

# Сегнетоэлектрический полевой транзистор на основе гетероструктуры $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SnO}_2$

© И.Е. Титков<sup>¶</sup>, И.П. Пронин, Д.В. Машовец, Л.А. Делимова, И.А. Линийчук, И.В. Грехов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 декабря 2004 г. Принята к печати 29 декабря 2004 г.)

Исследована возможность создания сегнетоэлектрического полевого транзистора на основе гетеропары  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (PZT/SnO<sub>2</sub>). В качестве канала полевого транзистора использовались легированные сурьмой эпитаксиальные пленки  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , напыленные YAG-лазером из металлической мишени. Наибольшая подвижность электронов в пленках составляла  $25 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при концентрации  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Продемонстрирована возможность прямого роста пленок PZT на SnO<sub>2</sub> методами магнетронного и лазерного напыления. Оба этих метода были использованы для изготовления конденсаторных структур Au/PZT/SnO<sub>2</sub>. При размере верхнего электрода  $250 \times 250 \text{ мкм}$  емкости конденсаторных ячеек составили 1000 пФ при предельном напряжении 10 В, наибольшая остаточная поляризация —  $16 \text{ мкКл/см}^2$ . Получена транзисторная структура Au/PZT/SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с модуляцией проводимости 94%. Разница токов в канале при отрицательной и положительной остаточных поляризациях подзатворного сегнетоэлектрика составила 37%.

## 1. Введение

Сегнетоэлектрическая память (FeRAM) на основе одиночного сегнетоэлектрического полевого транзистора (FFET) в принципе должна иметь определенные преимущества перед другими видами памяти вследствие энергонезависимости, низкого энергопотребления, неразрушающего считывания информации и малого времени доступа к ячейке [1–4]. В литературе также описано много разработок реальных схемотехнических решений для систем памяти на основе FFET [5].

Создать FFET простой заменой подзатворного изолятора в кремниевом транзисторе MOSFET предлагалось в работе Накамура и др. еще в 1995 году [2]. Однако надежного и отвечающего современным требованиям прибора до сих пор не создано из-за трудностей с прямым ростом сегнетоэлектрических пленок на кремниевой подложке [2,3]. Использование же буферного слоя между кремнием и сегнетоэлектриком приводит к существенному ухудшению рабочих параметров транзистора и усложнению технологического процесса.

Другой подход к решению проблемы — создание полевого транзистора на базе материалов со структурой перовскита — в том же 1995 году предложил Ватанабэ [6]. В своих работах [7,8] мы показали возможность создания такого прибора на основе перовскитоподобной гетероструктуры  $\text{PZT}/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_4/\text{NdGaO}_3$  (PZT —  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ), однако ее существенным недостатком является низкая подвижность носителей заряда — менее  $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при комнатной температуре в канале  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_4$ , что накладывает принципиальное ограничение на быстродействие транзистора.

В данной работе мы исследовали возможность создания FFET на основе гетероструктуры  $\text{PZT}/\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Благодаря высоким значениям подвижности электронов в эпитаксиальных пленках  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом лазерного напыления [9,10], и возможности

прямого роста сегнетоэлектрика PZT на SnO<sub>2</sub> [11] такая структура представляется нам достаточно перспективной. Еще одно существенное преимущество гетероструктуры  $\text{PZT}/\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  — возможность ее использования в логических и запоминающих устройствах жидкокристаллических дисплеев и транзисторов благодаря высокой прозрачности (около 86%) во всем видимом диапазоне электромагнитного излучения [11].

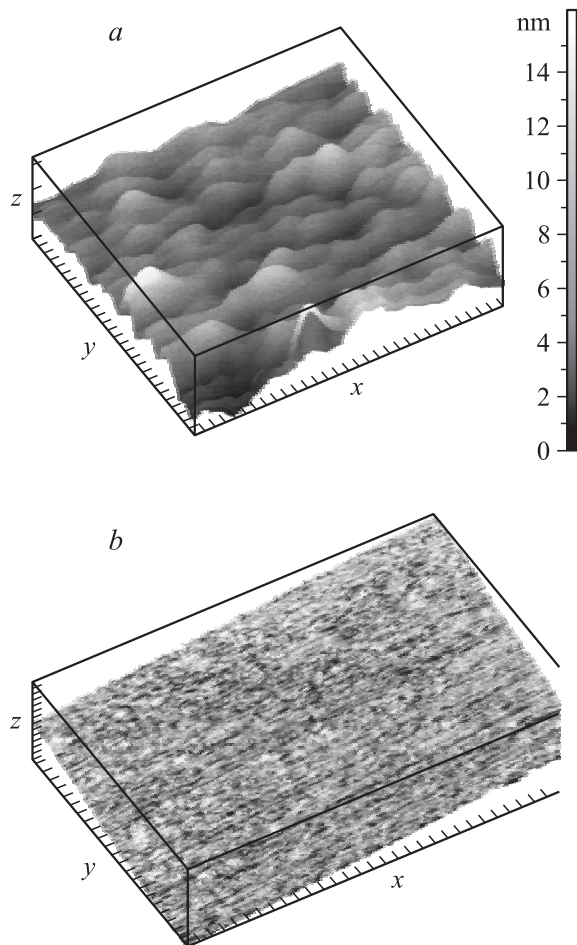
Похожие конструкции FFET изучались ранее в работах [12,13], однако при выращивании SnO<sub>2</sub> на пленке PZT авторам не удавалось достичь подвижности электронов в канале выше  $8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Как было показано в работах [10,14,15], подвижность в напыленных лазером монокристаллических пленках SnO<sub>2</sub> может достигать  $37\text{--}40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при уровне легирования более  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В поликристаллических пленках такое значение достигается в том случае, если уровень химического потенциала ниже потенциала на заряженных гранях кристаллитов. Для  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  это условие достигается при концентрации сурьмы менее  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , но в этом случае канал полевого транзистора оказывается слишком высокоомным. Кроме того, проводимость таких пленок имеет сильную температурную зависимость и газочувствительность [14]. Принципы соавт. в работе [12] приводят расчетный диапазон оптимальных параметров канала, обеспечивающих наилучшую работу транзистора. В этот диапазон попадают используемые нами толщина (20 нм) и уровень легирования ( $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

## 2. Изготовление эпитаксиальных пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

Чтобы получить высокую подвижность электронов, пленки  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  напылялись на оптически полированную поверхность монокристаллической подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $670^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода

<sup>¶</sup> E-mail: I.Titkov@mail.ioffe.ru

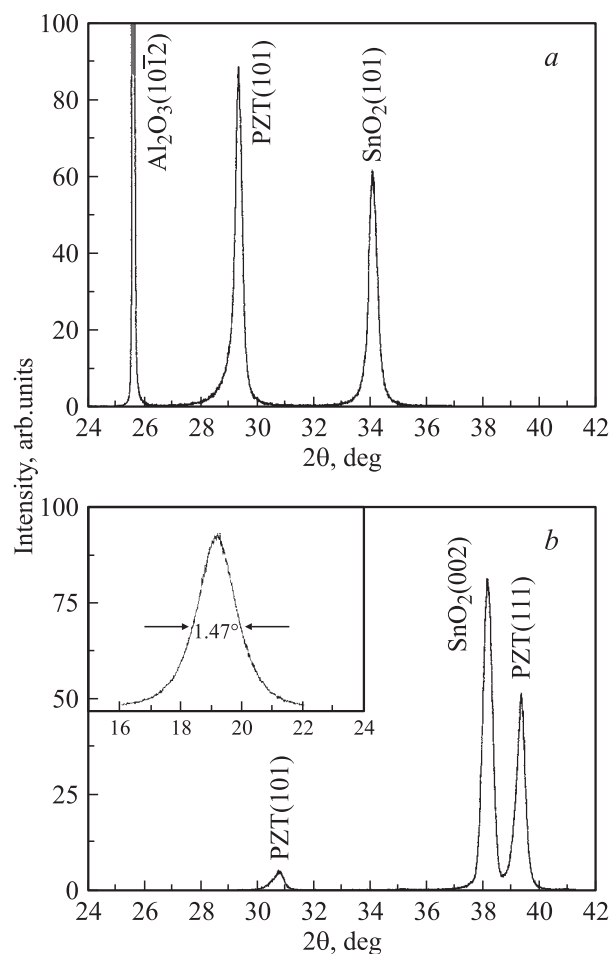


**Рис. 1.** AFM-изображения (при сканировании в полуконтактной моде) рельефа поверхностей пленок  $SnO_2$ , напыленных лазером: *a* — из керамической мишени (толщина пленки 40 нм, цена деления:  $x, y$  — 100 нм,  $z$  — 5 нм); *b* — из металлической мишени (толщина пленки 30 нм, цена деления:  $x, y$  — 100 нм,  $z$  — 10 нм).

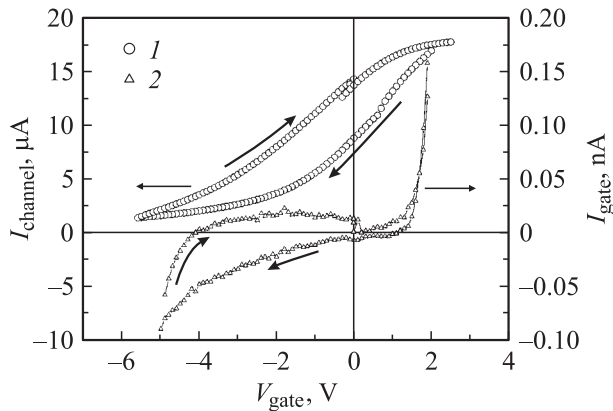
при давлении 0.15 Торр. Сапфировые подложки были двух типов: *c*-срез — (0001) и *r*-срез — (10 $\bar{1}2$ ). Для синхронного распыления двух вращающихся керамических ( $SnO_2 + Sb_2O_3$ ) или металлических ( $Sn:Sb$ ) мишеней использовались два YAG-лазера<sup>1</sup> ( $\lambda = 1064$  нм), работающих в режиме модулированной добротности. Энергия в импульсе составляла 200 мДж, длительность импульса 15 нс, частота повторения 25 Гц, расстояние от мишени до подложки 35 мм. При использовании керамической мишени приходилось дополнительно применять специальный экран, препятствующий прямому попаданию твердых (размером порядка нескольких микрометров) частиц мишени, однако вследствие этого скорость роста снижалась примерно в 2 раза. Без применения экрана пленка  $SnO_2$  растет со скоростью 70 Å/мин.

<sup>1</sup> За счет синхронного распыления мишеней двумя скрещенными лучами возникает вертикально направленный поток плазмы с более низкой концентрацией крупных частиц. Такой метод существенно улучшает морфологию поверхности напыляемой пленки.

Пленки, полученные лазерным распылением керамической мишени на подложку *r*-среза, имели ярко выраженную текстуру (101), но в отличие от описанных в работе [10] были поликристаллическими (рис. 1, *a*; 2, *a*). Из рис. 1, *a* можно оценить средний поперечный размер кристаллитов  $SnO_2$  как 400 нм. Холловская подвижность электронов при комнатной температуре в пленках  $SnO_2$  в лучшем случае достигала  $5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Конденсаторные ячейки на этих пленках  $Au/PZT/SnO_2$  имели низкие напряжения пробоя (менее 1 В) или короткое замыкание. Очевидно, что это было связано с большой плотностью сквозных дефектов в сегнетоэлектрической пленке. Учитывая примерное равенство коэффициентов температурного расширения данного состава PZT и  $SnO_2$ , можно предположить, что причиной высокой дефектности пленок PZT являлась крупнозернистая поверхность  $SnO_2$ .



**Рис. 2.** XRD ( $CuK\alpha$ ) спектры структур PZT/ $SnO_2$ / $Al_2O_3$ : *a* — пленка  $SnO_2$  толщиной 40 нм, напылена лазером из керамической мишени на подложку  $Al_2O_3$  (10 $\bar{1}2$ ). Пленка PZT ( $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ ) толщиной 210 нм, напылена при  $T = 375^\circ\text{C}$ ; *b* — пленка  $SnO_2$  толщиной 30 нм, напылена лазером из металлической мишени на подложку  $Al_2O_3$  (0001). Пленка PZT толщиной 250 нм, напылена из мишени  $Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  лазером при  $T = 670^\circ\text{C}$ . На вставке — кривая качания для пленки  $SnO_2$ , измеренная возле угла брэгговского отражения от плоскости (002).



**Рис. 3.** Ток в канале сегнетоэлектрического полевого транзистора в зависимости от напряжения на затворе (1) и вольт-амперная характеристика затвора (2). Сопротивление канала — 440 кОм.

Пленки, полученные распылением металлических мишеней Sn:Sb на подложку *c*-среза, были в основном монокристаллические и имели более мелкий рельеф поверхности, чем полученные распылением керамической мишени (рис. 1, *b*; 2, *b*). Кривая качания на вставке рис. 2, *b* свидетельствует о преобладании монокристаллической фазы наряду с текстурой (001). При толщинах более 60 нм появлялась поликристаллическая фаза и дифракционный максимум от плоскости (101), что подтверждает экспериментальные данные [9], где приведено также физическое обоснование этого эффекта.

Условия напыления — такие, как давление кислорода в рабочем объеме и расстояние от мишени до подложки, — оптимизировались экспериментально с целью исключить присутствие неокисленной металлической фазы олова в пленке.

Холловская подвижность при комнатной температуре достигла  $25 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Конденсаторные ячейки на этих пленках Au/PZT/SnO<sub>2</sub> с площадью верхнего электрода  $250 \times 250 \text{ мкм}^2$  имели воспроизводимые диодные вольт-амперные характеристики (ВАХ) с напряжением пробоя в прямом и обратном направлении не менее 2 В. ВАХ на рис. 3 является характерной для толстых (250–300 нм) пленок PZT.

### 3. Изготовление пленок PZT

#### 3.1. Лазерное распыление

Пленки  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  напылялись *in situ* из керамических мишеней двух составов Zr/Ti = 20/80 и 52/48 с избыточным содержанием свинца. Режим работы лазеров использовался такой же, как и для пленок SnO<sub>2</sub>. Напыление проводилось в разреженной атмосфере кислорода (0.15 Торр) при температурах подложки от 375 до 670 °С. Охлаждение образцов происходило вместе с печью в кислороде при атмосферном давлении.

Из рентгенодифракционных (XRD) спектров на рис. 2, *a* и *b* видно, что на пленках SnO<sub>2</sub>, ориентированных в плоскости (001), PZT растет преимущественно как текстура в направлении [111], а на SnO<sub>2</sub>(101) — в направлении [101].

С помощью рентгеноструктурного микроанализа на установке „Самеса“ было установлено, что состав пленок достаточно однороден по площади, но не всегда соответствует стехиометрическому. При использовании мишеней без избытка свинца в готовых пленках наблюдается его дефицит, что обычно препятствует образованию фазы перовскита.

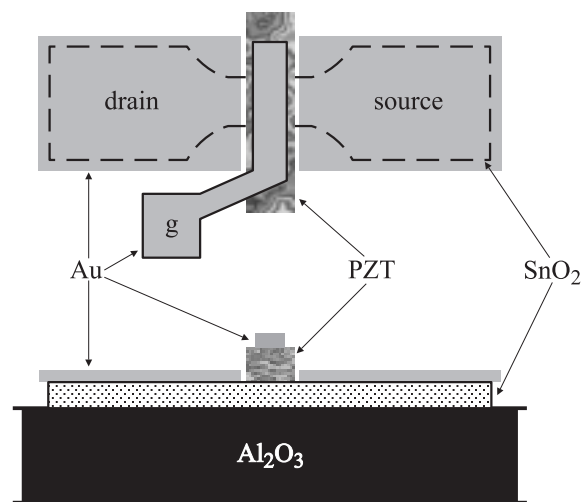
#### 3.2. Магнетронное распыление

Пленки  $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ , легированные Nb (3%), осаждались при температуре подложки 130 °С. Отжиг производился при 570 °С в течение 3 ч (нагрев со скоростью 300 °С/ч, остывание — 12 ч, с печью).

Рентгенодифракционные спектры показали, что пленка PZT — поликристаллическая, так как присутствуют рефлексы от всех кристаллографических плоскостей. Имеет место слабо выраженная текстура (111).

### 4. Гетероструктуры Au/PZT/SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

С целью отработки оптимального режима напыления пленок PZT и для экспресс-диагностики их электрических свойств изготавливались конденсаторные структуры Au/PZT/SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Контакты изготавливались методом термического распыления золота на холодную подложку с использованием кремниевых масок. Площадь верхнего электрода была  $250 \times 250 \text{ мкм}^2$ ; нижний общий контакт к пленке SnO<sub>2</sub>:Sb был омическим вследствие достаточно высокого уровня ее легирования.

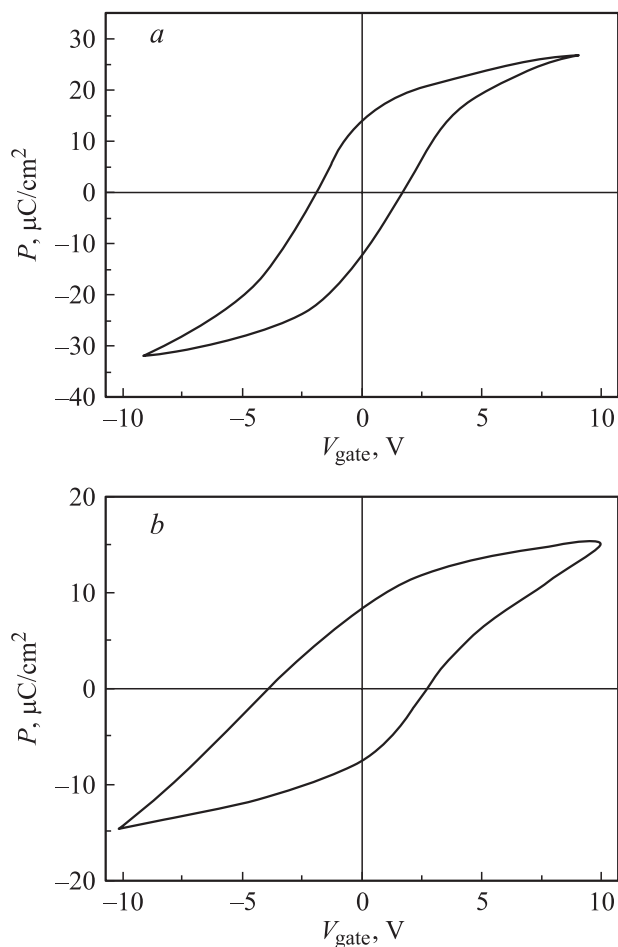


**Рис. 4.** Модельная структура сегнетоэлектрического полевого транзистора. Толщина канала — 20 нм, толщина сегнетоэлектрика — 300 нм, подзатворная область —  $230 \times 320 \text{ мкм}^2$ . *g* — затвор.

Была изготовлена также модельная транзисторная структура (рис. 4). По сравнению со структурами, исследованными в работах [12,13], она обладает тем отличием, что канал  $SnO_2:Sb$  выращен на монокристаллической подложке  $\alpha-Al_2O_3$ , поэтому подвижность электронов в канале может достигать высоких для этого материала значений  $\sim 40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [9–15] даже при высокой ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) концентрации легирующей примеси.

## 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При исследовании напыленной лазером структуры  $Au/PZT/SnO_2/Al_2O_3$ , где PZT —  $Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ , наибольшие измеренные емкости конденсаторных ячеек составляли 1000 пФ при предельном напряжении  $\pm 10 \text{ В}$ , остаточная поляризация  $10 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ , диэлектрическая проницаемость PZT  $\epsilon = 450$ .



**Рис. 5.** Петли сегнетоэлектрического гистерезиса конденсаторной ячейки  $Au/PZT/SnO_2/Al_2O_3$ , измеренные методом Сойера–Тауэра. *a* — пленка  $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3:Nb$  толщиной 300 нм, напылена магнетроном и отжигалась при  $T = 570^\circ\text{C}$ ; *b* — пленка  $Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  толщиной 250 нм, напылена лазером при  $T = 670^\circ\text{C}$ .

Для транзисторной структуры были измерены модуляции тока канала, вольт-амперные характеристики и петли гистерезиса затвора  $P(V_{\text{gate}})$ , где  $P$  — поляризация сегнетоэлектрика. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса (рис. 5) измерялись методом Сойера–Тауэра на частоте 100 Гц.

При концентрации доноров  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  наибольшая модуляция проводимости канала составила 94% (рис. 3). Разница тока канала при отрицательной и положительной остаточных поляризациях подзатворного сегнетоэлектрика  $\sim 37\%$ . Гистерезисные петли затвора  $P(V_{\text{gate}})$  были аналогичны петлям конденсаторных ячеек (рис. 5, *b*).

Отметим, что, судя по „диодному“ характеру вольт-амперной характеристики, пленка PZT ведет себя как полупроводник *p*-типа, что обычно обусловлено присутствием вакансий Pb.

## 6. Заключение

Показана возможность создания сегнетоэлектрического полевого транзистора на основе гетеропары  $PZT/SnO_2$ .

Наиболее качественные монокристаллические пленки  $SnO_2$  получались при напылении лазером из металлической мишени на сапфировую подложку *c*-среза при температуре  $670^\circ\text{C}$ . Подвижность в таких пленках достигает  $25 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при концентрации  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а гетероструктуры  $Au/PZT/SnO_2$  показывают хорошо воспроизводимые вольт-амперные характеристики с напряжением пробоя не менее 2 В.

Была также изучена возможность прямого роста пленок  $PZT/SnO_2$  со структурой перовскита методами магнетронного и лазерного напыления. При лазерном напылении на пленке  $SnO_2(001)$  пленка PZT растет преимущественно по направлению  $[111]$ , а на  $SnO_2(101)$  — по направлению  $[101]$ .

Была изготовлена модель сегнетоэлектрического полевого транзистора  $Au/PZT/SnO_2/Al_2O_3$  с модуляцией проводимости канала 94%. Разница токов в канале при отрицательной и положительной остаточных поляризациях подзатворного сегнетоэлектрика составила 37%.

Также, следует отметить, что в нашем эксперименте модуляционная петля имеет ход, противоположный представленному в работе Принца [13], т.е. при возрастании напряжения на затворе  $V_{\text{gate}}$  значения тока в канале выше, чем при спаде (так называемый аномальный гистерезис). Причины такого поведения модуляционной кривой могут быть объяснены действием полей миграционных зарядов в сегнетоэлектрике, приводящим к медленному (от нескольких секунд до десятков минут) изменению зарядового состояния гетерограницы  $SnO_2/PZT$  во внешнем электрическом поле. В работе [16] также наблюдалось изменение нормального гистерезиса  $C-V$ -характеристики на аномальный при изменении скорости нарастания внешнего напряжения, что обусловлено, по мнению авторов, влиянием медленно релаксирующих

зарядов на границе полупроводник–сегнетоэлектрик. Высокая концентрация миграционных зарядов, обусловленная отклонением состава PZT от стехиометрии, отрицательно влияет на продолжительность хранения информации при использовании транзистора в качестве элемента памяти, однако мы считаем, что эта проблема не является принципиальной и может быть решена с помощью усовершенствования технологических режимов напыления пленок PZT.

Авторы выражают искреннюю благодарность М. Яговкиной (ФТИ) за измерения дифракционных рентгеновских спектров, Т. Поповой (ФТИ) за выполнение рентгеноструктурного микроанализа и И. Петрову (лицей ФТШ) за измерения АФМ-топографии.

Работа выполнена при поддержке грантов ОФН, президиума РАН и РФФИ НШ758.2003.2.

## Список литературы

- [1] Shu-Yau Wu. IEEE Trans. Electron. Dev., **Ed-21** (8), 499 (1974).
- [2] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, H. Takasu. IEEE ISSCC (San Francisco, 1955) p. 68.
- [3] H. Ishiwara, T. Shimamura, E. Tokumitsu. Jap. J. Appl. Phys., **36** (3B), 1655 (1997).
- [4] Yil Suk Yang, In-kyu You, Won Jae Lee, Byoung Gon Yu, Kyong-Ik Cho. J. Korean Phys. Soc., **40** (4), 701 (2002).
- [5] Ali Shekholeslami, P. Glenn Gulak. Proc. IEEE, **88** (5), 667 (2000).
- [6] Y. Watanabe. Appl. Phys. Lett., **66** (14), 1770 (1995).
- [7] И.А. Веселовский, И.В. Грехов, Л.А. Делимова, И.А. Линийчук. Письма ЖТФ, **27** (1), 39 (2001).
- [8] I. Grekhov, L. Delimova, I. Liniichuk, D. Mashovets, I. Veselovsky. Integrated Ferroelectrics, **43**, 175 (2002).
- [9] Dominguez-JE, Fu-L, Pan-XQ. Appl. Phys. Lett., **79** (5), 614 (2001).
- [10] Dominguez-JE, Fu-L, Pan-XQ. J. Appl. Phys., **86**, 2001 (полный текст статьи доступен в Internet по адресу: [http://www.mse.engin.umich.edu/research/centers/caem/mrsec/publications/SnO2\\_fPLD\\_JAP01/SnO2\\_Epitaxy\\_JAP01.pdf](http://www.mse.engin.umich.edu/research/centers/caem/mrsec/publications/SnO2_fPLD_JAP01/SnO2_Epitaxy_JAP01.pdf))
- [11] H.L.M. Chang, H. Zhang, Z. Shen, Q. Wang. J. Mater. Res., **9** (12), 3108 (1996).
- [12] M.W.J. Prins, S.E. Zinnemers, J.F.M. Cillessen, J.B. Giesbers. Appl. Phys. Lett., **70** (4), 458 (1997).
- [13] M.W.J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, G. Muller, J.F.M. Cillessen, J.B. Giesbers, R.P. Weening, R.M. Wolf. Appl. Phys. Lett., **68** (25), 3650 (1996).
- [14] M.W.J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, J.F.M. Cillessen, L.F. Feiner. J. Appl. Phys., **83** (2), 888 (1998).
- [15] Dominguez-JE, Fu-L, Pan-XQ. Appl. Phys. Lett., **8** (27), 5168 (2002).
- [16] W.P. Li, R. Zhang, J. Shen, Y.M. Liu, B. Shen, P. Chen, Y.G. Zhou, J. Li, X.L. Yuan, Z.Z. Chen, Y. Shi, Z.G. Liu, Y.D. Zheng. Appl. Phys. Lett. **77** (4), 24 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

## Ferroelectric field effect transistor based on a $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SnO}_2$ heterostructure

I.E. Titkov, I.P. Pronin, D.V. Mashovets, L.A. Delimova, I.A. Liniichuk, I.V. Grekhov

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The possibility of fabricating a ferroelectric FET based on PZT/SnO<sub>2</sub> heterostructure is investigated. A Sb-doped epitaxial SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film deposited by YAG laser ablation of a metal target has been applied as a transistor channel. The highest obtained electron mobility in the channel is 25 cm<sup>2</sup>/(V · s) at the electron density of 8 · 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. The possibility of growing PZT directly on SnO<sub>2</sub> film by two different techniques, laser ablation and magnetron sputtering is demonstrated. Au/PZT/SnO<sub>2</sub> capacitor heterostructures have been produced by both techniques. The capacitance of these cells, with the top electrode of 250 × 250 μm in size, is ~ 1000 pF at 10 V bias; the highest obtained remnant polarization is 16 μC/cm<sup>2</sup>. A ferroelectric FET structure Au/PZT/SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been fabricated. The current modulation of 94% has been obtained. The difference in the channel current at positive and negative remnant polarization of the undergate ferroelectric is 37%.