

Наноструктурированные гетерофазные тонкие пленки цирконата-титаната свинца

© В.П. Афанасьев, А.А. Петров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: VPAfanasyev@eltech.ru

В рамках предложенной модели пленок $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) с избытком оксида свинца, основанной на существовании гетерофазных межзеренных границ, проведен анализ результатов комплексного исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств конденсаторных структур. Показано, что процесс старения тонкопленочных конденсаторных структур сопровождается значительным увеличением концентрации кислорода в субмикронных пленках PZT, а также модификацией элементного и фазового состава границ раздела. Экспериментально подтверждено, что уменьшение переключающегося заряда в состаренных пленках PZT обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов с оксидом свинца и закреплением поляризации в областях, прилегающих к заряженным границам. Показано, что вольт-амперные характеристики конденсаторных структур описываются в рамках механизма токов, ограниченных пространственным зарядом.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“, проект РНП.2.1.2.0.7083.

PACS: 85.50.-n, 77.84.Dy, 78.40.Fy

1. Введение

В последние годы интенсивное развитие получила идея интеграции сегнетоэлектрических пленок в технологический цикл полупроводниковой микроэлектроники путем формирования многослойных тонкопленочных структур на поверхности кремниевой подложки [1–3]. Уникальные свойства тонких сегнетоэлектрических пленок $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) являются основой для улучшения параметров существующих и создания принципиально новых микроэлектронных устройств [4–6]. При уменьшении толщины пленок до нескольких десятков нанометров сохраняются их сегнетоэлектрические свойства, однако возникает ряд проблем, обусловленных проявлениями размерных эффектов, усилением роли границ раздела [6] и взаимодействием с окружающей средой. Объектом исследования в настоящей работе являлись конденсаторные структуры на основе поликристаллических пленок PZT толщиной 100 nm, которые осаждались на кремниевые подложки с подслоем титана и нижним иридиевым электродом методом MOCVD из паров металлоорганических соединений. Нанесение пленок PZT производилось в CVD-реакторе Nexsar-2000. Исходные компоненты растворялись в октане и подавались на испаритель с температурой 645°C, откуда в потоке 20 vol.% Ar + 80 vol.% O₂ поступали в реактор. Температура подложки во время синтеза поддерживалась равной 545°C. Последующее формирование перовскитовой структуры пленок PZT производилось путем быстрого термического отжига в атмосфере кислорода в цикле быстрый нагрев (15 s), выдержка при 600°C (60 s) и быстрое охлаждение. В качестве материала электродов использовались платина и иридий.

2. Механизм старения

Как уже отмечалось, одной из широко обсуждаемых в литературе проблем является заметное усиление деградиационных эффектов (старение) при уменьшении толщины сегнетоэлектрического слоя [7]. Это проявляется в ухудшении электрофизических характеристик структур: уменьшении емкости и переключаемого заряда, возрастании токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь.

Анализ механизма старения в тонкопленочных образцах проводился путем сопоставления экспериментальных результатов исследования физико-химических и электрофизических свойств конденсаторных структур сразу после изготовления и после процедуры искусственного старения — выдержки образцов при температуре 120°C в течение 1000 h, что эквивалентно 10 годам хранения при комнатной температуре. В таблице приведены значения электрофизических параметров ($2P_R$ — остаточной поляризованности, I — тока утечки, емкости и тангенса диэлектрических потерь конденсаторной структуры), полученных при исследова-

Параметры конденсаторных структур до и после старения

Структура	$2P_R$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	C , nF ($f = 1 \text{ MHz}$, $U = 0 \text{ V}$)	$\text{tg } \delta$ ($f = 1 \text{ MHz}$, $U = 0 \text{ V}$)	I , pA ($U = 0.5 \text{ V}$)
Pt/PZT/Ir*	29.9	8.53	0.35	0.5
Pt/PZT/Ir**	9.1	8.26	0.40	0.8
Ir/PZT/Ir*	36.8	6.99	0.25	21.0
Ir/PZT/Ir**	8.2	6.17	0.35	30.0

*, ** — до и после процедуры старения соответственно.

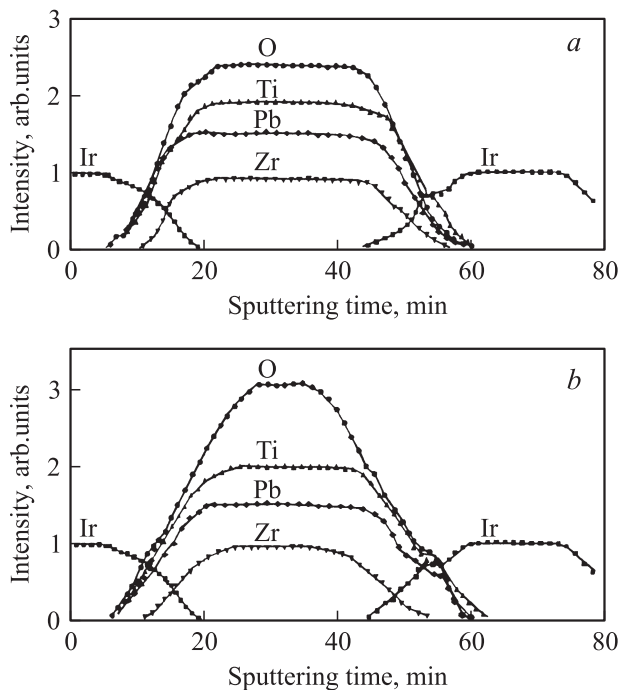


Рис. 1. Распределение элементов по глубине структуры Ir–PZT–Ir до (a) и после (b) процедуры искусственного старения.

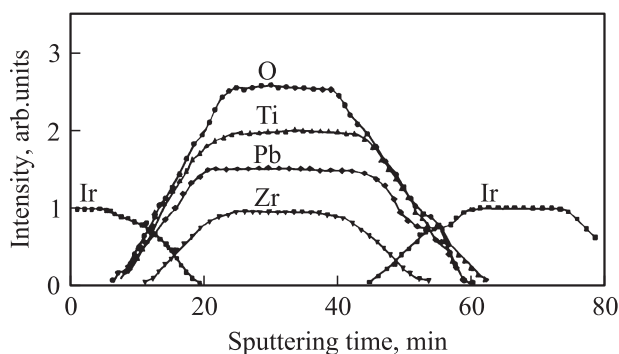


Рис. 2. Распределение элементов по глубине структуры Ir–PZT–Ir после отжига в вакууме при 120°C в течение 30 min.

нии серии образцов, различающихся технологическими режимами нанесения слоев, влияющими на избыточную концентрацию оксида свинца в пленке PZT. Видно, что процедура старения приводит к ухудшению параметров исследуемых структур. Особо выделим тот факт, что наличие избыточного свинца в пленке, появление которого предусмотрено технологически, интенсифицирует деградационные процессы.

Базовым методом исследования физико-химических свойств (элементный и фазовый состав и интерфейсных границ, распределение элементов по глубине) являлась электронная Оже-спектроскопия (ЭОС). На рис. 1, a, b приведены распределения элементов по глубине конденсаторных структур (Ir–PZT–Ir), полученных методом

ЭОС до и после старения соответственно. Кривые представляют собой зависимости интенсивности сигналов, обусловленных Оже-переходами в атомах многослойной структуры, от времени ионного травления. Для образцов, прошедших процедуру искусственного старения, наблюдается значительное увеличение кислорода и изменение формы профилей распределения элементов по глубине образцов при постоянстве концентрации свинца, циркония и титана.

Приведенные количественные оценки позволили сделать предположение, что повышенное содержание кислорода в пленках PZT, прошедших процедуру старения, связано с адсорбированным кислородом. Причем сорбция происходит на гетерофазные межзеренные границы оксида свинца, формирующиеся как в процессе отжига, так и старения пленок за счет диффузии свинца из объема зерен. Исследования, выполненные на отожженных в вакууме образцах (при температуре не более 150°C), показали, что концентрация кислорода в пленках заметным образом уменьшается, а сегнетоэлектрические свойства частично восстанавливаются (рис. 2).

Изменение гетерофазных границ в тонких поликристаллических пленках PZT в результате их искусственного старения подтверждается также изменением формы профилей распределения элементов по глубине образцов. В рамках простой геометрической модели, задавая форму кристаллитов PZT, а соответственно и межзеренной границы оксида свинца, можно рассчитать форму концентрационных профилей вблизи интерфейсных границ. Суть расчета заключается в том, что интенсивность сигнала Оже-электронов соответствующих элементов зависит от площади эмитирующей поверхности. Ионное травление приводит к изменению площади выхода Оже-электронов из гетерофазной границы раздела PbO и PZT. Очевидно, первая будет уменьшаться к середине слоя, а вторая расти. Закон подобного изменения должен отражать геометрические параметры кристаллитов и межзеренных границ и определять форму распределения элементов по глубине. При проведении подобных расчетов необходимо учитывать соотношения интенсивностей Оже-пиков свинца и кислорода в оксиде свинца и PZT. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с результатами растровой электронной микроскопии (характерные размеры и форма зерен) и электрофизических исследований, подтверждая модельные представления о структуре тонких гетерофазных пленок PZT.

Тот факт, что старение сегнетоэлектрических тонкопленочных структур, сопровождающееся ухудшением основных электрофизических параметров, происходит на фоне значительного увеличения концентрации кислорода в объеме пленок, позволил нам предложить механизм старения, связанный с формированием гетерофазной межзеренной границы и последующей сорбцией на нее кислорода. Правомочность такого подхода подтверждается тем, что в структурах с повышенным содержанием свинца процессы старения интенсифицируются, а также тем, что вакуумный низкотемпературный

отжиг приводит к уменьшению концентрации кислорода и частичному восстановлению их электрофизических свойств. Механизм старения частично сводится к закреплению направления поляризации в областях зерен, прилегающих к заряженной межзеренной границе, что в свою очередь приводит к уменьшению переключающегося объема в сегнетоэлектрических пленках.

Зарядка гетерофазной межзеренной границы, формируемой тонкими слоями полупроводникового оксида свинца, осуществляется за счет сорбции кислорода на поверхность последнего и создания глубоких акцепторных центров, захват электронов на которые приводит к появлению заряда на поверхности, изменению положения уровня Ферми и, возможно, к изменению типа проводимости тонкого слоя полупроводника. Используя метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) в электростатическом режиме (емкостная микроскопия), удалось независимым способом зафиксировать уменьшение емкости (диэлектрической проницаемости) на межкристаллической границе. Суть эксперимента заключалась в следующем: между проводящей иглой (зондом) подавалось постоянное (U_0) и небольшое по амплитуде переменное напряжение ($U_1 \sin \omega t$).

В этом случае выражение для силы электростатического взаимодействия (с учетом потенциала поверхности φ) можно написать следующим образом:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2} U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\left[\frac{1}{2} (U_0 - \varphi)^2 + \frac{1}{4} U_1^2 + (U_0 - \varphi) U_1 \sin \omega t - \frac{1}{4} U_1^2 \cos 2\omega t \right] \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (1)$$

где E — энергия, запасенная конденсатором, φ — потенциал поверхности.

Видно, что амплитуда при второй гармонике (2ω) сигнала пропорциональна производной от емкости по координате z , т.е., регистрируя сигнал детектора на удвоенной частоте модуляции, можно локально анализировать диэлектрические свойства тонких пленок. Несложно показать, что в предположении $(Z^2 \epsilon^2 + d^2) < 2Z\epsilon d$ (это накладывает определенные требования на соотношение расстояния между зондом и поверхностью пленки Z и толщиной пленки d), измеряемый сигнал будет пропорционален абсолютной величине диэлектрической проницаемости исследуемых слоев

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\epsilon S}{Z\epsilon + d} \right] = -\frac{\epsilon^2}{Z^2 \epsilon^2 + 2Z\epsilon d + d^2} \approx |\epsilon|. \quad (2)$$

На рис. 3 приведены результаты исследования тонкой поликристаллической пленки PZT методом АСМ в электростатическом режиме. Измерения проводились на образцах из одной серии до и после процедуры старения по следующему алгоритму: исследование топологии поверхности свежих и состаренных образцов, выбор участков для проведения измерений в емкостном режиме (изображение поверхности), сканирование по

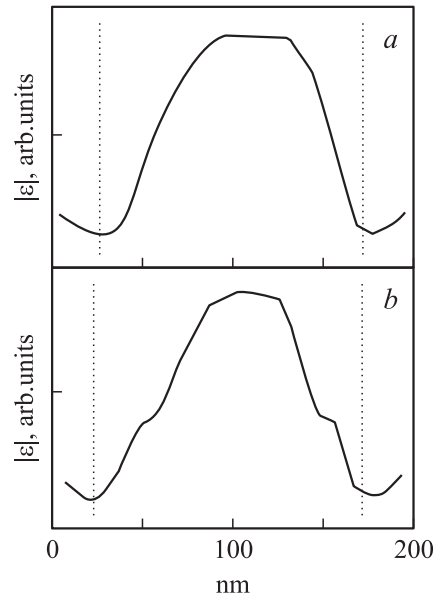


Рис. 3. Результаты исследования методом АСМ в электростатическом режиме (сканирование по строке) структуры Ir–PZT–Ir до (a) и после (b) процедуры искусственного старения (пунктиром показаны границы зерна).

строке. Последний режим позволяет повысить отношение сигнал/шум. Результаты, полученные на большой выборке образцов и областей сканирования, показали характерный излом, связываемый нами с уменьшением диэлектрической проницаемости в приграничной области. Именно уменьшение ϵ в приграничной области может свидетельствовать об уменьшении переключаемого объема в результате процедуры искусственного старения.

3. Механизм сквозной проводимости

Одной из особенностей конденсаторных структур с тонкими поликристаллическими пленками PZT, является появление заметных токов утечки, величина которых увеличивается после их длительного хранения (старения). Для детализации механизма электронного транспорта были проведены исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) конденсаторных структур с пленками PZT. Проведенный нами анализ экспериментальных результатов показал, что ВАХ конденсаторных структур спрямляются в двойном логарифмическом масштабе с двумя характерными участками (рис. 4), соответствующими линейной ($J \sim U$) и степенной ($J \sim U^5$) зависимостям. Подобный характер ВАХ позволил сделать предположение, что транспорт в рассматриваемых структурах осуществляется по межзеренной границе свинца p -типа и может быть описан в рамках механизма токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), связанного с инъекцией носителей через омические контакты.

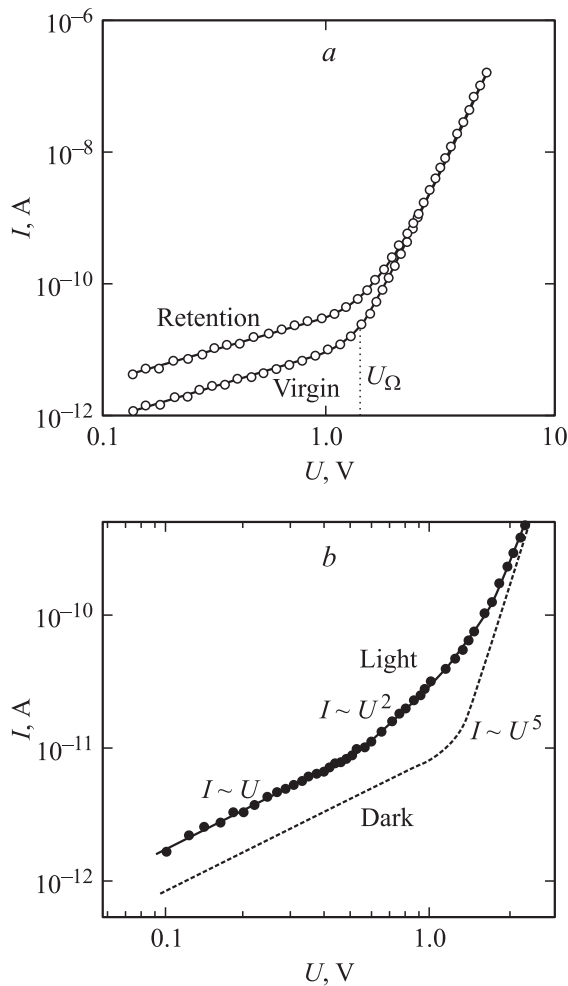


Рис. 4. Темновая ВАХ (а) и ВАХ при освещении в видимой области спектра (b) для структуры Pt–PZT–Ir с толщиной пленки PZT 100 nm.

Омический контакт на переходе металл–полупроводник формируется при известных соотношениях работ выхода металла и полупроводника: $\Phi_m < \Phi_s$ (для полупроводника *n*-типа) и $\Phi_m > \Phi_s$ (для полупроводника *p*-типа). Поскольку работа выхода платины и иридия (5.32 и 4.7 eV соответственно) значительно превышает работу выхода полупроводника (3.8 eV), в предположении *p*-типа проводимости оксида свинца контакт металл–полупроводник должен быть омическим. Экспериментальное определение типа проводимости PbO в сегнетоэлектрической матрице ЦТС представляется весьма затруднительным. В то же время известно, что сорбция кислорода на тонкие слои PbO *n*-типа ($d < 10$ nm) приводит к смене типа проводимости [8], а именно с ней связаны процессы временной деградации конденсаторных структур, поэтому предположение о *p*-типе проводимости межзеренного оксида свинца кажется вполне оправданным. Таким образом, с учетом указанного выше, а также высокого удельного сопротивления оксида свинца есть основания считать, что

отмеченное соотношение сопротивлений контактов и объема будет выполняться.

Предполагая, что межзеренный оксид свинца характеризуется экспоненциальным распределением ловушечных центров по энергиям

$$h(E, x) = \frac{H}{kT_c} \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right) S(x), \quad (3)$$

где T_c — константа, характеризующая распределение, H — плотность ловушечных центров, $S(x)$ — пространственное распределение ловушек (для простоты будем считать равным 1), и следуя [9], можно получить выражение для ВАХ

$$J = q^{1-l} \mu_p N_V \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{H}\right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (4)$$

где $l = T_c/T = d(\ln I)/d(\ln U) - 1$.

В этом случае напряжение U_Ω , соответствующее переходу от омической проводимости к ТОПЗ, можно записать следующим образом:

$$U_\Omega = \frac{qd^2H}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\frac{p_0}{N_V}\right)^{1/l} \left(\frac{l+1}{l}\right) \left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{l+1/l}. \quad (5)$$

Расчет, выполненный с использованием выражения (4), удовлетворительно описывает экспериментальные ВАХ конденсаторных структур на участке, соответствующем ТОПЗ ($U > U_\Omega$). Определенное из наклона кривых значение параметра $l = [d(\ln I)/d(\ln U) - 1]$ в этом случае равно 4. Плотность ловушечных центров в полупроводниковых каналах, ответственных за появление сквозной проводимости, рассчитанная с использованием выражения (5), составила величину $\sim 10^{19}$ см⁻³. Из выражения (5) видно, что напряжение, соответствующее переходу от омической проводимости к ТОПЗ, зависит от толщины пленки ($U_\Omega \sim d^2$). Подобная зависимость подтверждается экспериментально при измерении образцов различной толщины, что служит дополнительным аргументом в пользу механизма ТОПЗ. Старение структур не приводит к изменению вида ВАХ (рис. 4, а), кроме незначительного увеличения тока на линейном участке, что связано с изменением геометрии межзеренных гетерофазных границ.

При засветке структур излучением видимого диапазона наблюдается появление стационарного фототока, связанного с генерацией неравновесных носителей в межзеренном оксиде свинца. Вольт-амперная характеристика фототока приведена на рис. 4, б. Видно, что в двойном логарифмическом масштабе в условиях засветки зависимость тока от напряжения спрямляется с тремя характерными участками: $I \sim U$, $I \sim U^2$ и $I \sim U^5$. Участок зависимости, на котором ток пропорционален квадрату напряжения, характерен для режима фотоТОПЗ, когда количество носителей в объеме образца определяется не инжекцией из „омических“ контактов, а фотогенерацией. Известно, что ВАХ в этом случае (вне

связи с возможным распределением ловушек по энергиям) характеризуется квадратичной зависимостью тока от напряжения и при экспоненциальном распределении ловушек по энергиям может быть описан выражением [9]

$$J = \frac{9}{8} \mu_p \varepsilon \frac{N_v^{1/l}}{H} \left(\frac{\sigma_{hv} i}{\langle v \sigma \rangle} \right)^{i-1/l} \frac{U^2}{d^3}, \quad (6)$$

где i — плотность потока фотонов [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], σ_{hv} — сечение фотоионизации, $l = T_c/T = (d \lg J / d \lg U - 1)$, H — плотность ловушечных центров, $\langle v \sigma \rangle$ — коэффициент захвата носителей заряда, d — толщина пленки.

На этом же рисунке для сравнения приведена ВАХ темнового тока. Видно, что при низком уровне инжекции, когда носители, захваченные на ловушечные уровни, могут освобождаться под действием света, наблюдается возрастание тока при освещении. Увеличение уровня инжекции с ростом разности потенциалов между электродами приводит к относительному уменьшению доли оптически освобожденных носителей (преобладает термическое освобождение), и вольт-амперные характеристики фото- и темнового токов сливаются. Напряжение, при котором это происходит, выше напряжения, соответствующего переходу к режиму ТОПЗ при отсутствии освещения.

Таким образом, использованный подход позволяет с единых позиций проанализировать проблемы, связанные со старением, токами утечки, фотоэлектрическими свойствами структур на основе тонких гетерофазных пленок PZT, и дать объяснение наблюдаемым эффектам.

Список литературы

- [1] А.С. Сигов. Сорос. образоват. журн. **10**, 83 (1996).
- [2] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [3] A.K. Tagantsev, I.A. Stolichov, N. Setter, J.S. Cross. J. Appl. Phys. **96**, 6616 (2004).
- [4] P.V. Afanasjev, V.P. Afanasjev, D.Yu. Bulat, A.V. Pankrashkin, I.P. Pronin, G. Suchaneck, G. Gerlach. Ferroelectrics **318**, 35 (2005).
- [5] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Ju. Kartelov, J. Graul. Phys.: Cond. Matter **13**, 39, 8755 (2001).
- [6] В.П. Афанасьев, П.В. Афанасьев, И.В. Грехов, Л.А. Делимова, С.-П. Ким, Ю.-М. Коо, Д.В. Машовец, А.В. Панкрашкин, Й. Парк, А.А. Петров, С. Шин. ФТТ **48**, 1130 (2006).
- [7] L.A. Delimova, I.V. Grekhov, D.V. Mashovets, I.E. Titkov, V.P. Afanasjev, P.V. Afanasjev, G.P. Kramar, A.A. Petrov. Ferroelectrics **348**, 25 (2007).
- [8] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие оксиды свинца в электронике. Энергия, Л. (1979). 142 с.
- [9] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 416 с.