

Эффект положительного температурного коэффициента сопротивления в тонких пленках на основе легированного титаната бария—стронция

© В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, В.Е. Watts*

Институт технической акустики Национальной академии наук Белоруси,
210023 Витебск, Беларусь

* Научно-исследовательский центр MASPEC/CNR, Парма, Италия

E-mail: kashevich@tut.by

(Поступила в Редакцию 25 июня 2007 г.)

В окончательной редакции 4 сентября 2007 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения получены тонкие пленки на основе полупроводникового титаната бария—стронция $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. Показано, что кристаллическая структура, морфология, электрические свойства тонких пленок $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ во многом определялись условиями их распыления. Определены режимы осаждения, позволяющие получать однородные поликристаллические тонкие пленки с составом, соответствующим мишени, и размером зерна свыше $0.1 \mu\text{m}$. Такие образцы обладали эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления в области фазового перехода. Изменение сопротивления достигало 100%.

PACS: 77.55.+f, 73.61.-r

1. Введение

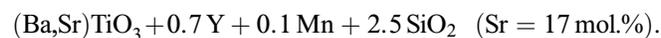
Материалы на основе полупроводникового оксида титаната бария, легированные соответствующими ионами (например, Y^{3+} , La^{3+} , Nb^{5+}), обладают эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) — резким увеличением сопротивления материала (4–7 порядков) в узком температурном диапазоне в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Получению и исследованию таких ПТКС-материалов уделяется много внимания из-за их разнообразного применения в производственной и бытовой технике [1,2]. Эффект ПТКС достаточно хорошо изучен в объемных керамических материалах, и на данный момент возникновение эффекта в них объясняется формированием потенциальных барьерных слоев на границах зерен [3,4]. Получение тонкопленочных образцов на основе полупроводникового титаната бария, обладающих позисторным эффектом, позволило бы расширить области применения таких материалов. Однако несмотря на очевидный прогресс в области получения и исследования тонких сегнетоэлектрических пленок на основе легированного титаната бария, воспроизведение в них „классического“ ПТКС-эффекта (за счет зернограничных слоев) до настоящего времени не было успешным. Имеются лишь немногочисленные работы, в которых сообщается о проявлении полупроводниковых свойств в тонких пленках на основе легированного титаната бария или титаната бария—стронция $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. При этом ПТКС-эффект либо вообще не наблюдается, либо увеличение сопротивления в области температуры Кюри T_c составляет не более 50–70% [5–7]. По-видимому, это связано с тем, что имеются определенные ограничения, присущие тонкопленочной технологии (низкая температура получения и обработки и, как следствие,

небольшой размер зерна), которые препятствуют возникновению ПТКС-эффекта в тонких пленках. Известно, что ПТКС-эффект может наблюдаться в материале с размером зерна не менее $0.1–0.3 \mu\text{m}$ [8,9].

Анализ современных методов получения тонких пленок показал, что метод импульсного лазерного осаждения позволяет получать тонкие пленки с достаточно большим размером зерна и обеспечить при высокой скорости осаждения удовлетворительное выполнение условий стехиометрии многокомпонентных составов [10–12]. Целью настоящей работы являлось исследование условий импульсного лазерного распыления, а также послеостовой обработки тонких пленок на основе полупроводникового титаната бария—стронция $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ на степень их кристалличности, морфологию, а также температурное поведение электрического сопротивления.

2. Методика

Для напыления тонких пленок использовался эксимерный лазер XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$) с частотой следования импульсов $f = 5 \text{ Hz}$. Мишень для распыления была приготовлена по обычной керамической технологии и имела следующий состав:



Материал с таким составом обладал ПТКС и имел температуру Кюри $T_c \sim 72^\circ\text{C}$. Для определения условий осаждения, позволяющих получать однородные тонкие пленки с размером зерна более $0.1 \mu\text{m}$, было исследовано влияние таких параметров, как температура подложки (от 600 до 750°C), расстояние от подложки до мишени (от 20 до 40 mm), давление кислорода в камере (от $5.0 \cdot 10^{-1}$ до $5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$), энергия импульса

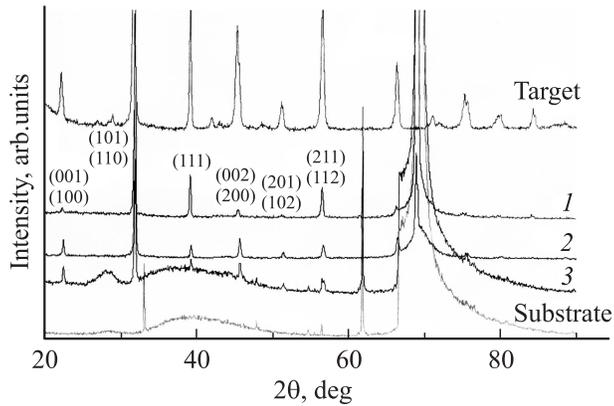


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов тонких пленок толщиной ~ 2.0 (1), ~ 1.0 (2) и $\sim 0.7 \mu\text{m}$ (3). Верхняя и нижняя дифрактограммы — для мишени и подложки соответственно.

(от 150 до 300 мДж/импульс), время осаждения (от 30 мин до 3 ч) на морфологию и степень кристалличности пленок. Осаждение проводилось на подложки следующих составов: Si, Si/Si₃N₄, Si/SiO₂/Pt, Si/SiO₂/TiN/Pt. Перед осаждением пленок давление в камере было 10^{-6} мбар. Частота вращения мишени была одинаковой для всех образцов и составляла 10 rpm.

Исследование состава и степени кристалличности образцов проводили с помощью рентгеновской дифрактометрии, морфологию поверхности исследовали методами атомной силовой микроскопии, а также оптическим методом на многофункциональном спектральном комплексе МКТ-1. Температурные зависимости электрического сопротивления полученных образцов пленок

с нанесенными на их поверхность индий-галлиевыми электродами были измерены в диапазоне 20–110°C.

3. Результаты и обсуждение

Образцы тонких пленок толщиной от ~ 0.7 до $\sim 2.0 \mu\text{m}$ были получены при различных условиях осаждения. На основании проведенных исследований состава и структуры образцов были определены условия осаждения, позволяющие получать однородные поликристаллические тонкие пленки с составом, соответствующим составу мишени, и с размером зерна свыше $0.1 \mu\text{m}$: давление кислорода в камере не выше $2.0 \cdot 10^{-1}$ мбар, температура подложки не ниже 700°C, расстояние подложка–мишень — 32–35 мм, время осаждения — не менее 1.5 ч, состав подложки — Si/Si₃N₄.

На рис. 1 в качестве примера приведены рентгеновские дифрактограммы пленок различной толщины, полученных при условиях напыления, близких к указанным выше. Видно, что образцы даже без последующего отжига имеют поликристаллическую перовскитную структуру и состав, соответствующий составу объемного материала, а размер зерна находится в пределах 0.1 – $0.3 \mu\text{m}$ (рис. 2).

Исследования удельного сопротивления полученных образцов показали, что зависимость электропроводности пленок от их структуры (кристалличности, размер зерна) была очень велика, и это приводило к значительному разбросу указанных характеристик. Практически все тонкие пленки проявляли полупроводниковые свойства. Однако ПТКС-эффект наблюдался только на отдельных образцах, в частности на тонких пленках с изначально низким электрическим сопротивлением и

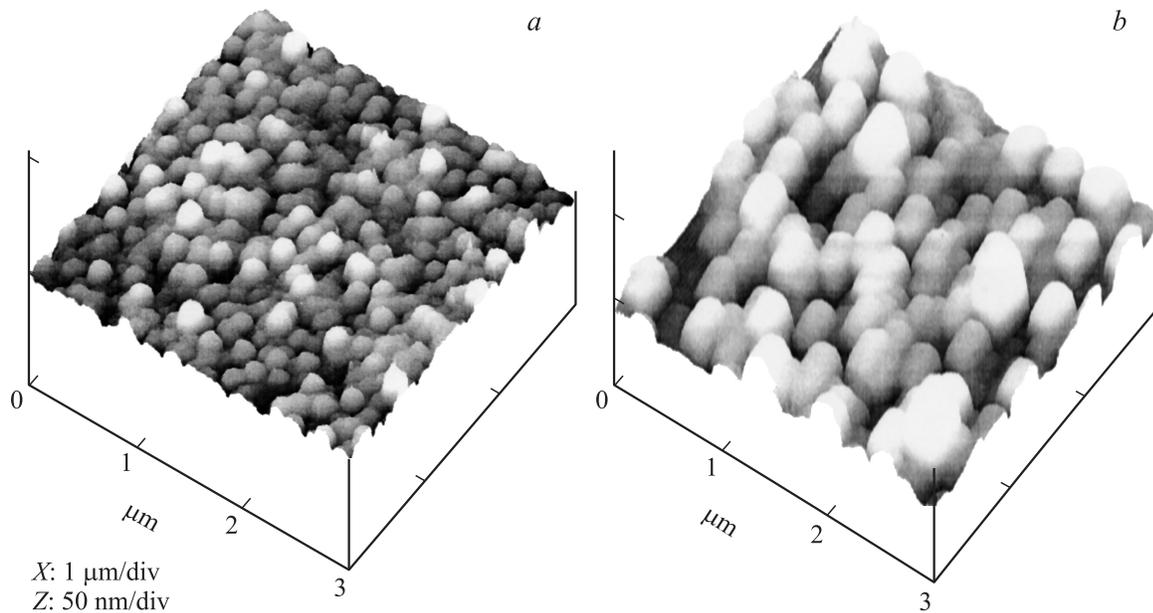


Рис. 2. Морфология поверхности образцов тонких пленок толщиной ~ 1.0 (a) и $\sim 2.0 \mu\text{m}$ (b). Размер изображений $3.0 \times 3.0 \mu\text{m}$.

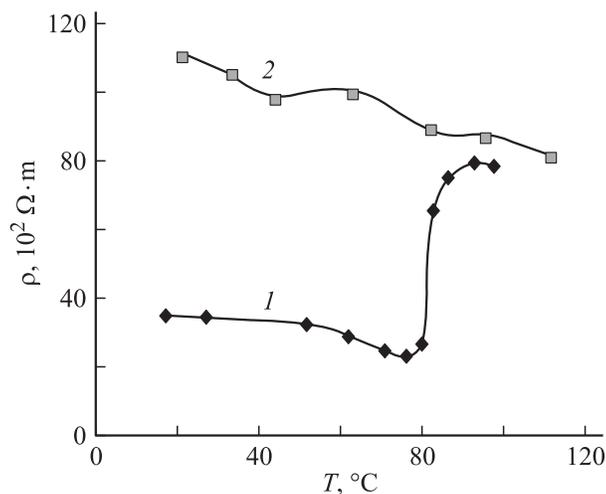


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образца тонкой пленки на основе полупроводникового $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$. 1 — до отжига, 2 — после отжига при 850°C .

толщиной не менее $1.0\ \mu\text{m}$. На рис. 3 (кривая 1) приведен пример температурной зависимости для образца пленки с ПТКС, для которого изменение сопротивления ($R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$) в области T_c составило более 100%, но в среднем это увеличение сопротивления для полученных пленок не превышало 20–80%.

ПТКС-эффект в полупроводниковой керамике титаната бария определяется увеличением эффективной высоты зернограничного потенциального барьера вблизи T_c [3,13]. Этот барьер образуется за счет электронных ловушек на границах зерен. Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что ПТКС-эффект не может быть объяснен только одним видом электронных ловушек. Существует несколько видов электронных ловушек, обусловленных барьерными вакансиями, некоторыми $3d$ -элементами и адсорбцией кислорода [14]. Первые два вида ловушек образуются при температурах выше 800°C и не могут быть реализованы в настоящем эксперименте. Кислород, адсорбируемый на поверхности зерен, находится в ионизированном состоянии O_2^- . По-видимому, именно ионизированный кислород, локализованный на границах зерен, и обуславливает формирование обедненного зернограничного слоя в тонких сегнетоэлектрических пленках. Изменение высоты барьера связано с аномальным поведением диэлектрической проницаемости ε в окрестности температуры Кюри. Увеличение высоты потенциального барьера и соответственно удельного сопротивления при температуре выше T_c должно соотноситься с величиной и температурным поведением ε также и в тонкопленочных образцах. Известно, что диэлектрическая проницаемость тонких пленок зависит, как правило, от толщины пленки и размеров зерна, а величина ее значительно ниже по сравнению с ε объемных образцов, и зависимость $\varepsilon(T)$ размыта в области фазового перехода [15,16]. Исследования диэлектрических свойств полученных тонких

пленок также показали, что значения ε образцов при комнатной температуре были невелики и лежали в пределах 40–120, причем изменение значений ε в области температуры фазового перехода составляло не более порядка. Наличие только одного типа поверхностных акцепторных состояний и подавление сегнетоэлектрических свойств в случае мелкокристаллической структуры, по-видимому, во многом и определяют существенное различие значения ПТКС тонкопленочных и массивных образцов.

С целью увеличения размеров зерна полученные тонкие пленки были подвергнуты отжигу на воздухе при температурах 750 – 850°C . Проведенные рентгенографические исследования отожженных пленок показали небольшое уменьшение ширины некоторых рефлексов по сравнению с аналогичными пиками неотожженных образцов, что свидетельствовало об увеличении степени их кристалличности. Однако характер зависимости $\rho(T)$ образцов, подвергнутых отжигу до 800°C , практически не изменялся. Удельное сопротивление образцов с температурой отжига 850°C значительно повышалось, а ПТКС-эффект не наблюдался (рис. 3, кривая 2). Для тонких пленок после высокотемпературного отжига было характерно наличие равномерно распределенных по поверхности каверн и микротрещин. Растрескивание пленок, связанное с освобождением механических напряжений, возникающих из-за различных коэффициентов теплового расширения осажденного материала и подложки, приводит к увеличению сопротивления образцов. Исчезновение ПТКС-эффекта обусловлено, по-видимому, десорбцией кислорода, как и в случае отжига объемных керамических материалов [17].

4. Заключение

Проведены исследования влияния условий импульсного лазерного распыления тонких пленок на основе полупроводникового титаната бария–стронция на степень их кристалличности, морфологию и электрические характеристики. Отработаны условия осаждения, позволяющие получить однородные поликристаллические тонкие пленки с составом, близким к составу мишени, и размером зерна свыше $0.1\ \mu\text{m}$. При исследовании температурной зависимости сопротивления поликристаллических тонких пленок установлено, что образцы проявляли полупроводниковые свойства. Для тонких пленок толщиной более $1.0\ \mu\text{m}$ и размером зерна 0.1 – $0.3\ \mu\text{m}$ наблюдалось увеличение удельного сопротивления до 100% в области фазового перехода. Послеростовая термическая обработка образцов при температурах до 800°C не оказывала значительного влияния на морфологию и температурное поведение удельного сопротивления. Отжиг при более высоких температурах приводил к повышению удельного сопротивления и исчезновению позисторного эффекта.

Авторы выражают глубокую признательность научно-исследовательскому центру MASPEC/CNR (Парма, Италия) за предоставленное научное оборудование и благодарят Dr. C. Vignali, Dr. G. Vocelli за помощь в проведении микроструктурных исследований.

Список литературы

- [1] Полупроводники на основе титаната бария. Энергоиздат, М. (1982). 328 с.
- [2] Ceramic materials for electronics/ Ed. Relva C. Buchanan. CRC Press. (2004). 676 p.
- [3] W. Heywang. Am. Ceram. Soc. **47**, 484 (1964).
- [4] И.П. Раевский, О.П. Прокопало, А.Е. Панич, Е.И. Бондаренко, А.Н. Павлова. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита. СКНЦВШ, Ростов н/Д (2002).
- [5] Y. Sasaki, I. Fujii, T. Matsui, K. Morii. Mater. Lett. **26**, 265 (1996).
- [6] S.R. Systsov, V.N. Shut, I.F. Kashevich, A.S. Sedlovsky, B.E. Watts. Proc. Int. Sci. and Techn. Conf. „Thin films and layers structures“. Moscow (2002). P. 225.
- [7] N. Lemeec, C. Debourdieu, G. Delabouglise, J.P. Senateur, F. Laroudie. J. Cryst. Growth **235**, 347 (2002).
- [8] Yuichi Sato, Toshiaki Kawamura, Susumu Sato. Electronics and Communications in Jap. Pt II. Electronics **85**, 25 (2002).
- [9] И.В. Рожанский. Д.А. Закрейм. ФТП **39**, 608 (2005).
- [10] C.M. Cotell, J.S. Horwitz, J.A. Sprague. Mater. Sci. Eng. B **32**, 221 (1995).
- [11] C. Champeaux, P. Marchet, A. Catherrinot. Appl. Surf. Sci. **96–98**, 775 (1996).
- [12] Chang Hoi Hur, Kyoung Bo Han, Kyeong Ah Jeon, Sang Yeol Lee. Thin Solid Films **400**, 169 (2001).
- [13] Huaping Xu, Hong Zhu, K. Hashimoto, T. Kiyomoto. Vacuum **59**, 628 (2000).
- [14] B. Huybrechts, K. Ishizaki, M. Takata. J. Mater. Sci. **30**, 2463 (1995).
- [15] Sanjib Saha, S.B. Krupanidhi. Mater. Sci. Eng. B **57**, 135 (1999).
- [16] Ю.А. Бойков, Т. Классон. ФТТ **43**, 323 (2001).
- [17] M.M. Gallego, A.R. West. J. Appl. Phys. **90**, 394 (2001).