

Применение нового фотобиотина дает возможность сократить время мечения нуклеиновых кислот в 2 раза по сравнению с ПФБ и почти в 4 раза по сравнению с ФБС. Мечение эффективнее проводить в нейтральной или подщелаченной среде при облучении светом с длинами волн от 250 до 350 нм. Чувствительность метода одинакова для всех трех фотобиотинов и достигает единиц пикограмма биотинилированной нуклеиновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buckland R. M. // Nature. 1986. 320. P. 557.
2. Brigati D. J., Myerson D., Leary J. J. et al. // Virology. 1983. 126. P. 32.
3. Щербо С. Н., Пацаева С. В., Южаков В. И., Турчинский М. Ф. // Биофизика. 1992. 37, № 1. С. 34.
4. Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж. Молекулярное клонирование. М., 1984.
5. Альжанова А. Т., Генералова В. М. // Молекулярная биология. 1988. 22, № 3. С. 780.
6. Урываев Л. В., Русавская Е. А., Синагатуллина Н. М. и др. // Вопросы вирусологии. 1990. № 6. С. 464.
7. Forster A. C., McInnes J. L., Skingle D. C., Symons R. H. // Nucleic Acid Res. 1985. 13, N 3. P. 745.

Поступила в редакцию
26.06.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 3

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 615.315.592

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР КРЕМНИЙ—СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

Н. Л. Левшин, А. Н. Невзоров, А. Г. Петрухин
(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Исследовано влияние состояния поляризации сегнетоэлектрика на вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики структур металл—пленка сегнетоэлектрика—кремний. Показано, что термополевые обработки приводят не только к переполяризации сегнетоэлектрика, но и к перезарядке электронных ловушек. Методом масс-спектроскопии зарегистрирована десорбция различных атомов и молекул с поверхности структуры при прохождении температуры фазового перехода.

1. Введение

Весьма перспективным материалом для создания ячеек хранения информации является структура полупроводник—сегнетоэлектрическая пленка. В последние годы свойства этих структур широко исследуются (см., напр., [1—2]). Вместе с тем нет окончательной ясности в вопросе о влиянии поляризации пленок сегнетоэлектрика (СЭ) на емкостные и токовые характеристики. В настоящей работе в качестве модельной структуры был выбран кремний с нанесенной сегнетоэлектрической пленкой.

2. Методика измерений

Изменение остаточной поляризации СЭ достигалось с помощью термолепных обработок (ТПО), которые проводились путем нагревания образца до температуры T_n с последующим охлаждением его при постоянном электрическом поле, с напряженностью $E \sim 3 \cdot 10^5$ В·м⁻¹. Знак применявшихся в работе ТПО (ТПО⁺ или ТПО⁻) указан для потенциала затворного электрода. Для выяснения влияния подложки на поляризацию СЭ измерения проводились на структурах, изготовленных на кремниевых подложках с электронной (n) и дырочной (p) проводимостью.

Высокочастотные вольт-фарадные характеристики измерялись при напряжениях развертки ± 10 В. Напряжение на затворе изменялось по линейному закону со скоростью 0,25 В·с⁻¹. Частота тестового сигнала составляла 300 кГц. Вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-амперные (ВАХ) характеристики измерялись на воздухе. Ранее нами было показано, что измерения ВФХ подобных структур на воздухе и в вакууме дали идентичные результаты [3]. Характеристики исследованных в настоящей работе структур Si — СЭ — металл и температуры ТПО T_n представлены в таблице. Пленки СЭ толщиной d наносились на кремние-

Номер образца	Тип Si-подложки	Сегнетоэлектрическая пленка	T_c , К	T_n , К	d , мкм	Q_d , эл. зар · см ⁻²	ΔU , В	ΔU (ТПО ⁺), В	ΔU (ТПО ⁻), В
1	n	Ba _{0,9} Sr _{0,1} TiO ₃	375	390	0,8	$2 \cdot 10^{12}$	1,4	1,9	0,6
2	p	Pb _{0,95} Sr _{0,05} (Zn _{0,53} Ti _{0,47})O ₃ + + Nb ₂ O ₅ (1%)	575	490	0,5	$3,8 \cdot 10^{12}$	3,1	1,9	4,3
3	p	PbTiO ₃ : La	650	490	1,22	$1,3 \cdot 10^{12}$	2,6	2,4	4,0
4	n	PbTiO ₃ : La	650	490	1,65	$1,8 \cdot 10^{12}$	3,0	6,5	3,7

вые подложки методом ВЧ-реактивного распыления [4]. На образцы № 1 и 2 наносились алюминиевые электроды, а на образцы № 3 и 4 — электроды из SnO₂. Площадь электродов составляла ~ 1 мм². Для получения дополнительной информации об адсорбционных свойствах внешней поверхности структур были изучены спектры термодесорбции некоторых образцов в режиме линейного нагрева со скоростью 1 град/с. В качестве анализатора газовой фазы использовали монопольный масс-спектрометр МХ-7301. Масс-спектроскопические измерения проводились в безмасляном вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Па.

3. Вольт-фарадные характеристики структур при различных состояниях поляризации сегнетоэлектрика

На рис. 1 представлены ВФХ всех исследованных структур, обладающие гистерезисом, до и после ТПО. При изучении ВФХ структур металл—СЭ—полупроводник различные авторы наблюдали гистерезис, связанный с переполаризацией СЭ (направление обхода по часовой стрелке для полупроводниковой подложки p -типа и против часовой стрелки — для n -типа) [3, 5], «ловущечный» («кинжекционный») гистерезис, связанный с переносом заряда из полупроводника на ловушки СЭ [6, 7], либо отсутствие гистерезиса [3, 6]. В последнем случае, по-видимому, вклад поляризационного и ловущечного гистерезисов,

имеющих разные знаки, был взаимно скомпенсирован. Из рис. 1 видно, что при изменении типа проводимости полупроводниковой подложки происходит изменение направления обхода кривой ВФХ.

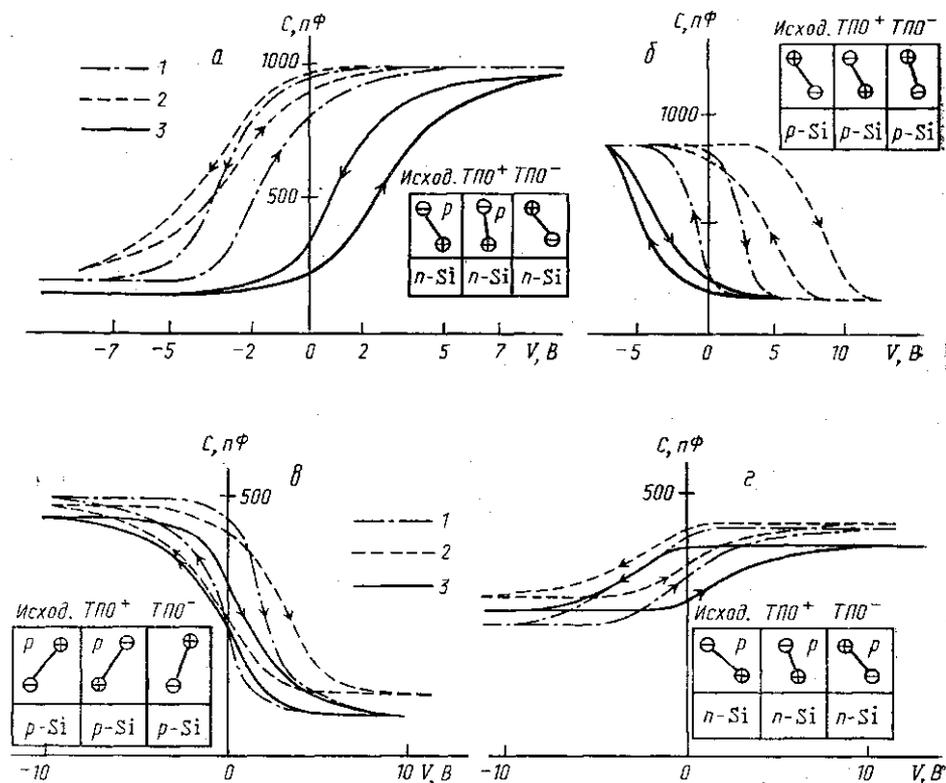


Рис. 1. ВФХ образца № 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г) до (1) и после ТПО⁻ (2) и ТПО⁺ (3)

При изучении ВФХ к структуре прикладывается медленно меняющееся напряжение развертки и высокочастотное измерительное напряжение тестового сигнала. Мы будем считать «быстрыми» поверхностными состояниями (БС) ловушки, расположенные на границе раздела СЭ—полупроводник, успевающие перезаряжаться под действием высокочастотного напряжения, а ловушки, перезаряжающиеся под действием напряжения развертки,— «медленными» состояниями (МС). Переполаризация СЭ и перезарядка медленных ловушек изменяют поле в СЭ, что и приводит к появлению гистерезиса ВФХ. В зависимости от вклада того или другого конкурирующего механизма наблюдается гистерезис поляризационного или ловушечного типа. Ширина петли гистерезиса ВФХ определяется теми же факторами. Наличие гистерезиса того или другого знака связано с технологией получения структур СЭ—полупроводник (от нее, в частности, зависит концентрация ловушек), условиями эксперимента (величиной прикладываемых напряжений [6]), видом ТПО [3]. Для всех четырех структур, исследованных в настоящей работе, при комнатной температуре наблюдался гис-

терезис поляризованного типа. Петлю гистерезиса ВФХ мы будем характеризовать следующими параметрами: а) сдвигом по оси напряжений (от $V=0$) ΔV ; б) шириной ΔU , которую мы измеряли при емкости плоских зон; в) максимальным наклоном.

В исходном состоянии в структурах, изготовленных на основе подложки n -типа, наблюдался сдвиг петли гистерезиса ВФХ в сторону отрицательных напряжений, для образцов с подложкой p -типа — в сторону положительных. Величина встроенного заряда Q_d , оцененная по сдвигу середины петли гистерезиса при емкости плоских зон, приведена в таблице. По-видимому, величина встроенного заряда зависит от природы СЭ и технологии изготовления, а его знак определяется типом проводимости подложки. Последнее согласуется с данными работы [6].

В работе [8] было установлено, что исходная поляризация СЭ определяется типом проводимости подложки. Этот вывод был подтвержден позднее независимыми измерениями в [9] при исследовании штарковских сдвигов максимума флуоресценции красителя, нанесенного на структуру СЭ—полупроводник. Предполагаемое состояние поляризации представлено на врезках к рис. 1.

В случае подложки p -типа наблюдался сдвиг петли гистерезиса в сторону положительных напряжений при ТПО⁻ и отрицательных — при ТПО⁺. Такой знак сдвига ВФХ при ТПО может быть связан с переполаризацией СЭ. Для структур с Si n -типа ТПО⁻ сдвигала ВФХ в область отрицательных напряжений, а ТПО⁺ — в сторону положительных, что можно объяснить изменением встроенного заряда и перезарядкой МС при ТПО.

Остановимся на втором параметре петли гистерезиса ВФХ — ее ширине ΔU . Гистерезис ВФХ структур СЭ—полупроводник может быть связан с переполаризацией СЭ, перезарядкой МС, а также с миграцией ионов под действием медленно меняющегося напряжения. В работе [9] было показано, что дрейф ионов в таких структурах незначителен. Значения ΔU (рис. 1) представлены в таблице. Видно, что для трех структур наблюдается следующая закономерность: для подложек n -типа ТПО⁺ расширяют гистерезис, а ТПО⁻ сужают, в случае подложек p -типа — наоборот: ТПО⁺ сужают, а ТПО⁻ расширяют петлю гистерезиса. ТПО⁺ образцов с подложкой n -типа и ТПО⁻ для структур с кремнием p -типа должны уменьшать отклонение вектора поляризации от нормали к поверхности пленки. Следовательно, в этих случаях величина переполаризации СЭ, а следовательно, гистерезис также не может увеличиваться, что противоречит данным, приведенным в таблице. Остается предположить, что изменение ширины гистерезиса ВФХ связано с изменением заряжения медленных состояний при ТПО, локализованных на границе СЭ—полупроводник и в объеме СЭ. Исключением является образец № 4, для которого ТПО обоих знаков увеличивает величину ΔU . По-видимому, в этом случае основную роль играют процессы переполаризации при ТПО.

Определенную информацию о вкладе перезарядки ловушек при ТПО дает исследование оптического заряжения этих ловушек при фотоинжекции носителей заряда из Si в СЭ [9]. Так, ТПО⁻ образца с подложкой n -типа приводила к большому положительному зарядению квантами света, энергия которых превышала ширину запрещенной зоны СЭ. В этом случае поглощение света в самом СЭ может сопровождаться фотодоменным эффектом [10]. При оптическом зарядении заряды, захватывающиеся на медленные состояния СЭ, могут изменять локальные поля в СЭ и тем самым оказывать влияние на доменную

структуру. Другими словами, поляризационный и ловушечный вклады в гистерезис взаимосвязаны.

ТПО обоих знаков приводят к уменьшению наклона ВФХ, что свидетельствует об увеличении концентрации БС и росте флуктуаций поверхностного потенциала. В литературе дискутируется вопрос о механизме влияния флуктуационных полей в диэлектрике на спектр БС. Обсуждаются два механизма: полевой и деформационно-эстафетный [11]. В нашем случае вероятность второго механизма весьма велика. Однако корректное вычисление плотности БС в исследованных структурах невозможно из-за гистерезиса ВФХ.

4. Вольт-амперные характеристики структур при различных состояниях поляризации сегнетоэлектрика

Для получения дополнительной информации мы исследовали ВАХ до и после ТПО (рис. 2). Исходная характеристика (кривая 1) имеет сдвиг по оси напряжений, который, согласно [2], обусловлен наличием поляризации в СЭ и формированием дополнительного потенциального барьера на границе СЭ—кремниевая подложка, что приводит к существованию некоторого порогового напряжения для роста тока. Последнее согласуется с данными измерения контактной разности потенциалов [9]. ТПО⁻ приводила к деполяризации пленки и исчезновению порогового напряжения. ТПО⁺, проведенная сразу после ТПО⁻, не восстанавливала полностью порог напряжения ВАХ и изменяла наклон кривой. Таким образом, ТПО не только вызывает переполяризацию СЭ, но и приводит к некоторым необратимым изменениям в пленке.

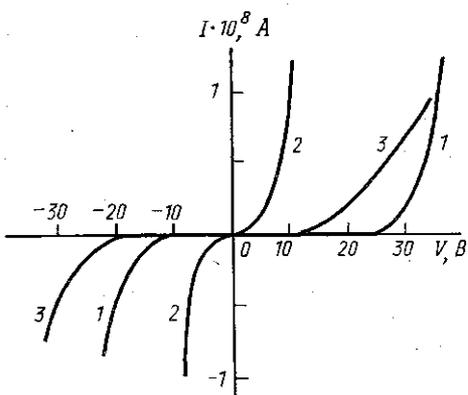


Рис. 2. ВАХ образца № 1 до (1) и после ТПО⁻ (2) и ТПО⁺ (3)

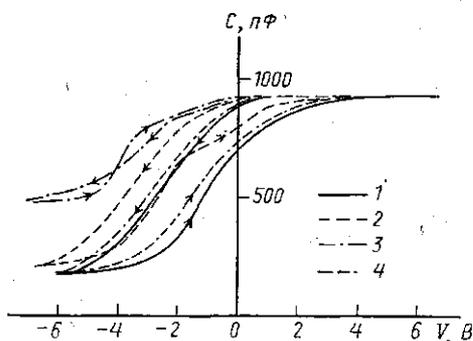


Рис. 3. ВФХ при различных температурах нагревания образца № 1: $T=295$ К (1), 355 К (2) и 385 К (3); (4) — ВФХ после охлаждения структуры до температуры $T=295$ К

5. Зависимость вольт-фарядных характеристик от температуры измерения

Необратимые изменения в пленке СЭ при ТПО должны оказывать влияние на ВФХ. Поэтому было исследовано влияние прогревов до температуры выше критической на ход ВФХ. Нагревание образца № 1 от 295 до 375 К приводило к постепенному сдвигу ВФХ в сторону отрицательных напряжений без существенного искажения формы кри-

вой (рис. 3). Ширина петли гистерезиса немного возрастала. Начиная с 375 К (температура фазового перехода T_c) петля деформировалась и наконец при максимальной температуре 385 К, которая соответствует парафазе пленки, вырождалась в кривую 3 на рис. 3. Форма кривой 3 отражает двойную петлю гистерезиса на зависимости поляризации от напряженности электрического поля, которая наблюдается в парафазе BaTiO_3 при температуре, близкой к критической [12]. При охлаждении образца наблюдалась обратная трансформация ВФХ. Процесс не был полностью обратимым — ВФХ оказалась сдвинутой в сторону отрицательных напряжений.

Искажение ВФХ отражает разрушение доменной структуры пленки при фазовом переходе сегнетоэлектрик—параэлектрик. Широкий температурный интервал (~ 20 К), в котором происходят эти изменения, позволяет отнести этот фазовый переход к категории «размытых». Сравнительно небольшое значение $\epsilon \sim 80$ характерно для размытых фазовых переходов в сегнетоэлектрических пленках.

6. Влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на спектры термодесорбции.

Одной из причин необратимости ВФХ может быть изменение состава адсорбционной фазы на внешней поверхности структуры при нагревании образца до температуры выше критической. Поэтому мы исследовали спектры термодесорбции образцов № 1 и 2. Из рис. 4

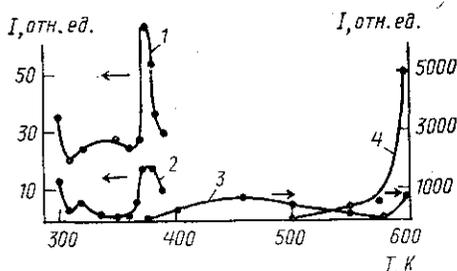


Рис. 4. Зависимость выхода термодесорбции молекул H_2O (1, 3) и O_2 (2, 4) от температуры для образцов № 1 (1, 2) и № 2 (3, 4)

видно, что при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода для образца № 1 наблюдались пики термодесорбции H_2O и O_2 . Для образца № 2 фазовый переход сопровождался выделением H_2O , O_2 , CO , CO_2 , O и других атомов и молекул либо их фрагментов. Контрольные спектры термодесорбции кремниевых подложек не имели особенностей при температурах, соответствующих фазовым переходам в сегнетоэлектрических пленках. Изучение термодесорбции при температурах, превышающих 600 К, для образца № 2 нами не проводилось из-за низкой термостойкости структур. Низкотемпературный пик (~ 470 К) термодесорбции H_2O , по-видимому, связан с десорбцией координационно связанных молекул H_2O . Для TiO_2 подобный пик наблюдается при близкой температуре (~ 400 К), а его принадлежность к координационно связанным молекулам H_2O подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии [13]. При более высокой температуре фазового перехода наблюдался рост термодесорбции оставшегося небольшого количества H_2O с поверхности структуры. Активизация термодесорбции при температуре T_c связана с перестройкой кристаллической решетки, когда амплитуды колебаний атомов решетки резко возрастают. При этом резко возрастает ангармонизм колебаний адсорбционных комплексов, происходит накопление избыточной колебательной энергии в поверхностной фазе, облегчающей процессы десорбции и диссоциации [11]. Аналогичный эффект наблюдался ранее нами в работе [14] при фазовом переходе

полупроводник—металл в пленках диоксида ванадия. Десорбирующиеся атомы и молекулы могут входить в состав адсорбционных комплексов на поверхности, являться регулярными атомами решетки, находиться в пленке в качестве примесей.

7. Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Состояние исходной поляризации структуры сегнетоэлектрик—полупроводник определяется типом проводимости подложки.

2. Эффективным способом переполаризации сегнетоэлектрика являются термополевые обработки, которые приводят к существенному изменению вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик образца.

3. Изменение этих зависимостей обусловлено не только переполаризацией, но и перезарядкой электронных ловушек.

4. Прохождение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода сопровождается десорбцией различных атомов и молекул, что приводит к изменению концентрации и заряда ловушек.

Авторы благодарят В. Ф. Киселева и С. Н. Козлова за интерес к работе и полезные замечания, а также А. В. Зотева за предоставленные установки для измерения спектров термодесорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстоусов С. В., Мухортов В. М., Мясников Э. Н., Дудкевич В. П. //ЖТФ. 1985. 55, № 1. С. 127.
2. Xu Y., Chen C. J., Xu R., Mackenzie J. D. //J. Appl. Phys. 1990. 67, N 6. P. 2985.
3. Городник Л. Б., Левшин Н. Л., Невзоров А. Н. //Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. № 3. С. 84. (Moscow University Phys. Bull. 1986. N 3. P. 104).
4. Ranitz J. K. G., Cheng-Cheng Hu. //Ferroelectrics. 1980. 27, N 1—4. P. 161.
5. Санджиев Д. Н., Косоногов Н. А., Савченко Э. А. и др. //ЖТФ. 1990. 60, № 1. С. 196.
6. Беленев К. В., Голобородько Е. А., Завадовский О. Э. и др. //ЖТФ. 1984. 54, № 9. С. 1782.
7. Багинский И. Л., Косцов Э. Г. //Автометрия. 1988. № 4. С. 88.
8. Мухортов Вл. М., Толстоусов С. В., Бирюков С. В. и др. //ЖТФ. 1981. 51, № 7. С. 1524.
9. Зайцев В. Б., Киселев В. Ф., Петрухин А. Г. и др. //Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. № 10. С. 71.
10. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., 1976.
11. Киселев В. Ф. //Кинетика и катализ. 1994. 35, № 5. С. 714.
12. Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970.
13. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхностях полупроводников и диэлектриков. М., 1978.
14. Киселев В. Ф., Левшин Н. Л., Поройков С. Ю. //ДАН СССР. 1991. 317, № 6. С. 1408.