

12
Линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленочных гетероструктур BaTiO_3/Si , полученных методом импульсного лазерного осаждения

© С.В. Барышников¹, Е.В. Чарная², Т.А. Мередилина¹, А.Ю. Милинский¹,
А.Ю. Гойхман³, К.Ю. Максимова³

¹ Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Балтийский федеральный университет,
Калининград, Россия

E-mail: svbar2003@list.ru, charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2014 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения изготовлены гетеропереходы, состоящие из пленок BaTiO_3 n -типа толщиной 70 nm и кремниевых подложек p -типа с ориентацией (100). На основе линейных и нелинейных диэлектрических измерений показано, что в пленках титаната бария происходят три последовательных структурных перехода между кубической, тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фазами с параметрами, несколько отличающимися от параметров соответствующих переходов в монокристалле BaTiO_3 . Геометрия диэлектрических измерений различалась при выявлении конкретных фазовых переходов. Наблюдалось значительное увеличение нелинейности гетероперехода при переходе пленки в сегнетоэлектрическое состояние.

1. Введение

Использование сегнетоэлектрических материалов в многослойных структурах, например в контакте с полупроводниками, существенно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут перестраиваться после воздействия импульсов поляризующего электрического поля. Первые работы по исследованию устройств, изготовленных на основе структур металл–сегнетоэлектрик–полупроводник, были начаты еще в 60-е годы прошлого века [1,2]. К таким устройствам относятся сегнетоэлектрические полевые транзисторы, сегнетоэлектрические туннельные диоды, микродатчики, нелинейные конденсаторы и т.д. В настоящее время это направление быстро развивается в связи с развитием нанoeлектроники [3–5]. Активно ведутся поиски новых технологий для получения сегнетоэлектрических тонких пленок с нужными параметрами.

В частности, авторами работы [3] сообщалось об изготовлении p – n -переходов, состоящих из n -типа SrTiO_3 и BaTiO_3 и кремниевых подложек p -типа, методом импульсного лазерного осаждения. Переход BaTiO_3/Si обладал хорошими выпрямительными свойствами и малым током утечки при комнатной температуре. Было показано, что структура BaTiO_3/Si , полученная при температуре 650°C, перспективна для создания электронных устройств. Для n – n -гетеропереходов, состоящих из пленок BaTiO_3 на кремниевых подложках, при низких температурах был обнаружен туннельный эффект [4], который проявлялся в резком увеличении тока при превышении порогового напряжения. В работе [5] сообщалось,

что в p – n -гетероструктурах $\text{BaTiO}_{3-x}/\text{Si}$, изготовленных методом лазерно-ассистированной молекулярно-лучевой эпитаксии, форма вольт-амперных характеристик зависит от направления и величины поляризации сегнетоэлектрических пленок.

Однако, несмотря на значительный интерес к пленочным гетероструктурам полупроводник–сегнетоэлектрик, многие вопросы, связанные с влиянием технологии на характеристики гетеропереходов и сегнетоэлектрические свойства пленок, остаются до конца нерешенными. В настоящей работе приводятся результаты исследования нанопленочных n – p -гетероструктур BaTiO_3/Si , полученных методом импульсного лазерного осаждения. Показано, что в пленке титаната бария на кремниевой подложке происходят три последовательных структурных фазовых перехода с параметрами, несколько отличающимися от параметров соответствующих переходов в монокристалле BaTiO_3 .

2. Образцы и эксперимент

Образцы BaTiO_3/Si были получены методом импульсного лазерного осаждения с использованием сфокусированного излучения третьей гармоники ($\lambda = 266$ nm) импульсного твердотельного лазера Nd:YAG с длительностью импульса 18 ns и частотой следования импульсов 10 Hz. Подложка представляла собой пластину монокристаллического кремния толщиной 380 μm с проводимостью p -типа и ориентацией перпендикулярно оси (100). Удельная электропроводность при комнатной

температуре составляла $8.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. До нанесения пленки титаната бария и электродов производилось удаление оксидного слоя с поверхности кремния. Этот процесс осуществлялся в два этапа: сначала кремний травился плавиковой кислотой, а затем отжигался при температуре 700°C в сверхвысоком вакууме.

Поликристаллические пленки BaTiO_3 наносились на поверхность кремния в кислородной среде при давлении 0.27 Pa , чтобы избежать сильного восстановления образцов из-за потери кислорода [6]. В таких условиях происходило частичное восстановление BaTiO_3 , приводящее к росту электропроводности, детально описанному в разделе 3. Толщина пленок титаната бария составляла 70 nm . Качество поверхности контролировалось с помощью рентгеновской рефлектометрии и электронной микроскопии. Затем при давлении 10^{-7} Pa на свободную поверхность пленки BaTiO_3 напылялись один или два серебряных электрода толщиной $\sim 200 \text{ nm}$. Для контакта с кремниевой подложкой применялась In-Ga паста.

Для измерения линейных диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном от 20 Hz до 1 MHz и возможностью подавать смещающее напряжение до 63 V . Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 77 до 420 K со скоростью 2 K/min . Погрешность определения диэлектрической проницаемости не превышала 2% . Точность определения температуры составляла 0.2 K .

Установка для исследований температурных зависимостей нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 kHz . Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZETView. В процессе эксперимента записывались амплитуды основной и третьей гармоник. Более подробно принцип нелинейных измерений в сегнетоэлектриках описан в [7].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости емкости и $\tan \delta$ пленочной структуры BaTiO_3/Si на частоте 1 MHz . Измерения проводились при смещающем напряжении -1 V , при котором гетеропереход заперт. В качестве контактов использовались электроды на поверхности пленки титаната бария и на свободной поверхности кремниевой подложки. Данные, показанные на рис. 1, получены в режиме нагрева. На рис. 1 имеется выраженная аномалия емкости около 400 K , сопровождающаяся ростом потерь. Температура аномалии соответствует точке Кюри для титаната бария, в которой происходит понижение симметрии от кубической до

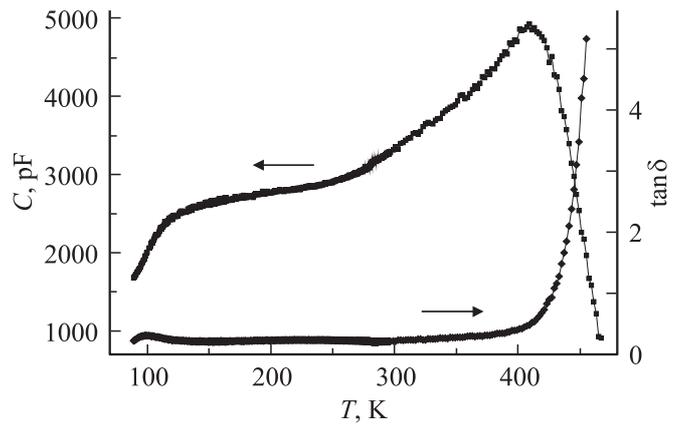


Рис. 1. Температурные зависимости емкости C и $\tan \delta$ гетероструктуры BaTiO_3/Si при отрицательном смещении -1 V , измеренные в процессе нагрева. Электроды нанесены на свободные поверхности пленки титаната бария и подложки.

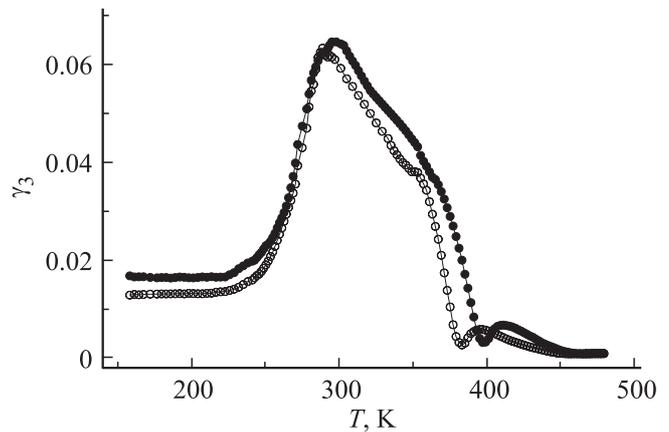


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента третьей гармоники γ_3 , полученная при отрицательном смещении -1 V . Темные кружки — нагрев, светлые — охлаждение. Электроды нанесены на свободные поверхности пленки титаната бария и подложки.

тетрагональной [8]. Аномалии, соответствующие двум последующим структурным фазовым переходам [8], на кривых, приведенных на рис. 1, практически не видны.

Как видно из рис. 1, аномалия при сегнетоэлектрическом переходе сильно размыта и не позволяет с хорошей точностью определить температуру перехода. Поэтому в той же геометрии эксперимента были проведены исследования температурной зависимости коэффициента генерации третьей гармоники γ_3 , рассчитываемого по формуле $\gamma_3 = U_3/U_0$, где U_3 и U_0 — амплитуды третьей гармоники и основного сигнала. Результаты нелинейных измерений показаны на рис. 2.

Как показано в [7], при переходе в сегнетоэлектрическое состояние нелинейные свойства резко возрастают. При этом минимум коэффициента генерации третьей гармоники наблюдается при температуре Кюри. Таким

Температуры T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} фазовых переходов между кубической и тетрагональной, тетрагональной и ромбической, ромбической и ромбоэдрической фазами соответственно для монокристалла (табличные данные) и пленки BaTiO₃ на кремниевой подложке в процессе охлаждения/нагрева

	T_{c3} , К	T_{c2} , К	T_{c1} , К
Монокристалл	173/183	268/278	391/393
Пленка	176/176	250/284	385/395

образом, по данным, приведенным на рис. 2, можно определить температуры сегнетоэлектрического перехода в режиме нагрева и охлаждения. Эти температуры приведены в таблице вместе с данными для монокристалла титаната бария. Видно, что гистерезис при фазовом переходе значительно уширяется, в основном за счет понижения температуры перехода в режиме охлаждения.

Рассмотрим причины, по которым проведенные линейные диэлектрические исследования не выявили структурных переходов из тетрагональной фазы в ромбическую и из ромбической в ромбоэдрическую. Емкость пленочной слоистой структуры представляет собой последовательное соединение емкости гетероперехода C_{p-n} и емкости пленки титаната бария C_{BT} . Для нахождения емкости гетероперехода можно воспользоваться хорошо известными формулами [9], дающими в данном случае выражение

$$C_{p-n} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{Si}\epsilon_{BT}N_pN_n}{2(\phi_k - U)(\epsilon_{Si}N_p + \epsilon_{BT}N_n)}}, \quad (1)$$

где ϕ_k — контактная разность потенциалов, U — напряжение на переходе, ϵ_{Si} и ϵ_{BT} — диэлектрические проницаемости кремния и титаната бария соответственно, N_p и N_n — число дырок в кремнии и электронов в титанате бария соответственно.

На основе специально проведенных измерений проводимости кремниевой подложки можно показать, что при комнатной температуре для кремния $N_p \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_{Si} \approx 12$. Для монокристаллов титаната бария, подвергнутых отжигу в атмосфере кислорода при низком давлении, при комнатной температуре плотность носителей заряда и диэлектрическая проницаемость имеют значительно большие величины: $N_n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_{BT} \approx 10^3$ [6]. Вследствие этого соотношение (1) можно привести к виду

$$C_{p-n} \approx \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{Si}N_p}{2(\phi_k - U)}}. \quad (2)$$

Отсюда следует, что емкость гетероперехода слабо зависит от ϵ_{BT} . Емкость образца с учетом емкости пленки

титаната бария имеет вид

$$C = \frac{C_{BT}C_{p-n}}{C_{BT} + C_{p-n}}. \quad (3)$$

За счет большой величины диэлектрической проницаемости емкость пленки титаната бария превышает емкость гетероперехода, так что $C \approx C_{p-n}$ и слабо зависит от проницаемости сегнетоэлектрической пленки. Хорошо известно, что пики на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости при фазовых переходах из тетрагональной в ромбическую фазу и из ромбической в ромбоэдрическую фазу для объемного BaTiO₃ значительно слабее пика при сегнетоэлектрическом переходе [8]. Вследствие этого, хотя пик диэлектрической проницаемости при температуре Кюри еще виден при измерении емкости последовательного соединения гетероперехода и пленки титаната бария, диэлектрические аномалии в области двух других фазовых переходов могут быть не заметны, несмотря на то что фазовые переходы существуют в пленке титаната бария.

Поэтому для выявления существования низкотемпературных фазовых переходов в пленке титаната бария нами были проведены диэлектрические исследования и измерения проводимости в геометрии, при которой оба электрода наносились на свободную поверхность сегнетоэлектрической пленки (вставка на рис. 3).

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельной проводимости $\sigma(T)$ для пленки титаната бария и подложки кремния. Измерение сопротивления пленки осуществлялось при малом напряжении $\sim 0.1 \text{ V}$, в результате чего гетеропереход был закрыт и подложка не влияла на характеристики пленки. Сопротивление кремниевой подложки измерялось в отсутствие пленки титаната бария. Измерения проводились на частоте 1 kHz. На температурной зависимости проводимости

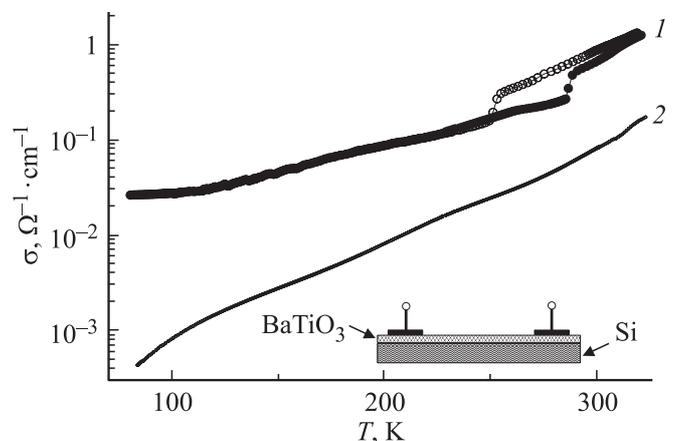


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности σ пленки BaTiO₃ (1) и подложки (2) от температуры. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение. На вставке показано расположение электродов.

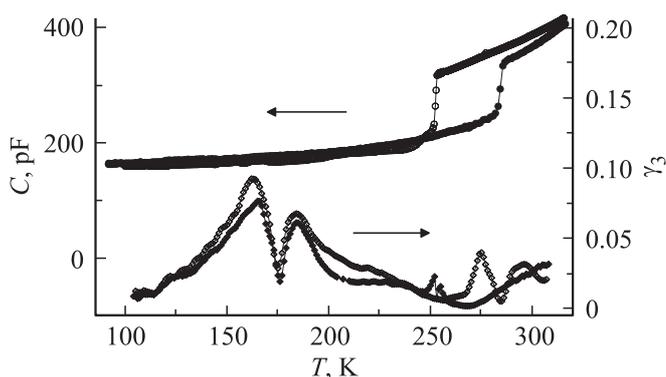


Рис. 4. Температурные зависимости емкости C на частоте 10 kHz и коэффициента третьей гармоники γ_3 при планарной геометрии электродов. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение.

для пленки титаната бария виден скачок при фазовом переходе между ромбической и тетрагональной фазами, а также гистерезис при нагреве и охлаждении. Аналогичные скачки наблюдались при фазовом переходе в проводящих монокристаллах титаната бария и в керамике [10] и объяснялись влиянием анизотропии проводимости в тетрагональной фазе, что при перестройке кристаллической структуры и изменении направления спонтанной поляризации приводит к скачку электропроводности. Таким образом, измерения электропроводности можно использовать для определения температур фазового перехода. Как показано далее, полученные из электропроводности температуры перехода совпадали с температурами перехода, определенными по диэлектрическим измерениям. Эти температуры фазового перехода тетрагональная–ромбическая фаза приведены в таблице.

Зависимости емкости планарного конденсатора на частоте 10 kHz и коэффициента третьей гармоники от температуры в интервале 100–300 K показаны на рис. 4. Из зависимости $C(T)$ следует, что для выбранной геометрии расположения электродов фазовый переход тетрагональная–ромбическая фаза хорошо виден на температурной зависимости емкости и имеет большой температурный гистерезис (в 3 раза шире, чем для монокристаллов). Температуры перехода совпадают с температурами, полученными из измерений электропроводности. Фазовый переход ромбическая–ромбоэдрическая фаза на зависимости емкости от температуры не наблюдался.

Следует отметить, что емкость, измеренная в планарной геометрии, имеет существенную зависимость от частоты, которая усиливается в тетрагональной фазе. Можно предположить, что дисперсия связана со структурой пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Такие пленки являются поликристаллическими мелкозернистыми и, как уже отмечалось, проводящими. Свободные носители концентрируются на

границах зерен, в результате чего появляется поляризация типа максвелл-вагнеровской [11], приводящая к низкочастотной дисперсии.

Однако для коэффициента третьей гармоники аномалия в области фазового перехода между ромбической и ромбоэдрической фазами хорошо видна при температуре 176 K, причем для данного перехода температурный гистерезис в пленке титаната бария практически отсутствует. Найденные из эксперимента температуры фазовых переходов приведены в таблице.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что в пленке титаната бария на кремниевой подложке сохраняются все три последовательных структурных фазовых перехода, которые происходят в монокристалле. Из таблицы следует, что различие температур фазовых переходов в пленке и монокристалле сводится преимущественно к расширению гистерезиса между нагревом и охлаждением для двух высокотемпературных переходов и схлопыванию гистерезиса при низкотемпературном переходе. Можно предположить, что изменения в характере переходов обусловлены как структурой пленки сегнетоэлектрика, полученной методом импульсного лазерного осаждения, так и возможными механическими напряжениями в пленке, вызванными различием постоянных решетки титаната бария и кремния.

4. Заключение

Результаты линейных и нелинейных диэлектрических исследований гетероструктур на основе пленок BaTiO_3 n -типа, нанесенных методом импульсного лазерного осаждения на кремниевые подложки p -типа с ориентацией (100), выявили существование в пленке трех последовательных структурных переходов между кубической, тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фазами. Диэлектрические измерения проводились при различном расположении электродов для получения информации о разных фазовых переходах. Для переходов кубическая–тетрагональная фаза и ромбическая–ромбоэдрическая фаза данные о температурах переходов были получены на основе измерений генерации третьей гармоники. При переходе между тетрагональной и ромбической фазами был также обнаружен скачок электропроводности. Температуры переходов были близки к температурам соответствующих переходов в монокристаллах титаната бария. Для переходов кубическая–тетрагональная симметрия и тетрагональная–ромбическая симметрия наблюдалось значительное уширение температурного гистерезиса при нагреве и охлаждении, тогда как для перехода между ромбической и ромбоэдрической фазами гистерезис отсутствовал в пределах экспериментальной точности.

Список литературы

- [1] R. Zuleeg, H.H. Wieder. *Solid State Electron.* **9**, 657 (1966).
- [2] D.E. Sawyer. *Appl. Phys. Lett.* **13**, 392 (1968).
- [3] D. Hunter, K. Lord, T.M. Williams, K. Zhang, A.K. Pradhana, D.R. Sahu, J.-L. Huang. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092 102 (2006).
- [4] L.Z. Hao, Q.Z. Xue, X.L. Gao, Q. Li, Q.B. Zheng, K.Y. Yan. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 212 105 (2007).
- [5] G.Z. Liu, K.J. Jin, J. Qiu, M. He, H.B. Lu, J. Xing, Y.L. Zhou, G.Z. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252 110 (2007).
- [6] V.M. Fridkin. *Ferroelectric semiconductors*. Consultants Bureau, NY (1980). 318 p.
- [7] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).
- [8] F. Jona, G. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Dover Publ., INC., NY (1993). 402 p.
- [9] *Physics and technology of heterojunction devices* / Eds D.V. Morgan, R.H. Williams. P. Peregrinus Ltd, London (1991). 310 p.
- [10] B.L. Mattes. *J. Appl. Phys.* **34**, 682 (1963).
- [11] A.R. Von Hippel. *Dielectric materials and applications*. Artech House Publ., Boston, MA (1995). 456 p.