

Метод определения заряда ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл

© Л. Делимова, И. Грехов, Д. Машовец, С. Шин*, Ю.-М. Коо*, С.-П. Ким*, Я. Парк*

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

* Институт передовых технологий Самсунга,
Суон 440-600, Корея

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах металл/сегнетоэлектрик полностью истощенной сегнетоэлектрической пленки с двумя барьерами Шоттки. Метод основан на перезарядке ловушек, индуцированной импульсом внешнего смещения. Определен диапазон смещений и параметров структуры металл/сегнетоэлектрик/металл, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона. С помощью этого метода из измерений переходного тока определена плотность заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO₂/Si) конденсаторов. Величина интерфейсного заряда, оцененная из плотности ловушек, оказалась значительно меньше остаточной поляризации PZT пленки. Наблюдаемое соответствие между симметрией интерфейсных зарядов ловушек и симметрией гистерезисных петель и токов переключения указывает на объективность оценки плотности ловушек, определяемой с помощью развитого метода.

Работа была поддержана Samsung Advanced Institute of Technology, программами Фундаментальных исследований Президиума РАН „Незкоразмерные квантовые структуры“, РАН „Физика конденсированных сред“ и грантом РФФИ-НШ № 758.2003.2.

PACS: 77.22.-d, 77.55.+f, 77.84.Dy, 73.20.At

Ловушки, расположенные на интерфейсах металл/сегнетоэлектрик (М/С), в значительной степени определяют свойства тонкопленочного сегнетоэлектрического (СЭ) конденсатора. Интерфейсный заряд, связанный с зарядкой и перезарядкой этих ловушек, компенсирует или маскирует действительную величину поляризации СЭ пленки. Поэтому способность оценивать величину заряда ловушек на интерфейсах изготовленной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл (М/С/М) чрезвычайно важна. Наиболее широко в М/С/М структурах применяется PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT). Исследование ловушек как в объемном [1–3], так и в тонкопленочном [4–10] PZT проводилось разными методами, но все они применялись к достаточно толстым СЭ пленкам. Повышение плотности записи памяти стимулирует понижение толщины СЭ пленки до величин, меньших области истощения, индуцированной барьером Шоттки (БШ). Иными словами, М/С/М представляет собой истощенную СЭ пленку между встречно-включенными БШ, поэтому возникает потребность в коррекции используемых методов. Мы разработали метод оценки плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя БШ.

Метод основан на перезарядке интерфейсных ловушек под действием импульса внешнего смещения, приложенного к структуре М/С/М. Смещение сдвигает поверхностный потенциал СЭ пленки относительно уровня Ферми. В результате часть ловушек оказывается ниже уровня Ферми, так что дырки с этих ловушек эмитируются в валентную зону и выносятся из области истощения электрическим полем, вызывая переходный ток во внешней цепи. Чтобы найти взаимосвязь между ин-

терфейсными ловушками и переходным током в М/С/М, мы развили модель [11], описывающую координатную зависимость электрического поля $E(x)$, потенциала $\Psi(x)$ и поляризации $P(x)$ от смещения и предыстории тонкой СЭ пленки с двумя БШ

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_0 + \frac{\partial P}{\partial E}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -E(x), \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \rho \left(\frac{\epsilon_f - 1}{\epsilon_f} \right), \quad \epsilon_f = 1 + \epsilon_0^{-1} \frac{\partial P}{\partial E}. \quad (3)$$

Здесь ρ — плотность пространственного заряда, ϵ_f — диэлектрическая постоянная СЭ, ϵ_0 — проницаемость вакуума. Уравнения (1)–(3) можно решить самосогласованно. Граничные условия на интерфейсах М/С, $x = 0$ и $x = d$, где d — толщина СЭ пленки, задаются через поверхностный потенциал. Выбираем $P(E)$ в виде вверх (P^+) и вниз (P^-) идущих ветвей петли гистерезиса [12]

$$P^\pm(E) = \pm P_S \times \operatorname{tg} h \left[\frac{\pm E - E_C}{2\delta} \right],$$

$$\delta = E_C \left[\ln \frac{P_S + P_R}{P_S - P_R} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Здесь P_S — поляризация насыщения, P_R — остаточная поляризация, E_C — коэрцитивное поле. Для вычислений полагаем $P_S = 36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_R = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_C = 10^5 \text{ V}/\text{cm}$, $d = 100 \text{ nm}$, потенциал БШ $\Phi_{B1} = \Phi_{B2} = 1 \text{ V}$, $\rho = qN$, где q — элементарный заряд и $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

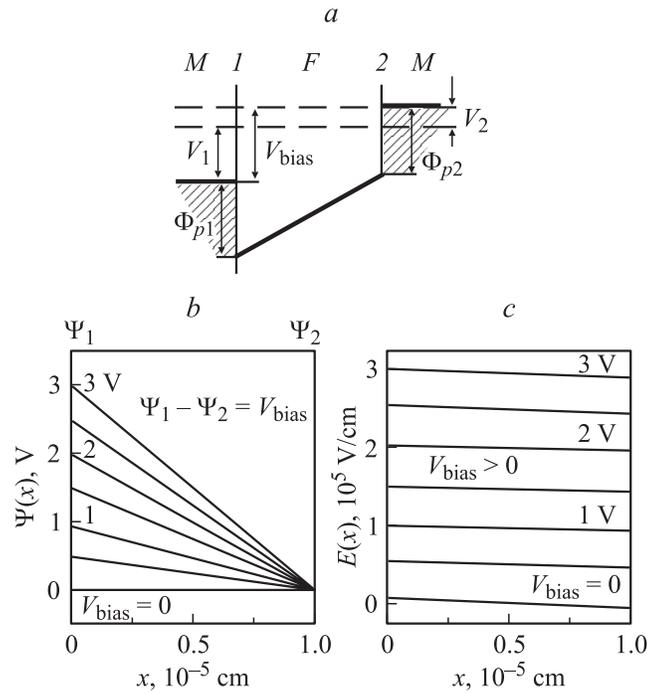


Рис. 1. Структура М/РЗТ/М при положительном смещении, приложенном к контакту 1 относительно контакта 2. *a* — зонная диаграмма; распределения: *b* — потенциала $\Psi(x)$ и *c* — электрического поля $E(x)$ вдоль СЭ пленки при изменении V_{bias} через 0.5 V.

Известно, что РЗТ, изготовленный с избытком кислорода, можно рассматривать как *p*-полупроводник, у которого подвижность дырок очень мала, $\mu(600^\circ\text{C}) \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ и транспорт осуществляется посредством механизма полярона малого радиуса [1] через мелкие центры Pb^{3+} [2], расположенные прямо над валентной зоной. Обмен дырок происходит между уровнями интерфейсных ловушек и поляронной зоной с плотностью локализованных состояний $N \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Поскольку плотность дырок в РЗТ-пленках $N \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [13], поляронную зону можно рассматривать как слабо заселенную и считать, что носители в ней подчиняются статистике Больцмана [14]. Вычисления при нулевом смещении показали, что электрические поля, индуцированные в СЭ пленке встречно-включенными БШ, компенсируют друг друга в большой степени. В результате потенциал вдоль пленки фактически не меняется (рис. 1, *b* и *c*, $V = 0$). Смещение $V = V_1 + V_2$, приложенное к контакту 1 относительно контакта 2, сдвигает потенциал первого БШ на V_1 в обратном направлении и второго БШ на V_2 в прямом направлении (рис. 1, *a*). Соотношение между V_1 и V_2 контролируется током утечки через структуру [15], который одновременно является обратно-смещенным током J_{rev1} одного и прямо-смещенным током J_{f2} другого перехода. Равенство $J_{\text{rev1}} = J_{f2}$ возможно, только если $V_1 \gg V_2$. Смещение задает изменения поверхностного потенциала: $\Psi_1 = V_1$ и $\Psi_2 = V_2$, при этом

$\Psi_1 - \Psi_2 = V_1 - (-V_2) = V$. Результаты интегрирования (рис. 1, *c*) показывают, что хотя E зависит от V , но меняется вдоль СЭ пленки очень слабо. Пренебрегая зависимостью $E(x)$ вдоль пленки, уравнения (1)–(2) можно решить аналитически

$$E(x, V) = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_f} x + \frac{\rho \cdot d}{2\epsilon_0 \epsilon_f} + \frac{V}{d},$$

$$\Psi(x, V) = \frac{\rho}{2\epsilon_0 \epsilon_f} x^2 + \frac{V}{d} x - \frac{\rho \cdot d}{2\epsilon_0 \epsilon_f} x + \Psi_1. \quad (5)$$

Действительно, зависимостью $E(x)$ можно пренебречь, если $V \gg \frac{\rho \cdot d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_f}$. Это условие определяет диапазон смещений и параметров СЭ пленки, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона. Для рассматриваемых конденсаторов это условие имеет вид $V > 0.25 \text{ V}$. Из рис. 1, *b* видно, что смещение фактически задает изменение поверхностного потенциала Ψ_s обратно-смещенного интерфейса, т.е. контролирует число ловушек на нем, участвующих в перезарядке. Исследуемый энергетический зазор $\delta\epsilon = qV_1$ не должен превышать половину запрещенной зоны, т.е. для РЗТ $\delta\epsilon_{\text{max}} \sim 1.75 \text{ eV}$ [16].

Ток, протекающий через структуру М/С/М при подаче ступеньки смещения, включает компоненты переходного тока J_{tc} и утечки. Переходный ток представляет собой скорость изменения полного заряда структуры, который включает заряды верхнего σ_{top} и нижнего σ_{bot} электродов, заряд ионизированных акцепторов в СЭ пленке Q_{sch} , заряд ловушек на верхнем ($x = 0$) σ_{t1} и нижнем ($x = d$) σ_{t2} интерфейсах

$$J_{tc} = \dot{\sigma}_{\text{top}} + \dot{\sigma}_{\text{bot}} + \dot{Q}_{sch} + \dot{\sigma}_{t1} + \dot{\sigma}_{t2}. \quad (6)$$

В полностью истощенной пленке ширина области объемного заряда не меняется со смещением, поэтому $\dot{Q}_{sch} = 0$. Как показано выше, при любой полярности смещения J_{tc} содержит информацию о перезарядке ловушек только на обратно-смещенном интерфейсе. Изменение заряда на электродах создает ток перезарядки емкости I_c . Поэтому ток J_{tc} имеет две компоненты перезарядки емкости и перезарядки ловушек $\dot{\sigma}_i$

$$J_{tc} = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \Big|_{x=0} - \frac{\partial P}{\partial E} \Big|_{x=d} \right) \frac{1}{d} \frac{\partial V}{\partial t} + \dot{\sigma}_i, \quad (7)$$

которые могут быть разделены, поскольку имеют разные времена спада. Для используемых параметров цепи и исследуемых образцов время спада I_c равно $\tau \sim 10 \text{ ms}$, так что за 0.2 s I_c падает до величины технического нуля (10^{-13} A). Для времен $t > 0.2 \text{ s}$ переходной ток можно приписать перезарядке ловушек, которая длится десятки секунд. Аналогичный процесс рассматривался в [17] для структуры металл/окисел/полупроводник с одним БШ. Было показано, что скорость изменения заряда ловушек

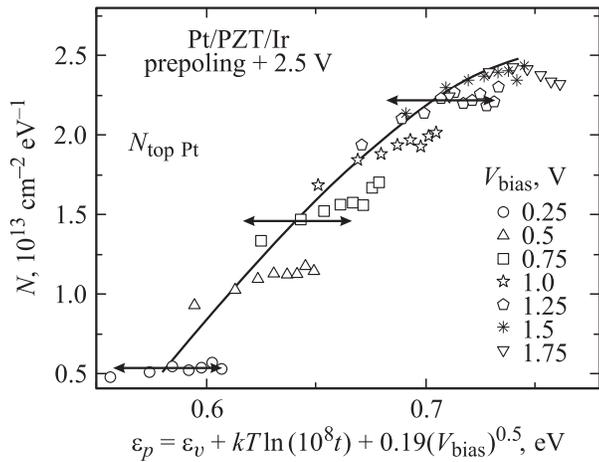


Рис. 2. Распределение плотности ловушек на интерфейсе Pt/PZT, предварительная поляризация структуры: +2.5 V, $\nu = 10^8 \text{ s}^{-1}$. Точки — экспериментальные данные, кривая — профиль плотности ловушек (стрелки указывают диапазон точности, $2kT$, с которым определяется ϵ_p).

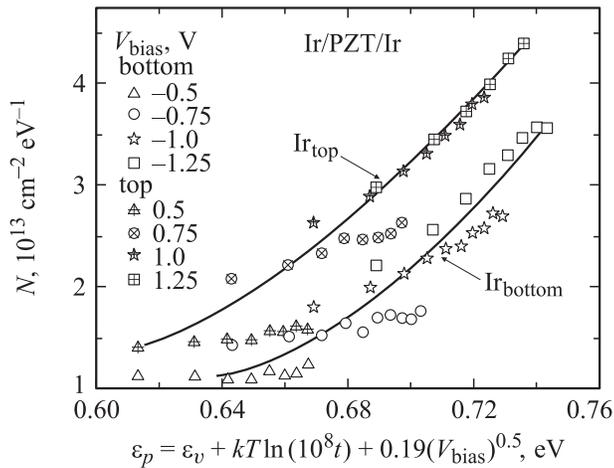


Рис. 3. Распределение плотности ловушек на интерфейсах Ir/PZT и PZT/Ir, $\nu = 10^8 \text{ s}^{-1}$.

равна скорости эмиссии дырок с ловушек, которая находится интегрированием по свободным поверхностным состояниям в запрещенной зоне. Используя этот подход, можно записать для переходного тока в нашем случае

$$I_{tc} = \dot{\sigma}_t \cdot A \cong \frac{qkTA}{t} N_t(\epsilon_p), \quad (8)$$

где A — площадь интерфейса, k — постоянная Больцмана, T — температура, $N_t(\epsilon_p)$ — плотность ловушек на уровне $\epsilon_p = \epsilon_v + kT \ln(\nu \cdot t)$, который соответствует энергии наиболее заполненного состояния ловушки в момент времени t и определяется с точностью $2kT$ [17]. Отсчет ϵ_p идет от края запрещенной зоны ϵ_v , ν — вероятность ионизации центра ловушки, в полупроводниках $\nu \sim 10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$. С учетом эффекта Пула–Френкеля ν возрастает за счет понижения на ϵ_{PF} энергии ионизации

центра в электрическом поле [18], так что для центра с зарядом $Z = 1$ и $\epsilon_f = 20$ имеем

$$\epsilon_p = \epsilon_v + kT \cdot \ln(\nu \cdot t) + \epsilon_{PF} = \epsilon_v + kT \cdot \ln(\nu \cdot t) + 0.19\sqrt{V_{bias}}. \quad (9)$$

Фактически ν является параметром подгонки, поэтому для корректирования энергетического спектра ловушек нужны дополнительные сведения. Следуя уравнениям (8)–(9), из измерений переходного тока в тонкой структуре M/C/M можно определить плотность ловушек на обратно-смещенном интерфейсе.

Плотность ловушек на интерфейсах Pt(Ir)/PZT(100 nm)/Ir(Ti/SiO₂/Si) конденсаторов определялась из спада переходного тока, вызванного импульсом смещения V_{bias} в 200 s, приложенным к предварительно поляризованной структуре, $V_{poling} \gg V_{bias}$. Для вычислений $N_t(\epsilon_p)$ по формулам (8)–(9) из измеренного тока вычитался ток утечки, определяемый как ток насыщения на конце зондирующего импульса. На рис. 2 показано распределение $N_t(\epsilon_p)$ на верхнем Pt/PZT интерфейсе. Наблюдающийся рост N_t со смещением нельзя объяснить профилем распределения ловушек по координате пленки, так как ширина области истощения не меняется с величиной V_{bias} . Мы не можем однозначно приписать этот рост действительно энергетическому профилю $N_t(\epsilon_p)$ или неучтенному в модели туннелированию носителей из металла.

Полагаем, что модель дает завышенное значение плотности ловушек, поэтому оценку N надо брать из измерений, сделанных при малых величинах V_{bias} . Полный заряд ловушек, найденный для $\delta\epsilon \sim 1.75 \text{ eV}$, составляет $Q_{top} \sim 1.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ на верхнем Pt/PZT и $Q_{bot} \sim 2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ на нижнем PZT/Ir интерфейсах, что много меньше $P_R \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ для PZT. Такая малая разница в значениях Q_{top} и Q_{bot} не приводит к заметному встроенному полю, что согласуется с симметричными вольт-фарадными $C-V$ - и вольт-амперными $I-V$ -зависимостями для данного образца. На рис. 3 приведены распределения $N_t(\epsilon_p)$ для верхнего и нижнего интерфейсов Ir/PZT/Ir-конденсатора. Разница заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах составляет $\delta Q_{trap} \sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. В $C-V$ - и $I-V$ -зависимостях структуры Ir/PZT/Ir отчетливо определяется асимметрия напряжения в 0.1 V, что свидетельствует о наличии встроенного поля $E_{built} \sim 10^4 \text{ V/cm}$. Заряд, соответствующий такому значению E_{built} , согласуется с направлением и величиной δQ_{trap} , найденными из данных рис. 3. Таким образом, наблюдаемое соответствие между симметрией интерфейсных зарядов ловушек и симметрией гистерезисных петель и токов переключения указывает на объективность оценки плотности ловушек, определяемой с помощью развитого метода.

Список литературы

- [1] V.V. Prisedsky, V.I. Shishkovsky, V.V. Klimov. *Ferroelectrics* **17**, 465 (1978).
- [2] J. Robertson, William L. Warren, Bruce A. Tuttle, Duane Dimos, Donald M. Smyth. *Appl. Phys. Lett.* **63**, *11*, 1519 (1993).
- [3] M.V. Raymond, D.M. Smyth. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 145 (1994).
- [4] Z. Wu, M. Sayer. *IEEE Proc. of the Eighth Inter. Sym. on the Application of Ferroelectrics*. Greenville, SC (1992). P. 244.
- [5] P.F. Baude, C. Ye, D.L. Polla. *Appl. Phys. Lett.* **64**, *20*, 2670 (1994).
- [6] T. Mihara, H. Watanabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Part I, *10*, 5664 (1995).
- [7] H.-M. Chen, J.-M. Lan, J.-L. Chen, J.Y.-M. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **69**, *12*, 1743 (1996).
- [8] T. Nishida, M. Matsuoka, S. Okamura, T. Shiosaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, Part I, *9B*, 5947 (2003).
- [9] L. Delimova, I. Liniichuk, D. Mashovets, I. Titkov, I. Grekhov. *Proc. 10th EMF*. Cambridge, U.K. *J. Conf. Abs.* **8**, 113 (2003).
- [10] Л.С. Берман, И.Е. Титков. *ФТП* **38**, *6*, 710 (2004).
- [11] L. Delimova, I. Grekhov, D. Mashovets, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park. *Proc of MRS2004 Fall Meeting*. Boston **830**, 183 (2004).
- [12] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dressendorfer. *J. Appl. Phys.* **68**, *12*, 6463 (1990).
- [13] Yukio Watanabe. *Phys. Rev. B* **57**, R5563 (1998-II).
- [14] И.Г. Ланг, Ю.А. Фирсов. *ФТТ* **5**, *10*, 2799 (1963).
- [15] S.M. Sze, D.J. Coleman, jr, A. Loya. *Sol. Stat. Electron.* **14**, *12-C*, 1209 (1971).
- [16] J.F. Scott. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Part 1, *4B*, 2272 (1999).
- [17] J.G. Simmons, L.S. Wei. *Sol. Stat. Electron.* **17**, *13*, 117 (1974).
- [18] С.Д. Ганичев, И.Н. Ясневич, В. Преттл. *ФТТ* **39**, *11*, 1905 (1997).