

УДК 537.226.4:544

Н. В. Мухин, А. Г. Алтынников, М. М. Чигилейчик, В. П. Афанасьев
 Санкт-Петербургский государственный электротехнический
 университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

М. В. Руденко
 Белорусский государственный университет
 информатики и радиоэлектроники

Влияние условий формирования наноструктурированных гетерофазных оксидных пленок на их фотовольтаические и сегнетоэлектрические свойства¹

Проведены комплексные экспериментальные исследования влияния технологических режимов формирования на структуру, фотоэлектрические и электрофизические свойства гетерофазных пленок цирконата-титаната свинца. Показано, что введение 5...15 мол. % избытка свинца в исходный пленкообразующий раствор при изготовлении пленок ЦТС зол-гель-методом со столбчатой структурой после термобработки на воздухе при 600 °С в течение 40 мин позволяет получить оптимальные эксплуатационные характеристики и снизить проявление эффекта старения конденсаторных структур на их основе.

Наноструктурированные пленки, полярные оксиды, цирконат-титанат свинца, гетерофазная система

Пленки полярных оксидов находят широкое применение в электронике [1]. Уникальные свойства сегнетоэлектрических оксидов являются основой не только для улучшения параметров существующих, но и для создания принципиально новых устройств. В последние годы интенсивное развитие получили новые идеи, связанные с разработкой гетерофазных систем полярных оксидов [2]–[5]. Использование гетерофазных наноструктурированных пленок "сегнетоэлектрик–полупроводник" вместо однофазных сегнетоэлектрических материалов позволяет существенно расширить функциональные возможности последних за счет эффектов комбинирования свойств и структурирования в пленочной оксидной системе [2], [3]. Пленочные системы на основе оксидных композиций "сегнетоэлектрик–полупроводник" представляют собой перспективные фотовольтаические среды для разработки фотоэлектрических преобразователей и адаптивных сенсоров [2], солнечных элементов [4], энергонезависимой памяти с оптоэлектронным считыванием [5].

Для указанных задач подходят твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС) с избыточным содержанием оксида свинца [3]. Однако если основные аспекты технологии гомофазных пленок ЦТС достаточно хорошо изучены, то про-

блема получения гетерофазных наноструктурированных пленок ЦТС с воспроизводимыми характеристиками остается нерешенной и вызывает пристальный интерес исследователей [6], [7]. Это обусловлено сложностью физико-химических процессов, протекающих при формировании перовскитовой фазы ЦТС, и их зависимостью от множества факторов. Особый интерес в этом случае представляет поведение свинца, миграционная способность которого в процессе высокотемпературной обработки ЦТС может приводить к изменениям структуры, состава, природы электрически активных дефектов, влиять на электрофизические свойства пленок [6], [8], [9].

Настоящая статья представляет исследование, направленное на отработку оптимальных технологических режимов формирования гетерофазных пленок ЦТС, позволяющих обеспечить хорошие сегнетоэлектрические свойства и фоточувствительность пленок, на повышение воспроизводимости эксплуатационных характеристик конденсаторных структур на основе пленок ЦТС и на снижение их подверженности процессам старения.

Методы получения и исследования гетерофазных оксидных пленок. Объектом исследования являлись пленки ЦТС состава вблизи морфотропной фазовой границы с разным содержанием

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00327).

PbO, полученные золь-гель-методом и высококачественным магнетронным распылением. Толщина пленок ЦТС для различных образцов менялась от 0.2 до 1 мкм. В обоих случаях использовался двухстадийный метод получения пленок. На первой, низкотемпературной, стадии пленки наносились на платинированную подложку, на второй, высокотемпературной, стадии осуществлялась термообработка пленок ЦТС в кислородсодержащей среде с целью их кристаллизации в структуре перовскита. Температура отжига варьировалась от 520 до 650 °С, продолжительность обработки составляла от 15 до 120 мин. Таким образом, на первой стадии задавались толщина и исходный состав пленок, а на второй – осуществлялось формирование сегнетоэлектрической фазы. Для исследования электрофизических характеристик на пленку ЦТС при низкой температуре через маску методом ионно-плазменного распыления наносились платиновые электроды.

Для исследования свойств полученных пленок ЦТС и структур конденсаторного типа на их основе привлекались следующие методы: рентгеновский фазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD 6000); растровая электронная микроскопия морфологии поверхности и поперечного сечения образцов вдоль плоскости их скола (растровый электронный микроскоп Helios Nanolab D449 FEI Company); атомно-силовая микроскопия морфологии поверхности пленок (атомно-силовой микроскоп "Интегра Термо"); методики измерения электрофизических характеристик конденсаторных структур (измерители иммитанса RLC-метр E7-20 и E7-12, цифровой амперметр Keithley 6487, модифицированные схемы Сойера–Тауэра и Мерца). Исследования процессов динамической усталости, а также фотоэлектрических характеристик, проводились с помощью специально сконструированной установки.

На сформированных образцах проводились измерения вольт-фарадных характеристик, петель диэлектрического гистерезиса; исследования переполаризации пленок ЦТС при воздействии разнополярных импульсов электрического поля, фототоков в режиме короткого замыкания.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. Анализ структурных и электрофизических исследований пленок ЦТС, полученных по различным технологиям, показал общие для всех серий образцов закономерности, связанные с изменениями толщины пленок, содержания свинца, температуры и времени отжига.

С увеличением толщины поликристаллических пленок от 0.08 до 1.5 мкм наблюдалась трансформация их структуры. Так, пленки ЦТС толщиной 100...200 нм показывали ярко выраженную текстуру в направлении (111), определяемую ориентацией платинированной подложки, обладали столбчатой структурой с сегнетоэлектрическими кристаллитами, прораставшими на всю толщину пленки. С увеличением толщины пленок до 300...400 нм их структура становилась менее упорядоченной. Часть кристаллитов ЦТС сохраняла ориентацию подложки (111), но при этом существенно возрастала доля кристаллитов, ориентированных в направлениях (100) и (101). Для пленок же толщиной 1...1.5 мкм интенсивность пиков (101) на дифрактограммах становилась преобладающей. При этом с ростом толщины пленок кристаллиты ЦТС уже не разрастались до ее толщины, а образовывали мелкозернистую структуру.

Наблюдалось немонотонное изменение электрофизических параметров пленок ЦТС (диэлектрической проницаемости, коэффициента управляемости, остаточной поляризации, коэрцитивной силы, коэффициента прямоугольности петель гистерезиса) с увеличением в них избыточного содержания свинца. При широкой вариации избытка свинца от 0 до 30 мол. % в составе ЦТС на зависимостях электрофизических параметров наблюдались экстремумы. Увеличение концентрации свинца в пленках ЦТС приводило к снижению степени их текстурированности и к монотонному уменьшению размеров сегнетоэлектрических кристаллитов при постоянной толщине пленок.

При температурах кристаллизации ЦТС в структуре перовскита увеличение температуры и времени отжига пленок ЦТС сначала приводило к улучшению сегнетоэлектрических свойств пленок благодаря увеличению массовой доли перовскита. Затем при значительном увеличении температуры и времени обработки происходило ухудшение характеристик пленок, что связывается с уходом оксида свинца из объема зерен, с выделением инородной фазы оксида свинца на межзеренных границах и с частичным испарением оксида свинца со свободной поверхности.

На основе сопоставительного анализа процессов получения и физико-химических свойств исследованных образцов сделан вывод об определяющем влиянии высокотемпературной стадии обработки пленок на их состав, структуру и свойства пленок ЦТС в рамках двухстадийной технологии их получения.

Вольт-фарадные характеристики конденсаторных структур с пленками ЦТС, сформированными из растворов с избыточным содержанием свинца, обладали значительной нелинейностью. С увеличением концентрации свинца в растворе от 0 до 15 мол. % пленки демонстрировали рост остаточной поляризации, в то время как образец с избытком свинца 30 мол. % продемонстрировал ее уменьшение. Наблюдалась немонотонная зависимость электрофизических параметров от состава. Вследствие хранения пленок в поляризованном состоянии параметры конденсаторных структур ухудшались, интенсивность старения на разных составах проявлялась по-разному. Выявлен немонотонный характер изменения величины фототоков короткого замыкания в гетерофазных пленках ЦТС с избытком PbO в зависимости от доли включений фазы оксида свинца.

Исследования показали, что наилучшими параметрами в комплексе по fotocувствительности, по сегнетоэлектрическим свойствам и по устойчивости к процессам динамической усталости в исследованных диапазонах изменения технологических режимов обладают пленки ЦТС, полученные золь-гель методом при добавлении в исходный пленкообразующий раствор сверхстехиометрического свинца.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследования процессов динамической усталости при воздействии на структуру Pt/ЦТС/Pt разнополярных импульсов электрического поля напряженностью 100 кВ/см. На рис. 1 приведены зависимо-

сти переключаемой поляризации P и напряженности коэрцитивного поля E_c от числа циклов переключения N для пленок ЦТС толщиной 200 нм с разным избытком свинца (0, 5, 15 и 30 мол. %), отожженных при 600 °С в течение 40 мин. Зависимости этих же величин для пленок ЦТС толщиной 200 нм с избытком свинца 5 мол. %, отожженных при 600 °С в течение 15, 40, 70 и 120 мин, представлены на рис. 2.

Зависимости остаточной поляризации P_T (круглые маркеры) и фототока короткого замыкания I_{ph} (треугольные маркеры) предварительно поляризованных образцов представлены на рис. 3. Пленки ЦТС исследовались на длине волны 375 нм при интенсивности излучения 0.09 мВт/см^2 . Левое поле рис. 3 отражает зависимость указанных параметров от избытка свинца x , правое поле – зависимость от времени отжига t . На этом поле маркеры с белой заливкой соответствуют избытку свинца 5 мол. %, а маркеры с серой заливкой – избытку 15 мол. %.

Появление фазы оксида свинца наблюдалось не только в пленках с избыточным содержанием свинца, что ожидалось, но и в образцах стехиометрического состава. На рис. 4 это проиллюстрировано результатами рентгеновской дифракции (зависимость интенсивности рефлексов J от угла рассеяния θ) для пленок ЦТС толщиной 1 мкм, полученных ВЧ-магнетронным распылением мишени без избытка свинца. Интенсивность норми-

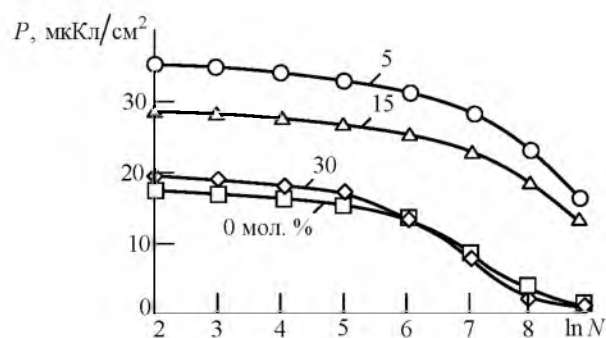


Рис. 1

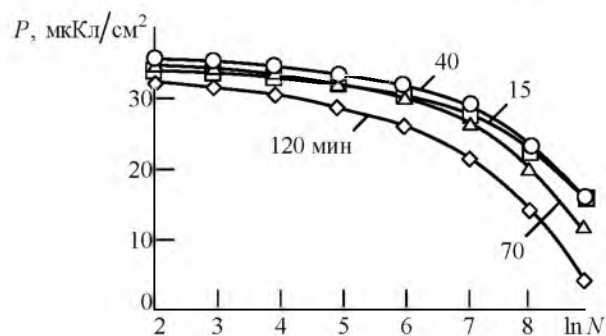
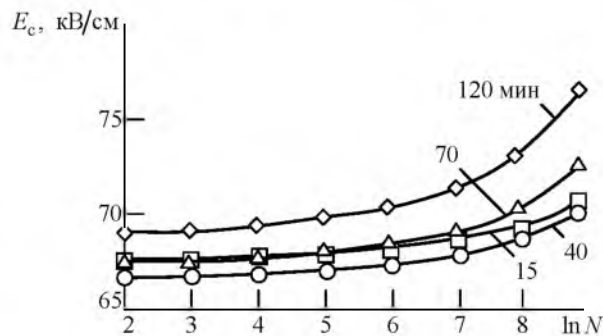
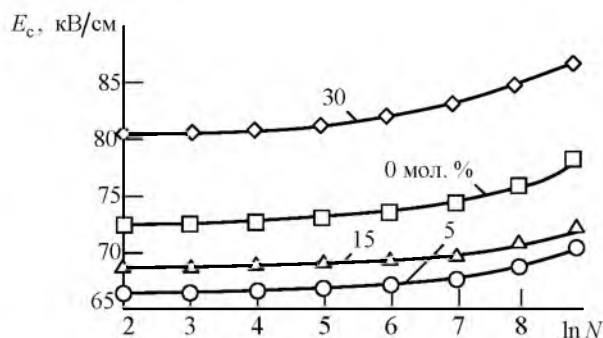


Рис. 2



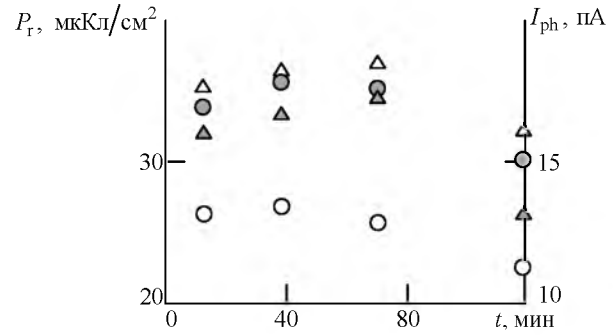
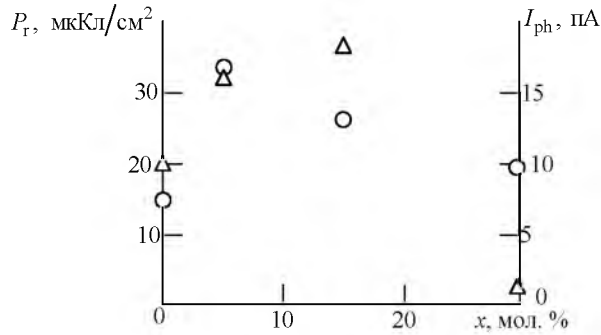


Рис. 3

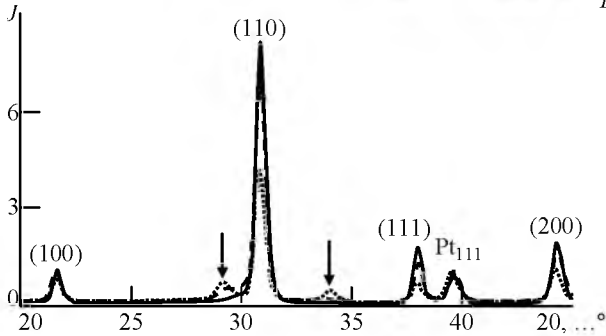


Рис. 4

рована на интенсивность рефлекса Pt₁₁₁ от платинового подслоя. Рефлексы от кристаллографических плоскостей перовскитовой фазы ЦТС отмечены на рис. 4 их обозначениями. Рентгеновская дифракция показала отсутствие включений фазы PbO в пленках, отожженных при температуре 580 °С в течение 70 мин (см. рис. 4, сплошная линия). Увеличение же длительности отжига при той же температуре до 120 мин (см. рис. 4, штриховая линия) приводило к появлению рефлексов от фазы PbO (на рис. 4 отмечены стрелками), а дальнейшее увеличение температуры позволяло наблюдать возрастание интенсивности рефлексов (см. рис. 4, пунктирная линия, полученная при отжиге при температуре 600 °С в течение 120 мин). Значительные же времена отжига при повышенных

температурах приводили к деградации свойств пленок ЦТС вследствие потерь PbO.

Характерные времена экспериментально наблюдаемых процессов (см. рис. 2 и рис. 3, правое поле) оказались сопоставимы с характерными временами диффузии ионов свинца и кислорода в пленках ЦТС. Поэтому на основании проведенных исследований сделан вывод, что на изменения свойств пленок в первую очередь влияют перенос ионов свинца и кислорода, а также кинетика выделения фазы оксида свинца на границах зерен в поликристаллических пленках ЦТС в ходе их термообработки. Данное предположение подтвердилось более детальным анализом процессов сегрегации оксида свинца в пленках ЦТС в рамках кинетической модели [9], а также расчетами кинетики диффузионного распада ЦТС с выделением фазы оксида свинца [10].

Полученные результаты являются основой для дальнейших исследований по установлению более глубоких взаимосвязей между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами материала для целенаправленного получения гетерофазных пленок ЦТС с заданными характеристиками для оптоэлектронных применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж. М. Трискона; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
2. Тонкопленочный конденсатор M/Pb(Ti,Zr)O₃/M как поляризационно-чувствительный фотоэлемент / Л. А. Делимова, В. С. Юферев, В. П. Афанасьев и др. // ФТТ. 2009. Т. 51, № 6. С. 1149–1153.
3. Исследование фототока короткого замыкания в конденсаторных структурах на основе гетерофазных пленок цирконата-титаната свинца / К. А. Федоров, В. П. Афанасьев, П. В. Афанасьев, А. А. Петров // Вест. РГРТУ. 2012. Вып. 42, № 4. Ч. 2. С. 43–47.

4. Пат. RU 129708 U1. МПК В82В1/00, Н01L31/0392 (2006.01). Солнечный элемент / П. В. Афанасьев, В. П. Афанасьев. Оpubл.: 27.06.2013. Бюл. № 18.
5. Федоров К. А., Мухин Н. В., Афанасьев В. П. Неразрушающее оптическое считывание информации в конденсаторной структуре сегнетоэлектрик-полупроводник // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Ч. 2. М.: Энергоатомиздат, 2010. С. 46–50.
6. Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца / О. М. Жигалина, К. А. Воротилов,

Д. Н. Хмеленин, А. С. Сигов // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 11. С. 17–22.

7. Особенности процесса кристаллизации тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата–титаната свинца / С. А. Кукушкин, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 4. С. 37–43.

8. Мухин Н. В. Фазовый анализ процессов получения системы оксидов циркония, титана и свинца // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2012. Вып. 5. С. 88–96.

9. Мухин Н. В. Модель диффузии собственных дефектов в пленках цирконата–титаната свинца при термообработке на воздухе // Физика и химия стекла, 2014. Т. 40, № 2. С. 327–333.

10. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2013612557. Расчет зернограничной сегрегации и кинетики роста выделений новой фазы из твердого раствора / Н. В. Мухин. Зарегистр. в реестре программ для ЭВМ 05.03.2013.

N. V. Mukhin, A. G. Altynnikov, M. M. Chigileychik, V. P. Afanasiev
Saint-Petersburg state electrotechnical university "LETI"

M. V. Rudenko
Belarusian state university of informatics and radio electronics

Influence of formation conditions of nanostructured heterophase oxide films on their photovoltaic and ferroelectric properties

Complex experimental study of the effect of technological modes of formation of the structure, photovoltaic and electrical properties of heterophase lead zirconate–titanate films have been made. It was shown that the addition of 5...15 mol. % excess lead in the original solution for the synthesis of plumbum zirconate–titanate films with a columnar structure by sol-gel method with thermal treatment in air at 600 °C for 40 min. Allows to obtain the optimal performance and reduce the expression of the aging effect of capacitor structures based on them.

Nanostructured films, polar oxides, plumbum zirconate–titanate, heterophase system

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2014 г.