08,03,06

Токи деполяризации в структуре $BiFeO_3/TiO_2(Nt)Ti$ в зависимости от времени воздействия и величины поляризующего напряжения

© Г.М. Гаджиев, Ш.М. Рамазанов¶, Н.С. Абакарова, Т.Н. Эфендиева

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

¶ E-mail: ramazanv@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 7 ноября 2025 г.
Принята к публикации 10 ноября 2025 г.

Изучено поведение токов деполяризации пленочной структуры $BiFeO_3/TiO_2(Nt)Ti$ после снятия внешнего напряжения в зависимости от длительности воздействия (0−4 s) и величины (30−55 V). Установлена неоднозначная связь времени релаксации и времени поляризации, обусловленная токами утечки и процессами захвата/эмиссии носителей на дефектные уровни (кислородные вакансии) образца. Релаксационные процессы и токи утечки существенно определяют электрические свойства мемристорных структур на основе $BiFeO_3$. Характерные времена релаксации и их связь с состоянием ловушек позволяют рассматривать методику анализа токов деполяризации как эффективный инструмент диагностики качества пленок и оценки их эксплуатационных пределов.

Ключевые слова: $BiFeO_3$, ток деполяризации, нанотрубки, тонкие пленки, сегнетоэлектрический мемристор.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62141.252-25

1. Введение

Растущие из года в год потребности обработки данных большого объема выявили проблему нехватки вычислительных мощностей компьютеров на основе архитектуры фон Неймана. Достигнутый технологический предел в размерах и быстродействии классических микрочипов не дает надежды на решение данной проблемы. Выходом из сложившейся ситуации стала инициация проектов по созданию процессоров нового поколения, где так называемый эффект „бутылочного горла фон Неймана“ преодолевается геометрическим совмещением памяти и арифметико-логического устройства в одном чипе [1,2]. Основным компонентом в такой конструкции выступает мемристор — двухполюсный энергонезависимый элемент памяти, функциональность которого обеспечивается явлением бистабильного резистивного переключения [3].

Среди тонкопленочных оксидов переходных металлов, рассматриваемых в качестве перспективных материалов при изготовлении мемристоров, особое место занимает полупроводник (диэлектрик) $BiFeO_3$ (BFO). BFO кроме выдающихся мультиферроидных свойств — высокие значения температур магнитного $T_N = 370\,^\circ$C и сегнетоэлектрического $T_c = 820\,^\circ$C упорядочения [4,5], ранее демонстрировал также и яркие свойства резистивного переключения [6,7]. В ряде работ показано, что для усиления магнитоэлектрического эффекта, улучшения электрофизических и электрохимических свойств пленок на основе BFO можно использовать буферные слои (в частности, массив нанотрубок $TiO_2(Nt)$), что расширяет возможности практического применения этих материалов [8–11].

Токи релаксации, которые возникают в тонкопленочных сегнетоэлектриках сразу после включения/выключения напряжения оказывают существенное влияние на работу элементов памяти, сильно зависят от процессов поляризации и деполяризации, приводя, иногда, к заметной модификации $J-V$ зависимостей [12–14]. Время релаксации, определяемая из зависимости $J(t)$ после подачи/сброса напряжения на образце является важным параметром активных диэлектриков. На ее значение влияют степень совершенства структуры материала, наличие ловушек захвата носителей тока и состояние границы раздела фаз пленочной структуры и может достигать величин от долей секунды до нескольких минут. Соответственно анализ кривой $J(t)$ предоставляет удобный инструмент для характеризации образца на предмет выяснения экстремальных условий эксплуатации элементов памяти при которых наступает деградация пленок.

В литературе для оценки поляризационных потерь в диэлектриках часто описывается PUND-метод (positive up negative down), где после предполяризующего треугольного импульса напряжения (длительность десятки микросекунд) через время задержки порядка 100 s измеряется потеря поляризации коротким треугольным импульсом [6,15,16]. Очень мало работ, где ток релаксации исследуется сразу после сброса напряжения, приложенного к образцу в течение нескольких секунд, особенно, что касается пленочным структурам.

В данной работе мы сообщаем о динамике изменения токов деполяризации в пленочной структуре BFO-$TiO_2(Nt)$-Ti (BFOT) в зависимости от величины предполяризующего напряжения (30−55 V) и длительности его воздействия (0−4.0 s).

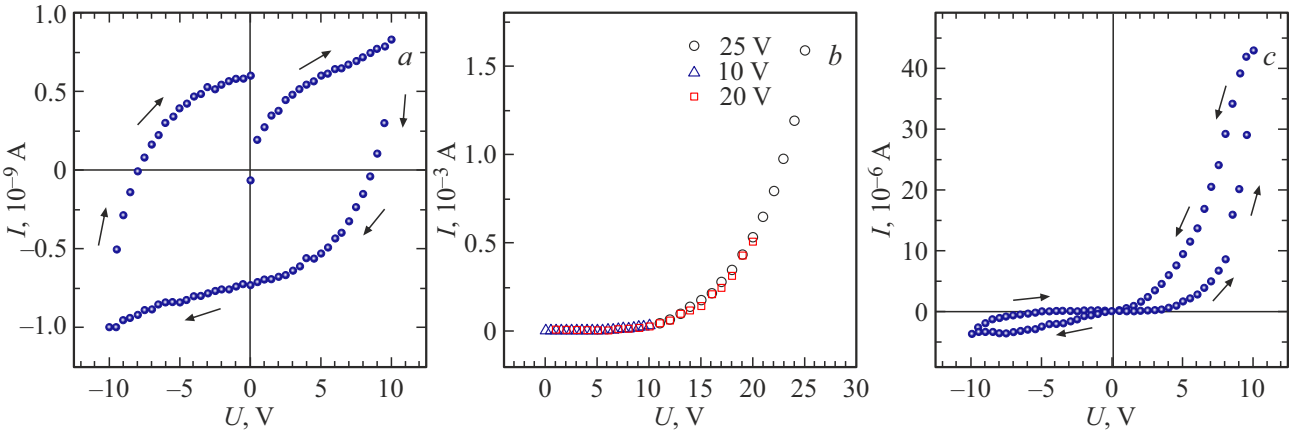


Рис. 1. *a*) — ВАХ образца до электроформовки с задержкой измерения 0.1 s. *b*) — процесс электроформовки пленки с задержкой измерения 1 s. Значения предельных напряжений в каждом цикле ВАХ указаны. *c*) — ВАХ после электроформовки с временем задержки 0.1 s.

2. Образцы и методика эксперимента

Пленки BFO выращивалось методом атомно-слоевого осаждения (АСО) на установке ALDCERAM ML-200. В качестве подложки использовалась титановая пластина, на которой предварительно электрохимическим методом была получена пленка TiO_2(Nt) в виде вертикальных нанотрубок. Толщина слоя TiO_2(Nt) составляла $\sim 2.5\,\mu$m. Толщина пленки BFO составляло ~ 90 nm, оценку проводили методом просвечивающей электронной микроскопии по сколу образца [10]. В качестве источников прекурсоров использовали $Bi(mmp)_3$ и ферроцен $Fe(cp)_2$. Температурный интервал испарения $Bi(mmp)_3$ составлял 135–145 °C, температура испарения ферроцена составляла 90 °C. АСО BiO_x состоял из импульса прекурсора $Bi(mmp)_3$ длительностью 1.2 s, далее продувка N_2 напуск импульса O_3 — 5 s, в промежутке между циклами проводили продувку азотом в течении 15 s. Затем были применены циклы АСО FeO_x. Длительность импульса прекурсора $Fe(C_5H_5)_2$ — 2 s. Количество подциклов напуска каждого прекурсора составляло 90. На всем этапе эксперимента входные и выходные газопроводы поддерживались при температуре 150 °C. Подложка располагалась на расстоянии 4–5 cm от входа. Ректор равномерно нагревался до 250 °C. После проводили термическую обработку полученных образцов на воздухе при температуре 660 °C в течении 60 min. Для проведения электрических измерений контакты наносили методом магнетронного распыления на поверхности, а нижним электродом служила титановая подложка. Более детально экспериментальная часть изготовления данной структуры описана в работе [10].

Электрические измерения выполнялись на источнике-измерителе Keithley 2400. Напряжение прямоугольной формы с длительностью от 100 ms до 4 s и амплитудой в интервале 30–55 V прикладывалось к образцу, сразу после сброса которой, измеряли $J(t)$ в течение нескольких секунд. Работа источника-измерителя была автоматизирована в среде LabVIEW. Верхний электрический контакт создавался прижимным (пружинящим) платиновым электродом с диаметром 0.3 mm, нижним контактом служила титановая подложка. Электроемкость пленок на частоте 100 Hz и 100 kHz измерялась на LCR-метре АКТАКОМ АМ-3001 при напряжении измерительного синусоидального сигнала 0.25 V.

3. Результаты и обсуждение

В этом разделе приведены экспериментальные данные по исследованию электрических свойств пленочной структуры BFOT. Основное внимание уделено ВАХ, процессам электроформовки, а также динамике токов деполяризации после снятия внешнего поляризующего напряжения. Полученные зависимости позволяют выявить характерные механизмы протекания тока, включая влияние максвелл-вагнеровской поляризации, формирование и разрушение проводящих филаментов, а также процессы захвата и эмиссии носителей на глубоких уровнях. Сравнение поведения структуры при различных временах и величинах приложенного напряжения позволило установить взаимосвязь между временем поляризации, амплитудой начального тока релаксации и механизмами утечки, определяющими электрическую стабильность исследуемых структур. На рис. 1 представлены ВАХ пленочной структуры BFOT, измеренные при развертке напряжения в форме двунаправленного сигнала треугольной формы (рис. 1, *a, b*) и при линейной развертке (рис. 1, *c*) с увеличением предела напряжения в каждом следующем цикле ВАХ.

В каждой точке развертки измерение проводилось по схеме: генерация напряжения — задержка (ожидание) — измерение тока [17]. Наличие петли гистерезиса ВАХ в высокоомном состоянии (рис. 1, *a*) обусловлено максвелл-вагнеровской поляризацией (МВП), которая состоит в накоплении заряда на границе раздела слоев вследствие протекания токов проводимости в двухслойном образце, вызывающем перераспределение

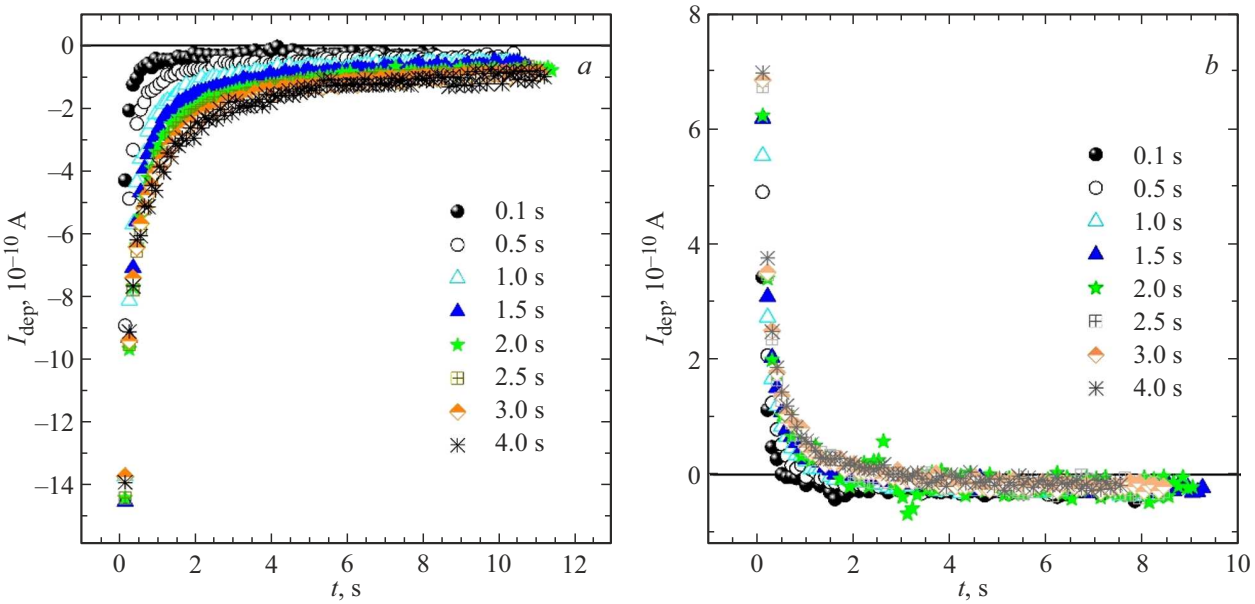


Рис. 2. Кривые релаксации токов деполяризации после сброса на ноль внешнего напряжения, *a*) — $U_{pol} = 55$ V; *b*) — $U_{pol} = -55$ V. На рисунках справа указаны времена выдержки поляризующего напряжения на образце.

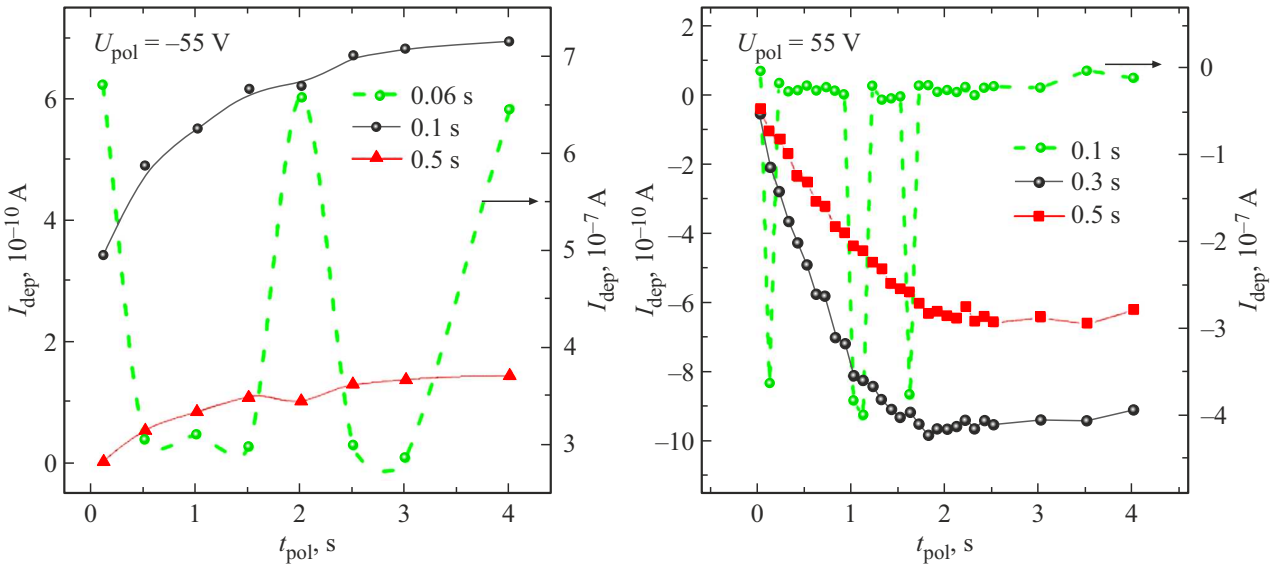


Рис. 3. Влияние времени приложения поляризующего напряжения (значения указаны на верху слева) на токи деполяризации, считанные через времена (указаны при символах) после выключения напряжения.

электрических полей и падений напряжения в слоях [18]. Процесс заканчивается при $t \gg \tau$ (время релаксации МВП), когда остается лишь сквозная составляющая проводимости. При выключении внешнего напряжения наблюдается деполяризация. Время поляризации и деполяризации, как правило, равны [18]. В результате МВП в образце возникает внутреннее поле, направленное навстречу внешнему, тогда ток через структуру при развертке напряжения, определяется соотношением [18]:

$$I = \frac{V - V_P}{R_0}, \qquad (1)$$

где V — внешнее напряжение; V_P — напряжение, соответствующее внутреннему полю; R_0 — сопротивление образца.

Электроформовка образца (рис. 1, *b*) подразумевает образование токопроводящих нитей (филаментов) при высоких значениях электрического поля. ВАХ образца после электроформовки (рис. 1, *c*) демонстрирует эффект резистивного переключения, которое происходит при формировании или разрушении токопроводящих нитей в диэлектрике. Образование филаментов связывают перераспределением кислородных вакансий, неизбежно, возникающих в процессе отжига на определенной тех-

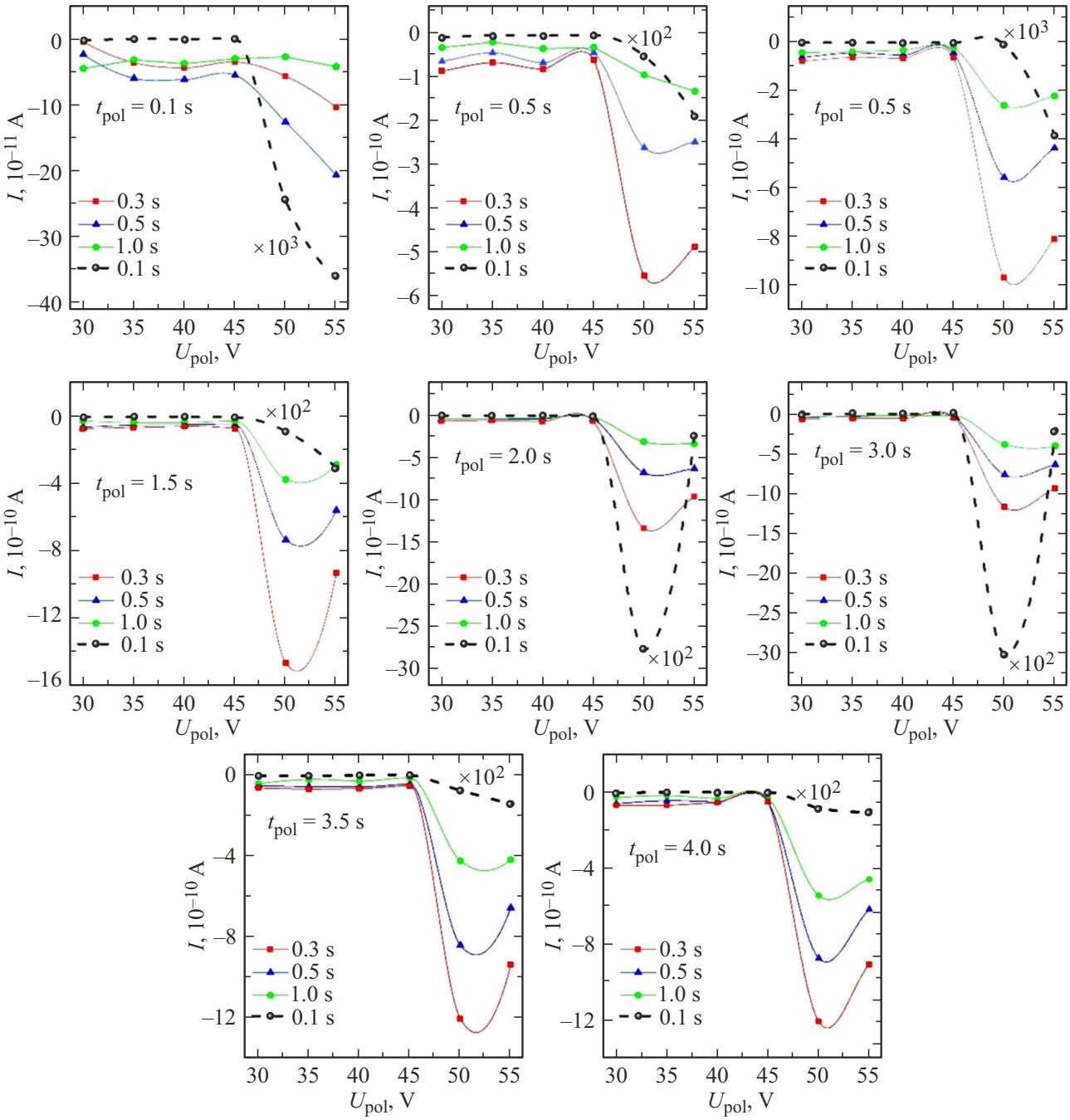


Рис. 4. Динамика изменения токов деполяризации при увеличении времени воздействия поляризующего напряжения и его величины в различные моменты времени (указаны слева внизу в рамках) после выключения напряжения.

нологической стадии изготовления образца, при приложении внешнего электрического поля. Возникает цепь положительно заряженных кислородных вакансий вдоль поля. Накопление кислородных вакансий на границе гетероперехода и в области контакта электрод-пленка, приводит к изменению ширины и высоты соответствующих энергетических барьеров, что, в конечном счете, сказывается на сопротивлении образца [19]. Диодоподобный ВАХ на рис. 1, *c* мы связываем с гетеропереходом на границе фаз пленочной структуры. На рис. 2 показана релаксация токов деполяризации после выключения внешнего поляризующего напряжения $U_{pol} = 55$ V (рис. 2, *a*) и $U_{pol} = -55$ V (рис. 2, *b*), приложенных к образцу в течение разного времени — от 0.1 s до 4 s.

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени выдержки поляризующего напряжения на образце увеличивается начальный ток деполяризации и центр кривизны $I_{dep}(t)$ незначительно смещается по оси времени вправо. Графически этот процесс изображен на рис. 3, где приведены зависимости токов деполяризации от времени приложе-

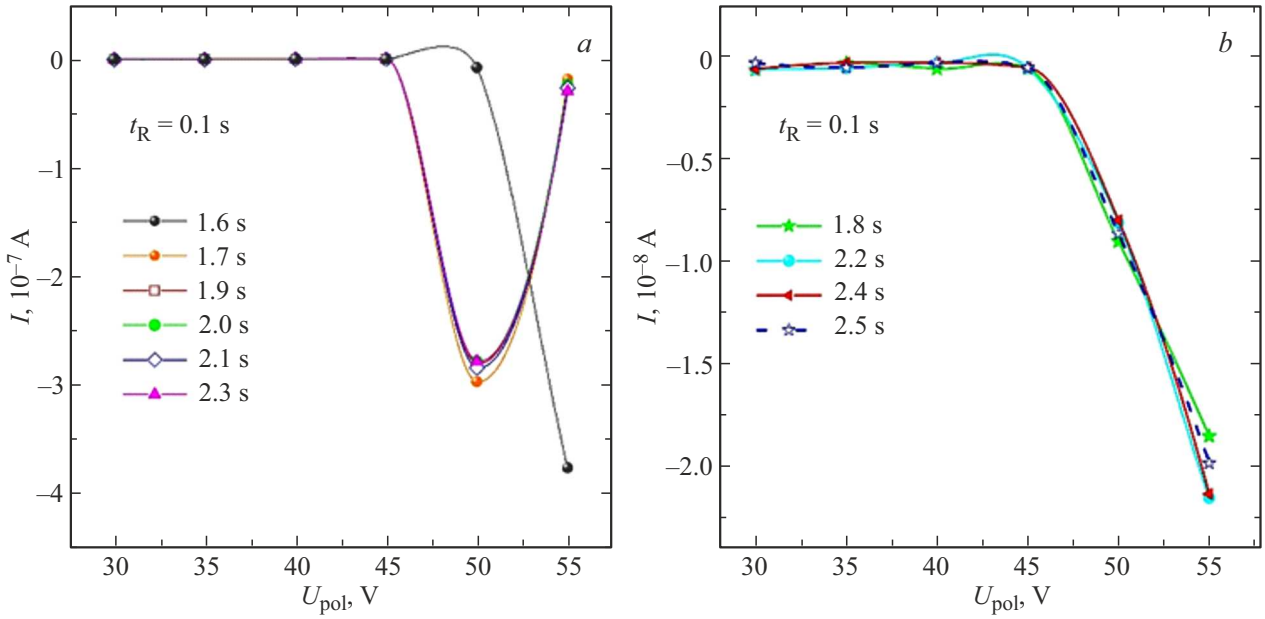


Рис. 5. Поведение токов деполяризации образца, подвергнутому действию напряжения поляризации в течение разных времен (указаны при символах), измеренных через 0,1 sec после обнуления напряжения.

ния внешнего напряжения к образу $I_{dep}(t_{pol})$, измеренных при различных временах после сброса указанных на рисунке напряжений.

Кривые $I_{dep}(t_{pol})$, измеренные через 0.1 s и 0.5 s после сброса на ноль напряжений $U_{pol} = -55$ V, $U_{pol} = 55$ V (рис. 3.) демонстрируют слабый рост с выходом на насыщение, что, логически, предполагает увеличение степени МВП при возрастании времени поляризации. Что касается кривых $I_{dep}(t_{pol})$ на ранних стадиях релаксации (0.06 s для $U_{pol} = -55$ V и 0.1 s для $U_{pol} = 55$ V), то на графиках имеются неоднозначности. Зависимость $I_{dep}(t_{pol})$ для времени считывания тока 0.06 sec после выключения $U_{pol} = -55$ V имеет явные максимумы с периодом времени поляризации 2 s, но при этом через каждые 0.5 s наблюдаются спад или рост тока. В случае $U_{pol} = 55$ V хоть и нет строгой периодичности для всплесков тока на кривой $I_{dep}(t_{pol})$ для времени считывания 0.1 s, все же имеется слабая корреляция с периодичностью ~ 0.5 s в области ~ 0 — 2 s. Можно сказать, что времена поляризации кратные ~ 0.5 s на начальном этапе релаксации токов являются характерными значениями.

Такие особенности токов деполяризации в начальный момент времени релаксации мы интерпретируем как результат влияния процессов захвата/опустошения носителей заряда на глубокие уровни с течением времени, называемой временем релаксации заполнения глубоких уровней [20]. В качестве глубоких уровней в наших образцах могут выступать кислородные вакансии. В предыдущей нашей работе [17] было показано, что время ~ 0.5 s является характерным значением для переходных токов после подачи напряжения на образец. Таким образом, с большой долей вероятности, можно предположить, что при временах поляризации ~ 0.5 s и кратных этому значению, происходит модуляция поляризации соответственно и деполяризации. Консолидированная информация о динамике изменения токов деполяризации при вариации времени приложения поляризующего напряжения и его величины, считанных при различных начальных временах после сброса на ноль внешнего напряжения $I(U_{pol})$ для времени считывания 0.3, 0.5 и 1 s проходят через максимум (по абсолютной величине) в окрестности напряжения ~ 50 V начиная с времени поляризации $t_{pol} = 0.5$ s и до $t_{pol} = 4$ s (см. рис. 4).

Значение тока в максимумах тем ниже, чем больше время считывания t_R после сброса напряжения на ноль, как и должно быть согласно рис. 2. Характер кривых $I(U_{pol})$ для времени считывания 0.1 s выделяется из общей картины. Максимумы $I(U_{pol})$ наблюдаются только для $t_{pol} = 2$ s и $t_{pol} = 3$ s. Более детально участок между этими значениями времени поляризации рассмотрен на рис. 5, из которого видно, что максимумы на зависимостях $I(U_{pol})$ проявляют себя при времени поляризации между 1.7 и 2.3 s (рис. 5, *a*), а дальше идет немонотонный рост тока (рис. 5, *b*).

Максимумы на рис. 4 и рис. 5 — следствие потери поляризации при данных временах действия напряжения выше 50 V в результате токов утечки, обусловленных разными механизмами. В области высоких полей (> 20 kV/cm, рис. 1, *b*) анализировалось наличие механизмов протекания тока, инициированных эмиссиями Шоттки, Пула-Френкеля и током ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ — SCLC). ВАХ (рис. 1, *b*) перестраивали в координатах Шоттки (Sch) $\ln(I) - E^{1/2}$, Пула-Френкеля (P-F) $\ln(I/E) - E^{1/2}$ и

ТОПЗ $\ln(I) - \ln(E)$. В области высоких напряженностей ($> 20\,\text{kV/cm}$) участки этих зависимостей имеют линейный характер. Для них определялись коэффициенты наклона K_{Sch}, $K_{\text{P-F}}$ и K_{SCLC} соответствующих прямых. В координатах ТОПЗ значение K_{SCLC} оказалось больше 4, т. е. этот механизм в данной области неприемлем. По коэффициентам K_{Sch}, и $K_{\text{P-F}}$ рассчитывались значения диэлектрической постоянной по формуле [21]:

$$\varepsilon_{\text{i}} = \frac{1}{(kT)^2}\frac{q^3}{m\pi\varepsilon_0}\frac{1}{K^2}, \qquad (2)$$

где коэффициент m для механизма Шоттки равен 4, а для механизма Пула-Френкеля — 1, K — соответствующий значениям m коэффициент наклона, ε_0 — электрическая постоянная. Расчеты показали, что в области высоких полей основным механизмом токов утечки является эмиссия Пула-Френкеля: $\varepsilon_{\text{i}} \approx 2.2$ для $K_{\text{P-F}} = 0.02$.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено что с увеличением времени поляризации возрастает амплитуда начального тока деполяризации. Характерные времена релаксации ($\sim 0.5\,\text{s}$) свидетельствуют о влиянии процессов захвата/эмиссии носителей на кислородные вакансии. В области высоких полей основным механизмом токов утечки является эмиссия Пула-Френкеля: $\varepsilon_{\text{i}} \approx 2.2$ для $K_{\text{P-F}} = 0.02$, при напряжениях около 50 V. Полученные результаты показывают, что релаксационные процессы существенно определяют поведение мемристивных структур на основе $BiFeO_3$. Методика анализа токов деполяризации может использоваться для диагностики качества пленок и прогнозирования эксплуатационной стабильности элементов памяти нового поколения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Borghetti, G.S. Snider, P.J. Kuekes, J.J. Yang, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature Letters **464**, 873 (2010).
[2] J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart. Nat. Nanotechnol. **8**, 13 (2013).
[3] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature letters **453**, 80 (2008).
[4] S.M. Yakout. J. Supercond. Nov. Magn. **34**, *2*, 317 (2021).
[5] N.A. Spaldin, R. Ramesh. Nat. mater. **18**, *3*, 203 (2019).
[6] A.Q. Jiang, C. Wang, K.J. Jin, X.B. Liu, J.F. Scott, Ch.S. Hwang, T.A. Tang, H.B. Lu, G.Z. Yang. Adv. Mater. **23**, 1277 (2011).
[7] Z. Zhao, A. Abdelsamie, R. Guo, S. Shi, J. Zhao, W. Lin, K. Sun, J. Wang, J. Wang, X. Yan, J. Chen. Nano Research **15**, *3*, 2682 (2022).
[8] J. Wu, J. Wang. J. Appl. Phys. **108**, *9*, 094107 (2010).
[9] J. Wu, X. Lou, Y. Wang, J. Wang. Electrochem. Solid-State Lett. **13**, *2*, 9 (2009).
[10] S. Ramazanov, F. Orudzhev, G. Gajiev. Surfaces **7**, *1*, 1 (2024).
[11] S. Ramazanov, F. Orudzhev, G. Gajiev, V. Holcman, R.S. Matos, H.D. da Fonseca Filho, S. Tălu, D. Selimov. Appl. Surf. Sci. 647, 158863 (2024).
[12] Yu.V. Podgorny, A.N. Antonovich, K.A. Vorotilov & A.S. Sigov. Ferroelectrics **544**, 82 (2019).
[13] Y.V. Podgorny, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov. AIP Advances **6**, *9*, 095025 (2016).
[14] Ю.В. Подгорный, П.П. Лавров, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **57**, *3*, 465 (2015).
[15] S. Lancaster, P.D. Lomenzo, M. Engl, B. Xu, T. Mikolajick, U. Schroeder, S. Slesazeck. Front. Nanotechnol. **4**, *17*, 1 (2022).
[16] J.H. Lee, Y. Lee, J.-K. Han, K.D. Kim, S.R. Byun, H.W. Park, C.S. Hwang. Adv. Electron. Mater. **11**, *3*, 2400516 (2024).
[17] Г.М. Гаджиев, Ш.М. Рамазанов, Н.С. Абакарова, Т.Н. Эфендиева. ФТТ 66, 2, 259 (2024).
[18] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. Теория диэлектриков. Энергия, М.-Л. (1965). 344 с.
[19] T. You, N. Du, S. Slesazeck, T. Mikolajick, G. Li, D. Bürger, I. Skorupa, H. Stöcker, B. Abendroth, A. Beyer, K. Volz, O.G. Schmidt, H. Schmidt. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 19758 (2014).
[20] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Наука, Л. (1981). С. 28.
[21] Ю.В. Подгорный, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, *3*, 859 (2012).

Редактор Ю.Э. Китаев