

Перераспределение избыточного объемного заряда в структурах на основе монокристаллического титаната стронция

© А.И. Дедык, Л.Т. Тер-Мартirosян

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 июля 1995 г.)

На основе представлений о зонном механизме транспорта в монокристаллическом титанате стронция (STO) проведена оценка параметров, характеризующих локализацию и перераспределение объемного заряда в STO при $T < 100$ К. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей концентрации носителей заряда от температуры позволило оценить положение уровня Ферми в STO при $T = 4.2$ К с помощью соотношения $E_F - E_v \sim 10$ меВ. Обсуждаются явления на контакте металл/STO, YBCO/STO.

В последнее время возрос интерес к применению в микроэлектронике виртуального сегнетоэлектрика титаната стронция [1–3]. Исследователей привлекают высокие диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая нелинейность (зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля) этого материала [4]. В большинстве случаев речь идет об охлаждаемых устройствах, использующих также явление высокотемпературной сверхпроводимости.

Однако применение титаната стронция (STO) в низкотемпературной электронике обычно связано с необходимостью нанесения подводящих электродов на STO и приложения к ним внешнего напряжения. При этом, как показывает эксперимент, в STO появляется избыточный отрицательный объемный заряд (ОЗ), электрическое поле которого существенно влияет на емкость конденсаторной структуры вследствие диэлектрической нелинейности материала. Перераспределение ОЗ под действием внешнего поля приводит к изменению емкости структуры, которое сохраняется и после выключения внешнего поля; это явление получило название "диэлектрического гистерезиса" [5]. Диэлектрический гистерезис проявляется в STO при $T \leq 80$ К.

Учет особенностей поведения ОЗ весьма важен при оценке характеристик конденсаторных структур на основе STO.

Высококачественный монокристаллический STO представляет собой широкозонный невырожденный ($E_g \simeq 3.2$ эВ) дырочный полупроводник; уровень Ферми при $T \simeq 100$ К располагается вблизи потолка валентной зоны [6]. Работа выхода металлов, обычно используемых в качестве электродов в конденсаторных структурах, составляет ~ 4.5 эВ, что значительно меньше работы выхода монокристаллического STO без дефицита по кислороду. Разница между ними изменяется от 1.2 эВ при 300 К до 1.7 эВ при 100 К [6], так что при контакте нормального металла с STO в последнем образуется барьер для дырок [7], обусловленный переходом электронов из электрода в

STO вследствие различия в работах выхода и, возможно, переносом заряда напыляемыми частицами металла. При достаточно большом внешнем напряжении, приложенном к конденсатору, ОЗ увеличивается за счет инжекции электронов из катода [8].

В случае электродов из высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) дело обстоит иначе. Как известно, работа выхода YBCO равна 5.2–6 эВ, а при частичном уходе кислорода из решетки работа выхода возрастает до значений 6.3–7.5 эВ [9]. Имеются основания предполагать, что поверхность кристалла STO непосредственно перед нанесением слоя YBCO оказывается обедненной кислородом вследствие нагрева при низком давлении; тогда в процессе напыления слой YBCO, прилегающий к поверхности STO, скорее всего, отдает частично кислород кристаллу STO, и, таким образом, работа выхода электрода возрастает. Если работа выхода YBCO становится больше, чем в случае STO, при контакте YBCO и STO электроны будут переходить из STO в электрод, образуя антизапирающий контакт (изгиб зон вверх).

Вместе с тем следует иметь в виду, что характер явлений на контакте YBCO и STO определяется разностью работ выхода YBCO и STO, значения которых известны лишь весьма приблизительно, поэтому определенные суждения о характере явлений на контакте YBCO/STO пока не могут быть сделаны.

Далее ограничимся случаем электродов из нормального металла.

Прежде всего отметим, что в настоящее время отсутствует общепринятый подход к описанию механизма транспорта заряда в монокристалле титаната стронция. С одной стороны, оценка средней длины свободного пробега дает значение, много меньшее постоянной решетки, что, как известно, косвенно свидетельствует об автолокализации носителя заряда, т. е. о поляронном механизме. Оценки характеристик поляронного механизма в монокристалле титаната стронция с помощью экспериментальных данных о подвижности носителей заряда дали значения резо-

нансного интеграла перекрытия $J \cong 0.12 \text{ eV}$, энергии активации прыжка $E_a \cong 0.14 \text{ eV}$ энергии продольного поляризационного фонона $h\omega_0 \cong 0.042 \text{ eV}$ [10]. С другой стороны, при этих значениях величин, характеризующих поляронный механизм, при $T \leq 300 \text{ K}$ параметр $\eta_3 = J^2/E_a kT \geq 4$. Неравенство $\eta_3 > 1$ означает (см., например, с. 267 в [11]), что носитель заряда, покинувший яму, может пройти много элементарных ячеек прежде, чем будет снова автолокализован. Кроме того, в рассматриваемом случае ширина поляронной (перенормированной) зоны при $T = 4.2 \text{ K}$ составляет около $8kT$, так что эффект локализации должен быть ослаблен.

С учетом этих обстоятельств в настоящей работе сделана попытка объяснить наблюдаемые особенности поведения ОЗ в монокристалле титаната стронция на основе зонного режима транспорта заряда. Подчеркнем, что нас будут интересовать лишь некоторые конкретные распределения ОЗ (равномерное и сосредоточенное у одного электрода). Собственно механизм транспорта заряда не будет затрагиваться. При этом автолокализация носителей заряда может привести к увеличению его эффективной массы, что практически не окажет влияния на сделанные далее оценки.

Учитывая совокупность известных экспериментальных данных по температурным зависимостям проводимости δ и подвижности μ свободных носителей заряда в STO при $T \geq 100 \text{ K}$ [6], можно с достаточным основанием предположить, что при 4.2 K значение подвижности больше, чем при 100 K ($\mu(100 \text{ K}) \simeq 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).

В [6] приведена экспериментальная оценка значения проводимости при 4.2 K : $\delta \simeq 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; с учетом погрешности измерений значение δ находится в пределах $3 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Тогда при $T = 4.2 \text{ K}$ концентрация свободных носителей заряда (дырок) $P \sim 10^9 - 10^{11} \text{ m}^{-3}$.

Принимая эффективную массу дырки приблизительно равной массе свободного электрона, находим эффективное число N_v состояний в валентной зо-

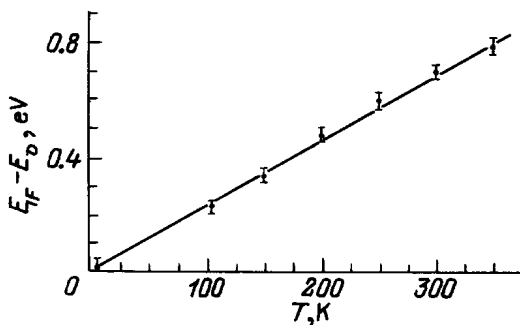


Рис. 1. Температурная зависимость положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны для монокристаллического STO.

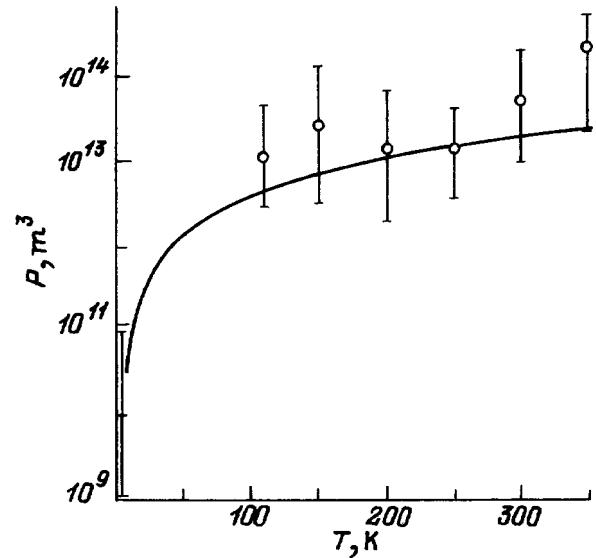


Рис. 2. Расчетная и экспериментальная (точки) зависимости концентрации дырок от температуры для монокристаллического STO.

не [10]; при $T = 4.2 \text{ K}$ $N_v \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Теперь можно оценить положение уровня Ферми E_F относительно потолка валентной зоны E_v для невырожденного газа свободных носителей заряда [6,10,12].

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{P}. \quad (1)$$

При $N_v \simeq 4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, $T = 4.2 \text{ K}$ и $P \sim 10^9 - 10^{11} \text{ m}^{-3}$ получаем соответственно 11.5 и 9.68 meV. Учитывая сделанные выше приближения, можно сказать, что при 4.2 K положение уровня Ферми в STO определяется соотношением $E_F - E_v \sim 10 \text{ meV}$.

Сравнивая полученное значение разности $E_F - E_v$ при $T = 4.2 \text{ K}$ со значениями $E_F - E_v$ в интервале температур 100–3000 K [6], легко заключить, что все данные укладываются на линейную зависимость

$$E_F - E_v \simeq AT, \quad (2)$$

где $A \simeq 2.4 \text{ meV/K}$ (рис. 1). Используя (1) и (2), легко установить, что концентрация P свободных дырок в STO пропорциональна $T^{3/2}$, что хорошо согласуется со значениями концентрации $P(T)$, определенными по экспериментально найденным значениям проводимости и подвижности [6] (рис. 2).

Полученные оценки позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые особенности поведения ОЗ в кристалле STO.

При $T = 4.2 \text{ K}$ локализованный избыточный отрицательный ОЗ сохраняется в кристалле STO в течение нескольких суток [13], а возможно, и дольше. Под действием внешнего электрического поля избыточный ОЗ при $T = 4.2 \text{ K}$ перераспределяется по толщине кристалла, располагаясь вблизи положительного электрода (анода). Перемещение ОЗ к

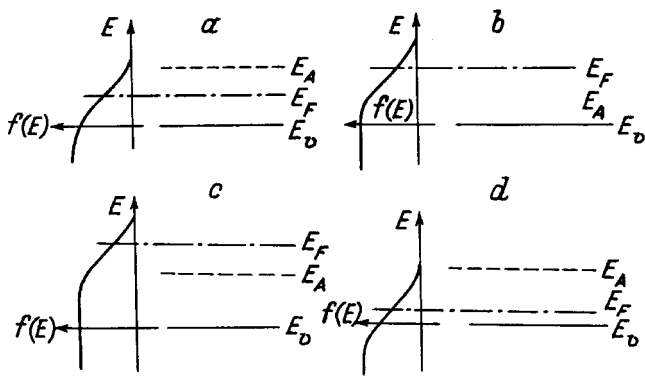


Рис. 3. Функция распределения и положение уровня Ферми при различных концентрациях избыточного ОЗ.

аноду обуславливает возрастание начальной емкости структуры ("положительный гистерезис") [8].

При $T \approx 300\text{K}$ и при замкнутых накоротко электродах избыточный ОЗ распределяется равномерно по толщине кристалла STO. Экспериментально оцененное время установления этого распределения составляет десятки минут. Распределение ОЗ при $T = 4.2\text{K}$ соответствует минимальной начальной емкости структуры [8].

Для объяснения наблюдаемых особенностей поведения ОЗ предположим, что имеет место следующий механизм.

ОЗ локализуется в кристалле STO на акцепторах; концентрация заряженных акцепторов достигает (в результате инжекции) значений $N_A \approx 5 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$ [14], что значительно больше концентрации P свободных дырок (рис. 1).

Рассмотрим сначала распределение электронов по энергиям при $T = 4.2\text{K}$.

Пусть в кристалле имеется равномерно распределенный избыточный отрицательный ОЗ, локализованный на мелких акцепторах с энергией активации $E_A - E_v \approx 20 \text{meV}$. Это значение приблизительно вдвое больше значения разности $E_F - E_v$ при 4.2K (рис. 3,а), соответствующего отсутствию избыточного ОЗ. Иначе говоря, при отсутствии избыточного ОЗ акцепторы практически свободны. При появлении отрицательного избыточного ОЗ уровень Ферми повышается. На рис. 3,б принято, что при 4.2K и при максимальном избыточном ОЗ (концентрация заряженных акцепторов $N_A \approx 5 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$) уровень Ферми совпадает с акцепторным уровнем. Поскольку при этом $E_A - E_v \gg kT \approx 0.36 \text{meV}$, ОЗ сохраняется в течение длительного времени.

При приложении к кристаллу STO внешнего электрического поля возникает наклон энергетических уровней к аноду, при этом электроны в валентной зоне вблизи ее потолка перемещаются к аноду.

Заметим, что мы пренебрегаем протеканием постоянного тока через кристалл STO, учитывая наличие барьеров для дырок на контактах электрод/STO [7].

Таким образом, под действием внешнего поля концентрация дырок около катода возрастает, а около анода уменьшается, так что положение уровней Ферми в этих областях становится различным. Это приводит к возрастанию концентрации электронов, локализованных на акцепторах, около анода (рис. 3,с) и к уменьшению концентрации электронов, локализованных на акцепторах, около катода (рис. 3,д). Иначе говоря, уровень Ферми около катода понижается, а около анода повышается. В результате избыточный ОЗ оказывается размещенным около анода; такое расположение ОЗ сохраняется и при выключении внешнего поля, что обуславливает "положительный" гистерезис.

При $T \approx 300\text{K}$ в тех областях, где плотность заряженных акцепторов меньше, электроны из валентной зоны переходят под действием теплового возбуждения ($kT \approx 25 \text{meV} > E_A - E_v$) на акцепторные уровни, образуя неравномерное распределение свободных дырок по толщине кристалла выравнивается за счет диффузии; в результате в равновесном состоянии распределение локализованных на акцепторах электронов и свободных электронов (дырок) в валентной зоне оказывается равномерным. При этом высота барьера на контакте остается неизменной.

Таким образом, предположение о зонном механизме транспорта заряда при 4.2K в кристалле STO позволяет объяснить все наблюдаемые особенности поведения ОЗ.

Однако конфигурация энергетических зон в непосредственной близости от электрода остается неясной. Это связано с тем, что тонкий приповерхностный слой STO может оказаться лишенным части кислорода при нанесении электрода. Кроме того, отсутствуют количественные данные о плотности поверхностных состояний в кристалле STO. По этим же причинам не удастся надежно оценить высоту барьера, определяющего инжекцию электронов из катода в STO.

Подчеркнем, что все вышеизложенное относится к высококачественному монокристаллу STO. При наличии большого количества дефектов (особенно это характерно для пленок STO, нанесенных на подложку) положение уровня Ферми неизвестно. То же относится и к случаю электродов из высокотемпературного сверхпроводника, нанесение слоя которого приводит к восстановлению приповерхностного слоя STO толщиной порядка десятков μm . Частично восполнить дефицит по кислороду в приповерхностном слое STO удастся последующим отжигом структуры в атмосфере кислорода [13]. Однако определенные данные о свойствах STO после отжига в кислороде в непосредственной близости от электрода в литературе отсутствуют.

Вместе с тем отмеченные выше явления на контакте представляют особый интерес именно в случае малых ($\sim 1 \mu\text{m}$) толщин слоя STO. Ясно, что в этом случае вся толщина пленки STO, если электроды выполнены из нормального металла, будет равномерно заполнена избыточным отрицательным ОЗ, образованным перешедшими из электрода электронами, при этом уровень Ферми поднимется над потолком валентной зоны, и соответственно понизится концентрация дырок.

Таким образом, на основе представлений о зонном механизме транспорта заряда в кристаллах STO предложено качественное описание процессов перераспределения избыточного отрицательного ОЗ для случая электродов из нормального металла. В результате сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей концентрации носителей заряда от температуры оценено положение уровня Ферми в STO с помощью соотношения $E_F - E_v \cong 2.4T \text{ meV}$. Особенности контакта YBCO/STO требуют дальнейшего изучения.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность О.Г. Вендику за полезные дискуссии.

Работа выполнена в рамках Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" (проект № 94051).

Список литературы

- [1] T. Uchihashi, T. Okusako, T. Tsuyuguchi, Y. Sugawara, M. Igarashi, R. Kaneko, S. Morita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, Pt 1, 9B, 5573 (1994).
- [2] T. Fujii, K. Sakuta, T. Awaji, K. Matsui, T. Hirano, Y. Oqawa, T. Kobajashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, Pt 2, 5B, L612 (1992).
- [3] O.G. Vendik, L.T. Ter-Martirosyan, A.I. Dedyk, S.F. Karmanenko, R.A. Chakalov. *Ferroelectrics* **144**, 1-4, 33 (1993).
- [4] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. Сов. радио, М. (1979). 272 с.
- [5] О.Г. Вендик, А.И. Дедык, Р.В. Дмитриева, А.Я. Зайончковский, Ю.В. Лихолетов, А.С. Рубан. *ФТТ* **26**, 3, 684 (1984).
- [6] А.И. Дедык, Г.Д. Лоос, М.В. Павловская, Л.Т. Тер-Мартirosян. *ФТТ* **35**, 11, 3172 (1993).
- [7] А.Л. Холкин, Ю.И. Сезонов, В.А. Трепаков, Ю.В. Лихолетов. *ФТТ* **29**, 4, 1252 (1987).
- [8] А.И. Дедык, С.Ф. Карманенко, М.Н. Малышев, Л.Т. Тер-Мартirosян. *ФТТ* **37**, 11, 3470 (1995).
- [9] С.И. Шкуратов, В.Г. Месяц, С.Н. Иванов, Ю.В. Чернышев, Ю.М. Юмагузин. *СФХТ* **3**, 6, Ч. 2, 1214 (1990).
- [10] D. Keroack, V. Lepine, J.L. Brebner. *J. Phys.* **C17**, 5, 833 (1984).
- [11] Поляроны / Под ред. Ю.А. Фирсова. Наука, М. (1975). 424 с.
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1977). 672 с.
- [13] U.T. Hochli. *Ferroelectrics* **7**, 237 (1974).
- [14] А.И. Дедык, Л.Т. Тер-Мартirosян. *ЖТФ* **64**, 3, 51 (1994).