

ЭФФЕКТ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СОПРОТИВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ

Шут В. Н., Кашевич И. Ф.

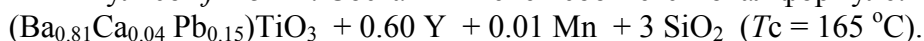
*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск,
shut@vitebsk.by*

Введение

В последние десятилетия удалось добиться контролируемой совместимости тонких слоев сегнетоэлектриков с полупроводниковыми матрицами в рамках планарной технологии. Такая интеграция открывает возможность создания целого ряда новых устройств: энергонезависимой и динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, микроактюаторов, приемников инфракрасного излучения и др. [1]. Однако, присущие тонкопленочной технологии ограничения (низкая температура получения и обработки, размерные эффекты) во многом препятствуют воспроизведению в тонких пленках свойств, сравнимых со свойствами объемных материалов [2]. Это приводит к существенному различию в поведении параметров массивных и тонкопленочных образцов, а также к значительному разбросу характеристик самих пленок. Так, несмотря на очевидный прогресс в области получения и исследования тонких сегнетоэлектрических пленок на основе легированного титаната бария, воспроизведение в них «классического» эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) за счет зернограничных барьеров до недавнего времени не было успешным [3, 4]. Удавалось лишь добиться повышения сопротивления с ростом температуры за счет формирования барьерного перехода пленка-подложка. По-видимому, это связано именно с особенностями тонкопленочной технологии (малый размер зерна, низкая температура получения), которые препятствуют формированию зернограничных барьеров. О подходах, направленных на решение указанных проблем, сообщалось в [5, 6]. Методом импульсного лазерного осаждения были получены тонкие пленки титаната бария-стронция с размером зерна более 2 мкм и температурой фазового (ФП) перехода около 80°C, обладающие ПТКС-эффектом ($R_{max}/R_{min} \sim 2.5$). Сообщалось, что для формирования зернограничных барьеров в тонкопленочных образцах необходим послеростовой отжиг тонких пленок в атмосфере кислорода. Температурой фазового перехода титаната бария можно управлять заменяя ионы бария на стронций (смещение в сторону низких температур) или на свинец (смещение в сторону высоких температур). А именно ФП определяет температурную область роста сопротивления материалов. Поэтому важной задачей является разработка научных принципов получения тонких пленок с ПТКС эффектом и высокой температурой Кюри. Развитие данного направления могло бы расширить область применения сегнетоэлектрических пленок в качестве поверхностных нагревателей, температурных датчиков в интегральных схемах, высокочувствительных сенсоров газов, работа которых основана на поверхностных эффектах. В настоящей работе приведены результаты исследований влияния условий осаждения и послеростовой обработки полупроводниковых тонких пленок $(\text{Ba}, \text{Pb}, \text{Y})\text{TiO}_3$ на структуру, морфологию поверхности, диэлектрическую проницаемость, а также температурное поведение электрического сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Пленки были получены методом импульсного лазерного осаждения. Для напыления тонких пленок использовался эксимерный лазер XeCl ($\lambda = 308$ нм) с частотой следования импульсов $f = 5$ Hz. Состав мишеней соответствовал формуле:



Режимы осаждения систематизированы в таблице 1. В качестве подложек использовались материалы: Si/Si₃N₄.

Таблица 1. Режимы осаждения пленок на основе (BaPb)TiO₃

Энергия импульса, (мДж)	Расстояние мишень-подложка, (мм)	Температура подложки, (°C)	Давление O ₂ , (мбар)	Время осаждения, (ч)
150–300	20–40	600 – 750	$1.5 \cdot 10^{-1} - 6.5 \cdot 10^{-2}$	0.5–2.5

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок различной толщины, полученных при условиях напыления близких к указанным выше.

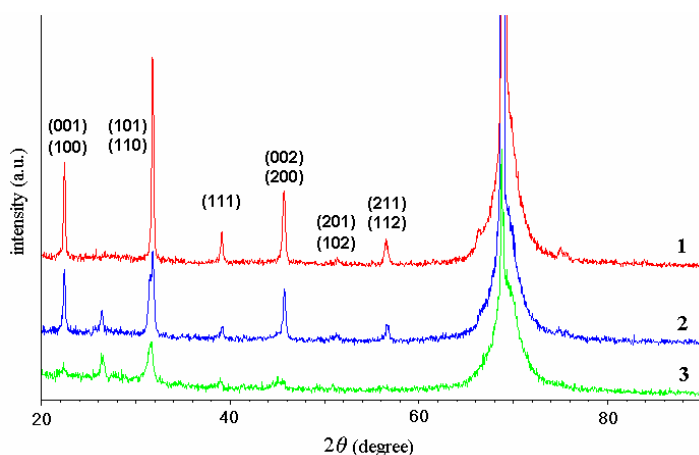


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок различной толщины: 1 – толщина пленки ~ 2.0 мкм; 2 – 1.0 мкм; 3 – 0.5 мкм

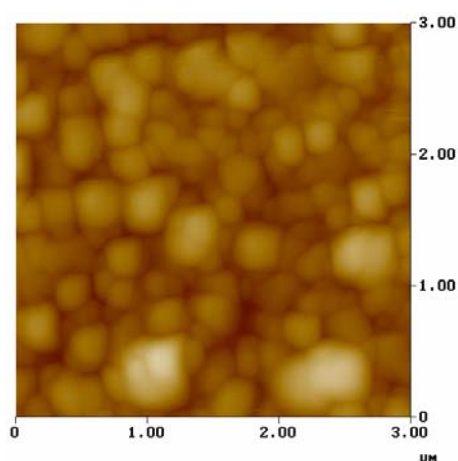


Рис. 2. Микроструктура тонких пленок (BaPb)TiO₃ толщиной ~ 2.0 мкм.

Видно, что образцы даже без последующего отжига имеют поликристаллическую перовскитную структуру и состав, соответствующий составу объемного материала, чему способствует высокая температура подложки в процессе распыления. Размер зерна исследуемых образцов повышается с увеличением толщины пленок. Для пленок толщиной 2.0 мкм размер зерна составляет 0.3 – 0.5 мкм (рисунок 2). Это несколько выше, по сравнению со стронций содержащими пленками, полученными в идентичных условиях [6].

Диэлектрические характеристики исследовались на пленках непосредственно после напыления и образцах, подвергнутых послеростовому отжигу. Послеростовая термообработка проводилась в рабочей камере непосредственно после напыления пленок («in situ») при температурах 700–750°C в атмосфере протекающего кислорода в течение от 15 до 20 минут. На рисунке 3 приведены температурные зависимости ϵ пленок VPbT, из которого видно, что величина и степень нелинейности диэлектрических свойств во многом определяется условиями послеростовой термической обработки. Значения диэлектрической проницаемости и нелинейность температурной зависимости после термообработки in situ увеличивались. Такие пленки имели более выраженные сегнетоэлектрические аномалии по сравнению с аналогичными неотожженными образцами.

Исследуемые структуры проявляли «классический» (зернограничный) ПТКС-эффект, так как температурное поведение сопротивления тонких пленок имеет сходство с зависимостью $\rho(T)$ объемной позисторной керамики, а увеличение сопротивления имеет место в области фазового перехода. Скачок сопротивления увеличивается после отжига в кислородной среде и достигает $R_{\max}/R_{\min} \sim 4.5$, что больше, чем соответ-

вующая величина для структур на основе титаната бария-стронция [6]. Анализ процессов формирования барьерных слоев показывает, что зернограничные барьеры, ответственные за возникновение ПТКС-эффекта в тонких пленках, образуются за счет адсорбции кислорода (находящегося в ионизированном состоянии O^{2-}). Поэтому отжиг пленок в атмосфере кислорода сопровождается повышением скачка сопротивления.

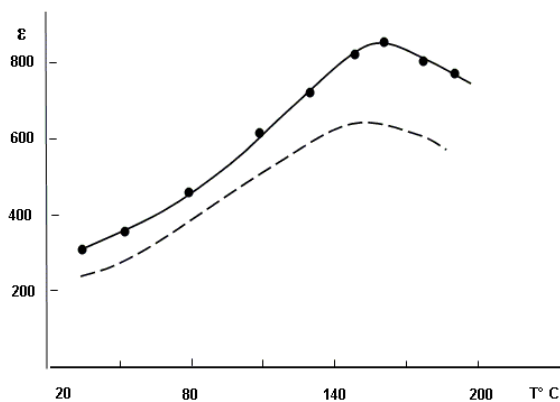


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ВРbТ без послеростового отжига и после отжига в среде кислорода.

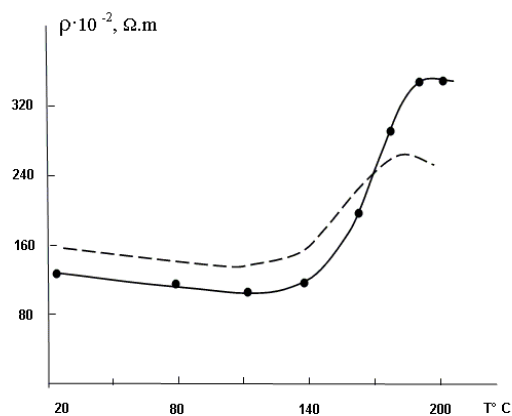


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок ВРbТ без послеростового отжига и после отжига в среде кислорода.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение, что при соответствующих условиях напыления и послеростовой термообработки можно добиваться возникновения ПТКС эффекта в тонкопленочных сегнетоэлектрических структурах и управлять в широких пределах температурой перехода в высокоомное состояние

Список литературы

1. А.С. Сигов. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике. Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 10. – С. 83–91.
2. P. Bao. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device application. J. Physics D. – 2008. – Vol. 41. – P. 063001.
3. M. Dawber, J.F. Scott. Negative Differential Resistivity and Positive Temperature Coefficient of Resistivity effect in the diffusion limited current of ferroelectric thin films capacitors. J. Physics. Condensed matter. – 2004. – Vol. 16, № 49. – P. L515–L521.
4. N. Lemée. Semiconductive Nb-doped BaTiO₃ films grown by pulsed injection metalorganic chemical vapor deposition. J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 235, P. 347–351.
5. S.R. Syrtsov, V.N. Shut, I.F. Kashevich, A.S. Sedlovsky, B.E. Watts. Positive temperature coefficient of resistivity in thin films of barium titanate. Materials Science in Semiconductor Processing. – 2003. – Vol. 5. – P. 223–225.
6. В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, В.Е. Уоттс. Эффект положительного температурного коэффициента сопротивления в тонких пленках на основе легированного титаната бария-стронция. ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 681–684.