

УДК 537.226:621.315

В.П. Афанасьев, П.В. Афанасьев, А.А. Петров, К.А. Федоров
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Показано, что процесс старения гетерофазных тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) сопровождается значительным увеличением концентрации кислорода и интенсифицируется в пленках с избыточным содержанием оксида свинца. Экспериментально установлено, что величина и направление стационарного фототока в режиме короткого замыкания конденсаторной структуры определяются величиной и направлением остаточной поляризации сегнетоэлектрической пленки. Предложен новый способ оптического считывания информации по направлению фототока в режиме короткого замыкания в конденсаторной ячейке памяти на основе пленок ЦТС.

Ключевые слова: гетерофазные сегнетоэлектрические пленки, цирконат-титанат свинца, энергонезависимая память, оптическое считывание информации.

Введение. Многообразие свойств сегнетоэлектрических пленок, таких как переключение спонтанной поляризации, высокая диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая нелинейность, пиро- и пьезоактивность, ряд электрооптических эффектов определяет условия для создания на их основе устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, управляемых электрическим полем конденсаторов; приемников ИК-излучения; микроактюаторов и приборов на поверхностных акустических волнах; оптических процессоров и т. д. [1]. Однако серьезные трудности в разработке совместимой технологии получения сегнетоэлектрических пленок высокого качества с воспроизводимыми характеристиками явились препятствием для реализации новых устройств на базе планарной технологии микроэлектронных приборов. Основной проблемой, мешающей интеграции сегнетоэлектрических пленок в современные микротехнологии, является необходимость высокотемпературной обработки для формирования кристаллической структуры, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Однако методы получения сегнетоэлектрических пленок постоянно совершенствуются, что создает реальные перспективы решения вопросов физико-химического и механического взаимодействия сегнетоэлектрической пленки с подложкой и другими материалами. Уже сегодня налажен выпуск микросхем энергонезависимой памяти на

основе сегнетоэлектрических пленок ЦТС. Достоинствами таких матриц памяти являются низкие управляющие напряжения, длительное время хранения информации при отключенном питании, большое число циклов перезаписи (более 10^{13}), высокая радиационная стойкость, достаточно высокая степень интеграции [2]. Дальнейшее расширение функциональных возможностей, повышение степени интеграции связано с переходом от микроэлектроники к нанoeлектронике, с использованием субмикронных, наноструктурированных сегнетоэлектрических пленок в составе различных многослойных композиций.

Цель работы – показать возможность использования оптического способа неразрушающего считывания информации в матрицах памяти на основе тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов.

Тонкие сегнетоэлектрические пленки. Результаты исследований свидетельствуют о значительных отличиях физических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок (особенно наноразмерной толщины) от свойств объемных аналогов. В основном это связано с проявлением размерных эффектов, влиянием электродов и подложки, повышенной плотностью структурных дефектов. Актуальной задачей исследования многослойных структур является обнаружение новых явлений и эффектов, которые могут быть использованы для создания элементов и устройств электронной

техники [1,2]. Например, использование совокупности свойств сегнетоэлектрика при непосредственном контакте с полупроводником в многослойной структуре существенно расширяет ее функциональные возможности [3,4], в реализации которых определяющую роль играют процессы на границах раздела сегнетоэлектрика и полупроводника. Все это необходимо принимать во внимание при разработке и создании тонкопленочных структур с тонкими сегнетоэлектрическими пленками.

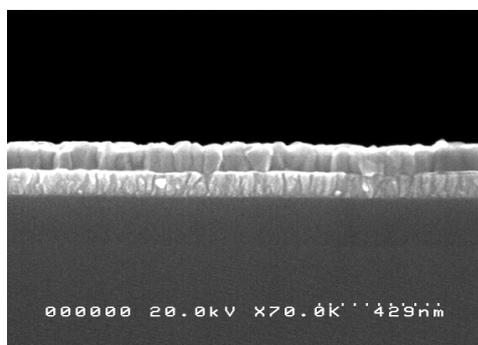
С уменьшением толщины сегнетоэлектрических пленок наблюдается заметное усиление процессов старения, сопровождающееся ухудшением их электрофизических характеристик: уменьшением величины остаточной поляризации, переключаемого заряда и эффективной диэлектрической проницаемости, возрастанием токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь [5,6].

Технология сегнетоэлектрических пленок отличается разнообразием, обусловленным поисками оптимального решения вопросов как получения требуемого состава и структуры тонких пленок, так и совместимости выбранной технологии с процессом формирования структур в целом [5].

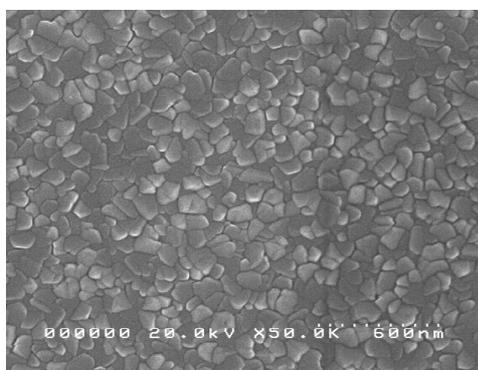
В настоящей работе рассматриваются пленки ЦТС, полученные методами ВЧ-магнетронного распыления и MOCVD. В первом случае в качестве мишеней использовались сегнетокерамические мишени ЦТС диаметром 100 мм, состоящие из отдельных пластин, притертых друг к другу. Состав используемой мишени соответствовал области морфотропной границы $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 10\%\text{PbO}$. После осаждения при температуре 130 °С пленки ЦТС подвергались термообработке при температурах ~ 580...620 °С, в процессе которой формируется перовскитовая (сегнетоэлектрическая) фаза.

Химическое осаждение пленок ЦТС производилось в CVD-реакторе Nexsar-2000. Предшественники растворялись в октане и подавались на испаритель с температурой 645 °С, откуда в протоке 20% $\text{Ar} + 80\% \text{O}_2$ поступали в реактор. Температура подложки во время синтеза поддерживалась равной 545 °С. Последующее формирование перовскитовой структуры пленок ЦТС производилось путем быстрого термического отжига в атмосфере кислорода в цикле быстрый нагрев (15 с), выдержка при 600 °С (60 с) и быстрое охлаждение. Соотношение предшественников $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$, подаваемых в реактор, выбиралось таким образом, чтобы в синтезированной пленке присутствовал небольшой избыток свинца ($\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1,06 - 1,08$).

Модель старения наноструктурированных гетерофазных пленок цирконата-титаната свинца. Границы раздела в тонкопленочных структурах можно классифицировать как интерфейсные границы контактных систем и межзеренные границы в поликристаллических пленках, причем последние можно дополнительно разделить на гомо- и гетерофазные границы. Очевидно, что особенность гетерофазных границ заключается в отличии их элементного состава от состава зерен. Поскольку речь идет о структурах, содержащих поликристаллические пленки сегнетоэлектрика (рисунк 1), очевидно, что необходимо особое внимание уделить свойствам и роли межзеренных границ применительно к характеристикам конденсаторных структур.



а



б

Рисунок 1 - Наноструктурированные пленки ЦТС: изображение сечения (а) и поверхности (б) пленки ЦТС толщиной 100 нм, полученное методом РЭМ

Рассмотрим наиболее широко обсуждаемую проблему, возникающую при эксплуатации тонкопленочных структур с сегнетоэлектрическими пленками, – зависимость электрофизических свойств от времени (старение структур). Проблема старения тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов в последние годы привлекает внимание исследователей в связи с общей тенденцией уменьшения толщины слоев в микроэлектронных структурах и, как следствие,

усиления деградационных явлений. Это проявляется в уменьшении переключаемого заряда, искажении формы петель диэлектрического гистерезиса и C-V характеристик, росте токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь. Анализ механизмов процессов старения в тонкопленочных образцах проводился путем сопоставления экспериментальных результатов исследования физико-химических и электрофизических свойств конденсаторных структур сразу после их изготовления и после процедуры искусственного старения (выдержка образцов при температуре 120 °С в течение 1000 часов, эквивалентная 10 годам хранения при комнатной температуре). Процедура старения приводит к ухудшению параметров исследуемых структур. Особо выделим тот факт, что наличие избыточного свинца в пленке интенсифицирует деградационные процессы.

Для выявления возможных причин, приводящих к старению, был проведен сравнительный анализ электрофизических характеристик и физико-химических свойств структур. Так были исследованы профили распределения элементов по глубине конденсаторных структур I_g – ЦТС – I_g до и после процедуры их искусственного старения, полученные методом электронной Оже-спектроскопии.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что процедура старения характеризуется значительным увеличением концентрации кислорода в пленках ЦТС при постоянстве концентрации свинца, циркония и титана, а также изменением фазового состава и ширины интерфейсов. Относительная концентрация элементов в металлооксидных матрицах рассчитывалась как площадь под соответствующими кривыми (амплитуда сигнала Оже-электронов как функция времени ионного распыления) и нормировалась на концентрацию циркония как наиболее стабильного компонента металлооксидной пленки.

В то же время отмеченное значительное увеличение концентрации кислорода в пленке заметным образом уменьшается после вакуумного прогрева. Это свидетельствует о том, что процедура старения сопровождается насыщением кислородом межзеренной границы, при этом последний находится в относительно слабосвязанном адсорбированном состоянии. Насыщение происходит за счет диффузии кислорода по границам раздела между кристаллитами с частичным связыванием его с атомами свинца и последующей сорбцией на гетерофазную межзеренную границу.

Схематическое представление этого процесса приведено на рисунке 2. Механизм старения сво-

дится к закреплению направления поляризации в областях зерен, прилегающих к заряженной межзеренной границе. Это приводит к уменьшению переключающегося объема в сегнетоэлектрических пленках. Появление заряда на гетерофазной межзеренной границе ЦТС – PbO происходит за счет сорбции кислорода на поверхность последнего и создания глубоких акцепторных центров, захват электронов на которые приводит к появлению заряда на поверхности, изменению положения уровня Ферми, и, возможно, к изменению типа проводимости тонкого слоя полупроводника.

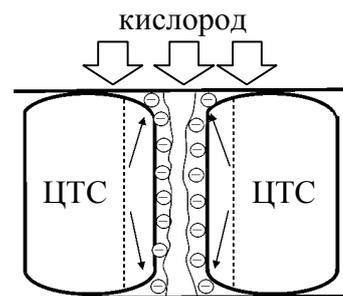


Рисунок 2 - Модель процесса старения в пленках ЦТС

Таким образом, процесс старения структур на основе пленок ЦТС характеризуется значительным увеличением концентрации кислорода в пленках цирконата-титаната свинца и интенсифицируется в пленках ЦТС с избыточным содержанием оксида свинца. Наблюдающееся уменьшение переключающегося заряда в пленках ЦТС под действием электрического поля в результате старения обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов, что приводит к закреплению направления поляризации в областях, прилегающих к этим границам.

Факт формирования гетерофазной (оксид свинца) межзеренной границы экспериментально подтверждается присутствием отчетливо выраженной фазы PbO на поверхности пленки ЦТС в областях, свободных от электродов, а также ее присутствием в области интерфейсных границ. Экспериментальные исследования конденсаторных структур с тонкими поликристаллическими пленками ЦТС с избытком свинца показали, что последние изначально характеризуются повышенным содержанием кислорода. Этот факт позволяет с большей степенью уверенности говорить о том, что повышенное содержание свинца приводит к формированию гетерофазной границы раздела уже на этапе синтеза перовскитовой структуры сегнетоэлектрических пленок, а это, в свою очередь, стимулирует сорбцию кислорода и, следовательно, повышение его концентрации в объеме пленки. Правомочность такого подхода подтверждается тем, что в структурах с повышенным содержанием

свинца процессы старения интенсифицируются, а также тем, что вакуумный низкотемпературный отжиг приводит к уменьшению концентрации кислорода и частичному восстановлению электрофизических свойств.

Фотопроводимость и фотовольтаический эффект в наноструктурированных гетерофазных пленках ЦТС. Предложенная структурная модель тонких поликристаллических пленок ЦТС (рисунок 3), основанная на формировании гетерофазных межзеренных границ, оказывающих заметное влияние на электрофизические свойства структур, позволила сделать предположение о влиянии излучения видимого диапазона на фотоэлектрические свойства исследуемых структур. Последнее строится на том, что оксиды свинца, независимо от структурных модификаций, обладают шириной запрещенной зоны порядка 2 эВ, и максимум фоточувствительности для подобного рода слоев должен находиться в интервале 450–600 нм.

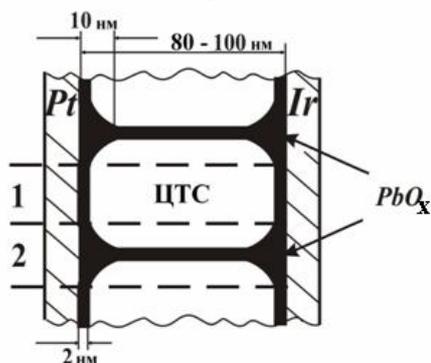


Рисунок 3 - Модель тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора на основе гетерофазной пленки ЦТС

Для подтверждения роли оксида свинца исследовалась спектральная зависимость фототока короткого замыкания для конденсаторной структуры Pt/ЦТС/Ir, приведенная на рисунке 4. На всех длинах волн поддерживалась постоянная интенсивность потока квантов, равная $8 \cdot 10^{15}$ (фотонов с)/см².

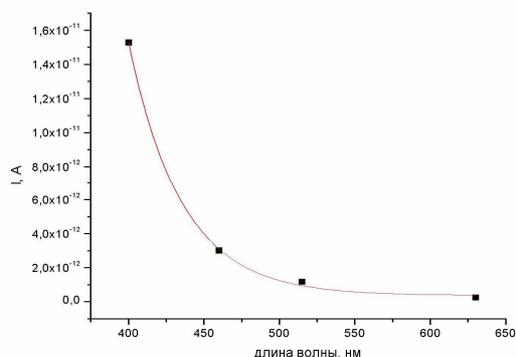


Рисунок 4 - Спектральная зависимость фототока короткого замыкания тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора Pt/ЦТС/Ir

Полученная спектральная зависимость хорошо коррелирует со спектральной зависимостью пленок оксида свинца. Зависимости фототока КЗ от интенсивности светового потока для исследованных структур имели линейный характер на всех использованных длинах волны. Таким образом, фотоотклик в исследованных конденсаторных структурах характеризуется зависимостями, типичными для полупроводниковых материалов, т.е. можно предполагать, что оксид свинца выполняет роль матрицы в гетерофазной пленке ЦТС.

Приведенные выше закономерности фотопроводимости структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимой области спектра, включая характерный вид ВАХ, позволяют утверждать, что наблюдаемые эффекты определяются наличием тонких межзеренных слоев оксида свинца, формируемых в процессе синтеза пленок. Именно наличие такого рода гетерофазных межзеренных границ в пленках обуславливает их фоточувствительность [7].

Исследование фототоков короткого замыкания проводилось на предварительно поляризованных разнополярными импульсами напряжения конденсаторных структурах. Образцы освещались либо галогеновой лампой со стеклянным фильтром, отсекающим ультрафиолетовую часть спектра, либо светодиодами, длины волн которых составляли 400, 460, 515 и 630 нм. Измерение фотоотклика в режиме короткого замыкания проводилось следующим образом. На образцы подавалось поляризующее напряжение определенной амплитуды и полярности, и регистрировалась типичная зависимость поляризационного тока от времени (рисунок 5).

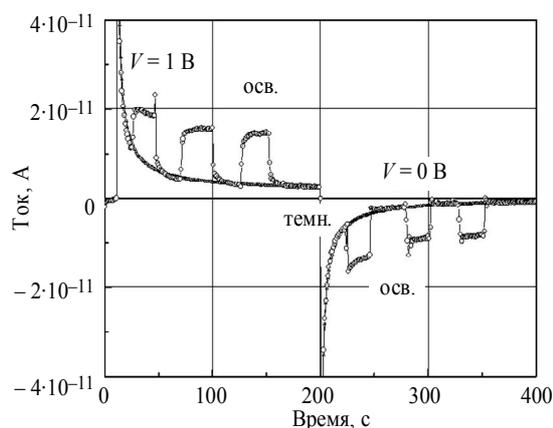


Рисунок 5 - Релаксация темного и фототока в конденсаторной структуре Pt – PZT – Ir при внешнем напряжении, равном +1 В, приложенном к структуре (левая часть), и после выключения смещения и короткого замыкания внешней цепи (правая часть)

Импульсная засветка образца приводила к появлению на фоне ниспадающей кривой характерных импульсов фотоотклика структуры, направление которых соответствовало направлению внешнего поля. После выдержки под напряжением электроды структур закорачивались через наноамперметр, при этом измерялся ток деполяризации, на фоне которого при периодическом освещении наблюдались импульсы фотоотклика обратной полярности (по отношению к предыдущему случаю). Результаты подобных экспериментов представлены на рисунке 5.

Режим короткого замыкания реализован после отметки 200 секунд на оси абсцисс. Следует особо подчеркнуть, что направление фототока КЗ в этом случае совпадает с направлением вектора поляризации. Длительность импульсов засветки варьировалась в широких пределах (до 2000 с), чтобы исключить возможное наложение на регистрируемый сигнал коротких импульсов пиротока. Тот факт, что амплитуда импульсов фототока при приложенном поляризующем напряжении больше, чем в режиме короткого замыкания, представляется вполне естественным, поскольку величина поля остаточной поляризации очевидно меньше, чем напряженности поля поляризации (при приложении разности потенциалов между электродами структуры). Вышесказанное иллюстрируется рисунком 6, где показаны направление движения электронов и его изменение в зависимости от режимов проведения измерений фототока. Видно, что в режиме короткого замыкания направление движения носителей совпадает с направлением вектора остаточной поляризации.

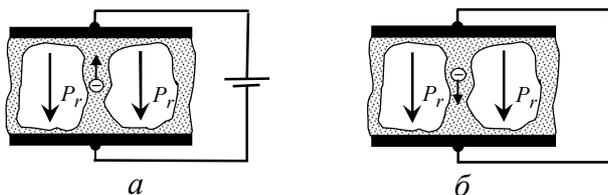


Рисунок 6 - Направление движения носителей заряда в конденсаторной структуре с пленкой ЦТС в условиях засветки при подаче напряжения (а) и в режиме короткого замыкания (б)

Более того, измерение фототока КЗ в зависимости от величины остаточной поляризации (изменяемой поляризующим напряжением) показало однозначную связь между ними. В подтверждение сказанному на рисунке 7 приведены основная кривая поляризации тонкопленочной структуры с пленкой ЦТС (а) и соответствующая ей зависимость фототока корот-

кого замыкания от величины остаточной поляризации (б).

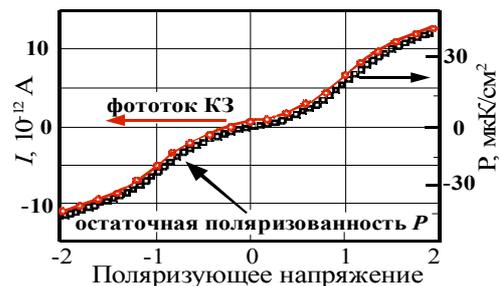


Рисунок 7 - Основная кривая поляризации конденсаторной структуры с пленкой ЦТС и зависимость фототока короткого замыкания от поляризующего напряжения

Совпадение хода зависимостей этих кривых позволяет предположить, что электродвижущей силой, действующей на фотогенерированные в межзеренной границе носители заряда, является остаточная поляризация сегнетоэлектрических кристаллитов. Генерация избыточных носителей под действием света приводит к изменению состояния системы, выводя ее из равновесия. Нарушение баланса внутреннего поля в сегнетоэлектрике и поля экранирующих зарядов и является, на наш взгляд, движущей силой, приводящей к появлению тока во внешней короткозамкнутой цепи [7-9].

При исследовании фотовольтаического эффекта вначале образцы поляризовались в темноте внешним смещением $V = \pm 2$ В в течение 500 с. Затем смещение выключалось и внешняя цепь замыкалась накоротко. Когда темновой переходный ток достигал нулевого уровня $\sim 10^{-13}$ А (предел разрешения прибора), образец освещался светом с $\lambda > 0,4$ мкм и в цепи наблюдался фототок короткого замыкания (КЗ), который регистрировался с интервалом 1 с в течение 8000 с.

В результате проведенных экспериментов было показано [7], что, несмотря на существенное различие в токах утечки, все образцы демонстрируют практически одинаковое значение фототока КЗ. Этот факт указывает на внутреннюю природу возникновения фототока и слабое влияние интерфейсов на его величину.

Проведенный цикл исследований фотозлектрических свойств конденсаторных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС намечает пути возможного использования таких структур в качестве энергонезависимых датчиков излучения в видимом диапазоне спектра, а также дает возможность предложить метод считывания информации из сегнетоэлект-

рической ячейки памяти по величине и направлению фототока [8, 9].

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Впервые экспериментально установлено, что процесс старения приводит к значительному увеличению концентрации кислорода в пленках ЦТС и интенсифицируется в пленках с избыточным содержанием оксида свинца. Уменьшение переключающегося заряда в пленках ЦТС в результате старения обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов и закреплением поляризации в областях, прилегающих к этим границам.

2. В гетерофазной тонкопленочной конденсаторной структуре на интерфейсе ЦТС/PbO возникает нескомпенсированный поляризационный заряд, создающий в PbO канале электрическое поле, воздействующее на фотовозбужденные в PbO канале носители, который приводит к появлению фототока в короткозамкнутой цепи.

3. Значение и направление стационарного фототока короткого замыкания конденсаторной структуры определяются величиной и направлением остаточной поляризации сегнетоэлектрической пленки. Предложен новый способ оптического считывания информации в конденсаторной ячейке памяти на основе пленок ЦТС по направлению фототока в режиме короткого замыкания.

Работа поддержана проектом №2.1.1/2711 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» Федерального агентства по образованию.

Библиографический список

1. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано- и микросистемная техника. 2008. №10. С.30-42.

2. Scott J.F. The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications // Ferroelectric Review. 1998. V. 1, № 1. P. 1-129.

3. Afanasjev V.P., Kramar G.P., Minina E.V. The functional possibilities of ferroelectric-semiconductor structure // Ferroelectrics. 1988. V. 87. P. 197-204.

4. Storage and erasure of optical information in Pt – PZT – SnO₂ thin film structures / P.V. Afanasjev, V.P. Afanasjev, D.Yu. Bulat et al. // Ferroelectrics. 2005. V. 318. P. 35-40.

5. Технология, свойства и применение сегнетоэлектрических пленок и структур на их основе / под ред. В.П.Афанасьева, А. Б. Козырева. СПб.: ООО «Техномедиа». Издательство «Элмор», 2007. 248 с.

6. Афанасьев В.П., Петров А.А. Наноструктурированные гетерофазные тонкие пленки цирконата титаната свинца // ФТТ. 2009. - Т.51, №7. С.1263-1267.

7. Delimova L.A., Yuferev V.S., Grekhov I.V., Afanasjev P.V., Kramar G.P., Petrov A.A., Afanasjev V.P. Origin of photoresponse in heterophase ferroelectric Pt/Pb(ZrTi)O₃/Ir capacitors // Appl.Phys.Lett., 2007. V.91. P.112907-1 – 112903-3.

8. Патент РФ на изобретение № 2338284 / Афанасьев П.В., Афанасьев В.П., Грехов И.В., Делимова Л.А., Крамар Г.П., Машовец Д.В., Петров А.А. Сегнетоэлектрический элемент для запоминающего устройства с оптическим считыванием информации. Опубл. 10.11.2008. Бюл. № 31.

9. Делимова Л.А., Юферев В.С., Грехов И.В., Петров А.А., Федоров К.А., Афанасьев В.П. Тонкопленочный конденсатор M/Pb(ZrNi)O₃/M – как поляризационно-чувствительный фотоэлемент // ФТТ. 2009. Т.51, №6. С.1149-1153.