

УДК 538.93

В. В. Плотников

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики "ИТМО"

П. Ю. Белявский

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик тонкопленочных конденсаторов на основе твердых растворов титаната бария стронция¹

Методом реактивного высокочастотного катодного распыления синтезированы пленки $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (BST) на подложках из сапфира и гадолиний-галлиевого граната. Проведен анализ вольт-амперных характеристик в температурном диапазоне с целью выяснения природы токов утечки в синтезированных диэлектриках. Установлено, что формирование токов утечки в указанных пленках происходит благодаря процессу переноса носителей заряда по типу эмиссии Шотки. Вольт-амперным методом определен ряд фундаментальных величин пленок BST: высота барьера Шотки; эффективная масса носителей заряда и динамическая диэлектрическая проницаемость. Установлено влияние материала подложки на электрофизические свойства пленок BST.

Явления переноса, диэлектрик, механизмы проводимости, эмиссия Шотки

Миниатюризация электронных устройств привела к появлению технологии беспроводных сенсорных сетей, представляющих собой множество датчиков, собирающих, обрабатывающих информацию и обменивающихся ею. Такая распределенная самоорганизующаяся система может оказаться чрезвычайно эффективной для контроля рабочего состояния механизмов, экологического мониторинга и систем безопасности, в том числе предназначенных для предотвращения террористических угроз. Развитие беспроводных сенсорных сетей ограничивается в первую очередь проблемой энергопитания. Особенно остро этот вопрос стоит при необходимости внедрения датчиков внутрь исследуемых объектов (например, при измерении давления в шинах движущихся автомобилей), когда они не могут быть подключены к источникам питания. Наиболее распространенным решением проблемы энергопитания является использование электрохимических батарей, однако развитие источников питания, приводящее к уменьшению их размеров при одновременном увеличении емкости, идет не столь быстрыми темпами, как развитие твердотельной электроники. Поскольку многие беспроводные сенсорные сети

рассчитаны на многолетнюю работу, необходимы иные решения. Наиболее привлекательным решением проблемы энергопитания представляется сбор даровой энергии из окружающей среды. Для этого могут использоваться системы, накапливающие энергию механических, температурных или электромагнитных колебаний, однако токи утечки этих систем весьма высоки. Поэтому необходимы исследования токов утечки перспективных материалов для энергосберегающих систем с целью установления их природы и возможностей их сокращения [1].

На рис. 1, а представлены вольт-амперные характеристики в температурном диапазоне (ВАХТ) пленки на основе твердого раствора титаната бария стронция $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (BST) на подложке из сапфира ($\alpha-Al_2O_3$) (далее – конденсатор А) в диапазоне температур 300...350 К. ВАХТ проявляют экспоненциальный характер, что является характерной чертой для диэлектриков и довольно часто встречается в литературе ([2]–[4] и др). Экспоненциальный характер ВАХ в диэлектриках, как правило, указывает на механизм проводимости по типу эмиссии Шотки, описывающийся выражением [2]

¹ Работа выполнена при государственной финансовой поддержке в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6229.2015.8 и гранта РФФИ (№ 14-02-00496 А).

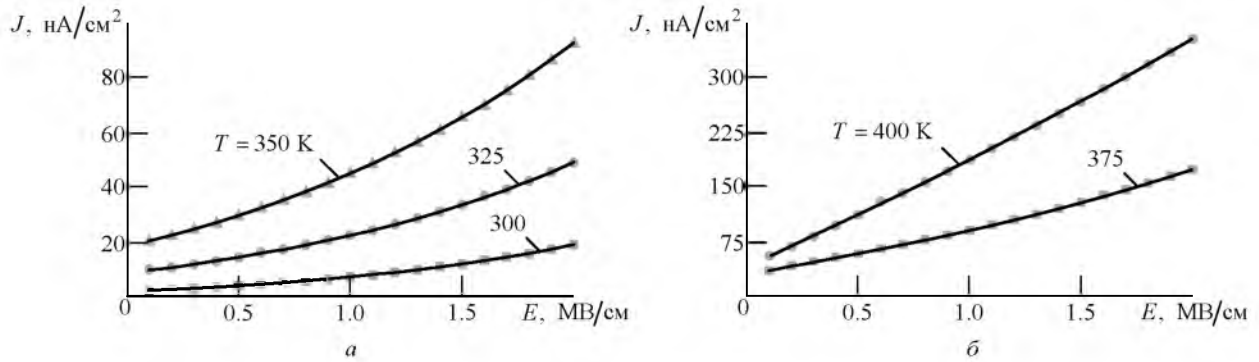


Рис. 1

$$J = A^* T^2 \exp \left\{ \frac{-q \left[\phi_b - \sqrt{qE / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0)} \right]}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где J – плотность тока;

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 \quad (2)$$

– эффективная константа Ричардсона (m^* – эффективная масса носителей заряда; h – постоянная Планка); T – абсолютная температура; q – заряд электрона; ϕ_b – высота барьера Шотки; E – напряженность электрического поля; ϵ_r – динамическая диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – константа Больцмана.

На рис. 1, б представлены ВАХТ конденсатора А в диапазоне температур 375...400 К. В этом диапазоне ВАХТ проявляют характер, близкий к линейному. Смена экспоненциального характера на линейный может быть вызвана критической температурой теплового воздействия на носители заряда, которые вносят свой вклад в проводимость.

Для обнаружения механизма проводимости, описываемого эмиссией Шотки, ВАХТ строятся в координатах $\ln J(\sqrt{E})$ (координаты Шотки). На рис. 2 представлены ВАХТ конденсатора А в этих координатах. Из рис. 2 следует, что наклон линейных аппроксимаций ВАХТ меняется в зависимости от температуры.

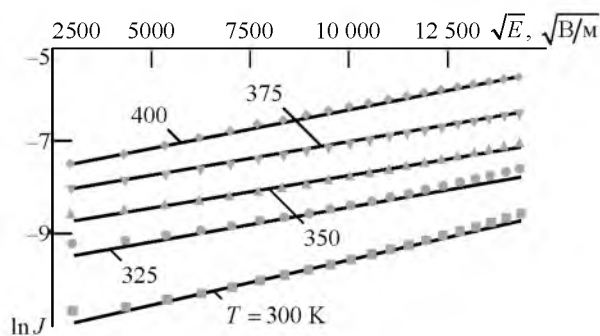


Рис. 2

На основании угла наклона линейных аппроксимаций в координатах Шотки можно вычислить значение ϵ_r , воспользовавшись (1):

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0 b^2 k^2 T^2}, \quad (3)$$

где b – тангенс угла наклона линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Шотки.

Значения диэлектрической проницаемости конденсатора А, вычисленные по (3), сведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметр	Значение				
T, K	300	325	350	375	400
ϵ_r	53	77	75	61	41

Несмотря на то что эта физическая величина является одной из основных в физике диэлектриков, до сих пор не существует общего мнения о том, в каком диапазоне она может быть обнаружена в соответствии с теорией термоэлектронной эмиссии. С одной стороны, ряд авторов [5]–[8] утверждают, что ϵ_r – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, принимающая значения от 4 до 5, что, как правило, совпадает или является следствием оптического метода измерения диэлектрической проницаемости. Действительно, оптическая диэлектрическая проницаемость есть квадрат величины показателя преломления среды n . Известно, что для пленки BST n составляет около 2 [5], [9], поэтому ϵ_r должна быть близка к 4. С другой стороны, как правило, при рассмотрении эмиссии Шотки, авторы [4]–[8], [10]–[13] ссылаются на монографию [14]. Однако в указанном источнике отмечено, что значение ϵ_r может (но не обязательно) отличаться от статической диэлектрической проницаемости полупроводника. Последнее объясняется тем, что, если время пролета электрона от поверхности раздела "металл–полупроводник" до точки, в которой потенциальная энергия электрона достигает

ет своего максимального значения, меньше времени диэлектрической релаксации полупроводника, то последний не успевает поляризоваться. Поэтому наблюдаемое значение диэлектрической проницаемости может оказаться меньше статической (низкочастотной) диэлектрической проницаемости. В кремнии, однако, эти величины практически совпадают друг с другом. В [14] для кремния приведено значение $\epsilon_r \approx 12$, а также указано, что для германия и арсенида галлия в диапазоне напряженности электрических полей $10^3 \dots 1.5 \cdot 10^5$ В/см можно ожидать совпадение значений ϵ_r со статическими значениями.

Учитывая указанные оценки, можно сделать обоснованный вывод о том, что ϵ_r не является высокочастотной диэлектрической проницаемостью и в определенных случаях может совпадать со статической или низкочастотной величиной. В итоге значение ϵ_r в рамках теории термоэлектронной эмиссии может лежать в широком диапазоне от высокочастотного (порядка 4) [5] до низкочастотного (около 1500) [9]. Значения ϵ_r , приведенные в табл. 1, лежат в допустимом интервале значений диэлектрической проницаемости, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Для оценки величины теплового воздействия на носители заряда ВАХТ могут быть рассмотрены в рамках теории термоэлектронной эмиссии. Тогда ток, обусловленный тепловым возбуждением носителей заряда, будет описываться выражением [3]

$$J = A^* T^2 \exp[E_a / (kT)], \quad (4)$$

где E_a – энергия активации носителей заряда.

Прологарифмировав (4), получим:

$$\ln J = \ln(A^* T^2) + E_a / (kT). \quad (5)$$

Координаты $\ln J$ и $[(kT)^{-1}]$ носят название координат Аррениуса. Наклон линейных аппрок-

симаций ВАХТ в координатах Аррениуса дает значение энергии активации носителей заряда. Указанное теоретическое положение подробно описано в [3] и использовано рядом авторов, исследовавших ВАХТ в пленках BST [10], [13]. В [14] отмечено, что метод энергии активации является преимущественным для измерения высоты барьера Шоттки.

По своей сути энергия активации является эффективной высотой барьера Шоттки. Действительно, прологарифмировав (1), имеем:

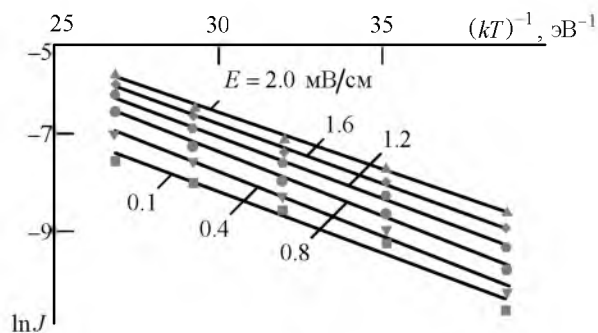
$$\ln J = \ln(A^* T^2) - \frac{q\phi_b - \sqrt{q^3 E / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0)}}{kT}. \quad (6)$$

Сравнив (5) и (6), получим выражение для энергии активации

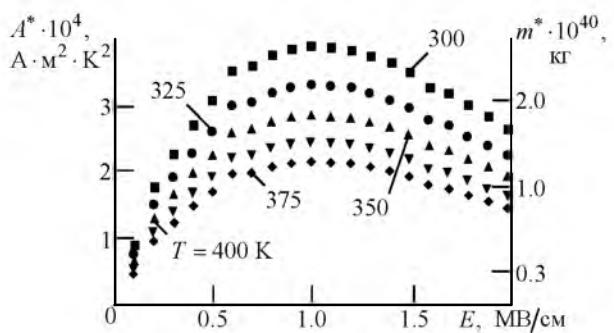
$$E_a = -q\phi_b + \sqrt{q^3 E / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0)}. \quad (7)$$

При нулевом смещении ($E = 0$) получим высоту барьера Шоттки. Из линейной экстраполяции зависимостей, описываемых (6), до точки $1/(kT) = 0$ получим натуральный логарифм произведения эффективной константы Ричардсона на квадрат температуры измерения.

На рис. 3, а представлены ВАХТ конденсатора А в координатах Аррениуса в диапазоне напряженности прикладываемого электрического поля 0.1...2 МВ/см (в пяти полевых точках). Во всем диапазоне напряженности сохраняется линейная аппроксимация, что свидетельствует об увеличении токов утечки главным образом за счет теплового возбуждения носителей. Значение энергии активации, вычисленное из линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Аррениуса, составляет $E_a = 0.35$ эВ. При нулевой напряженности поля смещения эта величина позволяет определить ϕ_b (см. (7)). В ряде исследований [4]–[8], [10]–[13] значение ϕ_b для пленок BST определялось этим методом. Полученные значения лежат в диапазоне 0.25...1.25 эВ.



а



б

Рис. 3

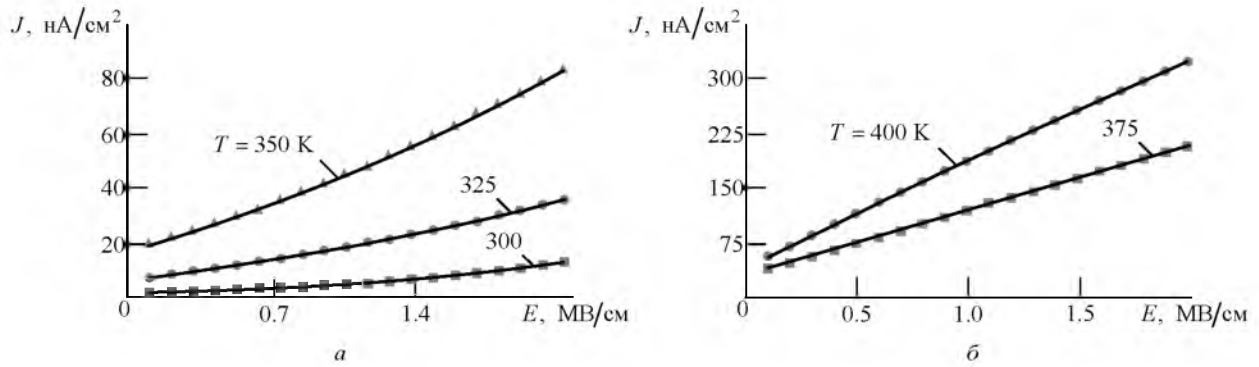


Рис. 4

На рис. 3, б представлены зависимости A^* и m^* (вычисленные по (2)) от значения поля смещения. Аналогичный вид зависимости отмечен в [14] для большинства известных на момент написания работы диодов Шотки. Полученные значения m^* для конденсатора А в среднем на 10 порядков меньше массы электрона.

Несмотря на то что эти величины являются фундаментальными при исследовании токов утечки в диэлектриках, сведений о них в литературе для пленок BST не приводится. Как правило, все токовые исследования сводятся к построению ВАХ в соответствующих координатах для определения того или иного механизма проводимости без дальнейшего анализа. Поэтому, чтобы оценить достоверность порядка полученного значения эффективной массы электрона в диэлектрике, обратимся к имеющимся в литературе данным. В [14] приведены сведения по m^* для кремния, арсенида галлия и германия. При комнатной температуре эффективная масса в этих полупроводниках в среднем на один-два порядка меньше массы электрона. Следует предположить, что для диэлектриков эта разница еще больше. При этом значения плотности токов утечки на шесть порядков выше, чем в пленках BST. В рамках теории термоэлектронной эмиссии на плотность тока утечки влияют только m^* и ϕ_b (см. (1)). Все остальные величины являются либо константами, либо независимыми переменными (например, для кремния и германия значения ϕ_b , равные 0.65 и 0.8 эВ соответственно) [14]. Порядки этих величин не влияют на плотность тока утечки в (1). Принимая во внимание отмеченное, следует ожидать, что в пленках BST эффективная масса электрона минимум на семь-восемь порядков меньше массы электрона в рамках теории термоэлектронной эмиссии. Таким образом, полученные значения m^* являются правдоподобными.

На рис. 4, а представлены ВАХ пленки BST на подложке из гадолиний-галлиевого граната (GGG) (далее – конденсатор G) в диапазоне температур 300...350 К. ВАХ проявляют экспоненциальный характер. На рис. 4, б представлены ВАХ конденсатора G в диапазоне температур 375...400 К. ВАХ проявляют линейный характер. Характеры зависимостей полностью совпадают с обнаруженными ранее в конденсаторе А (см. рис. 1), однако токи утечки в конденсаторе G в два раза больше, чем в конденсаторе А во всем диапазоне температур. Это явление может быть обусловлено разными фазовыми составами пленок BST, осажденных на подложки с разными параметрами решетки, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. В ряде исследований ([7], [9], [12] и др.) отмечается, что осаждение пленок заданного химического состава на подложки с различными параметрами решетки приводит к изменению фазового состава этих пленок и, как следствие, к изменению электрофизических свойств.

На рис. 5 представлены ВАХ конденсатора G в координатах Шотки. Характер зависимостей схож с обнаруженным ранее в конденсаторе А (см. рис. 2). Значения диэлектрической проницаемости конденсатора G вычисленные по (3), сведены в табл. 2.

На рис. 6 представлены ВАХ конденсатора G в координатах Аррениуса в диапазоне напряженности прикладываемого поля 0.1...2.0 МВ/см. Во всем диапазоне наклон линейных аппроксимаций сохраняется, как и в случае конденсатора А (рис. 3, б). Значение энергии активации, рассчитанное из линейных аппроксимаций ВАХ в координатах Аррениуса, составляет $E_a = 0.37$ эВ. Таким образом, высота барьера Шотки в конденсаторе А на 0.04 эВ ниже, чем в конденсаторе G. Очевидно, что с понижением высоты барьера Шотки веро-

Таблица 2

Параметр	Значение				
	300	325	350	375	400
T, K	300	325	350	375	400
ϵ_r	72	86	84	50	42

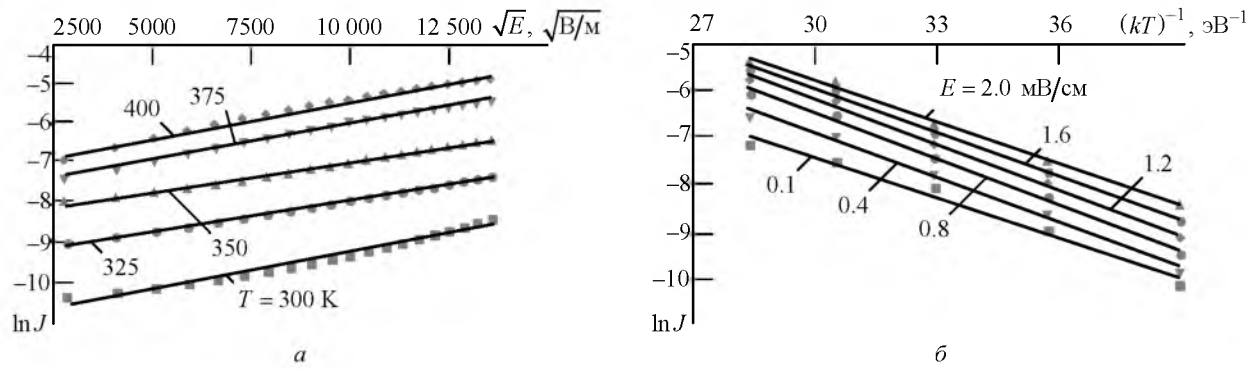


Рис. 5

ятность переброса носителей заряда в зону проводимости металла увеличивается, и, как следствие, увеличивается ток утечки такой структуры. Однако обнаружен противоположный эффект, который, скорее всего, связан с повышением эффективной массы носителей заряда.

На рис. 6 представлены зависимости A^* и m^* от напряженности поля смещения. Аналогичный вид зависимости обнаружен в конденсаторе А (см. рис. 3, б), однако значения m^* в конденсаторе G на порядок больше по сравнению с конденсатором А. Следовательно увеличение токов утечки в конденсаторе G связано с увеличением m^* .

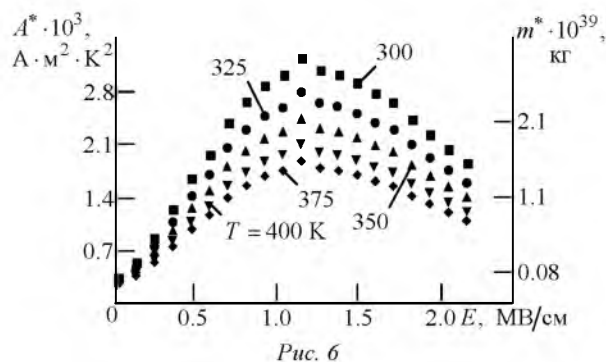


Рис. 6

В результате исследования температурных зависимостей ВАХ тонкопленочных конденсаторов на основе твердых растворов титаната бария стронция было установлено следующее:

- пленки BST, осажденные на подложках Al_2O_3 , обладают меньшими токами утечки по сравнению с пленками на подложках GGG;

- материал подложки не влияет на вид зависимостей ВАХТ;

- пленки BST, осажденные на подложках GGG, обладают большими значениями диэлектрической проницаемости по сравнению с пленками на подложках Al_2O_3 ;

- различие электрофизических свойств пленок BST на подложках Al_2O_3 и GGG вызвано изменением фазового состава пленок, осажденных на подложках с разными параметрами решетки.

В рамках теории термоэлектронной эмиссии установлено следующее:

- во всех пленках BST в диапазоне температур 300...400 К обнаружен механизм проводимости по типу эмиссии Шотки;

- возрастание токов утечки с увеличением температуры нагрева исследованных образцов вызвано активацией тепловых носителей заряда;

- эффективная масса носителей заряда в пленках практически не зависит от напряженности поля смещения и температуры;

- пленки, осажденные на подложках GGG, обладают большими значениями эффективной массы носителей заряда по сравнению с пленками на подложках Al_2O_3 ;

- эффективная масса носителей заряда может быть до 10 порядков ниже массы электрона;

- диэлектрическая проницаемость в модели эмиссии Шотки не является высокочастотной и превосходить квадрат показателя преломления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
2. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках / пер. с англ. М.: Мир, 1972. 424 с.
3. Шалимова К. В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.

4. Liedtke R., Grossmann M., Waser R. Capacitance and Admittance Spectroscopy Analysis of Hydrogen-degraded Pt/(Ba, Sr)TiO₃/Pt Thin-Film Capacitors // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77, № 13. P. 2045–2047.
5. Chang S.-T., Lee J. Y. Electrical Conduction Mechanism in High-Dielectric-Constant (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, № 4. P. 655–657.

6. Leakage Mechanism of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films in the Low-Temperature Range / H. Yang, K. Tao, B. Chen et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, № 25. P. 4817–4819.

7. Effect of Pt Bottom Electrode Texture Selection on the Tetragonality and Physical Properties of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ Thin Films Produced by Pulsed Laser Deposition / J. P. B. Silva, K. C. Sekhar, A. Almeida, J. A. Moreira, J. Martín-Sánchez, M. Pereira, A. Khodorov, M. J. M. Gomes // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112, iss. 4. P. 044105.

8. Effect of Concurrent Mg/Nb-doping on Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$ Thin Films / F. Alema, M. Reich, A. Reinholz, K. Pokhodnya // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, iss. 8. P. 084102.

9. Izyumskaya N., Alivov Ya., Morkoc H. Oxides, Oxides, and More Oxides: High-K Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics // Crit. Rev. Solid. State and Mat. Science. 2009. Vol. 34, iss. 3-4. P. 89–179.

V. V. Plotnikov

ITMO University

P. Yu. Beliaevskiy

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

10. Wang Y.-P., Tseng T.-Y. Electronic Defect and Trap-Related Current of $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$ Thin Films // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81, № 10. P. 6762–6766.

11. Deuterium-Induced Degradation of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ Films / J.-H. Ahn, P. C. McIntyre, L. W. Mirkarimi, S. R. Gilbert, J. Amano, M. Schulberg // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77, № 9. P. 1378–1380.

12. Improved Dielectric And Electrical Properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films Using Pt/LaNiO₃ as the Top-Electrode Material / Y. H. Gao, J. L. Sun, J. H. Ma, X. J. Meng, J. H. Chu // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 91. P. 541–544.

13. Enhanced Leakage Current Performance and Conduction Mechanisms of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Bilayered Thin Films / R. Li, S. Jiang, L. Gao, Y. Li // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112, iss. 7. P. 074113.

14. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / пер. с англ. М.: Мир, 1984. Т. 1. 456 с.

Investigation of temperature dependent current-voltage characteristics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films

The $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST) thin films were deposited via radio frequency cathode sputtering on sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and gadolinium gallium garnet (GGG) substrates. The effect of substrate material on the leakage current and mechanism of conductivity in BST stacks has been studied by temperature dependent (300...400 K) current-voltage characteristics. Lower leakage currents of BST/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thin films were achieved compared with that of BST/GGG thin films, especially in the high field region. The conduction mechanism of the deposited films is found to be of Schottky emission type for a wide range of applied fields on both substrates. Schottky barrier height, effective Richardson constant, effective mass of conduction electrons in dielectric, and dynamic dielectric constant within the bounds of thermionic emission theory were found.

Transport Phenomenon, Dielectric, Conduction Mechanisms, Schottky Emission

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2015 г.