

06,13

## Электропроводность и барьерные свойства тонких пленок ниобата лития\*

© С.И. Гудков<sup>1</sup>, К.Д. Бакланова<sup>1</sup>, М.В. Каменщиков<sup>1</sup>, А.В. Солнышкин<sup>1,2</sup>, А.Н. Белов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственной университет,  
Тверь, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „Московский институт электронной техники“,  
Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: sergej-gudkov-i@yandex.ru

Методами вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик исследованы тонкопленочные структуры на основе  $\text{LiNbO}_3$ , сформированные различными способами: методом лазерной абляции и методом магнетронного распыления. По вольт-фарадным характеристикам определена величина потенциального барьера на интерфейсе  $\text{Si-LiNbO}_3$  для обоих типов пленок. Анализ вольт-амперных характеристик выявил наличие в исследуемых структурах нескольких механизмов проводимости. В пленке  $\text{LiNbO}_3$ , изготовленной методом лазерной абляции, основной вклад в электропроводность дают эффект Пула–Френкеля и токи, ограниченные пространственным зарядом. В пленочной гетероструктуре, изготовленной методом магнетронного распыления, основной механизм — токи, ограниченные пространственным зарядом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00138).

DOI: 10.21883/0000000000

Одним из важнейших сегнетоэлектрических соединений, применяемых в оптоэлектронике, является ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) [1,2]. В настоящее время частым явлением стало использование этого материала в виде пленок, свойства которых зачастую зависят от способа их синтеза, типа подложки, материалов электродов, а также структурных несовершенств и примесей, что делает актуальным исследование этих структур [3].

Ниобат лития обладает отличными электрооптическими, нелинейными и акустооптическими свойствами, что позволяет его использовать в фотонике [4].  $\text{LiNbO}_3$  может легко легироваться редкоземельными ионами с целью получения материала для применения в лазерной технике. Периодически поляризованный  $\text{LiNbO}_3$  используется для изготовления оптических параметрических генераторов для создания перестраиваемых лазеров в видимом и среднем инфракрасном излучении, тандемно-полюсные кристаллы ниобата лития — для широкополосного источника зеленого света, лазерных проекторов или дисплейных устройств, а также как материал фотонного запрещенного зазора. Кроме того, существует значительный интерес к микроструктурированию кристаллов ниобата лития для их использования в микроэлектромеханической системе (MEMS) [5,6].

Цель данной работы заключается в исследовании барьерных эффектов и механизмов проводимости структур с тонким сегнетоэлектрическим слоем  $\text{LiNbO}_3$ , нанесенным различными методами, поскольку данные свойства влияют на работу функциональных элементов на основе пленок ниобата лития.

\* Доклад на XIV Международной конференции „Физика диэлектриков“ (Санкт-Петербург, 29 мая–2 июня 2017 г.)

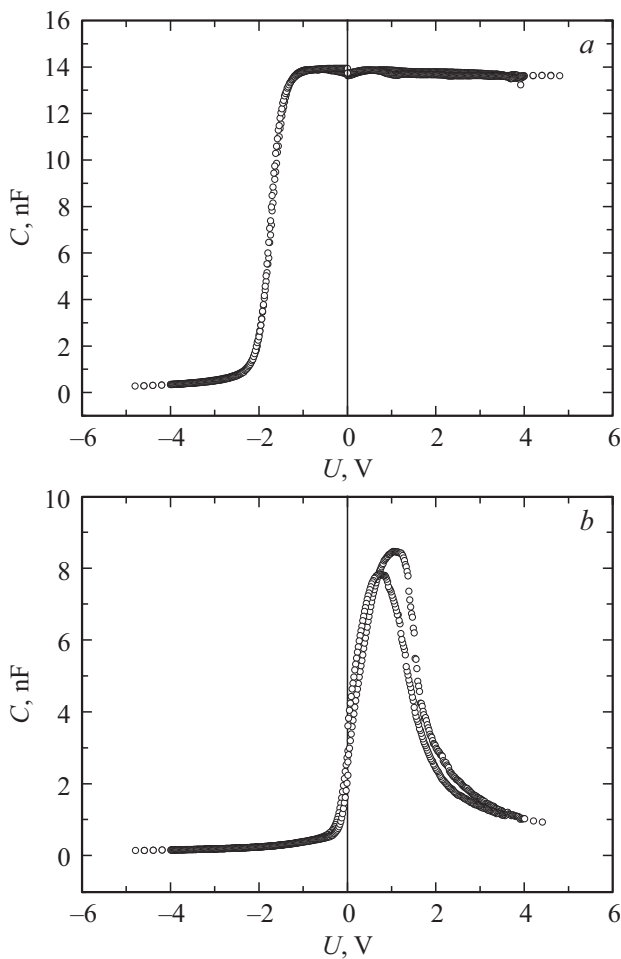
Материалы конференции частично опубликованы в выпуске № 3 за 2018 г. журнала „Физика твердого тела“.

Исследования проводились на тонкопленочных структурах  $\text{Cu/LiNbO}_3/\text{Si}$ , изготовленных в НИТУ „МИСИС“. Нанесение ниобата лития на кремниевую подложку толщиной  $0.54 \pm 0.01$  мм осуществлялось методом лазерной абляции (образец № 1). Толщина слоя  $\text{LiNbO}_3$  составляла 100 нм. Стоит отметить, что поверхность образца не является гладкой. На свободную поверхность пленки методом магнетронного распыления были нанесены медные электроды диаметром  $2.45 \pm 0.05$  мм. Образец № 2 получен методом магнетронного распыления [7]. Для данного образца толщина кремниевой подложки составляет  $0.53 \pm 0.01$  мм. Толщина слоя  $\text{LiNbO}_3$  в этом случае — 200 нм. Для данного образца диаметр медных электродов, нанесенных на свободную поверхность пленки, составил  $2.4 \pm 0.2$  мм.

Фазовый состав данных образцов, полученных методом магнетронного распыления, исследовался ранее [7]. В данной работе показано, что наряду с фазой  $\text{LiNbO}_3$  в исследованных образцах существует и фаза  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Соотношение фаз в пленках можно изменить путем постростового отжига. В исследуемых нами пленках фаза  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  практически отсутствует. Для образца, полученного методом лазерной абляции, наблюдается аналогичная картина.

На данный момент считается [8], что имеется две компоненты, вносящие вклад в проводимость ниобата лития: ионная, связанная с ионами  $\text{H}^+$ , неконтролируемо входящими в состав ниобата лития в процессе роста кристалла, и электронная, имеющая место при более низких температурах. Используемые для нанесения пленок ниобата лития кремниевые подложки имели  $p$ -тип проводимости.

Для определения барьерных свойств исследуемых структур были получены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) с помощью измерителя иммитанса E7-20



**Рис. 1.** Вольт-фарадные характеристики для образцов  $\text{Cu}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}$ : *a* — образец № 1, *b* — образец № 2.

в синусоидальных полях амплитудой  $0.04 \text{ V}$  и частотой  $1 \text{ kHz}$ . Задержка перед измерением значения емкости при определенной величине напряжения смещения составляла  $1 \text{ s}$ . Вольт-амперные характеристики (ВАХ) получены при приложении постоянного напряжения в интервале от  $-5$  до  $5 \text{ V}$ . Напряжение считается положительным при приложении положительного потенциала к верхнему электроду пленочного образца и отрицательным при обратном приложении потенциалов.

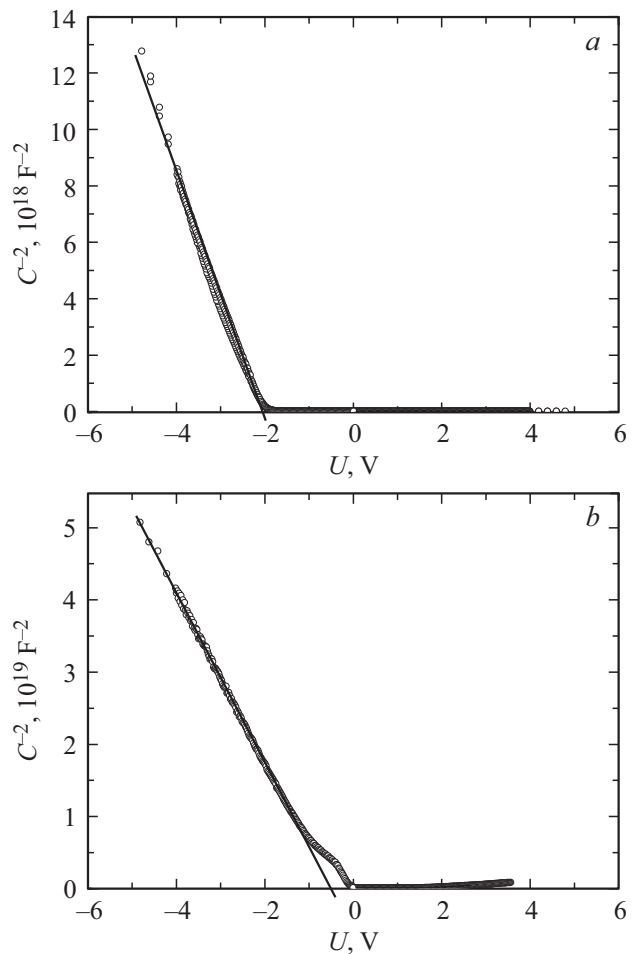
На рис. 1 показаны ВФХ, полученные в результате исследования диэлектрических свойств. Из графика, представленного на рис. 1, *a*, видно, что для образца № 1 в интервалах от  $-5$  до  $-2.5 \text{ V}$  и от  $-1$  до  $5 \text{ V}$  емкость меняется в незначительных пределах (от  $0.3$  до  $0.8 \text{ nF}$  и от  $13.9$  до  $13.6 \text{ nF}$  соответственно). В интервале от  $-2.5$  до  $-1 \text{ V}$  емкость претерпевает значительное изменение, достигая максимального значения в районе  $-1 \text{ V}$ . Для ВФХ образца № 2, показанных на рис. 1, *b*, при приложении положительного напряжения наблюдается максимум, а также несовпадение прямого и обратного ходов. Одной из возможных причин наличия максимума является переполяризация сегнетоэлектрического слоя.

Для первого образца вклад процессов переключения поляризации в диэлектрический отклик может быть завуалирован некоторыми эффектами, в частности более сильным изменением емкости барьерного слоя, по сравнению со вторым образцом. Также процессы переключения достаточно сложно наблюдать в образцах с высокой удельной проводимостью, механизмы образования которой в пленках ниобата лития обсуждаются далее.

На основе вольт-фарадных характеристик определена величина потенциального барьера на интерфейсе  $\text{Si}-\text{LiNbO}_3$  согласно [9]. Данная модель была использована для случая сегнетоэлектрика в работах [10,11]. Известно, что дифференциальная емкость  $C = dQ/dU$  для гетероструктуры при отрицательном смещении ( $U_{\text{rev}}$ ) может быть представлена в следующем виде:

$$C^{-2} = (2/S^2 q N_d \epsilon_n) (\varphi_b - \xi + U_{\text{rev}} - kT/q), \quad (1)$$

где  $S$  — площадь контакта,  $q$  — эффективный заряд носителей,  $N_d$  — концентрация донорных уровней,  $\epsilon_n$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\varphi_b$  — величина потенциального барьера,  $\xi = (kT/q) \ln(N_c/N_d)$  — расстояние от уровня Ферми



**Рис. 2.** Зависимости  $C^{-2}$  от  $U$  для тонкопленочных структур  $\text{Cu}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}$ : *a* — образец № 1, *b* — образец № 2.

до дна валентной зоны,  $N_c$  — эффективная плотность состояний,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

В этом рассмотрении считаем, что проводимость кремниевой подложки близка к металлической, поэтому с определенной степенью точности применение соотношения (1) допустимо для нашего случая. Таким образом, экстраполяция кривой  $C^{-2}(U)$  к оси абсцисс дает значение встроенного потенциала  $V_b$ , из которого можно определить величину потенциального барьера согласно формуле

$$\phi_b = V_b + \xi + kT/q, \quad (2)$$

где  $V_b$  — напряжение отсечки. Величина  $\xi + kT/q$  крайне мала, что делает возможным при вычислении  $\phi_b$  ограничиться только величиной напряжения отсечки  $V_b$ . На рис. 2 представлены графики зависимости  $C^{-2}(U)$  для исследуемых образцов с экстраполяцией по отрицательным напряжениям.

При анализе полученных зависимостей  $C^{-2}(U)$  было установлено, что высота потенциального барьера для интерфейса Si–LiNbO<sub>3</sub> для образца №1 составляет около 2 eV, а для образца №2 — около 0.5 eV.

Методом вольт-амперных характеристик проведены исследования электропроводности обоих образцов тонких пленок ниобата лития. Результаты измерений приведены на рис. 3. Как следует из представленных зависимостей тока от приложенного напряжения, в пленках проявляются различные механизмы проводимости, соответствующие определенным интервалам электрических полей.

Известно [12], что в пленочных структурах возможен вклад в электропроводность следующих механизмов проводимости: эффект Пула–Френкеля, эффект Шоттки, токи, ограниченные пространственным зарядом, туннелирование Фаулера–Нордгейма и др.

Эффект Пула–Френкеля, согласно [13], заключается в изменении величины потенциальных барьеров, преодолеваемых носителями заряда, между атомами кристаллической решетки при приложении поля. Этот эффект описывается следующей зависимостью:

$$J \propto E \exp\left(\frac{q}{kT} \left[ 2\sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty}} - \phi_t \right] \right), \quad (3)$$

где  $J$  — плотность тока,  $E$  — напряженность приложенного поля,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\phi_t$  — величина потенциального барьера.

Эффект Шоттки связан с уменьшением высоты потенциального барьера на интерфейсе при приложении поля. Данный эффект описывается следующим соотношением:

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

где  $A^*$  — постоянная Ричардсона.

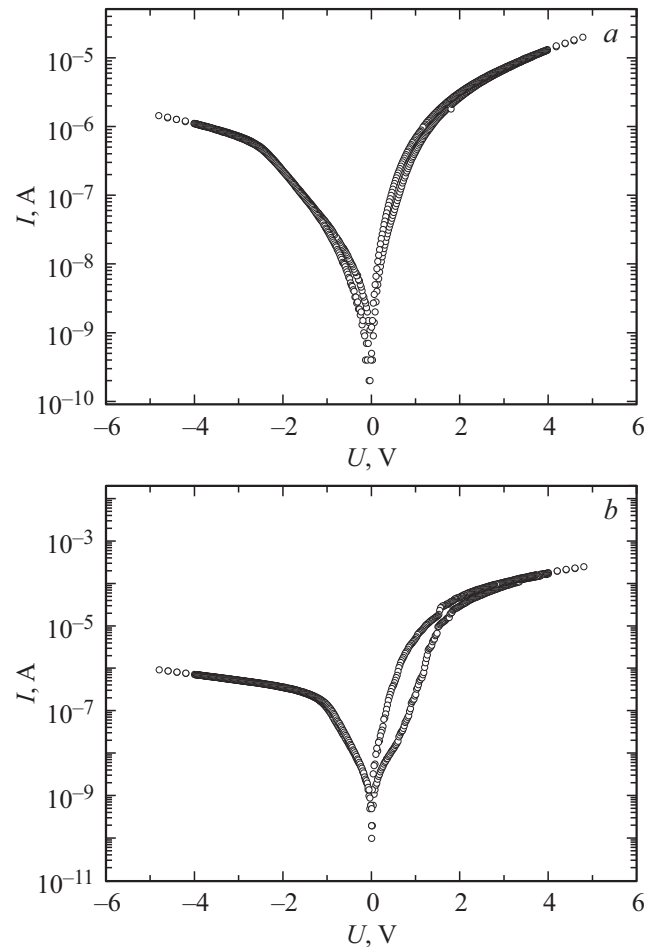


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для тонкопленочных структур Cu/LiNbO<sub>3</sub>/Si, представленные в полулогарифмическом масштабе: *a* — образец № 1, *b* — образец № 2.

Токи, зависящие от находящегося в объеме полупроводника заряда, называются токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ). Согласно [14], такие токи описываются квадратичным законом Мотта:

$$J = \frac{9}{8} \tau_\mu \sigma_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (5)$$

где  $\tau_\mu$  — максвелловское время релаксации,  $\sigma_0$  — удельная электропроводность в объеме материала в отсутствие инжекции,  $\mu$  — подвижность носителей заряда,  $U$  — приложенное напряжение,  $L$  — толщина образца.

На основе вольт-амперной характеристики для образца №1 сделано предположение о преобладающих механизмах проводимости для каждого интервала полей, соответствующих определенным участкам ВАХ. На участке от  $-5$  до  $-3$  В преобладают токи, ограниченные пространственным зарядом, интервал от  $-3$  до  $-1$  В графически удовлетворяет механизмам Пула–Френкеля и Шоттки. В связи с этим был произведен расчет величины оптической (высокочастотной) диэлектрической проницаемости, из которой можно получить показатель

преломления  $n = \sqrt{\epsilon_{\infty}}$ . Расчеты дали следующие значения: для эффекта Пула–Френкеля  $n = 2.9$ , для эффекта Шоттки  $n = 1.36$ . К табличному значению показателя преломления ниобата лития ( $n = 2.29$ ) ближе значение, полученное при расчете для эффекта Пула–Френкеля. Таким образом, на участке напряжений от  $-3$  до  $-1$  V доминирующим является эффект Пула–Френкеля. При напряжениях от  $-1$  до  $1$  V доминирующий механизм проводимости не выявлен. В интервале от  $1$  до  $5$  V основным механизмом проводимости является ТОПЗ.

Для образца №2 на участке от  $-0.5$  до  $0.5$  V доминирующим является омический механизм проводимости. В интервалах приложенного напряжения от  $-5$  до  $-2$  V и от  $0.5$  до  $5$  V преобладающим механизмом проводимости являются токи, ограниченные пространственным зарядом. Область приложенных напряжений от  $-2$  до  $-0.5$  V определена как переходная, где преобладающий механизм проводимости на данный момент не установлен.

Были исследованы и проанализированы вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики тонкопленочных структур ниобата лития, изготовленных различными методами. В ходе исследования установлена величина потенциального барьера, возникающего на интерфейсе Si–LiNbO<sub>3</sub>. Для образца, изготовленного методом лазерной абляции, она составила около  $2$  eV, а для образца, изготовленного методом магнетронного распыления, — около  $0.5$  eV. По вольт-амперным характеристикам установлены доминирующие при различных значениях напряжения механизмы проводимости. Для образца, изготовленного методом лазерной абляции, доминирующими являются эффект Пула–Френкеля и токи, ограниченные пространственным зарядом, а для тонкопленочной структуры, произведенной методом магнетронного распыления, — токи, ограниченные пространственным зарядом.

Авторы выражают глубокую благодарность Д.А. Киселеву (НИТУ „МИСиС“) за любезно предоставленные для исследований образцы пленок ниобата лития.

## Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). 264 с.
- [2] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003). 255 с.
- [3] Piezoelectric MEMS Resonators / ed. by Harmeet Bhugra and Gianluca Piazza. Springer International Publishing, Switzerland. (2017). 424 p.
- [4] L. Cai, Y. Wang, H. Hu. Optics Lett. **40**, 3013 (2015).
- [5] L. Cai, S. Li, H. Han, H. Hu. Optics Express **23**, 1240 (2015).
- [6] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bright, M. Soharab, A. Kumar Karnal, P. Kumar Gupta. Crystals **7**, 23 (2017).
- [7] Д.А. Киселев, Р.Н. Жуков, А.С. Быков, М.И. Воронова, К.Д. Щербачев, М.Д. Малинкович, Ю.Н. Пархоменко. Неорган. материалы **50**, 453 (2014).
- [8] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. ФТТ **48**, 317 (2006).
- [9] Э.Х. Родерик. Контакты металл-полупроводник. Радио и связь, М. (1982). 208 с.
- [10] В.Н. Park, S.J. Hyun, C.R. Moon, Byung-Doo Choe, J. Lee, C.Y. Kim, W. Jo, T.W. Noh. J. Appl. Phys. **84**, 4428 (1998).
- [11] M. Maletto, E. Pevtsov, A. Sigov, A. Svtina. Integrated Ferroelectrics: J. **43**, 65 (2002).
- [12] К.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках / Пер. с англ. А.Ф. Волкова, Е.И. Гиваргизова, П.И. Перова, В.И. Покалякина, под ред. проф. Т.Д. Шермергора. Мир, М. (1972). 424 с.
- [13] В.И. Фистуль. Введение в физику полупроводников. Высш. школа, М. (1984). 352 с.
- [14] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1990). 672 с.