

06.4;13.1

Смена направления обхода петли на высокочастотных вольт-фарадных характеристиках при критическом значении смещающего напряжения, диэлектрические свойства и эффекты памяти в гетероструктуре $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$

© А.В. Павленко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2023 г.

В окончательной редакции 28 июля 2023 г.

Принято к публикации 31 июля 2023 г.

Методом высокочастотного катодного распыления на подложке Si(001) с предварительно осажденным подслоем SrTiO_3 (STO) выращена c -ориентированная пленка ниобата бария-стронция состава $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN60) толщиной 600 nm. Показано, что пленка относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам. При анализе высокочастотных вольт-фарадных характеристик гетероструктуры SBN60/STO/Si(001) при $U = 0-24$ V установлена критическая величина электрического напряжения (~ 10 V), в окрестности которой наблюдалось изменение направления обхода петли $C(U)$. Показано, что это может быть связано с увеличением роли по мере роста амплитуды U встроенного заряда, образующегося на границе раздела пленки и подложки, на фоне переключения сегнетоэлектрической поляризации в пленке SBN60. Обсуждаются причины выявленных закономерностей и их роль при изучении эффектов памяти в гетероструктуре SBN60/STO/Si(001).

Ключевые слова: ниобат бария-стронция (SBN), структуры металл-сегнетоэлектрик-полупроводник, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.19.56265.19652

Гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических (СЭ) пленок, осажденных непосредственно на полупроводниковые (ПП) подложки, представляют интерес при разработке элементов памяти, пироэлектрических приемников излучения и микроэлектромеханических систем [1]. Длительное время идет активный поиск оптимальных по составу и технологии получения СЭ-материалов для применения в ПП-технологиях, интенсивно рассматриваются сложные оксиды различных структурных семейств [1–3]. К числу перспективных СЭ-материалов относятся ниобаты бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), которые являются основными материалами в виде наноразмерных пленок в отличие от сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита или слоистого перовскита. Однако, несмотря на то что в виде монокристаллов SBN с $x = 0.61$ (конгруэнтный состав) и $x = 0.75$ успешно применяются в электрооптике, фоторефрактивных и нелинейных оптических областях, вопросы о механизмах, ответственных за возникновение сегнетоэлектрической поляризации [4,5], формирование диэлектрических свойств (в частности, проявление релаксорных свойств) [6], актуальны и в настоящее время. На монокристаллических подложках кремния пленки SBN были получены только текстурованными (поликристаллическими) [7–9], однако за счет использования при росте промежуточных слоев их текстурностью можно управлять [9], что является важным, так как СЭ-поляризация в SBN направлена только

вдоль направления (001) и возникает соответствующая анизотропия свойств. Проведенные нами предварительные исследования показали, что в качестве такого подслоя, получаемого в близких к SBN технологических условиях, может быть рассмотрен SrTiO_3 (STO) (high-k диэлектрик с $\epsilon = 310$ и $E_g = 3.2$ eV, перспективный изолятор для интегральных схем [1]), использование которого начиная с толщин ~ 10 nm позволяет получить полностью c -ориентированные пленки SBN. С учетом того, что как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения интерес представляют исследования пленок SBN в окрестности конгруэнтного состава (высокие значения диэлектрической проницаемости (> 900), электрооптических ($r_{13} = 45$ pm/V, $r_{33} = 250$ pm/V) и пироэлектрических ($0.065 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) постоянных, близость к области перехода нормальный сегнетоэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик-релаксор), целью настоящей работы является установление закономерностей формирования диэлектрических свойств и эффектов памяти в c -ориентированных пленках $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN60)/STO/Si(001).

Закономерности изменения свойств СЭ-пленок в указанных структурах в широких диапазонах температур и электрических полей, а также особенности проявления „сегнетоэлектрического эффекта поля“ [2] играют важную роль при их эксплуатации. Отметим, что информация о том, при каких x в пленках SBN происходит переход (кроссовер) нормальный сегнетоэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик-релаксор, а также о роли в

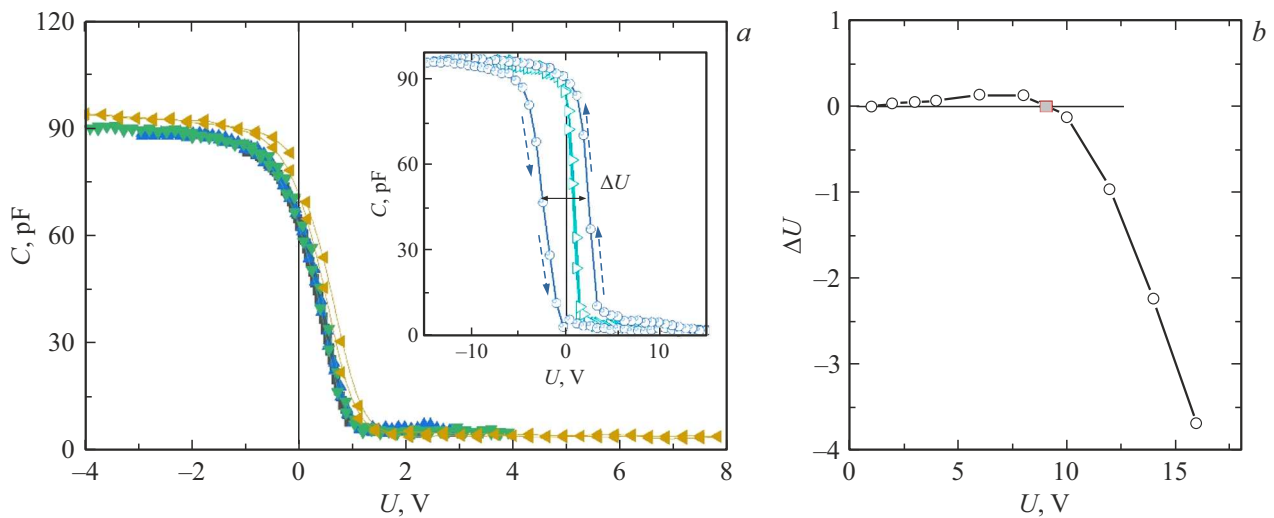


Рис. 1. *a* — зависимости $C(U)$ гетероструктуры SBN60/STO/Si(001) при комнатной температуре и $f = 10$ kHz; *b* — зависимость ширины (ΔU) зависимости $C(U)$ от амплитуды смещающего электрического напряжения. На вставке — зависимости $C(U)$ при амплитуде 10 V (кружки) и 18 V (треугольники).

этом деформации элементарной ячейки и структурного совершенства объектов, в настоящее время отсутствуют. В керамиках он происходит при $x \geq 0.53$ [10], а в кристаллах — при $x \geq 0.60$ [11]. В случае пленок SBN ввиду отсутствия систематических исследований актуально устанавливать, к какому типу сегнетоэлектриков они относятся, так как в случае гетероструктур типа металл–сегнетоэлектрик–полупроводник (МСЭП) для исследования макроскопических диэлектрических и СЭ-свойств используются подходы, базирующиеся на измерении конденсаторных структур металл/сегнетоэлектрик/металл, которые мало пригодны из-за влияния ПП-подложки. Одним из методов, который позволяет получить информацию как о характеристиках пленок, так и о взаимодействии сегнетоэлектрика с полупроводником, является анализ высокочастотных вольт-фарадных характеристик при различных внешних воздействиях. Базируется он на измерении зависимости емкости C гетероструктуры на высокой частоте (обычно частоты 10^4 – 10^6 Hz, когда концентрация инверсных электронов не успевает следовать за изменениями приложенного к структуре переменного напряжения) от приложенного к ней напряжения. В случае идеальных МСЭП-структур из параметров зависимости $C(U)$ можно установить величины диэлектрической проницаемости, характер переключения поляризации, коэрцитивного поля и другие параметры сегнетоэлектрика [12]. Однако в реальных структурах, как показано в данной работе, могут возникать существенные отклонения.

Пленки SBN60 и STO напылялись на различных установках с использованием метода высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода. В качестве подложки использовался Si (001) (КДБ-12, p -тип, $12 \Omega/\text{cm}$, толщина $360 \mu\text{m}$, полировка двухсторонняя), толщина SBN60 составила $\sim 600 \text{ nm}$, STO $\sim 10 \text{ nm}$ (тол-

щины оценивались по времени напыления). По данным рентгенодифракционного анализа пленка SBN60 была поликристаллической c -ориентированной, когда оси [001] элементарных ячеек ориентированы вдоль нормали к поверхности подложки (это доказывается наличием только отражений (00 l) на дифрактограмме θ – 2θ -сканирования), а в плоскости сопряжения их оси [100] и [010] ориентированы стохастически. Для диэлектрических измерений в перпендикулярном поверхности направлении были сформированы структуры металл–сегнетоэлектрик–полупроводник: в качестве электродов выступал слой Ag/Pd толщиной $\sim 150 \text{ nm}$, осажженный методом магнетронного распыления в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620 через теньевую маску с диаметром отверстий 90–100 μm . Для изучения эффекта поля в МСЭП-структуре и зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости ϵ пленки SBN60 были измерены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) объектов при T от -100 до 200°C с использованием анализатора TFAalyzer2000 и термостоллика Linkam THMS600-stage. Емкость образца измерялась на частотах 10^4 – 10^5 Hz при $U = 40 \text{ mV}$, частота управляющего электрического напряжения треугольной формы амплитудой от 0 до 24 V составляла 1 Hz.

На рис. 1 приведены зависимости $C(U)$ гетероструктуры SBN60/STO/Si(001), измеренные при температуре 20°C . Во всех случаях зависимость $C(U)$ имела вид высокочастотной ВФХ для структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [13]. Емкость образца в этом случае с учетом геометрического расположения слоев равняется $C = (1/C_{\text{FE}} + 1/C_{\text{Si}})^{-1}$, где C_{FE} — емкость сегнетоэлектрической пленки, C_{Si} — емкость кремниевой подложки. Если величина C_{FE} напрямую связана со значением ϵ и геометрическими размерами СЭ-пленки, а ее изменение обусловлено зависимостью ϵ

от U , то величина C_{Si} является функцией характеристик полупроводника: T и f (ее вид представлен, например, в [12], но в рамках настоящей работы, так как мы анализируем область, где превалирует C_{FE} , он неважен). Рассмотрим более детально закономерности изменения емкости всего образца C_{samp} . Минимальное значение емкости образца (рис. 1) составляет $C_{min} = 3.8$ pF, максимальное — $C_{max} = 96.5$ pF, а до полевого воздействия емкость образца имела промежуточное значение $C_0 = 70$ pF. Приложение положительного электрического напряжения к пленке приводило к снижению от C_0 до C_{min} емкости образца, обусловленной емкостью обедненного слоя полупроводника, отделяющего инверсный слой от квазинейтрального объема. При приложении отрицательного электрического напряжения величина C_{samp} сначала увеличивалась до значения C_{max} , обусловленного значением C_{FE} , и далее снижалась (это не наблюдается в МДП-структурах) из-за изменения диэлектрической проницаемости СЭ-пленки. По мере роста прикладываемого к гетероструктуре SBN60/STO/Si электрического напряжения начинали ярко проявляться эффекты памяти: на ВФХ возникал гистерезис, тип которого менялся от „поляризационного“ к „инжекционному“, что для структур МСЭП на основе ниобатов бария-стронция наблюдалось нами впервые. Если в малых полях по мере роста амплитуды электрического напряжения наблюдается увеличение ΔU (ширина зависимости $C(U)$ на половине высоты) от 0 до 0.4 V (рис. 1, b), то далее ΔU снижается, достигает нуля (т.е. на зависимости $C(U)$ гистерезис исчезает, см. вставку на рис. 1, a), а затем приобретает отрицательные значения. Гистерезис поляризационного типа на ВФХ структур МСЭП обусловлен главным образом переключением поляризации в сегнетоэлектрике: $\Delta U = 2h_{SBN60}E_C$ (E_C — коэрцитивное поле) [12], а величина и направление остаточной наполяризованности СЭ-пленки влияют на состояние области пространственного заряда в полупроводниковой подложке (обогащение, обеднение или инверсия). Значение C_{samp} гетероструктуры SBN60/STO/Si при $U = 0$ V, которое наблюдалось после приложения $U < 10$ V, достаточно быстро (в течение 10 s) релаксировало к исходному состоянию, а „усталость“ практически не наблюдалась вплоть до 10^9 циклов переключения n (рис. 2). Это свидетельствует о малых величинах остаточной поляризации в исследуемой пленке SBN60 (оценки показали, что она составляет $1.2 \mu C/cm^2$), как и в монокристаллических пленках SBN50 [14], и стабильности материала при многократном переключении поляризации. Отметим, что в поликристаллических пленках SBN60 значительная „усталость“ фиксировалась уже после 10^6 циклов переключения, что проявлялось, например, в снижении C_{FE} и немонотонном изменении ΔU . Известно, что твердые растворы $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ с $x > 0.5$ являются сегнетоэлектриками-релаксорами из-за хаотичного расположения катионов Sr и Ba в позициях A1 (тетрагональные) и A2 (пентагональные) структуры ТВБ [6]. В монокристаллах этих составов неоднократно

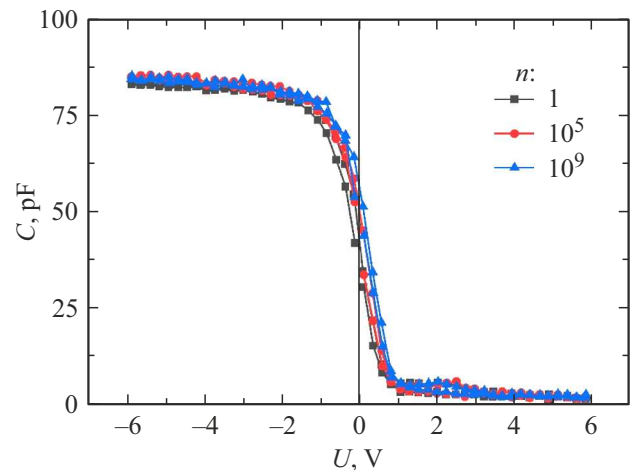


Рис. 2. Зависимости $C(U)$ гетероструктуры SBN60/STO/Si(001) при комнатной температуре и $f = 10$ kHz после различного количества циклов переключения на частоте 10^6 Hz и $U = \pm 6$ V.

но обнаруживались характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров особенности поляризационных процессов, обусловленные спецификой их доменной структуры: длительные времена релаксации вплоть до нескольких часов, невозпроизводимость петель гистерезиса, низкочастотная дисперсия E_C и т.д. [15]. Как видно из рис. 3, исследуемая пленка SBN60 тоже относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам: зависимости $\epsilon(T)$ имеют куполообразную форму с частотно-зависимыми максимумами в окрестности 40–45°C (значения ϵ материала рассчитывались на основе величин C_{max} на зависимости $C(U)$, измеренной при фиксированной температуре). Величина температуры Бернса (T_b), соответствующая температуре возникновения в сегнетоэлектриках-релаксорах полярных нанодоменов, рассчитанная из зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ (рис. 3), составила около 100°C и была сопоставима с таковой для монокристаллов SBN61 ($T_b \sim 87^\circ C$). Величины ϵ в пленке SBN60 при всех анализируемых температурах равнялись 660–860 и в целом были достаточно высокими для выращенных на подложках Si сегнетоэлектрических материалов.

Гистерезис инжекционного типа в МСЭП-структурах, фиксируемый нами при $U > 10$ V, обусловлен образованием в пленке на границе раздела с подложкой встроенного заряда [9]. В случае использования в качестве подложки полупроводника проводимости дырочного типа по мере роста амплитуды положительного электрического напряжения происходит инжекция электронов (неосновных носителей заряда) из подложки в пленку, их закрепление на ловушках и формирование отрицательного встроенного заряда. Поверхность кремниевой подложки после снятия электрического напряжения, как следствие, становится обогащенной основными носителями заряда, а гетероструктура характеризуется емкостью вплоть до величин C_{max} . Это состояние образца во времени

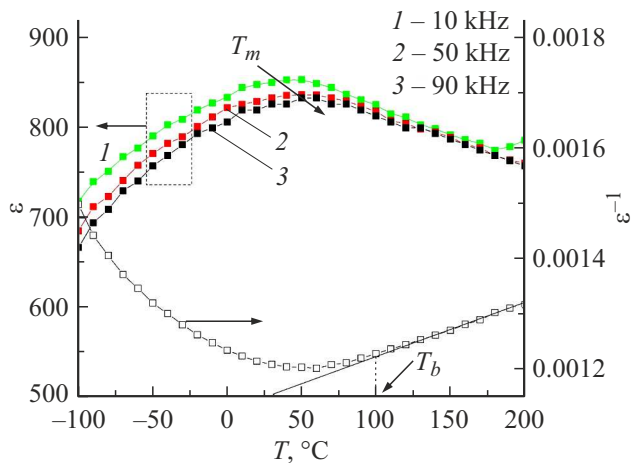


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon(T)$ на различных частотах и $\varepsilon^{-1}(T, f = 90 \text{ kHz})$ для пленки SBN60 в интервале T от -100 до 200°C .

остаётся стабильным (в течение первых 24 h величина $C_{\text{сamp}}$ снизилась на 1.6%, а в течение 120 h — на 2.1%), а изменить его вплоть до величин C_{min} можно приложением импульса отрицательного напряжения не менее -10 V .

Таким образом, при анализе ВФХ гетероструктур SBN60/STO/Si установлено, что в зависимости от амплитуды и полярности прикладываемого электрического напряжения из-за проявления сегнетоэлектрического эффекта поля могут реализоваться гистерезисы как поляризационного, так и инжекционного типа. Показано, что природа их возникновения различна, а связанные с ними эффекты памяти существенно отличаются временной стабильностью. Предложен подход, позволяющий изучать в МСЭП-структуре температурно-частотное изменение ε сегнетоэлектрической пленки. Это позволило впервые показать, что c -ориентированные пленки SBN60, выращенные на полупроводниковой подложке, являются сегнетоэлектриками-релаксорами с $T_b \sim 100^\circ\text{C}$.

Финансирование работы

Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (номер госрегистрации проекта 122020100294-9).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов, *Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти* (Параллель, Новосибирск, 2017).

- [2] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 1083 (2005). DOI: 10.1103/RevModPhys.77.1083
- [3] T. Mikolajick, S. Slesazeck, H. Mulaosmanovic, M.H. Park, S. Fichtner, P.D. Lomenzo, M. Hoffmann, U. Schroeder, *J. Appl. Phys.*, **129**, 100901 (2021). DOI: 10.1063/5.0037617
- [4] V. Krayzman, A. Bosak, H.Y. Playford, B. Ravel, I. Levin, *Chem. Mater.*, **34**, 9989 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c02367
- [5] G.H. Olsen, U. Aschauer, N.A. Spaldin, S.M. Selbach, T. Grande, *Phys. Rev. B*, **93**, 180101(R) (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.180101
- [6] H. Liu, B. Dkhil, *J. Alloys Compd.*, **929**, 16731 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167314
- [7] S. Gupta, A. Kumar, V. Gupta, M. Tomar, *Vacuum*, **160**, 434 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.11.057
- [8] S. Ivanov, E.G. Kostsov, *IEEE Sensors J.*, **20**, 9011 (2020). DOI: 10.1109/JSEN.2020.2987633
- [9] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.В. Бирюков, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, *ФТТ*, **60** (9), 1741 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46392.014 [V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, S.V. Biryukov, A.P. Kovtun, S.P. Zinchenko, *Phys. Solid State*, **60**, 1786 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418090202].
- [10] M. Said, T.S. Velayutham, W.C. Gan, W.H.A. Majid, *Ceram. Int.*, **41**, 7119 (2015). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.023
- [11] T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski, *J. Cryst. Growth*, **310**, 1464 (2008). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233
- [12] J.J. Zhang, J. Sun, X.J. Zheng, *Solid-State Electron.*, **53**, 170 (2009). DOI: 10.1016/j.sse.2008.10.012
- [13] В.А. Гуртов, *Твердотельная электроника* (ПетрГУ, Петрозаводск, 2004).
- [14] А.В. Павленко, Д.А. Киселев, Я.Ю. Матяш, *ФТТ*, **63** (6), 776 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50939.035 [A.V. Pavlenko, D.A. Kiselev, Ya.Yu. Matyash, *Phys. Solid State*, **63**, 881 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421060160].
- [15] Д.В. Исаков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, *ФТТ*, **51** (11), 2199 (2009). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2468> [D.V. Isakov, T.R. Volk, L.I. Ivleva, *Phys. Solid State*, **51**, 2334 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409110237].