

05;07

## **Воздействие ультрафиолетового излучения на релаксационные характеристики сегнетоэлектрических конденсаторов**

© А.М. Василевский, В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, Г.А. Коноплев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

„ЛЭТИ“

E-mail: ga\_konoplyov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 ноября 2007 г.

Исследовано влияние УФ-облучения вблизи края фундаментального поглощения на релаксационные характеристики сегнетоэлектрических конденсаторов на основе тонких пленок  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ . Предварительно в диапазоне длин волн 300–600 nm были исследованы спектры поглощения сегнетоэлектрических пленок  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  толщиной до 1  $\mu\text{m}$ , полученных методом ВЧ магнетронного распыления на подложках из сапфира и оценена глубина проникновения УФ-излучения и ширина запрещенной зоны. Экспериментально обнаружено значительное уменьшение времени релаксации остаточной емкости конденсаторов, изготовленных на основе пленок  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , при воздействии УФ-излучения. Минимальное время релаксации конденсаторов достигается при облучении в спектральной области 350–360 nm.

PACS: 78.66.Nk, 73.40.Rw, 77.80.Dj

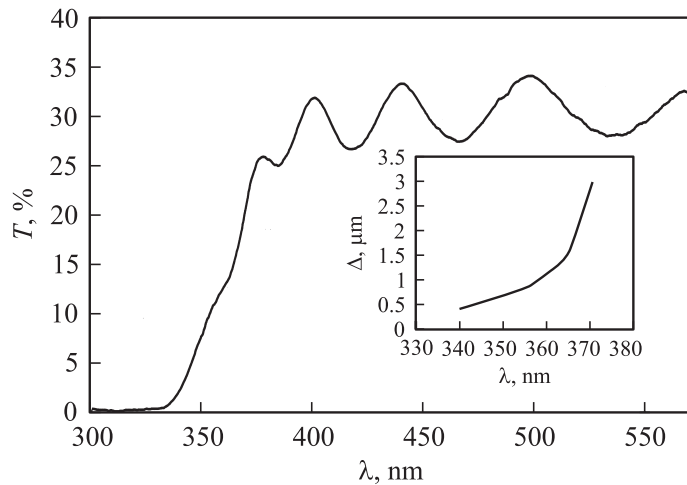
Сегнетоэлектрические пленки титаната бария–стронция (BSTO) находят широкое применение в СВЧ-микроэлектронике, в частности для создания конденсаторов с управляемой емкостью. В последние годы за счет совершенствования технологии нанесения пленок были созданы конденсаторы с высокой управляемостью и малыми диэлектрическими потерями [1]. Одной из проблем, с которой необходимо считаться при применении устройств на основе пленок BSTO, является наличие остаточной поляризации и диэлектрического гистерезиса в параэлектрической фазе. Природа этого явления мало изучена; в немногочисленных работах, посвященных данному вопросу, среди прочих в качестве возможной причины указывается накопление пространственного заряда

на дефектах кристаллической решетки (дислокациях и кислородных вакансиях), локализующихся вблизи интерфейсов металл–диэлектрик и на границах кристаллитов [2,3].

Одним из перспективных методов, рекомендованных для подавления указанных нежелательных эффектов, является облучение конденсаторных структур на основе пленок BSTO УФ-излучением с длиной волны вблизи края собственного поглощения. В ряде работ приводятся результаты предварительных экспериментов, в основном подтверждающих выдвинутую гипотезу, хотя физические механизмы, лежащие в основе данного воздействия, остаются неясными [4]. Выдвинуто предположение, что наблюдаемые в эксперименте практически полное исчезновение гистерезиса вольт-фарадной характеристики и значительное уменьшение времени релаксации емкости связаны с генерацией неравновесных носителей заряда и последующим экранированием либо компенсацией пространственного заряда, сосредоточенного на дефектах, однако не исключаются и другие причины, например фотоактивация глубоких ловушек.

Целью данной работы явилось исследование влияния УФ-излучения на процессы медленной релаксации остаточной емкости сегнетоэлектрических конденсаторов на основе пленок BSTO.

Для оценки избирательной эффективности и необходимой дозы воздействия излучения на пленки необходимо знать глубину проникновения излучения на разных длинах волн. Хотя изучению оптических характеристик тонких пленок BSTO посвящен ряд работ, приводимые в них результаты неоднозначны, во многом зависят от технологии нанесения, материала подложек и толщины [5–10]. В связи с этим были экспериментально исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок BSTO в УФ- и видимой области спектра (300–600 nm). Исследованные пленки BSTO были получены методом ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней с содержанием Ва 30 и 50% в кислородной среде [11]. Были измерены спектры пропускания девяти образцов пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  различной толщины (0.17–1  $\mu m$ ) и стехиометрического состава ( $x = 0.3$ ,  $x = 0.5$ ) на подложках из сапфира толщиной 0.5 mm, отполированных с одной стороны. Измерения проводились с помощью автоматизированного многоканального спектроанализатора, конструкция и основные характеристики которого рассмотрены в [12], в спектральной области 300–600 nm с разрешением 1.0 nm. Пленки облучались интегральным



**Рис. 1.** Спектр пропускания пленки  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  толщиной  $1 \mu\text{m}$  на сапфире; на вставке — зависимость глубины проникновения излучения от длины волны.

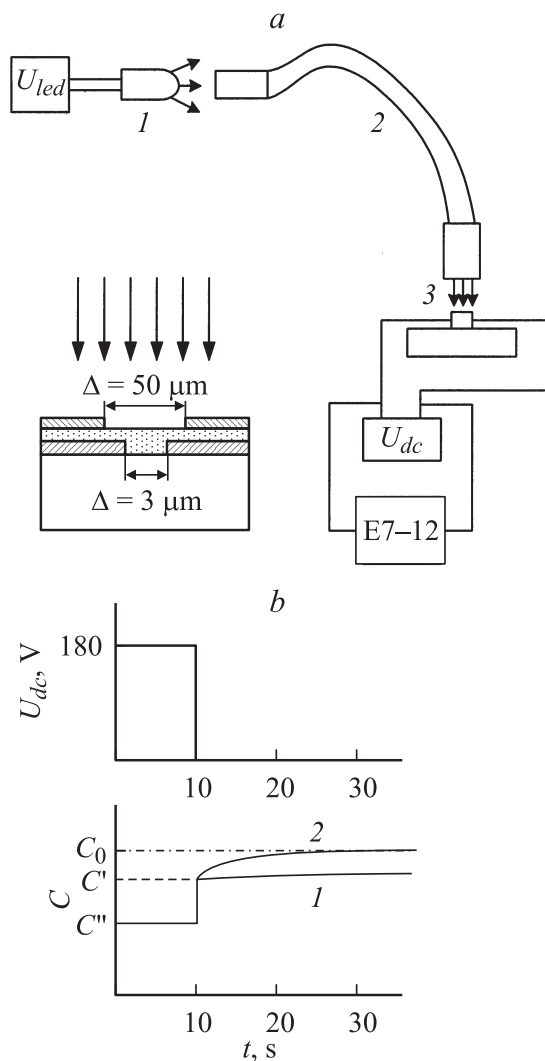
потоком излучения дейтериевой лампы типа ДНМ-15; прошедший поток разлагался в спектр и измерялся линейным ПЗС-фотоприемником. Размер облучаемой области составлял  $0.2 \times 0.01 \text{ mm}$ , минимальная длительность измерения одного спектра — 8 ms.

На рис. 1 в качестве примера показан спектр пропускания одной из исследованных пленок. В области, где энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны материала, пленки практически прозрачны; небольшие осцилляции в спектре связаны с интерференционными явлениями. Относительно малая абсолютная величина пропускания структуры (порядка 30%) обусловлена наличием диффузного рассеяния на внешней неотполированной грани подложки. Вблизи длины волны 360 nm располагается край фундаментального поглощения материала; и пропускание образца резко падает с уменьшением длины волны. Для всех исследованных образцов по спектрам пропускания были рассчитаны зависимости коэффициента поглощения BSTO и глубины проникновения излучения в пленку  $\Delta = 1/\alpha$  от длины волны (рис. 1). Из приведенной кривой следует, что при толщине  $1 \mu\text{m}$  наиболее эффективное взаимодействие с излучением по всему объему пленки

может быть достигнуто при облучении в УФ-области в спектральном диапазоне 350–360 nm; более коротковолновое излучение полностью поглотится в приповерхностном слое, в длинноволновой части спектра доля поглощенного излучения будет мала.

Из литературных данных известно, что оптическое поглощение в монокристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  обусловлено прямыми разрешенными переходами. В соответствии с общепринятой методикой определения ширины запрещенной зоны по краю собственного поглощения были построены графики зависимости величины  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона  $h\nu$ . Линейные участки на кривых были экстраполированы до оси абсцисс, и по точке пересечения определена ширина запрещенной зоны. Для пленок состава  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  усредненная по всем исследованным образцам ширина запрещенной зоны составила  $E_g = 3.64 \pm 0.03$  eV, для пленок состава  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3 - E_g = 3.62 \pm 0.02$  eV. Аналогичные исследования были проведены для монокристалла титаната стронция, ширина запрещенной зоны которого составила  $E_g = 3.24$  eV, что хорошо согласуется с литературными данными. Таким образом, величина  $E_g$  для пленок BSTO существенно превышает соответствующее значение для монокристалла  $\text{SrTiO}_3$  и в пределах погрешности эксперимента не зависит от стехиометрического состава и толщины.

Влияние УФ-излучения на релаксационные характеристики планарных сегнетоэлектрических конденсаторов изучалось на структурах двух типов: 4-электродный конденсатор на основе пленки  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ , полученной методом ВЧ магнетронного распыления по технологии, описанной выше (ширина зазора между нижними электродами  $3 \mu\text{m}$ , толщина пленки  $1 \mu\text{m}$ ), и 2-электродный конденсатор на основе керамической пленки BSTO, легированной MgO (ширина межэлектродного зазора  $20 \mu\text{m}$ , толщина пленки  $8 \mu\text{m}$ ). Конструкция 4-электродного конденсатора была специально оптимизирована для наиболее эффективного ввода излучения в пленку (рис. 2, а). В качестве источников излучения использовались светодиоды УФ- и видимого диапазона с длинами волн максимума излучения 310, 340, 355, 360, 365, 370, 375, 400 и 470 nm. Для уменьшения влияния паразитных емкостей и устранения неоднородности диаграммы направленности светодиодов излучение подводилось к конденсатору с помощью кварцевого световода длиной 1.5 m и диаметром 2 mm, расстояние от выходного торца световода до объекта было постоянным и составляло 10 mm (рис. 2, а). Напряжения питания светодиодов были предварительно подобраны таким образом,

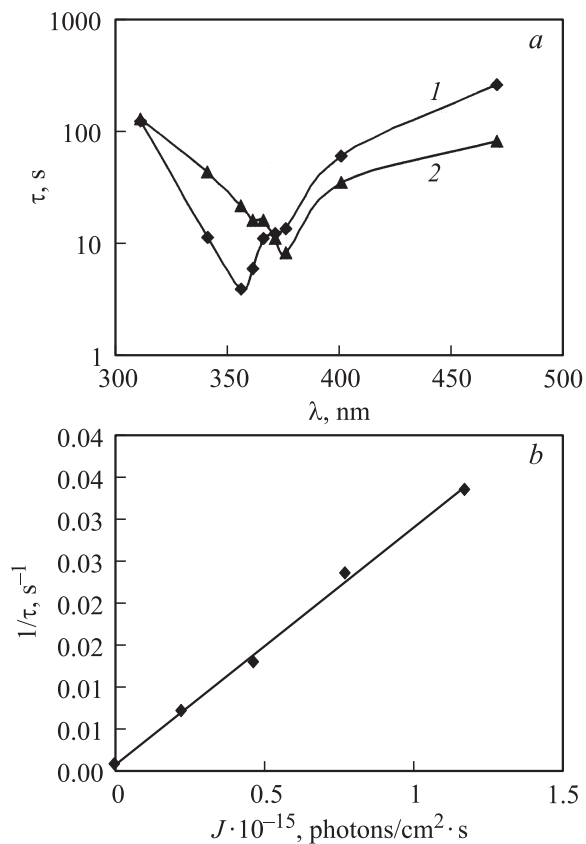


**Рис. 2.** *a* — схема экспериментального стенда: 1 — светодиод, 2 — кварцевый световод, 3 — образец; конструкция 4-электродного конденсатора (на вставке); *b* — зависимость емкости конденсатора от времени после снятия управляющего напряжения в режиме короткого замыкания: 1 — без облучения, 2 — при облучении УФ-излучением.

чтобы плотность потока фотонов на всех длинах волн была одинакова и составляла  $J = 3.5 \cdot 10^{14}$  photons/cm<sup>2</sup>·s. Облученность объекта контролировалась тепловым неселективным фотоприемником, установленным на расстоянии 10 mm от выходного торца световодного жгута. Измерения реверсивной емкости  $C(U)$  в диапазоне управляющего напряжения  $U = 0 - 300$  V и при температуре 300 K проводились LCR-метром E7-12 на частоте измерительного сигнала 1 MHz. Погрешность измерения емкости при этом не превышала  $\Delta C = 0.001$  pF.

В ходе исследований на структуру в течение 10 s подавалось напряжение смещения (180 V для 4-электродного конденсатора, 290 V для 2-электродного), после чего он переводился в режим короткого замыкания. За время менее 1 s наблюдалась быстрая релаксация, и емкость конденсатора скачкообразно увеличивалась до некоторого значения  $C' < C_0$  (рис. 2, *b*). Относительная величина остаточной емкости  $\Delta C/C_0 = (C_0 - C')/C_0$  достигала 5–6%. Затем наблюдался процесс медленной релаксации остаточной емкости, по масштабу времени занимающий десятки минут. Были измерены временные зависимости емкости конденсатора после снятия управляющего напряжения (на участке медленной релаксации) и найдено время релаксации остаточной емкости  $\tau$ , условно определяемое как время, за которое величина  $\Delta C/C_0$  уменьшается до 1%. Измерения проводились как без облучения, так и при облучении на различных длинах волн.

Для 4-электродного конденсатора в отсутствие облучения время релаксации достигало 10–15 min. В условиях облучения оно существенно уменьшилось, причем данный эффект в различной степени наблюдался на всех длинах волн в исследуемом спектральном диапазоне. В качестве примера на рис. 3, *a* приведена зависимость  $\tau$  от длины волны при равной плотности потока фотонов. Из графика следует, что зависимость имеет ярко выраженный минимум в спектральной области 350–360 nm, где глубина проникновения излучения по величине близка к толщине пленки. Наиболее сильно эффект проявлялся на длине волны 355 nm, когда  $\tau$  уменьшилось относительно темнового значения более чем на два порядка и достигло 4 s. Исследование зависимости времени релаксации от плотности потока квазимонохроматического излучения показало, что величина  $\tau$  обратно пропорциональна плотности потока квантов  $J$ , причем зависимость величины  $1/\tau$  от  $J$  описывается линейным законом. На рис. 3, *b* приведена зависимость величины  $1/\tau$  от плотности потока квантов  $J$  на длине волны 400 nm.



**Рис. 3.** *a* — зависимость времени релаксации остаточной емкости от длины волны для 4-электродного конденсатора (1) и 2-электродного конденсатора (2); *b* — зависимость времени релаксации от плотности потока для 4-электродного конденсатора на длине волны 400 nm.

Для 2-электродного конденсатора время релаксации без облучения составило 130 s. При облучении на длине волны 375 nm оно уменьшилось до 8 s. Минимум в зависимости  $\tau(h\nu)$  сместился в область 370–380 nm (рис. 3, *a*), которая характеризуется большей глубиной проникновения излучения. Так как толщина сегнетоэлектрической плен-

ки в 2-электродном конденсаторе существенно больше, чем в 4-электродном, можно предположить, что наиболее эффективное воздействие излучения на планарные конденсаторные структуры достигается в спектральном диапазоне, где глубина проникновения излучения близка по величине к толщине пленки.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие УФ-излучения на конденсаторные структуры на основе пленок BSTO приводит к существенному (более чем на два порядка) снижению времени релаксации остаточной емкости. Наиболее сильное воздействие излучения в 4-электродном сегнетоэлектрическом конденсаторе на основе пленки  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  толщиной  $1\ \mu\text{m}$ , полученной методом ВЧ магнетронного распыления, достигается в спектральном диапазоне 350–360 nm, где глубина проникновения излучения по величине близка к толщине пленки. В 2-электродных конденсаторах на основе керамических пленок BSTO толщиной  $8\ \mu\text{m}$  длина волны, соответствующая минимальному времени релаксации, смещается в спектральную область 370–380 nm.

Исследование релаксационных процессов при воздействии ультрафиолетового излучения вблизи края собственного поглощения на различные по конструкции МДМ-структуры позволило предположить, что обнаруженную совокупность явлений следует, скорее всего, рассматривать как единый эффект фотоиндуцированной генерации неравновесных носителей заряда в гетерогенном диэлектрике BSTO при воздействии ультрафиолетового излучения, которые могут задерживаться вблизи дефектов и способствовать ускорению рекомбинационных явлений и перераспределению пространственного заряда в пленках.

Работа выполнена в рамках проекта РНП 2.1.2.7083 ФАО РФ.

## Список литературы

- [1] Razumov S.V., Tumarkin A.V., Gaidukov M.M., Gagarin A.G. // *Ferroelectrics*. 2003. V. 286. P. 357–362.
- [2] Zhu X.Y., Yong L.P., Tian H.F. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. V. 18. P. 4709–4718.
- [3] Boikov Yu.A., Goltsman B.M., Yarmarkin V.K., Lemanov V.V. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 3866–3868.



- [4] *Alphord N., Petrov P., Gagarin A.G., Kozyrev A.B., Sokolov A.I., Soldatenkov O.I., Volpyas V.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 222904.
- [5] *Rotter L.D., Vaudina M.D., Bonevicha J.E.* et al. // *Thin Solid Films.* 2000. V. 368. P. 41–48.
- [6] *Bao D., Xi Yao, Wakiya N.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3767–3769.
- [7] *Aulika I., Zauls V., Kundzins K.* et al. // *J. Optoelect. Adv. Mat.* 2003. V. 5. P. 755–761.
- [8] *Zhang T., Gu H., Liu J.* // *Microelectr. Eng.* 2003. V. 66. P. 860–864.
- [9] *Reddy V., Mergel D., Reuter S.* et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 1161–1168.
- [10] *Zheng Y.B., Wang S.J., Huan A.C.H.* et al. // *J. Appl.* 2006. V. 99. P. 014106.
- [11] *Razumov S.V., Tumarkin A.V., Gaidukov M.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 1675–1677.
- [12] *Василевский А.М., Коноплев Г.А.* // *Информационно-управляющие системы.* 2006. № 1. С. 48–54.