

05

Особенности пироэлектрических свойств тонких пленок цирконата-титаната свинца, содержащих избыток оксида свинца

© А.А. Богомолов, О.Н. Сергеева, Д.А. Киселев,
Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин

Тверской государственный университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Alexsey.Bogomolov@tversu.ru

Поступило в Редакцию 18 января 2005 г.

Исследован пироэлектрический гистерезис в униполярных пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС), предварительно поляризованных в сильном электрическом поле, а также в условиях непосредственного приложения поля. Асимметрия полученных характеристик обсуждается в рамках электромеханического подхода к явлению естественной униполярности (самопроизвольной поляризации) в тонкопленочном сегнетоэлектрическом конденсаторе, сформированном на подложках кремния и ситалла.

Интегрированные тонкие сегнетоэлектрические пленки на основе титаната свинца находят все большее применение в микроэлектронике в качестве элементов неразрушаемой памяти, микромеханических систем и пироэлектрических матричных сенсоров [1,2]. Одной из особенностей формирования этих пленок ВЧ магнетронным распылением является добавление в мишень избыточного оксида свинца (PbO), необходимого для кристаллизации фазы перовскита во всем объеме пленки. Избыточный оксид свинца неравномерно распределяется как по толщине, так и по поверхности тонкой пленки и может локализоваться как на ее верхнем и нижнем интерфейсах, так и на границах зерен [3–5]. С недостатком или избытком свинца связывается эффект униполярности (самопроизвольной поляризации), когда сформированная пленка оказывается частично или полностью поляризованной без приложения к ней внешнего электрического поля [5–7]. Природа этого эффекта, электромеханическая или флексоэлектрическая, вызывает споры [8–10]. В первом случае речь идет о совместном действии сил электрической

природы (объемного заряда, локализованного на нижнем интерфейсе тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора, поляризующего сегнетоэлектрик) и механического сжатия за счет различия в температурных коэффициентах линейного расширения сегнетоэлектрического слоя и подложки, переориентирующего полярную ось в направлении, максимально близком нормали к поверхности подложки [8]. Во втором случае униполярность является следствием неоднородных механических напряжений в пленке, а направление вектора униполярности зависит от того, в какую сторону изгибается подложка со сформированной на ней многослойной тонкопленочной композицией [9,10].

Измерения пьезоэлектрического отклика являются одним из наиболее достоверных способов получения информации о характере поляризованного состояния тонкого сегнетоэлектрического слоя. В настоящей работе изучались петли пьезоэлектрического гистерезиса в пленках ЦТС, исходно обладающих униполярными свойствами как в присутствии внешнего электрического поля, так и после его отключения. Подобные исследования в литературе либо представлены слабо [11,12], либо отсутствуют вовсе.

Пленки ЦТС были получены ВЧ магнетронным распылением керамической мишени $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, содержащей дополнительно 10% mol. PbO [5]. Состав исследуемых пленок соответствовал области ромбоэдрической симметрии и непосредственно примыкал к концентрационной морфотропной фазовой границе, разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы [13]. Толщина сегнетоэлектрического слоя составляла 0.5–0.7 μm . Пленки характеризовались поликристаллической структурой с размером зерна 100–200 nm и преимущественной $\langle 111 \rangle$ ростовой ориентацией [8]. Подложками служили пластинки ситалла (СТ-50) и кремния, в качестве верхнего и нижнего электродов тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора использовались платиновые слои толщиной 80 nm. Диаметр верхних контактных площадок составлял 130 μm .

Пьезоэлектрический гистерезис пленок получен динамическим методом с применением модуляции тепловых потоков импульсами прямоугольной формы. В качестве источника теплового излучения применялся лазер ЛГН-222 (длина волны $\sim 0.63 \mu\text{m}$), средняя мощность которого составляла 30 mW. Частота модуляции составляла 24 Hz. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности пленки в пятно диаметром 1 mm [14].

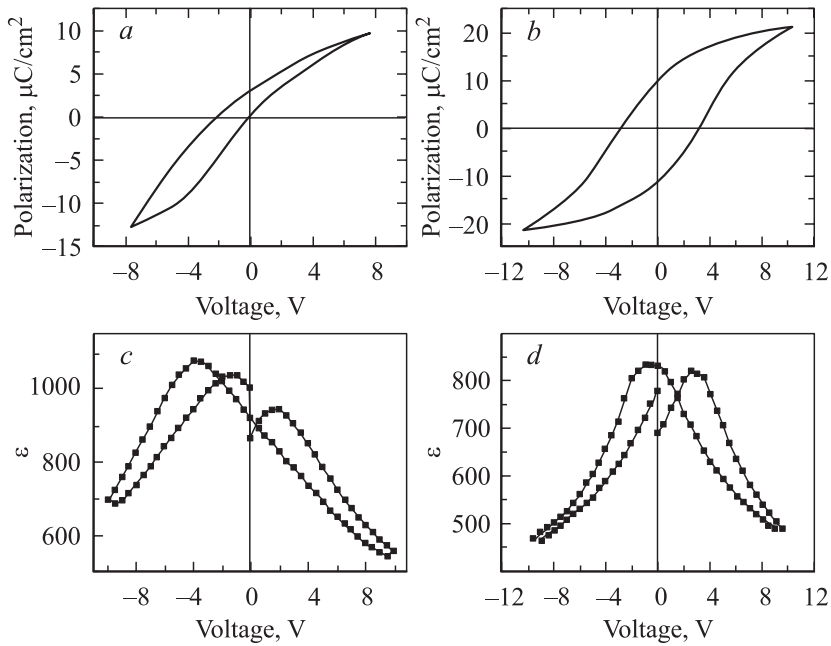


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса (частота измерения 50 Hz) и $\epsilon(V)$ кривые (частота измерения — 1 MHz) естественно-униполярных пленок ЦТС (*a* и *c* соответственно) и после их термической обработки при $T = 300^\circ\text{C}$ (*b* и *d*).

Измерения показали, что изначально во всех конденсаторных структурах вектор самопроизвольной поляризации пленок ЦТС был ориентирован в сторону нижнего электрода, что указывает на электронный тип примесной проводимости. Петли диэлектрического гистерезиса и реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(V)$ имели ярко выраженный асимметричный вид и отражали присутствие в сегнетоэлектрическом слое внутреннего поля порядка 20–25 kV/cm (рис. 1, *a, b*).

Результаты влияния внешнего поля на величину пьезоэлектрического отклика пленок представлены на рис. 2, *a*. С ростом поля сначала наблюдалась независимость сигнала от величины поля, совпадавшего с

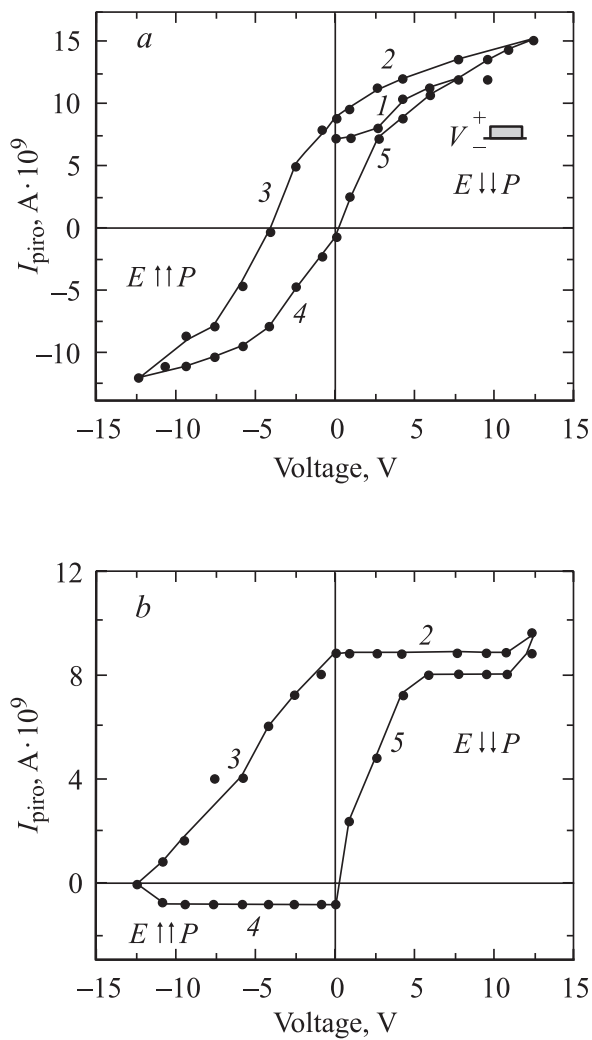


Рис. 2. Пирозлектрический гистерезис естественно-униполярных пленок ЦТС. Петля получена: *a* — при непосредственном воздействии поляризующего поля, *b* — при отключении внешнего поля.

направлением вектора самополяризации (кривая 1), а затем, начиная с напряжения 3 V (40 kV/cm), пироток плавно увеличивался до значения, превышавшего первоначальное в 2 раза, что, по всей видимости, связано с включением в процесс переполаризации 109° (или 71°) доменов. Увеличение подаваемого напряжения (свыше 12 V) приводило к появлению шумов, что делало невозможным непосредственное измерение величины пиротоклика под полем и получение его максимального значения, отвечающего насыщению. С уменьшением поля данного направления до нуля величина пиросигнала падала до уровня, несколько превышавшего исходный (кривая 2), что свидетельствовало о малой величине остаточной поляризации, наведенной внешним электрическим полем.

Поле противоположного направления величиной (60 kV/cm) реориентировало поляризацию (кривая 3). Насыщение пиротоклика и в этом случае не наблюдалось. Уменьшение поля до нуля приводило к полному исчезновению пиротоклика (кривая 4). Дальнейшее увеличение поля, вновь совпадающего с направлением самополяризации, приводило к воспроизводству картины, описанной выше (кривая 5).

Величина поля смещения, направленного от верхнего электрода к нижнему, составляла 30 kV/cm и примерно соответствовала значению поля, определенного из зависимости $\varepsilon(V)$ (рис. 1, b). Смещение пироэлектрической петли естественно-униполярных пленок имело место и по оси ординат, т.е. пиротоклик достигал наибольших значений при максимальном приложенном поле в направлении, совпадающем с вектором самопроизвольной поляризации.

Асимметрия петель особенно сильно проявлялась при измерении пиротоклика после выключения внешнего электрического поля (рис. 2, b). Обращают на себя внимание значительная величина внутреннего поля смещения (~ 75 kV/cm) и резкое несоответствие величин пиротоклика, отвечающих разным направлениям внешнего поля, предварительно прикладываемого к пленке. Сделанные ранее оценки показывают [8], что вблизи нижнего интерфейса сегнетоэлектрического конденсатора величина поля может составлять 150 kV/cm и более. Поэтому переключение поляризованного состояния в этой области пленки даже путем приложения очень сильного электрического поля представляется проблематичным. Внутреннее поле (рис. 2, b) отражает в большей степени поле, локализованное на нижнем интерфейсе пленки, чем определенное из рис. 2, a. Можно полагать, что в нашем случае

переключается только часть пленки (приблизительно около половины объема), что приводит к почти полной компенсации пиросигнала противоположно поляризованными областями, прилегающими к нижнему и верхнему интерфейсам.

Величина униполярности варьировалась в пределах 1.5 раз от одной контактной площадки к другой, что может говорить о неоднородном распределении PbO по площади пленки. Наибольшая степень униполярности (≈ 0.8) достигалась в пленках, осажденных на ситалловую подложку, несмотря на значительную толщину пленок ($0.7 \mu\text{m}$) и высокие значения диэлектрической проницаемости. Экстремальные значения диэлектрической проницаемости (700–800) вблизи морфотропной фазовой границы снижают поляризующее поле на нижнем интерфейсе сегнетоэлектрика и таким образом объективно препятствуют его высокой поляризуемости [8]. Высокие значения униполярности могут быть обусловлены сжимающим характером механических напряжений, действующих на пленку ЦТС со стороны ситалловой подложки и ориентирующих спонтанную поляризацию в направлении нормали к подложке в отличие от растягивающих сил, действующих на ЦТС слой со стороны кремниевой подложки [8].

Отжиг конденсаторных структур проводился при температурах, близких к температуре Кюри пленок ЦТС и выше. Во всех случаях асимметричный вид петли диэлектрического гистерезиса менялся на вид, близкий к симметричному (рис. 1, *c, d*), что связывается с перераспределением зарядов между верхним и нижним интерфейсами, границами зерен сегнетоэлектрического слоя. Можно было ожидать, что петля пироэлектрического гистерезиса также должна претерпеть значительные изменения, а униполярность — существенно уменьшиться [15].

Получение пироэлектрической петли непосредственно под воздействием внешнего поля не представлялось возможным из-за возникновения шумов, поэтому измерения пиротока производились только после выключения внешнего электрического поля (рис. 3, *a, b*). Форма петель пироэлектрического гистерезиса, несмотря на присутствие остаточной поляризации, становилась существенно более симметричной и в целом соответствовала характеру петель диэлектрического гистерезиса и $\epsilon(V)$ кривых. Величина пироотклика (и униполярность) пленок уменьшалась, однако не в такой степени, как ожидалось. Более того, в пленках, осажденных на подложку из кремния (рис. 3, *b*), наблюдалось изменение

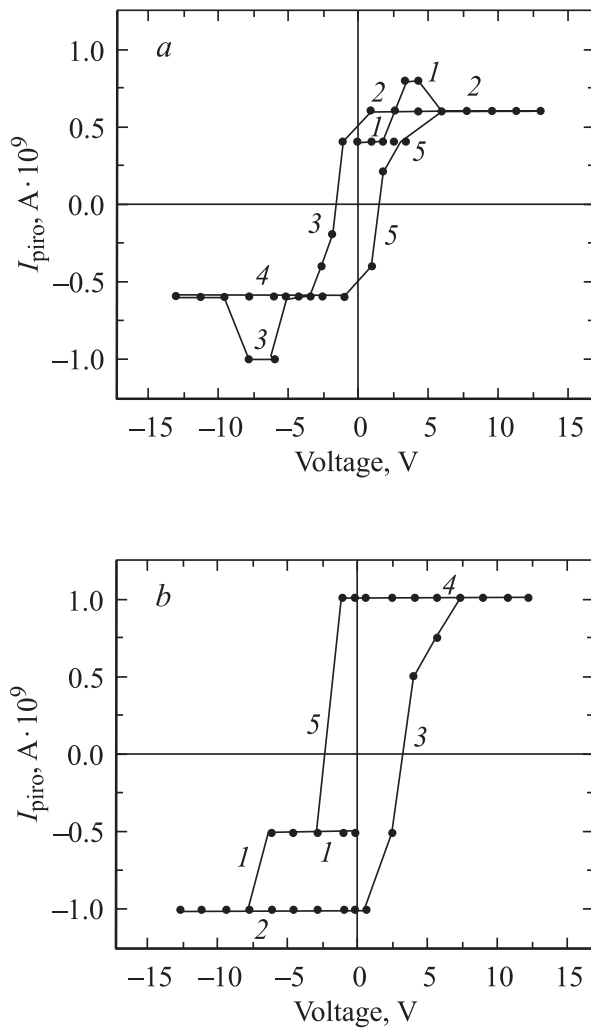


Рис. 3. Пироэлектрический гистерезис пленок ЦТС, подвергнутых термообработке при $T = 300^\circ\text{C}$: *a* — пленка сформирована на ситалловой подложке, *b* — на кремниевой подложке.

направления самополяризации, в то время как на пленках, осажденных на ситалловых подложках (рис. 3, *a*), вектор униполярности, направленный от верхнего к нижнему электроду, сохранял свою ориентацию. Причиной этого может быть отличие в степени текстурированности кристаллической структуры пленок, осажденных соответственно на кремниевую и ситалловую подложки, что может вести к различию в перераспределении зарядов между интерфейсами сегнетоэлектрического конденсатора в результате отжига [15].

Таким образом, избыток оксида свинца в пленках ЦТС приводит к униполярности и к сильной асимметрии петель пироэлектрического гистерезиса. Ориентация самопроизвольной поляризации указывает на электронный тип проводимости в таких пленках. Показано, что высокая степень униполярности может наблюдаться в пленках практически важных составов вблизи морфотропной фазовой границы, где пьезо- и пироэлектрические коэффициенты достигают максимально возможных значений.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04–02–16738) и гранта президента РФ НШ 21682003.2.

Список литературы

- [1] *Scott J.F., Paz de Araujo C.A.* // *Science*. 1989. V. 246. P. 1400–1405.
- [2] *Whatmore R.W.* // *Ferroelectrics*. 1999. V. 225. P. 179–192.
- [3] *Леманов В.В., Мосина Г.Н., Сорокин Л.М.* и др. // *ФТТ*. 1996. Т. 38. В. 10. С. 3108–3115.
- [4] *Wang Zh-J., Maeda R., Kikuchi K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. Pt 1. N 9B. P. 5242–5345.
- [5] *Афанасьев В.П., Мосина Г.Н., Петров А.А.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т. 27. В. 11. С. 56–63.
- [6] *Kobune M., Ishito H., Mineshige A.* et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. Pt 1. N 9B. P. 5154–5157.
- [7] *Song Zh., Ren W., Zhang L.* et al. // *Thin Solid Films*. 1999. V. 353. P. 25–28.
- [8] *Прошин И.П., Кантелов Е.Ю., Гольцев А.В.* и др. // *ФТТ*. 2003. Т. 45. В. 9. С. 1685–1690.
- [9] *Gruverman A., Rodriguez B.J., Kingon A.I.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. N 4. P. 728–730.
- [10] *Ma W., Cross L.E.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 82. P. 3293–3295.

- [11] *Lee J., Esayan S., Prohaska J.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. N 3. P. 294–296.
- [12] *Sigov A.S., Maletov M.I., Pevtsov E.Ph.* et al. // *Ferroelectrics.* 1999. V. 226. P. 183–190.
- [13] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [14] *Богомолов А.А., Сергеева О.Н., Киселев Д.А.* и др. // „Пьезотехника-2003“ / Материалы МНТК. Москва, 26–29 ноября 2003. М.: МИРЭА, 2004. С. 23–27.
- [15] *Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Тараканов Е.Ю.* и др. // *ФТТ.* 2002. Т. 44. В. 9. С. 1659–1664.