

Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев*, А.В. Панкрашкин*

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

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pronin@inprof.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2001 г.)

Исследовались особенности электрических свойств текстурированных сегнетоэлектрических пленок ЦТС толщиной $0.7\text{--}1\ \mu\text{m}$, полученных ВЧ-магнетронным распылением мишени состава $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, содержащей дополнительно $10\ \text{mol.}\%$ оксида свинца. Показано, что такие пленки характеризовались сочетанием самополяризованного состояния и миграционной поляризации. Совокупность полученных результатов позволяет считать, что пленки обладали n -типом проводимости. С помощью метода модуляции лазерного излучения обнаружено, что распределение поляризации по толщине пленки носило неоднородный характер, причем основная часть полярного состояния была локализована вблизи нижнего интерфейса тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора. Механизм появления самополяризации связывается с зарядкой нижнего интерфейса структуры электронами в процессе охлаждения после высокотемпературной термообработки пленки ЦТС и с поляризацией этими зарядами объема пленки. Предполагается, что такой механизм самополяризации сегнетоэлектрических пленок носит универсальный характер.

Работа поддержана грантом Министерства образования РФ № ЕОО-3.4-350.

Поляризованные сегнетоэлектрические пленки свинецсодержащих оксидов, в частности цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС), широко используются для создания активных элементов в устройствах микроэлектроники, пьезо- и пироэлектрических сенсоров различного назначения [1–4]. Эффективность тонких сегнетоэлектрических пленок в таких устройствах определяется рядом факторов, среди которых существенную роль играют степень поляризованности пленок и условия формирования сегнетоэлектрической фазы. В частности, могут быть изготовлены пленки, которые оказываются поляризованными (самополяризованными) непосредственно после получения, без приложения к ним внешнего поляризующего электрического поля [5–8]. Это исключает трудоемкую операцию по их поляризации.

Известно, что пироэлектрические коэффициенты таких самополяризованных пленок могут достигать значений, характерных для пленок, поляризованных приложением внешнего поля. Подобная ситуация наблюдается в тетрагональных пленках ЦТС ($x > 0.5$) [9–12]. В то же время самополяризация в ромбоэдрических пленках этих твердых растворов оказывается затрудненной [3, 10–12]. В [13, 14] подчеркивается роль либо избытка свинца (сверх его стехиометрического количества в составе пленки), либо его недостатка в появлении поляризованного состояния. С изменением содержания свинца направление макроскопической поляризации в сегнетоэлектрическом слое может меняться на противоположное [13].

Механизм возникновения самополяризованного состояния в тонких пленках до конца не ясен. Так, в [10] предполагается, что имеется тесная связь между самополяризованным состоянием и встроенным электрическим

полем. Присутствие встроенного поля, способного поляризовать сегнетоэлектрическую пленку, может быть обусловлено либо захватом электронов на ловушках интерфейсов, либо наличием дипольных дефектов, либо асимметричным распределением слабо подвижных (связанных) заряженных дефектов [15–17]. В [12] в качестве физической причины появления поляризующего поля рассматривается барьер Шоттки, возникающий на нижнем интерфейсе тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора. С другой стороны, сильное встроенное поле наблюдалось в пленке ЦТС после реактивного ионного травления верхнего платинового электрода в атмосфере SF_6 и O_2 [18].

В настоящей работе с целью выявления механизмов, приводящих к самополяризованному состоянию, нами исследовались особенности электрических свойств тонких пленок ЦТС, содержащих избыточное количество свинца.

1. Технология получения пленок ЦТС и методы их исследования

Для осаждения тонких пленок использовался метод высокочастотного магнетронного распыления мишени $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, содержащей дополнительно $10\ \text{mol.}\%$ оксида свинца [19]. Пленки осаждались на "холодные" подложки при температуре около 130°C . В качестве подложек использовались пластины ситалла и монокристаллического кремния с нанесенным на них нижним тонкопленочным электродом, материалом для которого служила платина с адгезионным титановым

подслоем. Толщина осажденных слоев составляла 0.7–1 μm . Кристаллизация аморфных пленок ЦТС в фазу перовскита проводилась при температурах 520–550°C на воздухе. В качестве верхнего электрода, диаметр которого изменялся от 130 до 300 μm , также использовалась пленка платины.

Кристаллическая структура пленок исследовалась методом рентгенодифракционного анализа (ДРОН-2). Распределение элементного состава по толщине изучалось методом Оже-спектроскопии (ЭКО-3). Петли диэлектрического гистерезиса снимались с помощью модифицированной схемы Сойлера–Тауэра. Токи деполяризации в образцах измерялись с помощью вольтметра-электронметра В7-30. Исследование распределения поляризации по толщине пленки проводилось путем измерения частотно-зависимого пироэлектрического тока с помощью метода модуляции лазерного излучения (LIMM) [20–23].

2. Кристаллическая структура и элементный состав пленок ЦТС

Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые пленки имеют поликристаллическую перовскитовую структуру с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении [111] (рис. 1). В пределах чувствительности этого метода можно было полагать, что пленки обладали фазовой однородностью. Однако, согласно данным микроструктурного анализа [23], на верхнем и нижнем интерфейсах пленки, а также на границах кристаллитов, размер которых составлял 20–50 nm, наблюдались включения инородной свинецсодержащей фазы с повышенной концентрацией свинца. Избыточная концентрация свинца наблюдалась и на профилях распределения элементов по толщине, полученных методом

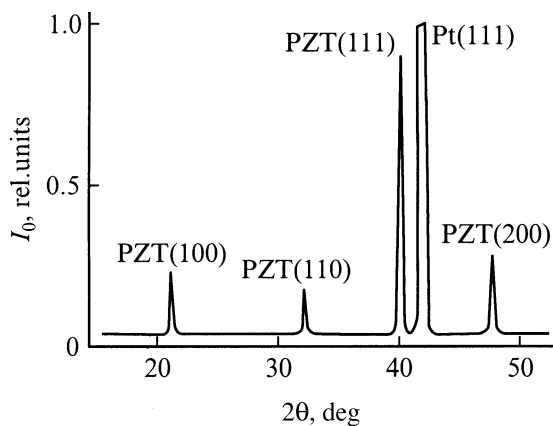


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллической пленки ЦТС толщиной 1 μm , осажденной на ситалловую подложку с платиновым электродом и адгезионным титановым подслоем и отожженной на воздухе при температуре 520°C в течение 10 min.

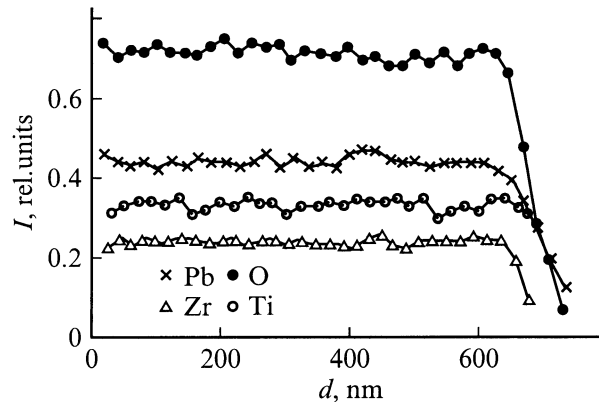


Рис. 2. Профили распределения элементов по толщине пленки ЦТС, полученной распылением мишени с избытком свинца $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 10 \text{ mol.}\% \text{ PbO}$ и подвергнутой термообработке на воздухе при температуре 550°C.

электронной Оже-спектроскопии в результате послойного ионного травления сегнетоэлектрической пленки (рис. 2). Отчетливо видно, что относительное увеличение содержания свинца имеет место как на верхнем, так и на нижнем интерфейсах пленки ЦТС. Анализ полученных данных с учетом приведенных в [13,14,24–26] результатов позволяет считать, что избыточный свинец находится в виде отдельной фазы оксида свинца (PbO).

3. Исследование петель гистерезиса и токов деполяризации

На рис. 3, *a* представлена характерная асимметричная петля гистерезиса для пленок ЦТС, содержащих избыточное количество оксида свинца, снятая при приложении к пленке небольшого переменного напряжения после формирования перовскитовой фазы в результате термообработки. По сдвигу петли вдоль оси абсцисс можно судить о существовании в пленке достаточно большого встроенного электрического поля, величина которого составляет 30–40 kV/cm. После приложения к образцу последовательно положительного (рис. 3, *b*), а затем отрицательного (рис. 3, *c*) постоянного напряжения амплитудой 15 V относительно нижнего электрода форма петель гистерезиса изменяется и зависит от полярности напряжения. Очевидно, что асимметрия представленных петель относительно оси ординат является следствием существования внутреннего поля, которое, как хорошо видно, совпадает с направлением электрического поля при подаче положительного потенциала на верхний платиновый электрод сегнетоэлектрического тонкопленочного конденсатора.

Отметим, что форма всех петель гистерезиса (рис. 3) имеет асимметричный вид и напоминает петлю гистерезиса "жесткой" поляризованной пьезокерамики, искажение которой связано с проявлением миграционной поляризации » $-P_2$ « [27,28]. Хорошо известно, что

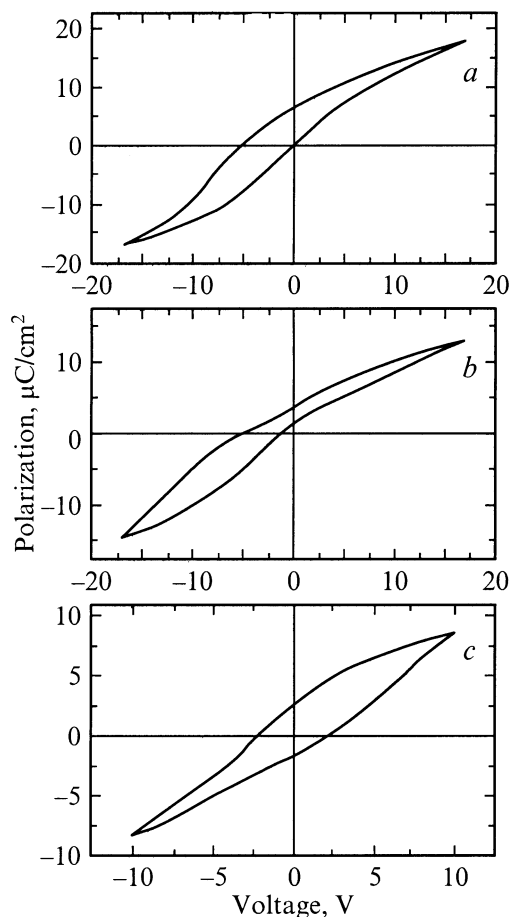


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса пленки ЦТС толщиной $1\ \mu\text{m}$. *a* — непосредственно после получения, *b* — после поляризации пленки напряжением $+15\ \text{V}$, *c* — после поляризации пленки напряжением $-15\ \text{V}$ в течение $10\ \text{min}$ при комнатной температуре.

возникновение миграционной поляризации $\gg -P_2\ll$ обусловлено деполяризующим полем предварительно поляризованного образца и связано с движением зарядов внутри кристаллитов. Миграционная поляризация $\gg -P_2\ll$ направлена навстречу наведенной внешним электрическим полем поляризации $\gg P_r\ll$ и может быть очень стабильной даже при приложении сильного переменного поля, способного переориентировать $\gg P_r\ll$ [27].

Применяя подобный подход к пленкам ЦТС, можно сделать вывод о том, что измеряемое по петлям гистерезиса поле смещения есть не что иное, как поле миграционной поляризации, компенсирующее поляризованное (рис. 3, *b, c*) или самополяризованное состояние (рис. 3, *a*) в тонкой пленке. Это согласуется с описанным выше предположением, согласно которому смещение петли гистерезиса, связанное с наличием внутреннего встроенного поля, отражает существование в таких пленках самополяризованного состояния [9–11, 14, 19]. Разница заключается лишь в том, что использование миграционной поляризации для описания поляризованного

состояния тонкой сегнетоэлектрической пленки дает ясное понимание того факта, что в "статическом состоянии" реальное внутреннее поле в пленке отсутствует. Таким образом, можно полагать, что существует самая тесная связь между самополяризацией и миграционной поляризацией. Приведенные далее результаты позволяют уточнить природу их появления.

Измерение токов деполяризации (кривая 1 на рис. 4) поляризованных образцов показало, что при быстром нагреве до температуры, близкой к температуре Кюри (кривая 2), на кривой тока наблюдались два участка, соответствующие различным направлениям тока. Низкотемпературная часть кривой соответствует деполяризации спонтанно поляризованного состояния, а высокотемпературная часть представляет собой медленно падающую во времени кривую, отражающую релаксацию миграционной поляризации. Аналогичные зависимости наблюдались в объемных пьезокерамических образцах, характеризующихся сочетанием остаточной поляризации $\gg P_r\ll$ и миграционной поляризации $\gg -P_2\ll$ [27].

Поскольку миграционная поляризация в сегнетоэлектрике связывается с движением зарядов, важным вопросом является определение типа носителей заряда в исследуемых пленках. Известно, что основными носителями заряда в ЦТС являются либо электроны (*n*-тип), появление которых обусловлено вакансиями по кислороду, либо дырки (*p*-тип), наличие которых обычно связывается с вакансиями по свинцу. Вакансии по свинцу возникают, как правило, в пленках, осаждаемых на подложку при высокой температуре либо кристаллизующихся при высокой температуре, когда нехватка свинца вызвана высокой летучестью его оксида. Можно предположить,

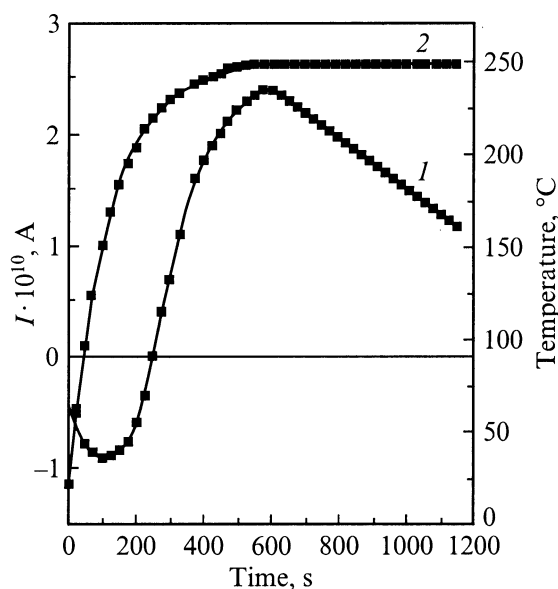


Рис. 4. Ток деполяризации пленки, поляризованной приложением $+15\ \text{V}$ в течение $10\ \text{min}$ при комнатной температуре, в зависимости от времени (*1*) и при быстром нагревании образца до температуры 250°C (*2*).

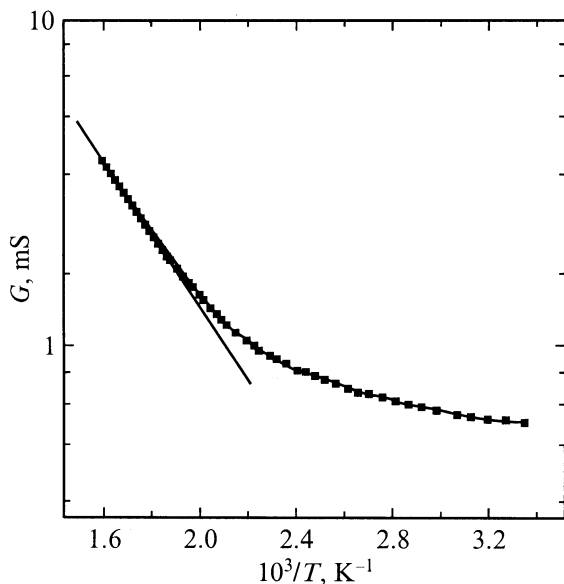


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости G пленки, снятая на частоте 1 MHz.

что в этом случае петли гистерезиса пленок ЦТС сдвигаются в сторону положительных напряжений по оси абсцисс [3,4]. Напротив, сдвиг петель в отрицательную сторону обычно объясняется n -типом проводимости перовскитовой пленки при осаждении в среде с низким парциальным давлением кислорода [5,6].

В нашем случае при распылении мишени с избытком свинца на "холодную" подложку и последующем формировании перовскитовой фазы в пленке появляются кислородные вакансии. Это может быть следствием окисления свинца до фазы α -PbO, которая характеризуется избытком кислорода [29] за счет поглощения кислорода из перовскитовой фазы ЦТС [30]. Дополнительным подтверждением наличия кислородных вакансий может служить величина энергии активации, определенная из температурной зависимости проводимости G , измеренной при частоте 1 MHz (рис. 5). Энергия активации W , вычисленная из соотношения $G = \text{const} \cdot \exp(-W/kT)$, определялась по наклону кривой зависимости логарифма проводимости от обратной температуры при температурах выше 260°C и была равна 0.22 eV (рис. 5). Эта величина соответствует глубине залегания уровней, образованных кислородными вакансиями в запрещенной зоне перовскитовой структуры ЦТС и расположенных по данным [31] в пределах 0.19 – 0.48 eV .

4. Измерение частотно-зависимого пьезоэлектрического тока

Методика измерения и обработки частотно-зависимого пьезоэлектрического отклика при ИК-лазерном облучении образца подробно описана в [22]. Компьютерная обработка сигнала проводилась в предположении, что

поляризация обращается в нуль как на нижней, так и на верхней границе структуры. К обкладкам тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора последовательно прикладывались нарастающее положительное напряжение, достигавшее $+15\text{ V}$, а затем отрицательное напряжение до -15 V . При каждом значении напряжения образец выдерживался в течение 0.5 h при комнатной температуре. Измерения проводились спустя 1 h после снятия поляризующего напряжения. Результаты расчета относительного изменения поляризации по толщине приведены на рис. 6.

Кривая 1 на рис. 6 представляет собой распределение самополяризованного состояния по толщине пленки. Судя по характеру кривой, самополяризация формируется за счет отрицательного заряда на нижнем интерфейсе структуры примерно в половине объема пленки. Определяющая роль нижнего интерфейса согласуется с предположениями работы [12], где это явление исследовалось путем измерения пьезодеформации тонких пленок ЦТС. По мере приближения к верхнему интерфейсу структуры кривая проходит через нуль, и в верхней части пленки наблюдается слабо поляризованное состояние противоположного знака.

Из рис. 6 видно, что степень заполяризованности образца не высока и составляет 10 – 15% от величины поляризованного состояния, индуцированного приложением к обкладкам конденсатора постоянного напряжения 15 V (см. кривые 1 и 4). Сравнение кривых 3 и 4 показывает, что в пленке наблюдается сильная временная релаксация полярного состояния: за время порядка 10^5 s остаточная поляризация уменьшалась до

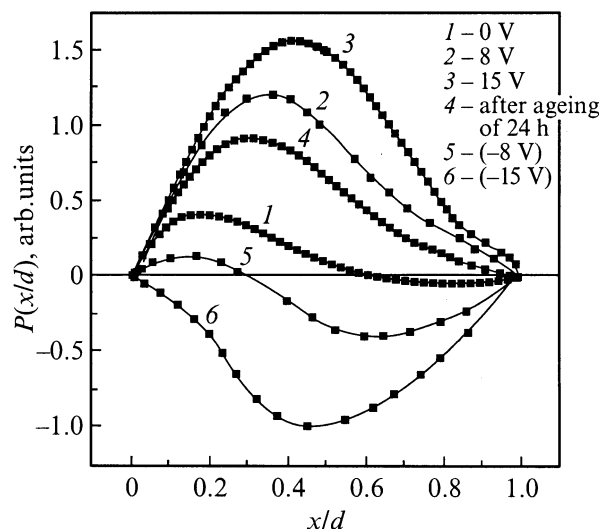


Рис. 6. Распределение поляризации по толщине пленки, полученной с помощью метода LMM. 1 — самополяризованное состояние, 2, 3 — результат приложения к пленке положительного напряжения ($+8$ и $+15\text{ V}$ соответственно), а 5, 6 — отрицательного напряжения (-8 и -15 V соответственно), 4 — после старения в течение суток пленки, поляризованной напряжением $+15\text{ V}$.

величины, составляющей 50–60% от первоначальной. Столь значительный эффект старения характерен для пьезоэлектрических материалов с высокой концентрацией подвижных зарядов, миграция которых приводит к частичной экранировке поляризованного состояния.

Обращает на себя внимание асимметрия относительно оси абсцисс кривых $P(x/d)$, полученных при поляризации образца напряжением $+15$ и -15 В (см. кривые 3 и 6). Асимметрия указывает на то, что полем -15 В не удастся переполяризовать значительную часть объема пленки со стороны нижнего электрода. Это означает, что локальное поле, сформированное зарядами у нижней границы структуры, может быть весьма значительным (в данном случае не менее 150 кВ/см).

5. Обсуждение полученных результатов

Проведенные в работе исследования свидетельствуют в пользу того, что введение значительного избыточного количества оксида свинца в пленку ЦТС приводит: 1) к появлению кислородных вакансий и как следствие к электронному типу проводимости в пленке; 2) к зарядке нижнего интерфейса сегнетоэлектрического тонкопленочного конденсатора отрицательными зарядами и образованию миграционной поляризации; 3) к возникновению самополяризованного состояния вблизи нижнего интерфейса пленки; 4) к образованию незначительного по сравнению с нижним интерфейсом встречно направленного поляризованного состояния вблизи верхнего интерфейса структуры.

Результаты работы позволяют представить следующую картину возникновения самополяризации в таких пленках ЦТС. В процессе охлаждения пленки ЦТС после ее кристаллизации в структуру перовскита при температурах 520 – 550°C на приповерхностные (локализованные) состояния нижнего интерфейса конденсируются электроны присутствующих в объеме пленки кислородных вакансий. Поле этих зарядов (электронов) при температурах ниже температуры Кюри поляризует область пленки вблизи нижнего интерфейса. Для того чтобы поляризовать пленку ЦТС, это поле может быть слабым, так как значения коэрцитивных полей вблизи точки Кюри относительно малы. Высокая концентрация локализованных состояний на нижней границе раздела может быть обусловлена рядом причин, среди которых наиболее существенными нам представляются кристаллические нарушения структуры, наличие дефектов и инородных включений, например фазы PbO , химическое взаимодействие, взаимодиффузия и т.д. Следует отметить, что сама по себе зарядка нижнего интерфейса тонкопленочного конденсатора означает появление в сегнетоэлектрической пленке миграционной поляризации, поскольку в данном случае интерфейс играет роль границы зерна.

Охлаждение образца до комнатной температуры приводит к увеличению спонтанной поляризации в соответствии с ее температурной зависимостью. Это ведет к усилению деполяризующего поля, в свою очередь приводящего к увеличению миграционной поляризации» — P_2 ».

Отметим, что петли диэлектрического гистерезиса дают возможность определить величину поля смещения, наведенного миграционной поляризацией. Однако в случае неоднородно заполяризованной пленки, как в нашем случае, величина смещающего поля представляет собой некоторую усредненную величину.

Можно предполагать, что механизм зарядки нижнего интерфейса носителями заряда (электронами — как в нашем случае — либо дырками, когда основными дефектами структуры являются вакансии по свинцу или вакансии других ионов, расположенных в кубооктаэдрических положениях) и возникновение самополяризации носят универсальный характер для тонкопленочных сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Появление незначительного по сравнению с нижним интерфейсом поляризованного состояния на верхнем интерфейсе структуры не поддается однозначной интерпретации. Возможно, что некоторое количество электронов осаждается на верхнем интерфейсе структуры и захватывается на ловушки, создаваемые включениями оксида свинца. Однако это предположение требует проведения дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] D.L. Polla. *Microelectron. Eng.* **29**, 51 (1995).
- [2] R.W. Whatmore. *Ferroelectrics* **225**, 179 (1999).
- [3] G. Gerlach, G. Suchaneck, R. Kohler, T. Sandner. *Ferroelectrics* **230**, 109 (1999).
- [4] D.F. Jenkins, W.W. Clegg, G. Velu, E. Cattani, D. Remiens. *Ferroelectrics* **224**, 259 (1999).
- [5] N.F. Foster. *J. Appl. Phys.* **40**, 420 (1969).
- [6] А.В. Гориш, В.П. Дудкевич, М.Ф. Куприянов, А.Е. Панич, А.В. Турик. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1: Физика сегнетоэлектрической керамики. Издательское предприятие редакции журнала «Радиотехника», М. (1999). 368 с.
- [7] M. Adachi, T. Matsuzaki, N. Yamada, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 550 (1987).
- [8] R. Kohler, N. Neumann, N. Heß, R. Bruchhaus, W. Wersing, M. Simon. *Ferroelectrics* **201**, 83 (1997).
- [9] G. Suchaneck, R. Kohler, P. Padmini, T. Sandner, J. Frey, G. Gerlach. *Surf. Coatings Technol.* **116**, 1238 (1999).
- [10] M. Schreiter, R. Bruchhaus, D. Pitzer, W. Wersing. *Proc. Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF XI'98)*. Montreux, Switzerland (august 24–27 1998). P. 181.
- [11] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. *J. Electrocer.* **3**, 2, 151 (1999).
- [12] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. *Integrated Ferroelectrics* **22**, 525 (1998).
- [13] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5154 (1998).

- [14] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Yu. Kaptelov. *J. Graul. J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 39, 8755 (2001).
- [15] D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle, R.W. Schwartz. *J. Appl. Phys.* **76**, 7, 4305 (1994).
- [16] G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V.G. Keramidas, J.T. Evans. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 4, 484 (1995).
- [17] W.L. Warren, B.A. Tuttle, D. Dimos, G.E. Pike, H.N. Al-Shareef, R. Ramesh, J.T. Evans. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (Pt 1), 2, 1521 (1996).
- [18] E.G. Lee, J.K. Lee, J.-Y. Kim, J.G. Lee, H.M. Jang, S.J. Kim. *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 2025 (1999).
- [19] В.П. Афанасьев, С.В. Богачев, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.А. Петров, И.П. Пронин. *ЖТФ* **66**, 6, 160 (1996).
- [20] S.B. Lang. *Ferroelectrics* **106**, 269 (1990).
- [21] S.B. Lang. *Ferroelectrics* **118**, 343 (1991).
- [22] G. Suchaneck, Th. Sandner, R. Kohler, P. Padmini, G. Gerlach, V.P. Afanasjev, E.A. Tarakanov. *Proc. Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF XI'98)*. Montreux, Switzerland (august 24–27 1998). P. 187.
- [23] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов. *Письма в ЖТФ* **27**, 11, 56 (2001).
- [24] Zh. Song, W. Ren, L. Zhang, Ch. Lin. *Thin Solid Films* **353**, 25 (1999).
- [25] K. Yamakawa, O. Arisumi, K. Okuwada, K. Tsutsumi, T. Katata. *Proc. Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (ISAF XI'98)*. Montreux, Switzerland (august 24–27 1998). P. 159.
- [26] Zh.-J. Wang, R. Maeda, K. Kikuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (Pt 1), 9B, 5242 (1999).
- [27] K. Okazaki. *Ceramic Engineering for Dielectrics*. Tokyo (1969).
- [28] Yu Xu. *Ferroelectric materials and their applications*. N. Holland, Amsterdam–London–N. Y.–Tokyo (1991). 391 p.
- [29] П.В. Ковтуненко. *Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами*. Высш. шк., М. (1993). 352 с.
- [30] О.Ф. Луцкая, Е.А. Когновицкая. *Неорган. материалы*. **35**, 3, 348 (1999).
- [31] T. Kala. *Phase Trans.* **36**, 65 (1991).