

На правах рукописи

Афанасьев Петр Валентинович

**ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ
С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ**

Специальность: 05.27.01 – Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2006

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете “ЛЭТИ” им. В.И.Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
кандидат физико-математических наук, доцент Петров А.А.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Козырев А.Б.
кандидат физико-математических наук, профессор Андронов А.Н.

Ведущая организация – ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН

Защита диссертации состоится «___» _____ 2006 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета “ЛЭТИ” им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерес к многослойным структурам с сегнетоэлектрическими пленками обусловлен широкими перспективами их использования в приборах различного функционального назначения. Наличие двух и более устойчивых состояний поляризованности сегнетоэлектрика, которая может быть локально изменена под действием электрического поля, позволяет создавать не только перезаписываемые запоминающие устройства, сохраняющие информацию при отключенном питании, но также пироэлектрические и акустические преобразователи, оптические системы с адаптивными характеристиками. Использование совокупности свойств сегнетоэлектрических материалов в составе многослойных структур, например, при непосредственном контакте с полупроводниками, существенно расширяет их функциональные возможности, в реализации которых определяющую роль играют процессы на границах раздела сегнетоэлектрической пленки с примыкающими слоями.

В то же время результаты большинства исследований свидетельствуют о значительных отличиях физических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок особенно наноразмерной толщины, включенных в многослойную композицию, от свойств объемного аналога. Поэтому, при исследовании тонкопленочных структур с сегнетоэлектрическими пленками необходимо принимать во внимание как технологические особенности формирования сегнетоэлектрических пленок (методы и режимы осаждения пленок, термообработку), так и влияние материалов подложки, электродов и слоев различного назначения (адгезионных, структурообразующих, буферных и т.п.), которые приводят к образованию гетерофазных границ раздела.

Среди сегнетоэлектрических материалов, используемых в микроэлектронике, наибольший интерес представляют тонкие поликристаллические пленки на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС). Это обусловлено уникальностью сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств системы ЦТС. Однако на пути широкого практического использования микроэлектронных структур на основе тонких пленок ЦТС стоит ряд нерешенных проблем, связанных с получением пленок необходимого состава без гетерогенных включений на интерфейсах кристаллитов, а также с обеспечением временной стабильности параметров структур. Кроме того, недостаточно изучены процессы токопереноса в конденсаторных структурах и влияние на них оптического излучения. Это сдерживает применение пленок ЦТС в элементах памяти разных типов, датчиках излучения, устройствах акустоэлектроники и микромеханики, эмиссионных приборах и т.п.

Таким образом, установление взаимосвязи между условиями формирования структур с тонкими поликристаллическими пленками ЦТС и их электрофизическими характеристиками, а также развитие на этой основе модельных представлений о процессах, протекающих в тонкопленочных структурах, представляют не только научный, но и практический интерес.

Целью работы является комплексное исследование влияния границ раздела на характеристики многослойных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС на различных этапах их формирования и эксплуатации, а также оценка возможности их применения в функциональной электронике.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

- разработка вариативной технологии конденсаторных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС;
- проведение комплекса физических и электрофизических исследований с целью определения влияния технологических параметров на свойства полученных структур;
- изучение свойств гетерофазных межзеренных границ раздела в тонких поликристаллических пленках ЦТС и оценка их возможного влияния на процессы долговременной релаксации (старения) и возникновения самополяризованного состояния;
- исследование оптических свойств тонкопленочных структур на основе ЦТС и определение возможности создания на их основе адаптивных приемников излучения.

Научная новизна работы

1. Показано, что оксид титана на поверхности нижних платиновых или иридиевых электродов выступает в качестве центров кристаллизации перовскитовой фазы пленок цирконата-титаната свинца, в результате чего снижается температура формирования перовскитовой фазы, растет размер кристаллитов, степень текстурированности пленок ЦТС, значения их относительной диэлектрической проницаемости и остаточной поляризованности.
2. Экспериментально установлено, что процесс старения сопровождается значительным увеличением концентрации кислорода в пленках ЦТС, а также модификацией элементного и фазового состава границ раздела.
3. Показано, что процесс старения интенсифицируется для конденсаторных структур, технология которых предусматривает избыточное содержание оксида свинца в пленках ЦТС.
4. Экспериментально подтверждено, что уменьшение переключающегося заряда под действием электрического поля в состаренных поликристаллических пленках ЦТС обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов с оксидом свинца и закреплением поляризации в областях, прилегающих к этим границам.
5. Показано, что самополяризованная пленка ЦТС может быть получена путем последовательного нанесения пленки оксида свинца и стехиометрической пленки ЦТС с их последующим отжигом в кислородосодержащей среде.
6. Экспериментально установлено, что низкотемпературный вакуумный отжиг приводит к исчезновению самополяризации в пленках ЦТС с избытком свинца. Это может быть связано с десорбцией кислорода с гетерофазных межзеренных границ, содержащих оксид свинца.
7. Показано, что вольт-амперные характеристики в конденсаторных структурах с пленками ЦТС описываются в рамках механизма токов, ограниченных пространственным зарядом, по межзеренному оксиду свинца с неравномерным распределением ловушек по энергиям. Приведены оценки концентрации ловушечных центров.
8. Экспериментально исследована фоточувствительность конденсаторных структур с пленками ЦТС в видимом диапазоне оптического излучения и установле-

на ее природа, обусловленная фотогенерацией носителей в гетерофазных границах раздела, содержащих оксид свинца.

9. Впервые экспериментально обнаружено, что в режиме короткого замыкания конденсаторной структуры величина и направление стационарного фототока определяются величиной и направлением остаточной поляризованности сегнетоэлектрической пленки.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Отработана технология формирования тонкопленочных конденсаторных структур на основе ЦТС различного состава; предложены технологические приемы, позволяющие повысить воспроизводимость параметров конденсаторных структур со стабильными во времени характеристиками.
2. Предложен новый метод получения самополяризованных пленок ЦТС путем последовательного нанесения слоев оксида свинца и ЦТС толщиной 20 нм и 300 нм, соответственно, при температуре подложки 150°C и отжигом тонкопленочной структуры в кислородосодержащей среде при температуре 600°C в течение 30 мин. Метод может быть использован для создания пироэлектрических матриц высокого разрешения.
3. Предложен новый способ оптического считывания информации в тонкопленочной конденсаторной ячейке памяти на основе пленок ЦТС с избытком свинца по направлению фототока в режиме короткого замыкания.
4. Разработан эффективный метод гашения остаточной фотопроводимости в структурах сегнетоэлектрик-полупроводник путем приложения переменного электрического поля к управляющему электроду относительно электродов полупроводникового резистора. Разработанная фоточувствительная структура и методика ее использования в системе контроля оптического излучения защищена патентом на изобретение Российской Федерации (Пат. РФ № 2281585 /Афанасьев П.В., Афанасьев В.П., Панкрашкин А.В. Датчик оптического излучения и система контроля оптического излучения с его использованием. Опубл. 10.08.2006. Бюл. №22.).
5. Результаты работы использованы при выполнении: гранта Санкт-Петербурга в сфере научной и научно-технической деятельности (2003 г.), проектов Федерального агентства по образованию в рамках программ «Развитие научного потенциала высшей школы (2005 г.)» проекты №75112 и №75433, «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 гг.)» проект РНП.2.1.2.7083, а также хоздоговорной работы «Развитие спектроскопических методик исследования границ раздела сегнетоэлектрик-металл» (2004-2005 гг.).

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Процесс старения конденсаторных структур на основе пленок ЦТС характеризуется значительным увеличением концентрации кислорода в пленках ЦТС, модификацией элементного и фазового состава границ раздела, и интенсифицируется в пленках, содержащих избыток оксида свинца.
2. Уменьшение переключающегося под действием электрического поля заряда в поликристаллических пленках ЦТС, прошедших процедуру искусственного старения, связано с уменьшением переключающегося объема кристаллитов, ко-

торое обусловлено закреплением поляризации на заряженной межзеренной границе вследствие сорбции на нее кислорода.

3. Вольт-амперные характеристики в конденсаторных структурах с пленками ЦТС удовлетворительно описываются в рамках механизма токов, ограниченных пространственным зарядом, протекающих по межзеренному оксиду свинца с неравномерным распределением ловушек по энергиям.
4. Фотопроводимость структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимом диапазоне оптического излучения обусловлена фотогенерацией носителей в гетерофазных границах раздела, содержащих оксид свинца.
5. Величина и направление стационарного фототока в режиме короткого замыкания конденсаторной структуры определяются величиной и направлением остаточной поляризованности сегнетоэлектрической пленки.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах, семинарах и школах:

- на конференциях профессорско-преподавательского состава Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, 2000 – 2006 гг.;
- на пятой Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 2000 г.;
- на региональных научных молодежных школах: “Физико-химические аспекты современного электронного материаловедения”, Санкт-Петербург, 2000 г.; “Нanomатериалы, нанотехнологии, наноструктуры и методы их анализа”, Санкт-Петербург, 2001 г.; “Микро– и наносистемная техника” (материалы, технологии, структуры и приборы), Санкт-Петербург, 2002 г.; “Микро– и нанотехнологии”, Санкт-Петербург, 2003 г.; “Технология и дизайн микросхем”, Санкт-Петербург, 2005 г.;
- на региональных научно-технических конференциях, посвященных Дню радио, Санкт-Петербург, 2003 г., 2005 г.;
- на всероссийской школе-семинаре “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”, Дубна, 2001 г.;
- на всероссийских межвузовских научно-технических конференциях студентов и аспирантов: Микроэлектроника и информатика–2001, Зеленоград, 2001 г.; Микроэлектроника и информатика–2003, Зеленоград, 2003 г.; Микроэлектроника и информатика–2004, Зеленоград, 2004 г.;
- на международной научно-технической конференции “Тонкие пленки и слоистые структуры”, Москва, 2002 г.;
- 7-th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD7), Liberec, Czech Republic, 2004;
- на XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС- XVII-2005), Пенза, 2005 г.;
- Fall Meeting of the Materials Research Society (MRS-2005, MRS-2006), Boston, MA, USA, 2005, 2006;
- 8-th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-8), Tsukuba, Japan, 2006.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 6 научных работ, из них 3 статьи, 2 работы в материалах Международных научно-технических конференций, и 1 патент на изобретение РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 123 наименования. Основная часть работы изложена на 115 страницах машинописного текста. Работа содержит 37 рисунков и 9 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В главе обобщены и систематизированы литературные данные об основных свойствах тонких сегнетоэлектрических пленок, и структур на их основе. Обоснован выбор цирконата-титаната свинца как основного материала для синтеза тонкопленочных структур, являющихся объектами изучения. Приведен обзор экспериментальных работ, посвященных проблемам технологии, исследованию физических и электрофизических свойств тонкопленочных структур на основе ЦТС.

Проанализировано современное состояние представлений о деградиационных процессах, о природе возникновения самополяризованного состояния, механизмах проводимости, об оптических свойствах структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС. Особое внимание уделено литературным данным о границах раздела и их влиянии на характеристики тонкопленочных структур. Отмечается, что в большинстве работ не уделяется должного внимания роли межзеренных и интерфейсных границ раздела при интерпретации электрофизических характеристик структур и их взаимосвязи с технологическими режимами и условиями эксплуатации.

На основании проведенного анализа литературы формулируется цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию технологических приемов и оборудования для создания тонкопленочных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС и методам их характеризации.

Рассмотрены вопросы, связанные с технологической и физико-химической совместимостью материалов подложки, электродов и сегнетоэлектрической пленки ЦТС. Обосновывается выбор использованных в работе подложек (монокристаллический кремний, ситалл СТ50-1) и нижних электродов (платина, иридий) из широкого круга материалов, применяемых при создании многослойных структур с сегнетоэлектрическими пленками.

Описана технология нанесения платиновых и иридиевых электродов методом ионно-плазменного распыления. Представлены результаты оптимизации технологического процесса формирования нижних платиновых электродов. Показано, что возникающие при использовании платины проблемы, связанные с развитым мик-

рорельефом поверхности, удастся решить при комплексном подборе материала адгезионного подслоя, рабочей атмосферы осаждения и режимов последующей термообработки. Пленки платины толщиной 80 нм осаждались на подложки из ситалла, кремния и сапфира методом ионно-плазменного распыления на установке трех-электродного типа при температуре 450°C в газовой смеси (95% Ag + 5 % O₂) со скоростью 4 нм/мин. В качестве адгезионного подслоя использовались пленки титана, вольфрама и никеля толщиной 50 нм. Наиболее качественные нижние электроды были получены после термообработки в кислороде при температуре 450°C в течение 30 мин пленок платины с титановым подслоем. Средний размер шероховатости поверхности такого электрода не превышает 20 нм (рис.1,а), значение удельного сопротивления – не более 0,16 мкОм·м., при этом микрорельеф поверхности остается стабильным при высокотемпературной обработке при температурах формирования перовскитовой фазы ЦТС (550–650°C). Пленки, полученные таким способом, обладают высокой степенью текстурированности в направлении [111].

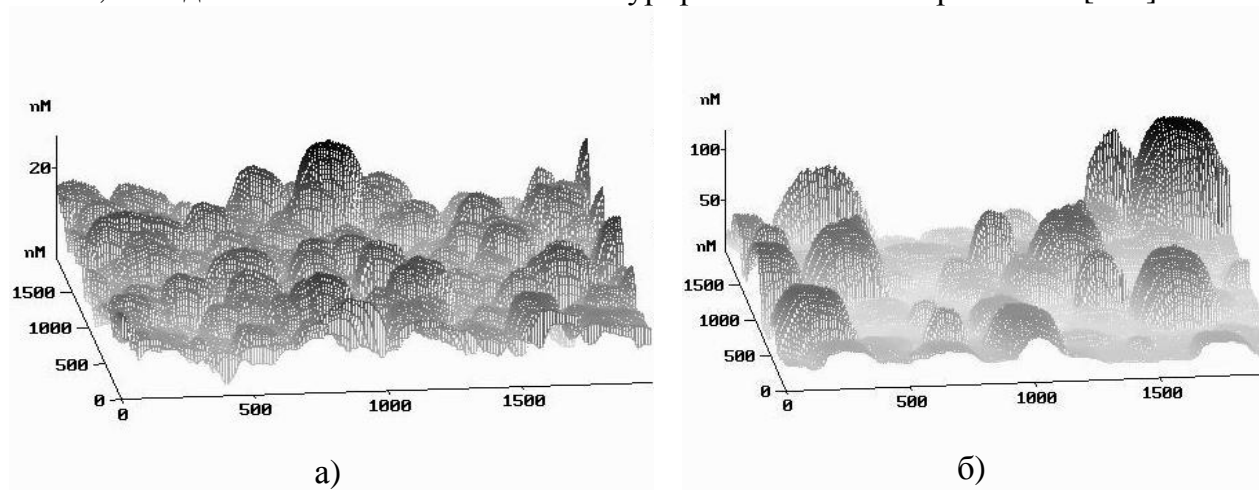


Рис.1. Микротопографические изображения поверхности пленок Pt толщиной 80 нм, осажденных на ситалловую подложку с подслоем титана (а) и непосредственно на ситалловую подложку (б), после отжига в атмосфере кислорода при 450°C в течение 30 мин.

Сравнивая результаты исследований, проведенных методами атомно-силовой микроскопии и электронной Оже-спектроскопии, можно заключить, что диффузия титана в платину приводит к уменьшению размера кристаллитов платиновой пленки, вследствие чего шероховатость ее поверхности значительно уменьшается, по сравнению с пленкой без титанового подслоя (рис.1,б).

Отличительной особенностью условий формирования верхнего платинового электрода является пониженная (до 120°C) температура осаждения. Для изучения влияния оптического излучения на многослойные структуры с пленками ЦТС была отработана технология получения полупрозрачных платиновых электродов с пропусканием не менее 30% в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, обладающих удельным сопротивлением не более 0,5 мкОм·м.

Пленки ЦТС осаждались методами ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней различного состава (стехиометрическая – Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ и с избытком свинца Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃+10% PbO, а также мишень, набранная из пластин сегнетокерамики ЦТСНВ-1) и осаждением из паров металлоорганических соедине-

ний (MOCVD). Формирование перовскитовой фазы пленок ЦТС производилось путем отжига в кислородосодержащей среде при температурах 550 – 650°C.

На всех этапах технологии формирования конденсаторных структур при различных параметрах синтеза и внешних воздействий привлекался широкий спектр методов исследования элементного и фазового состава, структуры и морфологии поверхности, как отдельных слоев, так и тонкопленочных структур: электронная Оже-спектроскопия, рентгеновский фазовый анализ, растровая электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов, методы атомно-силовой микроскопии. В главе приведены параметры аппаратуры и даются оценки локальности и чувствительности измерений применительно к исследованию сложных гетерофазных систем. Для метода электронной Оже-спектроскопии осуществлен выбор аналитических линий, используемых в дальнейшем для регистрации профилей распределения элементов по глубине исследуемых поликристаллических структур, а также анализа элементного и фазового состава.

Рассмотрены методики измерения электрофизических и фотоэлектрических характеристик тонкопленочных структур (исследование вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик, петель гистерезиса по методу Сойера-Тауэра, пироотклика). Приведено описание экспериментальных установок.

В третьей главе приводятся экспериментальные данные исследований физико-химических и электрофизических свойств тонких поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца и структур на его основе, в обсуждении которых основное внимание уделяется роли гетерофазных межзеренных и интерфейсных границ.

Проведенные исследования показали, что пленки ЦТС различной толщины, полученные при вариации технологических режимов нанесения и отжига, представляют собой поликристаллические слои, кристаллизующиеся в структуре перовскита с выраженной текстурой в направлении $\langle 111 \rangle$, однородным распределением компонент по толщине и интерфейсами малой протяженности. Средний размер кристаллитов в зависимости от толщины пленки ЦТС варьируется от 30 до 200 нм. Переходная область границы раздела электрод-пленка ЦТС для образцов после их формирования не превышает 20 нм. Микроструктурный анализ пленок ЦТС с избытком свинца показал, что в процессе формирования перовскитовой фазы происходит выделение избыточного оксида свинца на границах кристаллитов.

Очевидно, что параметры конденсаторных структур в значительной степени определяются материалом и свойствами электродов, а с учетом их формирования, главным образом свойствами нижнего электрода, который, в определенной степени, является структурообразующей поверхностью при осаждении сегнетоэлектрической пленки. Поиски оптимальных условий для формирования сегнетоэлектрической фазы пленок ЦТС на платине привели к использованию платинового электрода с подслоем титана, несколько изменив технологию его формирования. Экспериментальные исследования методом электронной Оже-спектроскопии структур Pt-Ti-подложка, в которых слой титана толщиной не более 50 нм выполнял функцию адгезионного подслоя, убедительно показали, что при высокотемпературной обработке в кислородосодержащей среде инициируются процессы диффузии титана из подслоя и его окисление на поверхности платиновой пленки. Кластеры оксида титана являются центрами зародышеобразования перовскитовой фазы, снижают

температуру ее формирования и приводят к улучшению структуры и электрофизических свойств пленок ЦТС.

В качестве альтернативы широко используемым платиновым электродам в работе был выбран иридий. Это связано с существенно меньшим микрорельефом иридиевых пленок, позволяющим формировать на их поверхности пленки ЦТС толщиной 100 нм и менее, а также с их более низким удельным сопротивлением. Кроме того, проведенные нами исследования структур с иридиевыми электродами показали его хорошие буферные свойства, предотвращающие взаимную диффузию атомов из адгезионного подслоя, подложки и пленки ЦТС (рис.2). Однако особен-

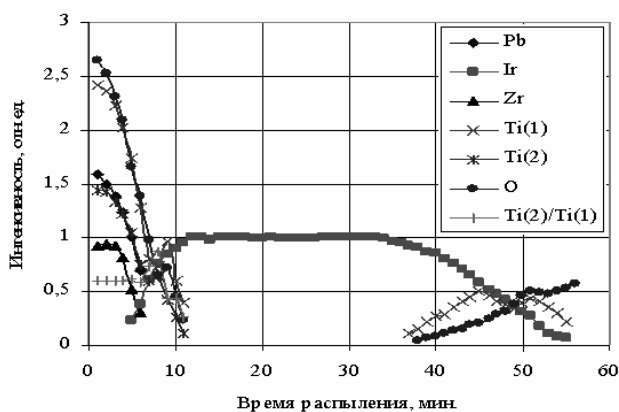


Рис.2. Профиль распределения элементов по толщине образца с иридиевыми электродами (метод ЭОС)

ности режимов формирования сегнетоэлектрической фазы и долговременная эксплуатация приводят к заметному окислению иридия, и как следствие, к увеличению сопротивления нижнего электрода, уширению границы раздела ЦТС-Ir.

Повысить структурное совершенство пленок на иридиевом электроде можно путем формирования на его поверхности структурообразующего слоя (например, тонкого слоя $PbTiO_3$), что относительно легко реализуется при использовании метода МОСVD. Проведенные эксперименты показали,

что использование подслоя действительно повышает структурное совершенство пленок ЦТС (увеличивается размер кристаллитов, растет степень текстурированности). Однако в процессе старения такого рода структур наблюдалось существенное перераспределение компонентов по толщине, связанное с диффузией титана и свинца в пленку ЦТС, приводящее к ухудшению их электрофизических свойств.

Наряду с влиянием электродов на параметры сегнетоэлектрических конденсаторов, необходимо учитывать изменение характеристик тонких поликристаллических пленок ЦТС, в том числе, возможную модификацию межзеренных границ. Одной из широко обсуждаемых в литературе последних лет проблем, возникающих в процессе эксплуатации подобного рода структур, является усиление деградиационных эффектов с уменьшением толщины сегнетоэлектрических пленок, что проявляется в уменьшении переключаемого заряда, искажении формы петель гистерезиса и C-V характеристик, увеличении токов утечки и т.п.

Анализ механизмов деградиационных явлений (процессов старения) в тонкопленочных образцах проводился путем сопоставления экспериментальных результатов исследования физико-химических и электрофизических свойств конденсаторных структур сразу после изготовления и после процедуры искусственного старения (выдержка образцов при температуре 120°C в течение 1000 часов, эквивалентная 10 годам хранения при комнатной температуре).

В таблице 1 приведены типичные значения электрофизических параметров, полученных при исследовании серии образцов, различающихся технологическими режимами нанесения слоев, влияющими на избыточную концентрацию оксида свинца в пленке ЦТС. Видно, что процедура старения приводит к ухудшению па-

раметров исследуемых структур. Особо выделим тот факт, что наличие избыточного свинца в пленке интенсифицирует деградационные процессы.

Табл.1. Параметры конденсаторных структур до и после старения

Структура	$\frac{Pb}{Zr + Ti}$	Толщина пленки ЦТС, нм.	Начальное $2P_R$, мкКл/см ²	C, нФ ($f = 1$ МГц, $U = 0В$)	$tg\delta$, ($f = 1$ МГц, $U = 0В$)	I, пА ($U = 0,5 В$)
Pt/ЦТС/Ir (после изготовления)	0,6	100	29,9	8,53	0,35	0,5
Pt/ЦТС/Ir (после старения)	0,53	100	9,1	8,26	0,40	0,8
Ir/ЦТС/Ir (после изготовления)	0,66	100	36,8	6,99	0,25	29,0
Ir/ЦТС/Ir (после старения)	0,61	100	8,2	6,17	0,35	30,0

Профили распределения элементов по глубине образцов, представленные на рисунке 3, а и б (до и после процедуры искусственного старения, соответственно), показывают значительное увеличение концентрации кислорода в пленках прошедших процедуру искусственного старения при неизменности концентраций свинца, циркония и титана, а также заметное изменение ширины и фазового состава интерфейсов. Полученные данные позволяют сделать предположение об определяющей роли концентрации кислорода в изменении электрофизических свойств структур в процессе старения. Следует отметить, что для пленок, синтезированных с заведомо повышенным содержанием свинца, наблюдается более значительное увеличение концентрации кислорода после процедуры старения.

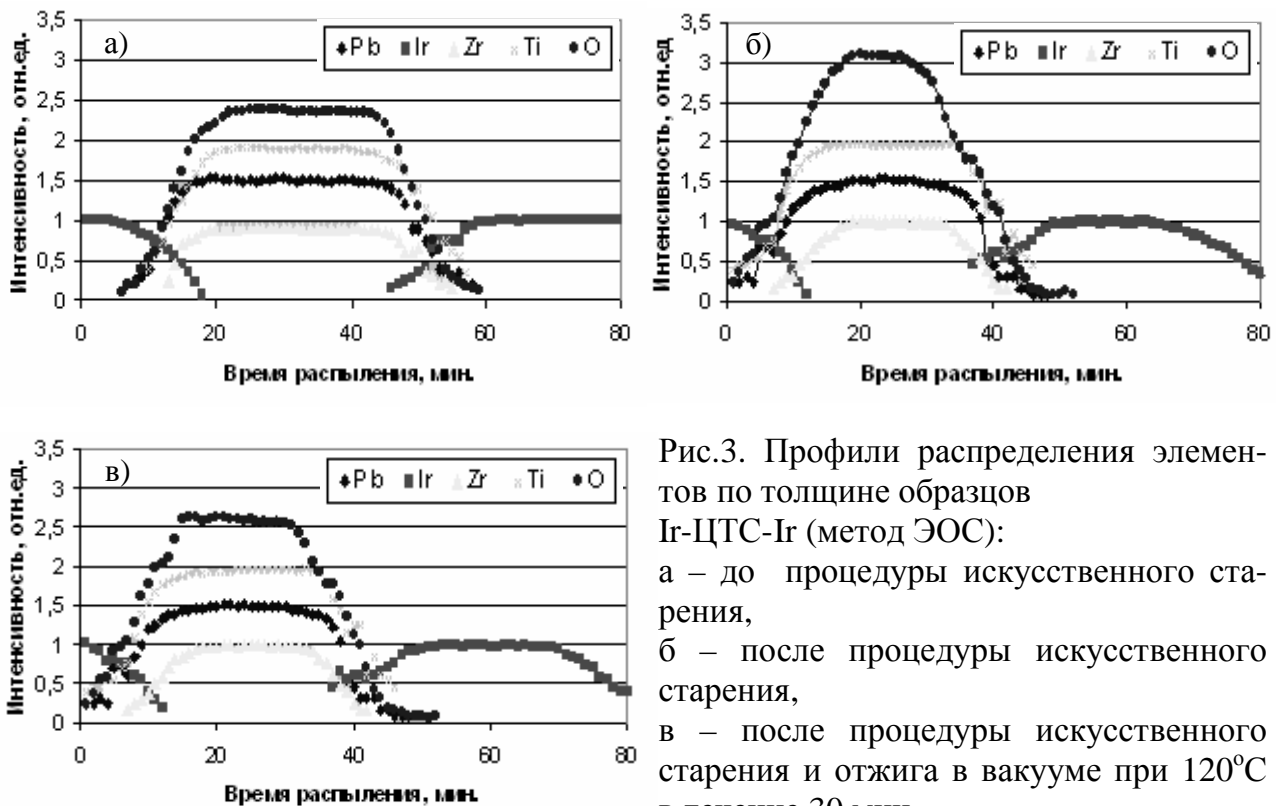


Рис.3. Профили распределения элементов по толщине образцов Ir-ЦТС-Ir (метод ЭОС): а – до процедуры искусственного старения, б – после процедуры искусственного старения, в – после процедуры искусственного старения и отжига в вакууме при 120°С в течение 30 мин.

Это позволяет предположить, что в процессе формирования перовскитовой фазы ЦТС происходит вытеснение избыточного свинца на границы кристаллитов и образование фазы оксида свинца, обуславливающее частичное увеличение концентрации кислорода. Этот вывод подтверждается результатами микроструктурного анализа. На основании совокупности полученных результатов можно заключить, что значительная часть избыточного кислорода обусловлена его сорбцией на формируемых гетерофазных межзеренных границах. Для проверки этого предположения был проведен низкотемпературный вакуумный прогрев состаренных образцов, который продемонстрировал снижение концентрации кислорода в пленке (рис.3, в), сопровождавшееся частичным восстановлением электрофизических характеристик структур.

На основе анализа полученных результатов был предложен следующий механизм старения, связанный с формированием гетерофазной межзеренной границы

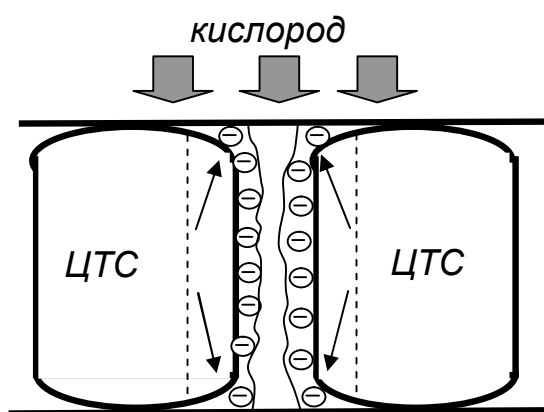


Рис.4. Модель процесса старения в пленках ЦТС

и последующей сорбцией на нее кислорода. Схематическое представление этого процесса приведено на рисунке 4. Механизм старения сводится к закреплению направления поляризации в областях зерен, прилегающих к заряженной межзеренной границе. Это приводит к уменьшению переключающегося объема в образцах. Методом атомно-силовой микроскопии удалось независимым способом подтвердить уменьшение переключающегося объема пленки ЦТС в процессе старения. В электростатическом режиме АСМ

проводилось сканирование по строке, когда регистрируемый сигнал пропорционален емкости, и, следовательно, диэлектрической проницаемости. Полученные экспериментальные результаты однозначно демонстрировали спад диэлектрической проницаемости на межзеренной границе и ее заметное уменьшение в приграничной области.

Дополнительным подтверждением предлагаемой модели старения являются результаты исследования сквозной проводимости конденсаторных структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС. Исходными данными для анализа являлись, как величина такой проводимости в пленках ЦТС после их формирования, так и ее увеличение в образцах, прошедших процедуру старения. Как и следовало ожидать, величина токов утечки увеличивается с ростом избытка оксида свинца в пленках ЦТС, т.е. зависит от соотношения компонент металлоорганических предшественников при их синтезе.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, полученных различными способами с разным содержанием избыточного оксида свинца, до и после процедуры старения демонстрирует идентичный характер. В двойном логарифмическом масштабе ВАХ спрямляются с двумя характерными областями линейной и степенной зависимости тока от напряжения (рис.5). Подобный вид ВАХ позволил сделать предположение, что механизм транспорта в исследуемых образцах обусловлен токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), связанным с наличием в

материале ловушек с экспоненциальным распределением по энергиям. ВАХ в этом случае может быть описана выражением:

$$J = q^{1-l} m N_v \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \cdot \frac{e}{H}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}},$$

где $l = \partial(\ln I) / \partial(\ln V) - 1$, H – концентрация ловушечных центров;

а напряжение, соответствующее переходу от омической проводимости к ТОПЗ:

$$V_\Omega = \frac{q d^2 H}{e} \left(\frac{p_o}{N_v}\right)^{\frac{1}{l}} \left(\frac{l+1}{l}\right) \left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{\frac{l+1}{l}}.$$

Оценки, выполненные с использованием приведенных выше выражений, показывают удовлетворительное согласие экспериментальных ВАХ с расчетами в предположении, что транспорт носителей осуществляется по гетерофазным межзерненным границам, содержащим оксид свинца с концентрацией ловушечных центров порядка 10^{16} см^{-3} .

В рамках развиваемых в работе модельных представлений была предпринята попытка объяснения широко обсуждаемого в литературе эффекта самополяризации, возникающего в тонких поликристаллических пленках ЦТС при определенных технологических условиях их синтеза. Используемый в работе способ получения самополяризованных пленок ЦТС основан на распылении керамической мишени с избытком свинца. Самополяризация в этом случае проявляется в асимметрии петель диэлектрического гистерезиса и C-V характеристик. Однако эффект самополяризации наблюдается на фоне заметного ухудшения электрофизических свойств конденсаторных структур, которое выражено в уменьшении диэлектрической проницаемости и остаточной поляризованности, в возрастании тангенса угла диэлектрических потерь и токов утечки. Приведенные результаты экспериментальных исследований кажутся вполне закономерными, если учитывать, что сама технология подразумевает избыток свинца и, как следствие, наличие его оксидов на границах раздела. Исследование профилей распределения элементов по глубине образцов методом электронной Оже-спектроскопии (рис.6, а) показывает заметное

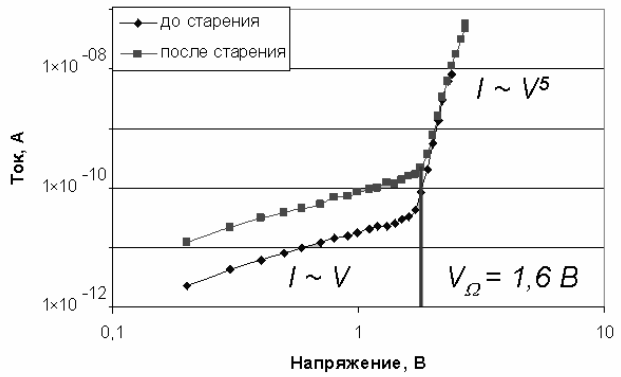
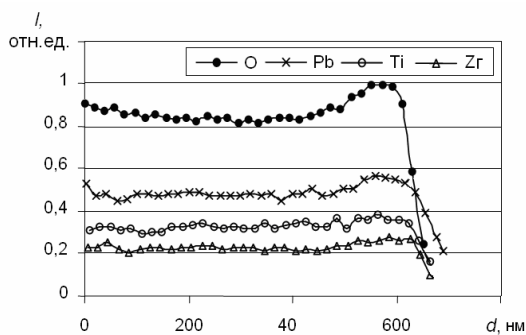
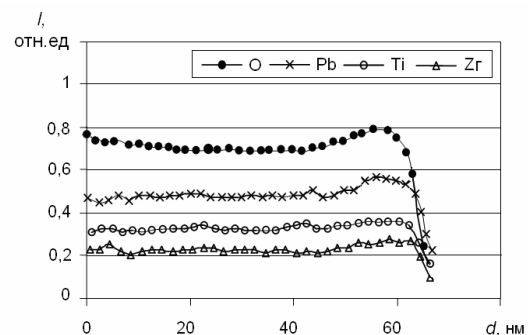


Рис.5. ВАХ структуры Pt-ЦТС-Ir (толщина пленки ЦТС – 100 нм)



а)



б)

Рис.6. Профили распределения элементов по толщине пленки ЦТС (метод ЭОС): а – после получения, б – после отжига в вакууме при 120°C в течение 30 мин

увеличение содержания свинца и кислорода на нижнем интерфейсе структуры, обусловленное образованием тонкого слоя оксида свинца в приэлектродной области. Относительно низкотемпературный вакуумный отжиг приводит к заметной трансформации профиля распределения вблизи нижнего электрода, проявляющейся в снижении концентрации кислорода и исчезновении самополяризованного состояния, что приводит к увеличению переключающегося заряда, при практически неизменных значениях токов утечки. Указанные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о существенной роли сорбции кислорода в формировании заряженного слоя на нижнем интерфейсе и, в конечном счете, в возникновении самополяризованного состояния.

На основании анализа полученных результатов был предложен новый способ формирования самополяризованного состояния в пленках ЦТС, суть которого сводится к последовательному нанесению пленок оксида свинца толщиной 20 нм на платинированную подложку и стехиометрической пленки ЦТС при температуре 150°C. После высокотемпературного отжига, обеспечивающего формирование перовскитовой фазы, в пленках ЦТС проявляется эффект самополяризации, причем величина встроенного поля сравнима с полями для пленок, полученных по ранее описанной технологии. Исследования изготовленных новым способом конденсаторных структур с самополяризованными пленками ЦТС свидетельствуют о значительном улучшении их электрофизических параметров.

Четвертая глава посвящена исследованию оптических свойств тонкопленочных структур на основе пленок ЦТС. Облучение образцов проводилось ртутной лампой и галогенной лампой накаливания с использованием фильтров. Выбор области спектра диктовался предположениями о возможном влиянии как УФ облучения, так и облучения в видимой области спектра на свойства кристаллитов и гетерофазных границ раздела, содержащих оксиды свинца, которое в свою очередь может повлечь определенные изменения электрофизических параметров конденсаторных структур.

Проведенные исследования показали наличие фотоотклика в тонкопленочных структурах на основе пленок ЦТС с избытком РЬО в видимом диапазоне оптического излучения. Типичные экспериментальные результаты приведены на рисунке 7. Видно, что при подаче напряжения 1В на фоне тока поляризации наблюдаются

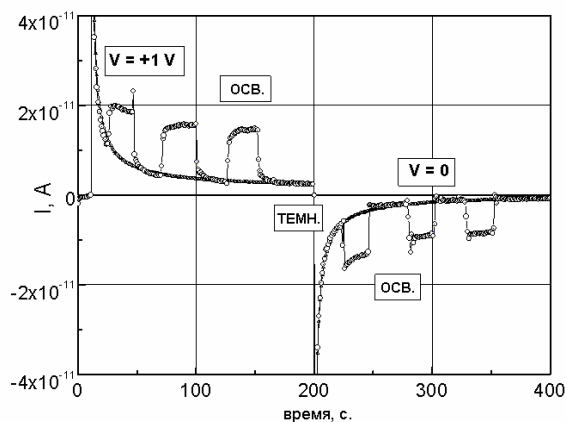


Рис.7. Фотоотклик в структуре Pt-ЦТС-Ir при $U = 1 \text{ В}$ и $U = 0 \text{ В}$

импульсы фототока, направление которого определяется полярностью приложенного напряжения. После снятия напряжения в режиме короткого замыкания конденсатора на фоне тока деполаризации наблюдаются импульсы фототока обратного направления (рис.7). Эксперименты, выполненные после воздействия различного по величине и полярности поляризующего напряжения, демонстрируют зависимость фототока короткого замыкания от величины и направления остаточной поляризованности пленки ЦТС (рис.8).

Изменение направления и величины фототока К.З. в зависимости от направления и степени поляризованности пленки ЦТС можно объяснить полевым воздействием поверхностного заряда остаточной поляризованности пленки ЦТС на концентрацию носителей заряда в РbО на интерфейсах структуры. В качестве технического приложения рассмотренных выше экспериментальных результатов можно предложить метод считывания информации с сегнетоэлектрической ячейки памяти по величине и направлению фототока.

Оставаясь в рамках развиваемых нами представлений, когда темновая проводимость обусловлена ТОПЗ по межзеренным границам, следует ожидать подобного механизма при воздействии оптического излучения. На рисунке 9 приведены типичные ВАХ, характеризующие темновую и фотопроводимость для исследуемых структур. Вид темновой вольт-амперной характеристики обсуждался выше и удовлетворительно согласуется с представлениями о ТОПЗ (рис.5). ВАХ при воздействии облучения характеризуется заметным возрастанием тока в диапазоне напряжений 0 – 1,5 В. При дальнейшем увеличении напряжения темновой и фототок практически совпадают. В двойном логарифмическом масштабе зависимость тока от напряжения спрямляется с тремя характерными участками: $I \sim U$, $I \sim U^2$, $I \sim U^5$ (рис.9). Зависимость $I \sim U^2$ – типична для фото-ТОПЗ, а ее переход в $I \sim U^5$ обусловлен превышением концентрации инжектируемых из электродов носителей над фотогенерируемыми.

При исследовании оптических свойств ряда конденсаторных структур наблюдалась длинновременная релаксация фототока, в частности наблюдался временной гистерезис при измерении вольт-амперных характеристик. Рассчитанные времена нарастания и спада фотопроводимости в этом случае составляют величины порядка 100 и 1000 секунд, соответственно. Очевидно, что столь большие времена обусловлены высокой плотностью глубоких ловушек. Оценки, с учетом температурной зависимости фотопроводимости показывают, что концентрация таких центров находится в пределах 10^{16} – 10^{17} см⁻³, а глубина залегания - порядка 0,5 эВ. Следует особо отметить, что перевод сегнетоэлектрической пленки в парафазу (нагрев выше точки Кюри) кардинально меняет фотоэлектрические свойства структур,

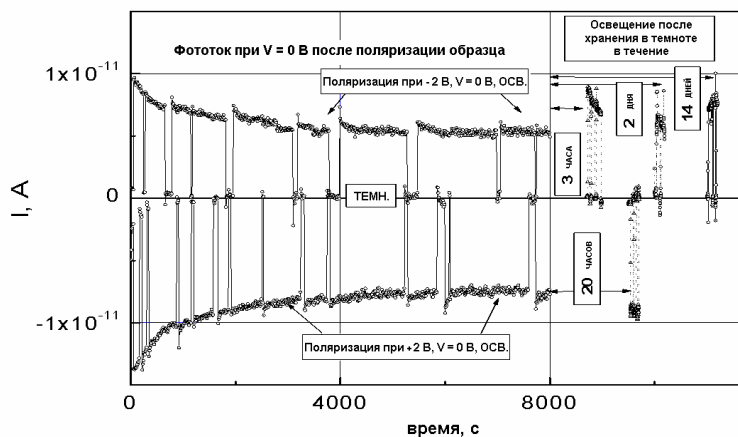


Рис.8. Зависимость фототока от освещения в режиме К.З. структуры Pt-ЦТС-Ir после поляризации напряжением +2 В и -2 В.

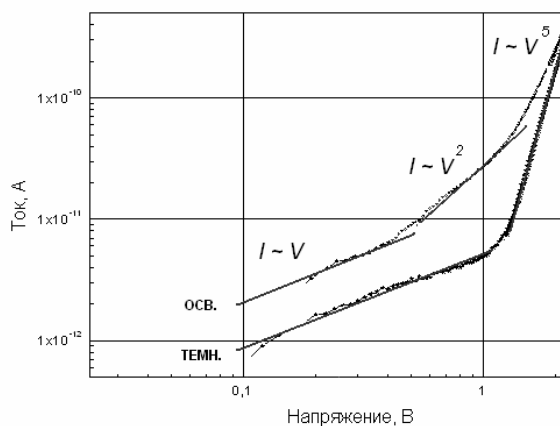


Рис.9. Темновая и ВАХ при освещении в видимой области спектра

полностью устраняя наблюдаемые эффекты долговременной релаксации. Очевидно, что это связано с изменением свойств полупроводниковых каналов (границ кристаллитов) при устранении влияния сегнетоэлектрической матрицы.

Проведенный цикл исследований фотоэлектрических свойств конденсаторных структур на основе тонких пленок ЦТС намечает пути возможного использования таких структур в качестве энергонезависимых датчиков излучения в видимом диапазоне спектра.

Расширение функциональных возможностей приемников излучения для УФ диапазона возможно при использовании структур сегнетоэлектрик – широкозонный полупроводник. Дозиметрический датчик УФ излучения был реализован на структуре ЦТС- SnO_{2-x} (рис.10). Высокая фоточувствительность и остаточная фотопроводимость датчика имели место

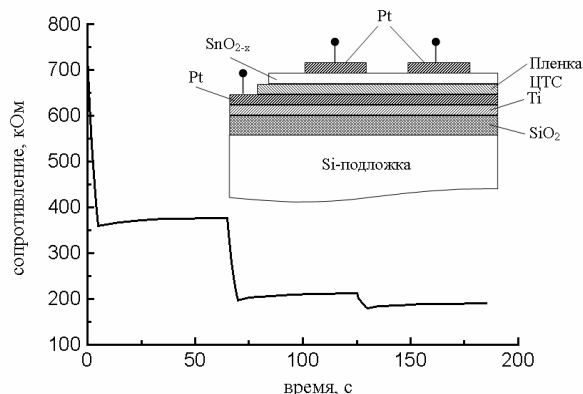


Рис.10. Изменение сопротивления полупроводникового канала структуры сегнетоэлектрик-полупроводник (на врезке), при воздействии трех импульсов света длительностью 5 секунд.

только в состоянии обеднения полупроводника носителями, которое обеспечивалось подачей отрицательного потенциала на нижний платиновый электрод (рис.10). Принцип работы структуры основан на том, что ультрафиолетовое излучение поглощается в пленке SnO_{2-x} , в ней генерируются носители заряда, которые разделяются полем, обусловленным поверхностным поляризационным зарядом ЦТС. По мере возрастания дозы облучения концентрация дырок вблизи границы раздела СЭ-ПП увеличивается, а высота рекомбинационного барьера уменьшается.

Очевидно, что эффект остаточной фотопроводимости наблюдается при ограничении дозы облучения, до значения, при котором сохраняется рекомбинационный барьер, обеспечивающий разделение неравновесных носителей заряда и аномально большое время их жизни. Выходным сигналом датчика является изменение сопротивления тонкопленочного резистора на основе диоксида олова, зависящее от поглощенной дозы облучения.

На рисунке 10 приведена зависимость изменения сопротивления тонкопленочного резистора при воздействии трех импульсов света длительностью 5 секунд, которые создают суммарную дозу облучения 30 Дж/м^2 . Исследования структуры показали, что кратность изменения сопротивления при переключении электрическим полем пленки ЦТС достигала 20, причем установленные уровни сопротивления были стабильны во времени.

Обязательным условием работоспособности дозиметра является возможность многократного измерения дозы облучения, т.е. возможность эффективного гашения остаточной фотопроводимости после освещения структур сегнетоэлектрик-полупроводник. В исследованных тонкопленочных структурах погасить остаточную фотопроводимость переключением поляризации сегнетоэлектрической пленки полностью не удавалось. Для решения указанной проблемы было предложено гасить остаточную фотопроводимость путем приложения переменного напряжения к фоторезистивному слою, за счет которого происходит разогрев струк-

туры и возвращение в исходное высокоомное состояние. Разработанная конструкция и использованные научно-технические решения защищены патентом РФ на изобретение «Датчик оптического излучения и система контроля оптического излучения с его использованием».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Отработана технология формирования тонкопленочных конденсаторных структур на основе ЦТС различного состава.
2. Проведено комплексное исследование влияния границ раздела на свойства сформированных тонкопленочных конденсаторных структур на основе пленок ЦТС.
3. Показано, что оксид титана на поверхности нижних платиновых или иридиевых электродов выступает в качестве центров кристаллизации перовскитовой фазы пленок цирконата-титаната свинца, в результате чего снижается температура формирования перовскитовой фазы, растет размер кристаллитов, степень текстурированности пленок ЦТС, значения их относительной диэлектрической проницаемости и остаточной поляризованности.
4. Впервые экспериментально установлено, что процесс старения приводит к значительному увеличению концентрации кислорода в пленках ЦТС, который интенсифицируется в пленках ЦТС с избыточным содержанием оксида свинца.
5. Экспериментально подтверждено, что уменьшение переключающегося заряда в пленках ЦТС под действием электрического поля в результате старения обусловлено сорбцией кислорода на гетерофазных границах кристаллитов и закреплением поляризации в областях, прилегающих к этим границам.
6. Показано, что вольт-амперные характеристики в конденсаторных структурах описываются в рамках механизма ТОПЗ по межзеренному оксиду свинца с неравномерным распределением ловушек по энергиям.
7. Фотопроводимость структур на основе тонких поликристаллических пленок ЦТС в видимом диапазоне оптического излучения обусловлена фотогенерацией носителей в гетерофазных границах раздела, содержащих оксид свинца.
8. Величина и направление стационарного фототока в режиме короткого замыкания конденсаторной структуры определяются величиной и направлением остаточной поляризованности сегнетоэлектрической пленки. Предложен новый способ оптического считывания информации в тонкопленочной конденсаторной ячейке памяти на основе пленок ЦТС по направлению фототока в режиме короткого замыкания.
9. Экспериментально показано, что низкотемпературный вакуумный прогрев приводит к исчезновению эффекта самополяризации, что обусловлено десорбцией кислорода с межзеренной гетерофазной границы.
10. Самополяризованная пленка цирконата-титаната свинца может быть получена путем последовательного нанесения слоев PbO и ЦТС с последующим их отжигом в кислородосодержащей атмосфере.
11. На основании полученных результатов предложены технологические приемы, позволяющие повысить воспроизводимость параметров тонкопленочных конденсаторных структур, стабилизировать их характеристики во времени. Предложен новый метод получения самополяризованных пленок ЦТС. Получен па-

тент РФ на изобретение «Датчик оптического излучения и система контроля оптического излучения с его использованием», которой основан на тонкопленочной структуре с сегнетоэлектрическим слоем.

12. Научно-технические решения, полученные при выполнении работы используются в разработках ООО «Научно-техническое предприятие «ТКА», что подтверждено актом о практическом использовании.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Афанасьев П.В., Панкрашкин А.В. Свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных распылением мишеней разного состава // Пленки – 2002. Материалы Международной научно-технической конференции “Тонкие пленки и слоистые структуры”, 26 – 30 ноября 2002 г., г. Москва. – М.: МИРЭА, 2002, часть 1.– С. 222-224.
2. Afanasiev P.V., Afanasjev V.P., Bulat D.Yu., Pankrashkin A.V., Pronin I.P., Suchanek G., Gerlach G. Storage and erasure of optical information in Pt-PZT-SnO₂ thin film structures (Хранение и стирание оптической информации в тонкопленочной структуре Pt-PZT-SnO₂) // *Ferroelectrics*, 2005. V.318. P.35-40.
3. L. Delimova, I. Grekhov, D. Mashovets, V. P. Afanasjev, P. V. Afanasjev, A. A. Petrov, S. Shin, J-M Koo, S-P Kim, Y. Park. Trap Charge Density at Interfaces of MOCVD Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO₂/Si) Structure (Плотность состояний на интерфейсах структуры Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO₂/Si)) // *Proc. of MRS2005 Fall Meeting*, V. 902E, T-10-27.
4. Афанасьев В.П., Афанасьев П.В., Грехов И.В., Делимова Л.А., Ким С.-П., Коо Ю.-М., Машовец Д.В., Панкрашкин А.В., Парк И., Петров А.А., Шин С. Оже-спектроскопия и свойства наноразмерных тонкопленочных структур Ir(Pt)/PZT (PZT/PT)/Ir // *ФТТ*. 2006. Т.48, №6. С.1130-1134
5. Афанасьев П.В., Коровкина Н.М. Технология формирования платиновых электродов для субмикронных конденсаторных структур с сегнетоэлектрическими пленками ЦТС // *Вакуумная техника и технология*, 2006. Т.16, вып.3. С.215-219.
6. Пат. РФ № 2281585 / Афанасьев П.В., Афанасьев В.П., Панкрашкин А.В. Датчик оптического излучения и система контроля оптического излучения с его использованием. Опубл. 10.08.2006. Бюл. №22.