

Структура и релаксация поляризованного состояния в тонких пленках $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ на подложке (001) Si

© А.В. Павленко,^{1,2} Д.В. Стрюков,¹ В.М. Мухортов,¹ С.В. Бирюков¹

¹ Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: Antvpr@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 марта 2017 г. В окончательной редакции 11 сентября 2017 г.)

Представлены результаты исследования структуры и диэлектрических характеристик тонких пленок ниобата бария–стронция, осажденных на монокристаллические подложки кремния без каких-либо буферных слоев. Установлено, что гетероструктуры обладают преимущественным направлением оси c перпендикулярно подложки, а оси a и b стохастически развернуты в плоскости подложки. Изучена релаксация поляризации в подобных гетероструктурах. Показано, что методом ВЧ катодного распыления возможно получение интерфейса пленка–подложка высокого качества без заметного количества долгоживущих заряженных дефектов.

DOI: 10.21883/JTF.2018.03.45600.2223

Введение

Одними из важнейших концепций использования сегнетоэлектрических (СЭ) гетероструктур в микроэлектронике являются энергонезависимая память (FeRAM) и принципиально новые микроэлектромеханические устройства (MEMS) [1], по своим параметрам превосходящие существующие аналоги (малошумящий сейсмический датчик, видикон ИК диапазона, трехкоординатный акселерометр). В этих применениях предполагается использование переключения поляризации и создания после переключения устойчивого поляризованного состояния. Анализ ограничений для использования сегнетоэлектрических пленок в FeRAM сформулирован в [2]. В последние годы вопросам стабильности поляризованного состояния и динамики переключения поляризации придается большое значение [3–7]. Влияние деформации элементарной ячейки в сегнетоэлектрических гетероструктурах на их электрофизические свойства за счет механизмов роста и влияния подложки обобщено в обзоре [8]. Управления деформацией проводятся подбором материала пленки и подложки или созданием буферного слоя. Однако следует признать, что поиски оптимального по составу сегнетоэлектрика для гетероструктур сегнетоэлектрик–кремний по-прежнему является актуальной задачей, так как многослойные образцы с промежуточными диэлектрическими подслоями не позволяют реализовать все преимущества такой гетероструктуры в прикладном аспекте.

Ниобаты бария–стронция с общей формулой $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ — достаточно интересные материалы как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для применения. Они относятся к сегнетоэлектрикам-релаксорам (СЭР) с характерными для них большими значениями практически важных параметров (пьезо- и пироэлектрический эффект, электрострикция,

электрооптические коэффициенты). Исследование таких систем является одной из наиболее актуальных задач физики конденсированных сред. В отличие от других сегнетоэлектриков фазовый переход и аномалии свойств СЭР существенно размыты в широкой области температур, а значения диэлектрических, пьезо-, пироэлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик чрезвычайно высоки и имеют слабые температурные зависимости. Эти факторы и определяют большой интерес к данному классу сегнетоэлектриков с точки зрения практического использования, где температурная стабильность является важнейшим параметром. В соответствии с диаграммой твердых растворов $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ [9] тетрагональная симметрия решетки существует в интервале концентраций $0.32 < x < 0.82$. Твердые растворы $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$ в полярной фазе имеют тетрагональную симметрию $4mm$, а при $T \sim T_c$ происходит размытый сегнетоэлектрический фазовый переход в параэлектрическую centrosymmetrichную фазу $4/m\bar{m}$. В настоящей работе в качестве объекта были выбраны структуры сегнетоэлектрик–полупроводник $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6/(001)Si$ (BSN-50/Si).

Объекты. Методы получения и исследования

Для создания гетероструктур BSN-50/Si с толщинами пленки (100–700) nm использовался разработанный нами способ осаждения [10] сегнетоэлектрических сложных оксидов. Принципиальное отличие этого метода от известных аналогов состоит в том, что рост пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильноточного ($> 100 \text{ W/cm}^2$) высокочастотного разряда при распылении керамической мишени при высоких давлениях кислорода ($\sim 10^2 \text{ Pa}$) на кластерном

уровне с последующим ростом их до пылевого состояния. Показано, что образующийся конденсат пылевой плазмы для неконгруэнтно испаряемых многокомпонентных оксидов имеет принципиальное отличие от широко исследованных конденсатов в плазме, проявляющееся в структуре пылевых частиц, а именно в наличии „ядра“ и оболочки из легко летучих компонент оксида. Механизмами роста, степенью структурного совершенства, а тем самым и свойствами пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства b, p, q , где q — степень структурного совершенства пленки, p — давление кислорода, b — обобщенный параметр энергетического состояния пылевой компоненты.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием на дифрактометре „ДРОН-4-07“ методом $\theta/2\theta$ (CuK_{α} -излучение).

Для проведения диэлектрических измерений на всю свободную поверхность кремния и на пленку через маску с отверстиями диаметром $\sim 200 \mu m$ осаждались электроды методом термического испарения Al с подслоем St в вакууме. Измерения вольт-фарядных характеристик (зависимости $C(U)$) осуществлялись с помощью автоматизированного измерительного комплекса на базе LCR-метра E-7 20 на частоте измерительного сигнала 1 MHz при измерительном напряжении $U_{meas} = 40 mV$, частота пилообразного смещающего сигнала $f_U = 0.002 Hz$. Продольный пьезомодуль d_{33} измерялся квазистатическим методом на частоте 800 Hz. Особенности схемы регистрации более подробно описаны в [11].

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы от пленки BSN-50, нанесенной на (001) Si (рис. 1, *a*), и от керамического образца BSN-50 (рис. 1, *b*), использованного в качестве мишени при напылении пленок, изготовленной в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ. Из сравнения дифрактограмм видно, что в гетероструктурах BSN-50/Si присутствует преимущественная ориентация кристаллитов пленки, направление [001] которых параллельно нормали к плоскости подложке. Кроме того, в пленке присутствует незначительная доля кристаллитов с другими ориентациями. Таким образом, объектом исследования являются гетероструктуры с преимущественным направлением оси c перпендикулярно подложке, а оси a и b стохастически развернуты в плоскости подложки. Рассчитанное значение параметра c в пленке BSN-50 составило 0.3945 nm, что в пределах ошибки измерения соответствовало параметру c в керамической мишени (0.39445 nm), что свидетельствует об отсутствии внутренних напряжений в пленке. Посторонних фаз в виде

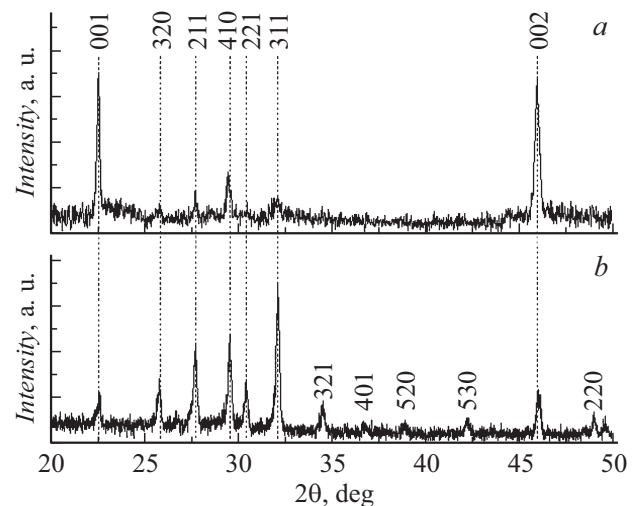


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры BSN-50/Si (*a*) и керамики (*b*) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$.

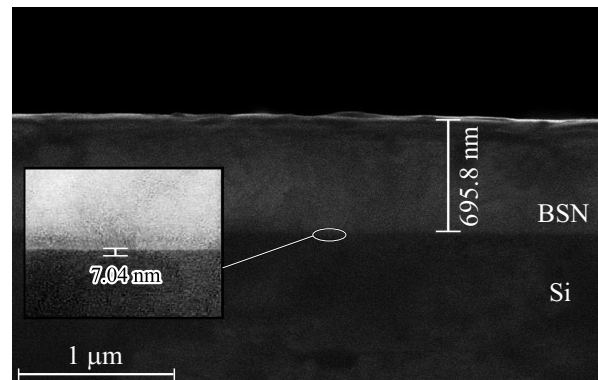


Рис. 2. Морфология поверхности скола пленки и подложки.

простых оксидов, включая и оксиды на основе кремния, при рентгеновской дифрактометрии в исследуемых образцах не обнаружено. Отсутствие оксидов кремния на границе раздела BSN-50/Si также не обнаружено при изучении скола пленки при растровой микроскопии (рис. 2).

В работах [12,13], посвященных исследованию поляризации кристаллов SBN в постоянных и медленно меняющихся (квазистатических) полях, были обнаружены аномалии поляризации, проявляющиеся в отсутствии однозначных значений коэрцитивного поля и равновесной поляризации. Релаксация поляризации в квазистатических электрических полях (идентифицируемой по изменению формы петли) хорошо описывалась эмпирическим степенным законом [14]

$$P(t) = (P_e - P(t))/(P_e - P_0) = 1/(1 + t/a)^n, \quad (1)$$

где P_0 — начальная поляризация при $t = 0$; a, n, P_e — свободные параметры.

Возможности адекватной теоретической интерпретации подобных экспериментов в рамках существующих

в настоящее время моделей [14] достаточно ограничены. Возникающие трудности описания динамики переключения поляризации носят объективный характер и обусловлены необходимостью учета двух эффектов: сильной нелинейности уравнений состояния сегнетоэлектрика и флуктуациями электрического заряда, приводящими к формированию сложного пространственно-неоднородного состояния твердого тела при переключении, что проявляется в зависимости этого процесса от соотношения частоты внешнего поля f и характерных скоростей релаксации поляризации.

Для изучения релаксации поляризации под действием квазистационарного электрического поля анализировались высокочастотные вольт-фарадные характеристики предварительно поляризованных объектов (токи утечки выбранных образцов не превышали 400 pA, а инъекции заряда в пленку, определяемой по измеряемым вольт-амперным характеристикам, не происходило). Для создания поляризованного состояния в пленках образцы нагревались до температуры 300°C, затем прикладывалось внешнее поляризующее поле (~ 10 V/ μ m) и проводилось охлаждение при непрерывном действии внешнего поля. Наличие поляризованного состояния определялось по значению пьезомодуля d_{33} . Пленки BSN-50 до температурно-электрического воздействия обладали естественной униполярностью. При этом значение d_{33} не превышало $5-7 \cdot 10^{-12}$ Q/N. После „горячей“ поляризации d_{33} возрастал до значения $70 \cdot 10^{-12}$ Q/N. Практическое отсутствие гистерезисных явлений на $C(U)$ -зависимостях (рис. 3) свидетельствуют о незначительном вкладе в наблюдаемую картину заряженных ловушек на границе полупроводник-сегнетоэлектрик с большим временем жизни. Смещение $C(U)$ -характеристики после создания наполяризованного состояния по оси абсцисс на 2.5 V непосредственно связано с эффектом поля в полупроводнике под действием поляризации и характеризуется напряжением плоских зон (U_{FB}). Полученные после такой процедуры зависимости $C(U)$ представлены на рис. 3. Хорошо видно, что поляризация положительной поляризованностью сдвигает кривую зависимости $C(U)$ влево в область отрицательных значений внешнего поля. В то же время аналогичная характеристика пленки после поляризации отрицательным напряжением практически не отличается от зависимости неполяризованного образца. Следовательно, можно утверждать, что поляризация сегнетоэлектрической пленки возможна только поляризованностью внешнего поля, не создающей обедненный слой в полупроводниковой подложке на границе раздела сегнетоэлектрик-полупроводник и в направлении естественной униполярности.

Как видно из рис. 3, $C(U)$ -характеристика поляризованной структуры со временем релаксирует (скорость релаксации со временем падает) и по истечении 170 h структура переходит в стабильное во времени состояние, сохраняющееся более 30 суток. ΔU_{FB} , в свою очередь, уменьшается от 0.60 до 0.52 V. Релаксация

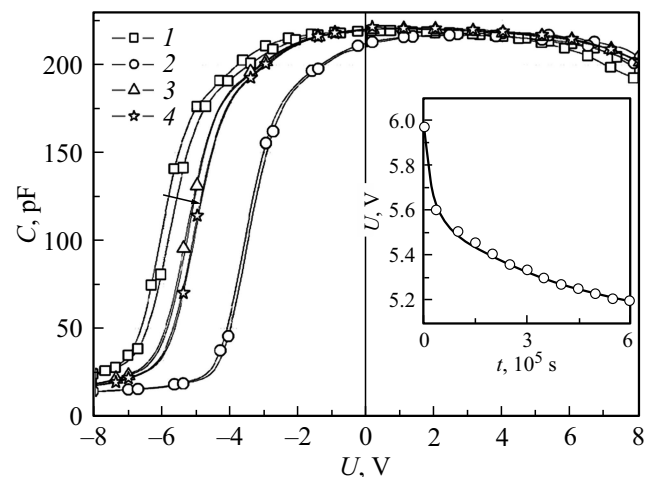


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики поляризованного состояния (кривая 1), 2 — до поляризации, 3, 4 — после 80 и 170 h соответственно. На вставке — зависимость $U_{FB}(t)$ (сплошная линия — расчет, кружочки — эксперимент).

поляризации под действием внешнего квазистационарного поля ($f = 0.002$ Hz) по измерениям напряжения плоских зон из $C(U)$ -характеристик показана на вставке рис. 3. Аппроксимация данных измерений релаксации поляризации под действием внешнего поля проводилась так же, как и в работах [12,13] при исследовании кристаллов SBN, степенной функцией методом наименьших квадратов по стандартной программе. Отметим, что между кристаллом и пленочными объектами наблюдается существенная разница в значениях свободных параметров a и n . Для кристаллов, согласно [12,13], степенной закон имеет вид $P(t) = 1/(1 + t/4.7)^{0.058}$, а в нашем случае $P(t) = 1/(1 + t/68)^{0.0265}$. Это говорит о том, что в пленках SBN релаксация поляризации после воздействия электрического поля, значительно превышает коэрцитивное, существенно меньше.

Выводы

Таким образом, в настоящей работе показана возможность осаждения пленок BSN-50 на кремниевую подложку методом ВЧ катодного распыления без каких-либо буферных слоев. Интерфейс пленка-подложка получается высокого качества без заметного количества долгоживущих заряженных дефектов. Поляризованное состояние, созданное под действием постоянного напряжения при температуре 300°C, медленно релаксирует по степенному закону в течение 170 h при действии внешнего квазистатического поля с величиной больше коэрцитивного. Релаксация поляризованного состояния прекращается на уровне 86% от первоначального.

Работа выполнена в рамках реализации Государственного задания ЮНЦ РАН, проект № 01201354247 и при поддержке гранта РФФИ № 16-29-14013.

Список литературы

- [1] Косцов Э.Г. // Автометрия. 2009. Т. 45. № 3. С. 3–52.
- [2] Scott J.F., Paz De Araujo C.A. // Science. 1989. Vol. 246. P. 1400–1405.
- [3] Junquera J., Ghosez P. // Nature. 2003. Vol. 422. P. 506–509.
- [4] Fong D.D., Stephenson G.B., Streiffer S.K., Eastman J.A., Auciello O., Fuoss P.H., Thompson C. // Science. 2004. Vol. 304. P. 1650–1653.
- [5] Stenge M., Spaldin N. // Nature. 2006. Vol. 443. P. 679–682.
- [6] Yang S.M., Yoon J.-G., Noh T.W. // Current Appl. Phys. 2011. Vol. 11. P. 1111–1125.
- [7] Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрики. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
- [8] Verma A., Raghavan S., Stemmer S.D. // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107. P. 192908.
- [9] Vlex M., Pankrath R., Betzler K.J. // Cryst. Growth. 2004. Vol. 271. P. 128–133.
- [10] Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [11] Мухортов В.М., Колесников В.В., Бирюков С.В., Головки Ю.И., Мащенко А.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 126–131.
- [12] Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. Вып. 3. С. 678–702.
- [13] Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 2. С. 351–358.
- [14] Kleemann W. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 129–136.