАХ, построенная в полулогарифмическом масштабе.

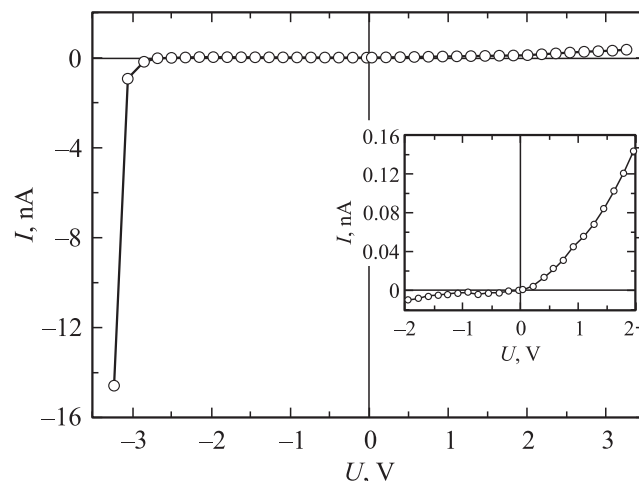


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика пленки ЦТС с температурой синтеза 570°C.

несимметричность вольт-амперных характеристик можно связать с различной величиной потенциальных барьеров, локализованных на нижнем и верхнем интерфейсах пленки при наличии поляризации.

Известно [4], что токи утечки в тонкопленочных диэлектрических и полупроводниковых структурах могут быть связаны со следующими механизмами проводимости: эмиссия Шоттки, эмиссия Пула-Френкеля, туннелирование Нордгейма-Фулера, ток, ограниченный пространственным зарядом.

В большинстве случаев в области малых полей (приложенное напряжение до 1 В, $E = 20$ кВ/см), а иногда и в большем диапазоне ($E = \pm 65$ кВ/см) характер проводимости является омическим.

В ряде случаев для пленок ЦТС с температурой синтеза 545°C вольт-амперные характеристики для полей напряженностью до 15 кВ/см можно описать на

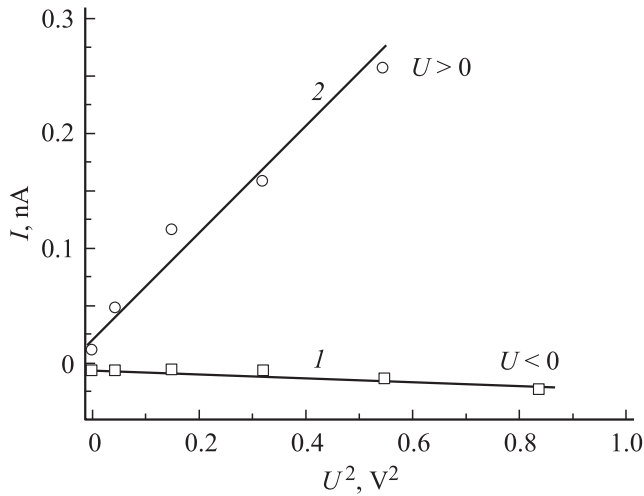


Рис. 3. Зависимость тока от квадрата напряжения для пленки ЦТС. К верхнему электроду приложен отрицательный (1) или положительный (2) потенциал.

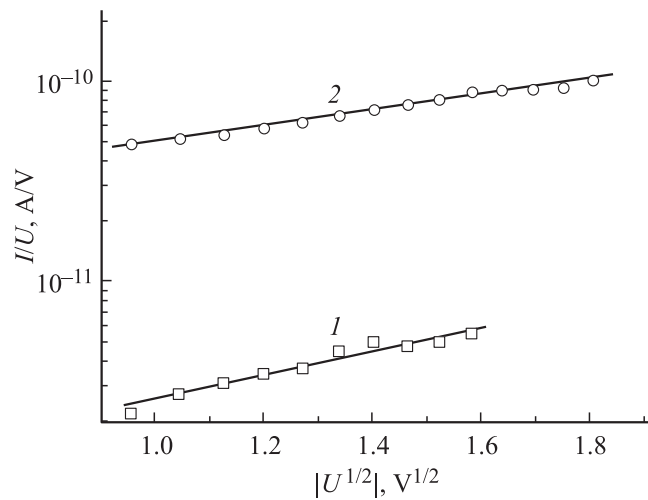


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика пленки ЦТС в представлении Пула-Френкеля. К верхнему электроду приложен отрицательный (1) или положительный (2) потенциал.

основе токов, ограниченных пространственным зарядом. Известно [5], что эти токи описываются квадратичным законом Мотта

$$j = \frac{9}{8} \tau_{\mu} \sigma_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (1)$$

где j — плотность тока, τ_{μ} — максвелловское время релаксации, σ_0 — удельная электропроводность в объеме материала в отсутствие инжекции, μ — подвижность носителей заряда, L — толщина образца. На рис. 3 представлена зависимость силы тока от квадрата приложенного напряжения, полученная для пленки с температурой синтеза 545°C . Линейность этой зависимости свидетельствует о преобладающем вкладе токов, ограниченных пространственным зарядом, в диапазоне приложенных напряжений ($E = \pm 15 \text{ kV/cm}$).

В области больших электрических полей наиболее вероятным механизмом проводимости является механизм Пула-Френкеля, согласно которому сильное электрическое поле, приложенное к образцу, изменяет вид потенциальных барьеров для носителей заряда между атомами кристаллической решетки [6]. Это приводит к увеличению количества электронов в образце за счет преодоления потенциального барьера. На рис. 4 представлены зависимости силы тока от приложенного напряжения разной полярности в представлении Пула-Френкеля. Данные зависимости характеризуются двумя линейными участками, что свидетельствует о вкладе в электрический ток носителей заряда, возникающих за счет эмиссии Пула-Френкеля.

В ходе проведенного исследования получена температурная зависимость проводимости исследуемых пленок ЦТС при приложении слабого электрического поля (до 10 kV/cm). В этом интервале приложенных полей зависимость силы тока от напряжения носит линейный характер, т. е. проводимость слабо зависит от приложенного напряжения. На основе анализа температурного поведения силы тока как функции приложенного напряжения ($U \leq 1 \text{ V}$) построена зависимость удельной электропроводности (σ) исследуемых объектов от обратной температуры (рис. 5). Из наклона этой линии, изображенной на данном рисунке, и на основе следующего соотношения:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}, \quad (2)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, может быть определена энергия активации E_a . Расчет, выполненный для пленок с температурой синтеза 545 и 550°C , дает значение энергии активации $E_a = 0.65 \pm 0.10 \text{ eV}$. Необходимо отметить, что энергии активации для пленок, полученных при этих температурах синтеза, практически совпадают. Такое значение энергии активации

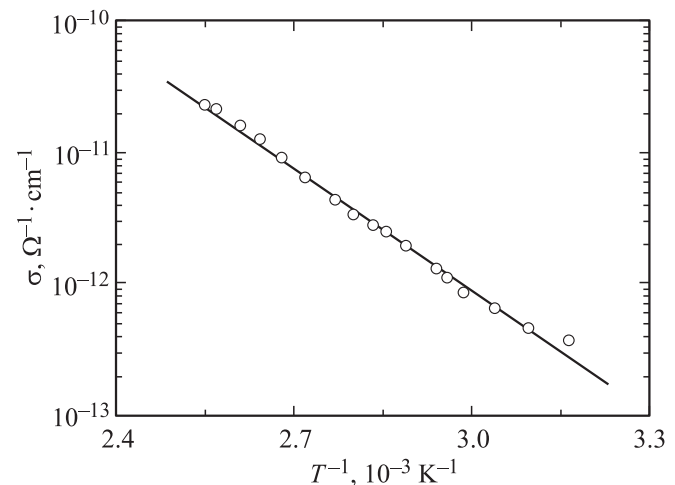


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности пленок ЦТС от обратной температуры при напряженности электрического поля 11 kV/cm .

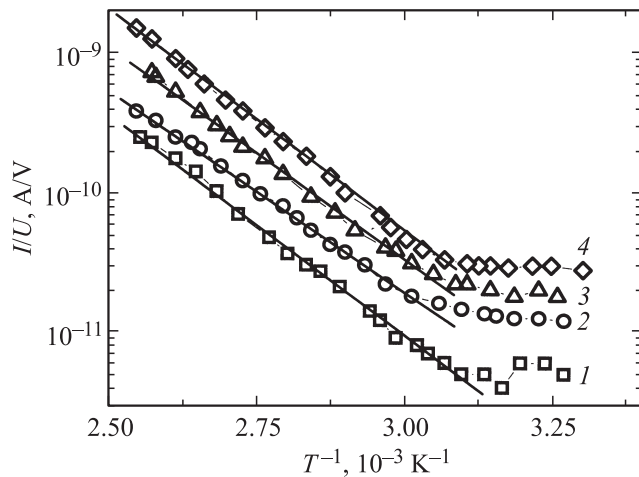


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости пленки ЦТС с температурой синтеза 540°C в представлении Пула–Френкеля. Поле напряженностью 35 (1) и 11 kV/cm (2) направлено от верхнего электрода к подложке; поле напряженностью 11 (3) и 35 kV/cm (4) приложено в обратном направлении.

свидетельствует о существовании энергетических уровней в запрещенной зоне, ширина которой для пленок ЦТС составляет $3.4\text{--}3.6\text{ eV}$ [7].

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры проводимость данных структур увеличивается, причем такое поведение характерно не только для области слабых полей, но и для всего исследуемого интервала приложенных напряжений, причем вид вольт-амперных характеристик, полученных при различных температурах, существенно не меняется.

Известно [8–10], что температурное поведение токов утечки можно описать на основе уравнений

$$J_{SC} = A^* T^2 \exp\left\{[-q(\phi_b - \{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0\}^{1/2})]/kT\right\}, \quad (3)$$

$$J_{PF} = qN_c\mu E \exp\left\{[-q(\phi_t - \{qE/\pi\epsilon_r\epsilon_0\}^{1/2})]/kT\right\}, \quad (4)$$

где A^* — константа Ричардсона, ϕ_b и ϕ_t — высота потенциального барьера в уравнениях, описывающих токи утечки по Шоттки и Пула–Френкелю, q — эффективный заряд носителей, ϵ_r — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, μ — подвижность носителей. Соотношение (3) описывает эмиссию Шоттки, (4) — эмиссию Пула–Френкеля.

Для анализа температурной зависимости проводимости можно использовать представления Пула–Френкеля или Шоттки. На рис. 6 экспериментальные результаты представлены в виде зависимостей $\ln(I/U)$ от $1/T$ (представление Пула–Френкеля) для различных значений напряженности электрического поля, приложенного к пленке. Эти зависимости обнаруживают поведение,

близкое к линейному. Это может свидетельствовать об увеличении проводимости за счет роста концентрации носителей заряда. В свою очередь зависимости построенные в представлении Шоттки $\ln(I/T^2)$ от $E^{1/2}$, являются нелинейными. Это может указывать на малый вклад в проводимость носителей заряда за счет „надбарьерного“ движения (механизм по Шоттки). На основе экспериментально полученных температурных зависимостей токов утечки с использованием соотношений (3) и (4) произведен расчет высокочастотной диэлектрической проницаемости. Значение ϵ_r , рассчитанное согласно (3), составило 1.5 , тогда как аналогичная величина, определенная на основе уравнения (4), приблизительно равна 5.6 . Последнее значение согласуется с результатами исследования оптических характеристик пленок ЦТС, согласно которым показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon_r}$ лежит в пределах от 2.50 до 2.56 [9,11,12]. Это также показывает, что доминирующим механизмом проводимости в интервале полей от 10 до 70 kV/cm является эмиссия Пула–Френкеля. В работе также произведен расчет подвижности носителей μ , величина которой для исследуемых образцов составила $2.9 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, что согласуется с результатами, полученными для пленок ЦТС, сформированных методом ВЧ магнетронного распыления [10].

4. Заключение

На основе экспериментальных данных получены зависимости электрического тока от приложенного напряжения, которые носят в основном нелинейный характер. ВАХ обнаруживают несимметричность, которая меняется в зависимости от условий синтеза. Асимметрия вольт-амперных характеристик образца свидетельствует о различии в величинах потенциальных барьеров на интерфейсах тонкопленочной структуры Pt/ЦТС/Pt. Вольт-амперная характеристика, представленная в полупрологическом масштабе, имеет несколько линейных участков, что свидетельствует о наличии нескольких механизмов проводимости в данной тонкопленочной структуре. На основе анализа вольт-амперных характеристик, полученных в широком температурном диапазоне и интервале полей до 70 kV/cm , можно выделить два основных механизма проводимости в исследуемых структурах: омический (до 10 kV/cm) и эмиссия Пула–Френкеля (от 10 до 70 kV/cm). Также в ряде случаев в полях до 15 kV/cm вклад в токи утечки вносят токи, ограниченные пространственным зарядом. Установлено, что с увеличением температуры проводимость данных структур увеличивается, существенно не меняя вид ВАХ. Вычислено значение энергии активации носителей на основе температурной зависимости удельной электропроводности, определяемой по начальному линейному участку ВАХ, а также величина подвижности носителей на основе температурной зависимости проводимости, построенной в представлении Пула–Френкеля.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. *Ferroelectrics Rev.* **1**, 1 (1998).
- [2] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoc, H. Lee, Y.-S. Kang. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 111 (2007).
- [3] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Е.А. Шапльгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **52**, 124 (2010).
- [4] R. Brazis, P. Pipinys, A. Rimeika, V. Lapeika. *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 266 (1990).
- [5] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1990). 672 с.
- [6] В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников*. Высш. шк., М. (1984). 352 с.
- [7] J.F. Scott, K. Watanabe, A.J. Hartmann, R.N. Lamb. *Ferroelectrics* **225**, 83 (1999).
- [8] L. Pintilie, M. Alexe. *J. Appl. Phys.* **98**, 124 103 (2005).
- [9] Ю.В. Подгорный, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов. *Материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. „INTERMATIC-2010“*. М. (2010). Т. 1. С. 145.
- [10] T.K. Kundu, Joseph Ya-Min Lee. *Ferroelectrics* **328**, 53 (2005).
- [11] K. Nashimoto, S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5147 (1994).
- [12] И.П. Пронин, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **61**, 379 (1997).