

## Избыточный объемный заряд в титанате стронция

© А.И. Дедык, Л.Т. Тер-Мартirosян

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 9 сентября 1997 г.)

Рассмотрены механизмы образования и перераспределения объемного заряда, влияющие на характер диэлектрического гистерезиса в SrTiO<sub>3</sub>. На основе сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей начальной емкости и параметра, характеризующего диэлектрический гистерезис  $\Delta C/c_0$ , от толщины кристалла проведена оценка плотности избыточного объемного заряда в SrTiO<sub>3</sub> при 4.2 К.

Нелинейный диэлектрик титанат стронция SrTiO<sub>3</sub> (STO) в последнее время вызывает растущий интерес разработчиков новых электронных приборов [1–3]. Основой таких приборов является конденсаторная структура, диэлектриком которой служит STO, а электроды выполнены из металла или из высокотемпературного сверхпроводника YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (YBCO).

Однако в конденсаторной структуре на основе STO практически всегда присутствует избыточный отрицательный [4] объемный заряд (ОЗ), локализованный на акцепторах [5,6]. Образование избыточного ОЗ связано с явлениями на контакте STO–электрод, а также, возможно, с технологическими процессами изготовления структуры. При повышении постоянного напряжения, приложенного к конденсаторной структуре, ОЗ может существенно возрасти за счет инжекции электронов из отрицательного электрода (катода) [6]. После изготовления конденсаторная структура обычно хранится при 300 К с короткозамкнутыми электродами, при этом ОЗ равномерно распределяется по объему STO с постоянной времени  $\sim 30$  с и после охлаждения до рабочей температуры (78 К и ниже) это распределение ОЗ сохраняется до приложения к STO внешнего электрического поля, приложенное постоянное поле перераспределяет ОЗ, и после выключения внешнего поля сохраняется новое, неоднородное, распределение ОЗ. При этом начальная емкость структуры оказывается большей, чем при однородном распределении, это увеличение начальной емкости можно назвать “положительным” гистерезисом [6].

При дальнейшем увеличении внешнего постоянного напряжения, приложенного к структуре, начинает преобладать отрицательный ОЗ, инжектируемый из отрицательного электрода в кристалл STO, при этом начальная (при выключенном внешнем напряжении) емкость структуры уменьшается. Это уменьшение начальной емкости можно назвать “отрицательным” гистерезисом [6]. В этих рассуждениях предполагается, что при воздействии внешнего постоянного напряжения на конденсаторную структуру ОЗ не уходит на электрод из-за наличия барьеров для дырок на контактах STO–металл [7].

Диэлектрический гистерезис, т.е. неоднозначность вольт-фарадной характеристики, существенно затрудняет реализацию электронных приборов на основе STO.

Целью настоящей работы является количественная оценка плотности избыточного ОЗ (без учета инжектированного ОЗ) на основе экспериментальных данных, полученных при 4.2 К [6].

Рассмотрим нелинейный конденсатор с однородно распределенным избыточным ОЗ при 4.2 К, используя соотношения, полученные в [8]. Обратную начальную удельную емкость такого конденсатора можно записать в виде

$$\frac{S}{C_0} = \frac{2E_H z_0}{\sigma} L, \quad (1)$$

где  $E_H$  — нормировочная константа,  $z_0 = E(0)/E_H$  — нормированное значение напряженности электрического поля на границе кристалла и электрода (при  $x = 0$ ),  $L$  — толщина кристалла STO,  $\sigma$  — избыточный ОЗ, приходящийся на единицу площади электрода.

Величина  $z_0$  является корнем уравнения [8]

$$K \operatorname{arctg}(z_0) + z_0 = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\min} E_H}, \quad (2)$$

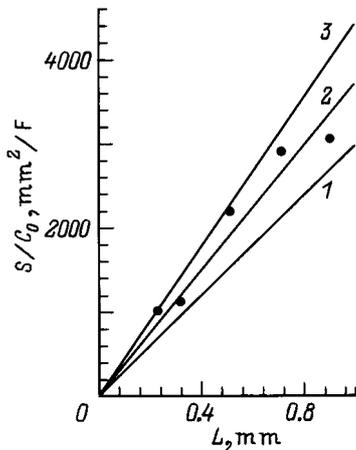
где  $K = (\varepsilon_{\max}/\varepsilon_{\min}) - 1$ ,  $\varepsilon_{\max}$  и  $\varepsilon_{\min}$  — значения диэлектрической проницаемости STO при отсутствии внешнего статического электрического поля и в бесконечно сильном поле соответственно.

Задавая различные значения плотности ОЗ  $\sigma$ , с помощью (2) можно найти  $z_0$  и затем по формуле (1) определить толщинную зависимость обратной удельной емкости при однородном распределении ОЗ по кристаллу, при этом необходимо знать значения параметров  $\varepsilon_{\min}$ ,  $K$  и  $E_H$ , соответствующие монокристаллам STO, на которых получены используемые для сравнения экспериментальные данные.

Основываясь на известных экспериментальных данных, полученных на монокристаллах STO при 4.2 К [6,8], можно принять  $\varepsilon_{\max} \simeq (36-40) \cdot 10^3$ ,  $\varepsilon_{\min} \simeq 2 \cdot 10^3$ ,  $E_H \simeq 0.8 \cdot 10^5$  В/м. Задавая различные значения  $\sigma$ , с помощью (1) и (2) находим соответствующие толщинные зависимости удельной обратной емкости.

Полученные расчетные зависимости приведены на рис. 1. Там же приведены экспериментальные данные, полученные на образцах с металлическими электродами до первичной подачи напряжения [6].

Удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей соответствует значению



**Рис. 1.** Зависимости обратной удельной емкости от толщины кристаллов при  $T = 4.2\text{ К}$ . 1–3 — расчетные кривые при  $\sigma = 0, 0.05, 0.06\text{ С} \cdot \text{м}^{-2}$  соответственно. Темными кружками показаны экспериментальные данные.

$\sigma \sim 5 \cdot 10^{-2}\text{ С/м}^2$ , при этом  $(S/C_0) \simeq 3.75 \cdot 10^6\text{ м}^2/\text{Ф}$ . Заметим, что при отсутствии ОЗ в кристалле удельная обратная начальная емкость  $(S/C_0) = L/\varepsilon_0\varepsilon_{\text{max}} \simeq 2.98 \cdot 10^6\text{ м}^2/\text{Ф}$ .

Таким образом, сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что после изготовления конденсаторной структуры в кристалле STO содержится ОЗ с поверхностной (на единицу площади электрода) плотностью  $\sigma \sim 0.05\text{ С/м}^2$ . Подчеркнем, что полученная оценка не включает в себя инжектированный ОЗ, поскольку использованы экспериментальные данные, полученные до первичной подачи напряжения.

Следует обратить внимание на то, что наклон толщинной зависимости удельной обратной емкости определяется полным избыточным ОЗ в STO, приходящимся на единицу площади электрода, и не зависит от толщины кристалла.

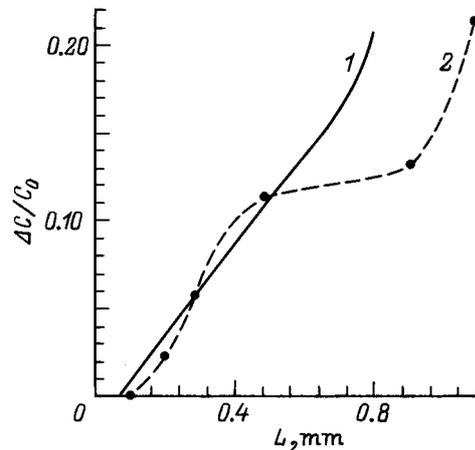
Далее необходимо учесть, что максимальное значение концентрации заряженных акцепторов, по нашим оценкам, составляет  $N_A \simeq 5 \cdot 10^{21}\text{ м}^{-3}$  [8], тогда избыточный ОЗ с поверхностной плотностью  $\sigma \simeq 0.05\text{ С/м}^2$  может существовать лишь при толщине кристалла  $L_{\text{min}} \geq \sigma/|e|N_A \simeq 70\text{ мкм}$ . Очевидно, что при толщине кристалла  $L \leq L_{\text{min}}$  распределение ОЗ не может измениться под действием внешнего напряжения смещения (мы предполагаем здесь, что напряженность внешнего поля недостаточна для перераспределения ОЗ вследствие инжекции электронов из катода), поскольку  $N_A$  — максимально возможное значение концентрации заряженных акцепторов. Следовательно, при  $L \leq L_{\text{min}}$  "положительный" гистерезис невозможен. Этот вывод хорошо соответствует экспериментальным данным [6]: экстраполяция (штриховая линия) экспериментальной зависимости (темные точки) параметра диэлектрического гистерезиса  $\Delta C/C_0$  от толщины кристалла STO, приведенной на рис. 2, дает  $\Delta C/C_0 = 0$  при  $L \simeq 70\text{--}100\text{ мкм}$ .

Это можно рассматривать как косвенное подтверждение правильности сделанных выше оценок.

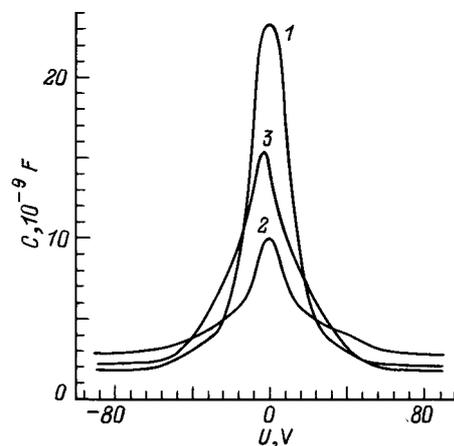
Для дополнительной проверки справедливости сделанных выше выводов можно провести сравнение упомянутой экспериментальной толщиной зависимости параметра диэлектрического гистерезиса  $\Delta C/C_0$  для случая металлических электродов [6] с соответствующей расчетной толщиной зависимостью.

Для получения этой расчетной зависимости прежде всего отметим, что при  $L = L_{\text{min}} \simeq 70\text{ мкм}$  удельная обратная емкость конденсаторной структуры с ОЗ зависит от толщины  $L$  кристалла как  $S/C_0 = 3.75 \cdot 10^6 L$ , при этом во всем кристалле концентрация заряженных акцепторов максимальна, так что "положительный" гистерезис отсутствует  $\Delta C/C_0 = 0$ .

При  $L > L_{\text{min}}$  ОЗ под действием внешнего электрического поля перераспределяется, располагаясь у положительного электрода (анода).



**Рис. 2.** Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости диэлектрического гистерезиса от толщины кристаллов при  $T = 4.2\text{ К}$ .



**Рис. 3.** Расчетные вольт-фарадные характеристики при различных распределениях объемного заряда в кристаллах титаната стронция при  $T = 4.2\text{ К}$ .  $\rho(z)$  ( $\text{С} \cdot \text{м}^{-3}$ ): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 100 ( $\rho_{\text{max}}$ , закон Гаусса).

На рис. 3 (кривые 1–3) приведены вольт-фарадные характеристики, полученные численным решением уравнений, описывающих нелинейный конденсатор с ОЗ (1 — при отсутствии избыточного ОЗ, 2 — для равномерного распределения ОЗ с плотностью  $\rho_0 = 10 \text{ C/m}^3$ , 3 — для распределения ОЗ по закону Гаусса с максимальной плотностью  $\rho_{\text{max}} = 10\rho_0$  на одном из электродов [9]). Видно, что преимущественное расположение ОЗ у одного из электродов приводит к возрастанию удельной начальной емкости по сравнению со случаем однородного распределения ОЗ (при неизменной полной величине ОЗ). Это возрастание емкости, сохраняющееся при выключении внешнего поля, и представляет собой "положительный" гистерезис.

Для упрощения расчета примем, что в результате воздействия внешнего поля избыточный ОЗ заполняет акцепторы у анода до максимальной концентрации  $N_A \simeq 5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  (в слое толщиной  $L_{\text{min}}$ ), в то время как в остальной части кристалла избыточный ОЗ отсутствует. В этом случае влияние ОЗ на емкость структуры будет тем меньше, чем больше толщина  $L$  структуры. Очевидно, что при  $L = L_{\text{min}}$  толщинная зависимость удельной обратной емкости структуры должна практически совпадать с соответствующей зависимостью при отсутствии ОЗ, т.е.  $(S/C_0) = 2.98 \cdot 10^6 L$ . Пусть такое совпадение имеет место при  $L \geq 1 \text{ mm}$ .

Таким образом, угловой коэффициент  $\alpha$  толщинной зависимости обратной удельной емкости  $(S/C) = \alpha L$  конденсаторной структуры, подвергшейся воздействию внешнего напряжения, изменяется от  $3.75 \cdot 10^6$  при  $L = L_{\text{min}} \simeq 70 \mu\text{m}$  до  $2.98 \cdot 10^6$  при  $L \simeq 1 \text{ mm}$ . Предположим, что угловой коэффициент  $\alpha(L)$  в интервале толщин от  $70 \mu\text{m}$  до  $1 \text{ mm}$  изменяется линейно, тогда получаем  $\alpha = 3.81 \cdot 10^6 - 0.828 \cdot 10^6 L$ .

Диэлектрический гистерезис принято характеризовать параметром  $\Delta C/C_0 = [C(0) - C_0]/C_0$  [6]. Здесь  $C_0$  — емкость до первичного приложения напряжения,  $C(0)$  — емкость после приложения напряжения. В рассматриваемом случае это выражение удобно представить в виде

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(0)}{C_0} - 1 = \frac{S/C_0}{S/C(0)} - 1, \quad (3)$$

причем в соответствии со сказанным выше  $(S/C_0) \simeq 3.75 \cdot 10^6 L$  и при  $0.07 \leq L \leq 1 \text{ mm}$   $[S/C(0)] \simeq (3.81 \cdot 10^6 - 0.828 \cdot 10^6 L)L$ . Подставляя эти толщинные зависимости в (3), находим толщинную зависимость параметра диэлектрического гистерезиса  $\Delta C/C_0$ . Рассчитанная таким образом зависимость изображена на рис. 2 сплошной линией. Видно, что при  $L \leq 0.6 \text{ mm}$  совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей весьма хорошее. Это обстоятельство является косвенным подтверждением сделанных выше предположений и оценок.

При  $L \geq 0.6 \text{ mm}$  экспериментальные значения параметра диэлектрического гистерезиса значительно меньше расчетных. Это расхождение, возможно, объясняется

тем, что при больших толщинах к конденсаторной структуре прикладывается достаточно высокое напряжение, которое в силу неоднородности электрического поля около катода приводит к заметной инжекции электронов из катода в кристалл STO и таким образом снижает влияние перераспределения ОЗ, т.е. снижает значения параметра диэлектрического гистерезиса.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с расчетными позволяет с большой степенью достоверности сделать следующие выводы.

1) При изготовлении конденсаторной структуры металл–STO–металл в диэлектрике возникает избыточный ОЗ, плотность которого, по нашим оценкам, для исследованных кристаллов STO составляет  $\sigma \simeq 0.05 \text{ C/m}^2$ .

2) При изготовлении конденсаторной структуры на основе тонких ( $L \leq 100 \mu\text{m}$ ) слоев STO весь объем кристалла оказывается целиком заполненным ОЗ с максимальной концентрацией заряженных акцепторов ( $N_A \simeq 5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ). В этом случае приложение внешнего напряжения к конденсаторной структуре не может привести к перераспределению ОЗ, так что "положительный" гистерезис с такой структуре должен отсутствовать.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность О.Г. Вендику за полезные дискуссии.

Работа выполнена в рамках государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" (проект № 94051).

## Список литературы

- [1] T. Uchihashi, T. Okusako, T. Tsujuguchi, Y. Sagawara, M. Igarashi, R. Kaneko, S. Morita. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, Pt 1, 9B 5573 (1994).
- [2] T. Fujii, K. Sakuta, T. Awaji, K. Matsui, T. Hirano, Y. Ogawa, T. Kobajashi. Jpn. J. Appl. Phys. **31**, Pt 2, 5B, L612 (1992).
- [3] O.G. Bendik, L.T. Ter-Martirosyan, A.I. Dedyk, S.F. Karmanenko, R.A. Chakalov. Ferroelectrics **144**, 1–4, 33 (1993).
- [4] О.Г. Вендик, А.И. Дедык, Р.В. Дмитриева, А.Я. Зайончковский, Ю.В. Лихолетов, А.С. Рубан. ФТТ **26**, 3, 684 (1984).
- [5] К.Е. Борисовский, А.И. Дедык, Н.В. Плоткина, Л.Т. Тер-Мартirosян. СФХТ **5**, 4, 762 (1992).
- [6] А.И. Дедык, С.Ф. Карманенко, М.Н. Малышев, Л.Т. Тер-Мартirosян. ФТТ **37**, 11, 3470 (1995).
- [7] А.Л. Холкин, Ю.И. Сезонов, В.А. Трепаков, Ю.В. Лихолетов. ФТТ **29**, 4, 1252 (1987).
- [8] А.И. Дедык, Л.Т. Тер-Мартirosян. ЖТФ **64**, 3, 51 (1994).
- [9] О.Г. Вендик, А.И. Дедык, А.Я. Зайончковский, Н.А. Смурова. Изв. вузов. Физика, **3**, 68 (1982).