

ЭПР-исследование примесей в пленках титаната стронция

© М.Д. Глинчук, И.П. Быков, А.М. Слипенюк, В.В. Лагута, Л. Ястрабик*

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
03142 Киев, Украина

* Институт физики Академии наук Чехии,
18040 Прага-8, Чехия

E-mail: dep4@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 27 июля 2000 г.
В окончательной редакции 10 октября 2000 г.)

Представлены результаты ЭПР-исследований легированных Cr и Ca пленок SrTiO₃ толщиной 1700 и 350 nm до и после облучения ультрафиолетовым (UV) светом ($\lambda = 365$ nm). Анализ спектров показал, что на толстой пленке (1700 nm) наблюдаются две линии ЭПР с g -факторами 1.977 и 1.974, принадлежащие центрам Cr³⁺. На тонкой пленке (350 nm) наблюдается только одна линия, принадлежащая центру хрома с g -фактором 1.974. Расчеты показали, что линия с меньшим g -фактором принадлежит центру Cr³⁺, расположенному вблизи поверхности пленки. Малоинтенсивная линия, наблюдаемая в спектре под воздействием ультрафиолетового света (g -фактор 2.012), наиболее вероятно принадлежит центру O⁻. Исследованы области температурной стабильности наблюдаемых центров. Проведен сравнительный анализ характеристик примесей в объемных образцах и пленках.

Интенсивное исследование сегнетоэлектрических пленок в последние несколько лет обусловлено возможностью их практического применения при неразрушающем считывании информации с оперативных запоминающих устройств [1,2]. В частности, был предложен новый механизм считывания информации с сегнетоэлектрических запоминающих устройств, позволяющий избежать проблем, связанных со старением тонких пленок [3]. Этот механизм основан на эффекте зависимости фотоздс или фототока от электрической поляризации [4,5]. Известно, что электрические и фотоэлектрические явления, наблюдаемые в тонких сегнетоэлектрических пленках или в гетероструктурах типа сегнетоэлектрик–полупроводник, сильно зависят от ловушек, т.е. дефектов и примесей, которые могут играть существенную роль в процессах переноса заряда [6]. Однако исследованию влияния ловушек на электрические и фотоэлектрические свойства сегнетоэлектрических пленок посвящено всего несколько работ [7,8].

Отсутствуют в литературе и публикации об исследованиях сегнетоэлектрических пленок методом ЭПР, который успешно применялся для обнаружения примесей [9,10], а также других несовершенств кристаллической решетки в пленках целого ряда полупроводниковых материалов и алмазах [11,12].

В настоящей работе мы представляем исследования толстой (1700 nm) и тонкой (350 nm) пленок SrTiO₃, легированных Cr (0.1 at.%) и Ca (0.2 at.%), на монокристаллической подложке Al₂O₃ методом ЭПР. Идентифицированы спектры ЭПР, принадлежащие центрам Cr³⁺ в объеме и вблизи поверхности пленки. Обнаружен центр O⁻ в пленках, облученных ультрафиолетовым светом.

1. Методика эксперимента

Пленки SrTiO₃, легированные 0.1 at.% Cr и 0.2 at.% Ca, толщиной 1700 и 350 nm были приготовлены методом лазерного распыления. В качестве подложки использовались оптически полированные сапфировые пластины ориентации (1102). Пленки оптимального качества и свойств получались в результате осаждения в течение 30 min на нагретую до 680°C подложку в атмосфере азота при давлении 200 mTorr. Спектры ЭПР измерялись спектрометром X-диапазона с использованием оксфордской температурной приставки ERS-9 в интервале температур 18–300 K. Направление постоянного магнитного поля совпадало с поверхностью пленок. Оптическое облучение образцов проводилось непосредственно в резонаторе спектрометра в течение 2 min ртутной лампой (200 W) с оптическим фильтром $\lambda = 365$ nm. Область температурной стабильности парамагнитных центров была определена путем нагрева образцов до фиксированной температуры с последующим охлаждением до $T = 18$ K для регистрации спектров ЭПР.

2. Спектры ЭПР

2.1. Толстая пленка ($h = 1700$ nm). Спектры ЭПР, наблюдаемые в толстой пленке ($h = 1700$ nm) до и после облучения ультрафиолетовым светом ($\lambda = 365$ nm), представлены сплошными линиями на рис. 1, a и b соответственно.

Наиболее интенсивная линия $g = 1.977$, как известно [11], принадлежит иону Cr³⁺, замещающему ион Ti⁴⁺. Линия небольшой интенсивности, появляющаяся в спектре в результате облучения ультрафиолетовым

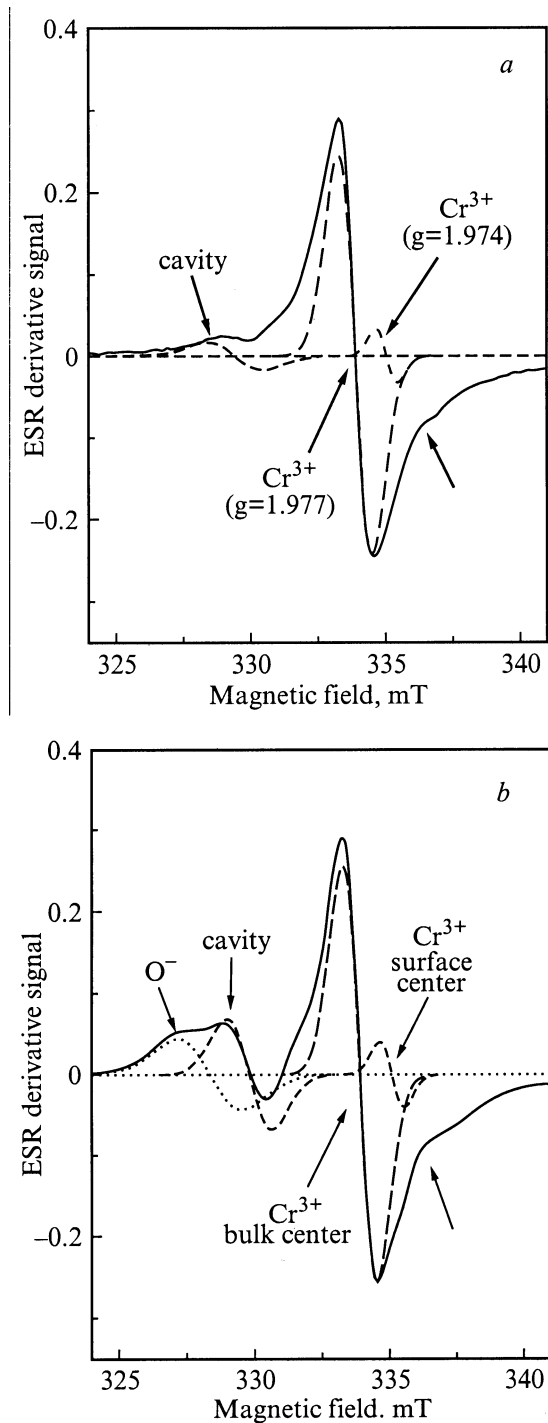


Рис. 1. Спектры ЭПР пленки SrTiO₃: Ca, Cr толщиной $h = 1700$ nm до (a) и после облучения (b) ультрафиолетовым светом. Штриховые линии — разделенные линии спектра.

светом (g -фактор 2.012), наиболее вероятно принадлежит центру O⁻. Спектр O⁻ подобного типа, связанный с примесью алюминия, наблюдался ранее в объемном SrTiO₃ после облучения ультрафиолетовым светом [12].

Видно, что спектры, наблюдаемые в толстой пленке, немного несимметричны, на правом крыле спектральной

линии присутствует небольшая аномалия, отмеченная стрелкой на рис. 1. Для понимания природы наблюдаемой аномалии было проведено разделение спектральных линий с помощью компьютерной программы Peak Fit. Результаты сепарации представлены на рис. 1 штриховыми линиями.

Как видно из представленных результатов, наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию двух линий с $g = 1.977$ и 1.974 , принадлежащих центрам Cr³⁺. Линия с g -фактором 1.974 наблюдается впервые, ее природа будет обсуждена далее.

2.2. Влияние температуры нагрева на спектры ЭПР толстой пленки. Для определения области температурной стабильности центров образец после облучения ультрафиолетовым светом нагревался до фиксированной температуры, выдерживался в течение 2 min, после чего охлаждался до 18 K для регистрации спектра ЭПР. Результаты измерений представлены на рис. 2. Видно, что интенсивность линии иона Cr³⁺ слабо зависит от температуры. Увеличение температуры до 300 K приводит к уменьшению интенсивности линии ЭПР этого центра всего в 2 раза. Таким образом, можно сделать вывод о том, что центр хрома является

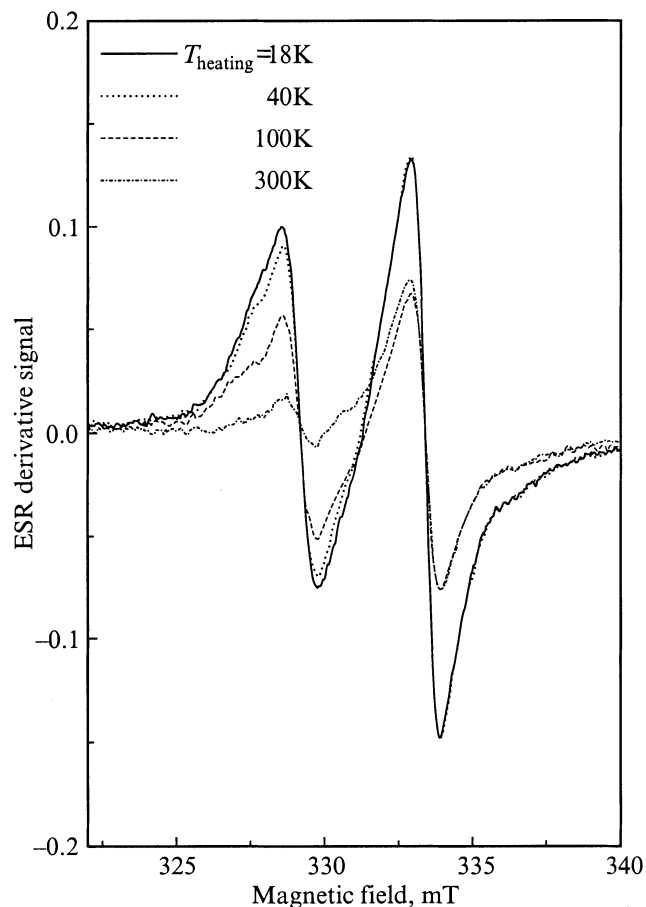


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР толстой пленки SrTiO₃: Ca,Cr после облучения ультрафиолетовым светом при $T = 18$ K.

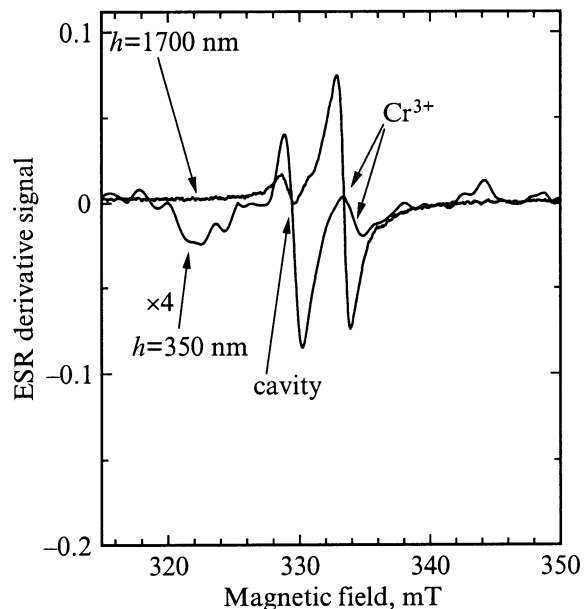


Рис. 3. Спектры ЭПР тонкой ($h = 350$ nm) и толстой ($h = 1700$ nm) пленок $\text{SrTiO}_3:\text{Ca}, \text{Cr}$ после облучения ультрафиолетовым светом при $T = 18$ K. Спектр тонкой пленки увеличен в 4 раза.

наиболее стабильным, долгоживущим, а интенсивность спектральной линии зависит от температуры измерения.

Интенсивность второго центра (g -фактор 2.012) также уменьшалась при увеличении температуры, и выше 130 K линия не наблюдалась. Необходимо отметить, что увеличение времени нагрева всего до 5 min при $T = 90$ K приводило к полному исчезновению этой линии. Из приведенных данных явно, что центр O^- создает мелкий примесный уровень в запрещенной зоне пленки SrTiO_3 .

2.3. Тонкая пленка ($h = 350$ nm). Спектр ЭПР тонкой пленки представлен на рис. 3. Для сравнения на этом рисунке представлен также спектр толстой пленки. Видно, что в тонкой пленке линия Cr^{3+} сдвинута в сторону большего магнитного поля. Величина g -фактора этой линии равна 1.974. Этот факт дает нам основание предполагать, что данная линия принадлежит центру Cr^{3+} вблизи поверхности пленки. Спектр центра O^- на тонкой пленке не наблюдался.

Температурная зависимость спектров ЭПР тонкой пленки не исследовалась ввиду их малой интенсивности даже при низких температурах ($T = 18$ K).

3. Теория ЭПР электронных центров вблизи поверхности

Теория электронных центров вблизи поверхности в объемных образцах и пленках была развита в [13,14] соответственно. Решение уравнения Шредингера, учитывая взаимодействие центра с его отображением, показывает, что энергия центра увеличивается при при-

ближении к поверхности. Поэтому центры на поверхности становятся более мелкими и могут ионизоваться намного легче, чем в объемных образцах. Показано, что локальные электронные уровни центров, расположенных на расстоянии более 100–150 nm от поверхности, такие же, как и в объеме. Это позволяет утверждать, что в тонких пленках ($h < 500$ nm) большая часть центров "чувствует" поверхность, в то время как в толстой пленке ($h > 100$ nm) поведение большей части электронных центров должно быть таким же, как и в объемных образцах. Для таких центров спектр ЭПР должен совпадать со спектром объемных образцов, тогда как для поверхностных центров спектр должен отличаться. Прежде всего, количество линий должно увеличиться, так как симметрия понижается. Можно ожидать также специфическую зависимость положения резонансной линии от ориентации магнитного поля относительно направления, перпендикулярного поверхности. Изменение положения линии, как обычно, связано с параметрами кристаллического поля и изменением g -фактора. В частности, было показано, что сдвиг g -фактора для электронного центра на поверхности относительно его величины для объемного материала может быть записан в виде

$$\Delta g = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{\Delta E} M \sin^2 \theta \equiv -A \sin^2 \theta, \quad (1)$$

$$M = \int \psi^* L_x [\nabla U \times \mathbf{p}]_x \psi d^3r, \quad (2)$$

ΔE — разница энергий основного и возбужденного состояний, \mathbf{L} , U и \mathbf{p} — угловой момент, потенциал и импульс парамагнитного электрона соответственно, θ — угол между направлением постоянного магнитного поля и нормалью к поверхности.

Оценка величины коэффициента A дает значение порядка $(2-5) \cdot 10^{-3}$. Следовательно, линия ЭПР поверхностного центра должна быть сдвинута в сторону больших магнитных полей. Сдвиг величины g -фактора будет нулевым для направления магнитного поля H вдоль нормали к поверхности и максимальным, если направление H лежит в плоскости поверхности.

4. Обсуждение результатов

4.1. Линия ЭПР с $g = 1.974$ — центр Cr^{3+} вблизи поверхности. Сдвиг положения линии ЭПР поверхностного центра Cr^{3+} относительно линии, соответствующей объемному центру, в сторону больших магнитных полей и величина изменения g -фактора $\Delta g = 3 \cdot 10^{-3}$ (угол $\theta = 90^\circ$ для магнитного поля в плоскости поверхности) хорошо согласуется с теоретически рассчитанными. Следовательно, линия ЭПР с $g = 1.974$, наблюдаемая в пленках, принадлежит поверхностному центру Cr^{3+} . Поскольку в спектре тонкой пленки не наблюдалась линия с $g = 1.977$, соответствующая центру Cr^{3+} в объеме, то, следовательно, в тонких пленках

($h = 350 \text{ nm}$) все центры Cr^{3+} "чувствуют" поверхность. Таким образом, отношение количества центров Cr^{3+} в объеме к количеству центров, "чувствующих" поверхность, можно оценить из соотношения толщин исследованных пленок, т.е. оно равно 4.8. Из экспериментальных данных следует, что интенсивность линии ЭПР $g = 1.977$ (объемный центр Cr^{3+}) в 5 раз больше, чем интенсивность линии ЭПР поверхностного центра $g = 1.974$, что согласуется с величиной, полученной из отношения толщин пленок.

4.2. Линия ЭПР с $g = 2.012$ — центр O^- . Как отмечалось выше, спектр ЭПР центра O^- мог наблюдаться при низких температурах ($T \leq 130 \text{ K}$) и только под воздействием ультрафиолетового света. Известно, что в объемном SrTiO_3 дырочный центр O^- сохраняет свое зарядовое состояние и после облучения UV-светом [12]. Это обстоятельство является подтверждением малого времени жизни дырки, захваченной на уровне кислорода в пленке. Возможно, под воздействием ультрафиолетового света в пленке образуются более мелкие уровни, не дающие сигнала ЭПР. После облучения происходит быстрая релаксация всей системы локальных уровней к равновесному состоянию, которое было в пленке до облучения. Причиной быстрой релаксации локальных центров может также служить рост проводимости, связанный с большим количеством дефектов и большой плотностью локальных поверхностных центров в пленке.

Очевидно, что имеющихся экспериментальных данных не достаточно для точной идентификации локальной структуры наблюдаемых дырочных центров. Поликристалличность пленок усложняет анализ спектров ЭПР и определение главных осей и величины g -тензора, необходимых для идентификации модели центра. В ближайшее время мы планируем провести соответствующие вычисления и измерения для пленок с разными толщинами. В заключение отметим, что детально изученные в [15] диэлектрическая проницаемость и фотолюминесценция пленок имеют некоторые особенности, которые могут быть связаны с электронными центрами, обнаруженными в этой работе.

Список литературы

- [1] S.K. Dey. *Ferroelectrics* **135**, 117 (1992).
- [2] D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle, R.W. Schwartz. *J. Appl. Phys.* **76**, 7, 4305 (1994).
- [3] H.M. Duiker, P.D. Beale, J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, B.M. Melnik, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan. *J. Appl. Phys.* **68**, 11, 5783 (1990).
- [4] J. Lee, S. Esayan, J. Prohaska, A. Safari. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3, 294 (1994).
- [5] A. Matsumura, Y. Kamaike, T. Horiuchi, M. Shimizu, T. Shiozaki, K. Matsushige. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5258 (1995).
- [6] W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R.D. Nasby, G.E. Pike. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 8, 1018 (1994).
- [7] J. Handerek, Z. Ujma, C. Carabatos-Nedelec, G.E. Kugel, D. Dmytrow, I. El-Harrad. *J. Appl. Phys.* **73**, 1, 367 (1993).
- [8] M. Jelinek, L. Jastrabik, F. Smutny, V. Trtik, V. Studnicka, V. Olsan. *Ferroelectric* **152**, 73 (1994).
- [9] А.Б. Ройцин, В.М. Маевский. Радиоскопия поверхности твердых тел. Наук. думка, Киев (1992). С. 256.
- [10] D.F. Talbot-Ponsonby, M.E. Newton, J.M. Baker, G.A. Scarsbrook, R.S. Sussmann, C.J.H. Wort. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 837 (1996).
- [11] K.A. Muller. *Arch. Sci. (Switzerland)* **11**, 150 (1985).
- [12] T.C. Encign, S.E. Stokowski. *Phys. Rev.* **B1**, 6, 2799 (1970).
- [13] M.G. Deigen, M.D. Glinchuk. *Surf. Sci.* **3**, 3, 243 (1965).
- [14] М.Д. Глинчук. УФЖ **8**, 7, 805 (1963).
- [15] V. Trepakov, V. Vikhnin, T. Shaplygina, Z. Brykhar, Z. Potucek, M. Savinov, F. Smutny, L. Jastrabik, M. Jelinek, V. Trtik. *Ferroelectrics* **184**, 41 (1996).