

05

## **Пьезо- и пироэлектрические петли гистерезиса униполярных тонких пленок цирконата-титаната свинца**

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

Университет г. Авейро, Португалия  
Тверской государственный университет, Тверь, Россия  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
Россия  
E-mail: dmitry@ua.pt

*Поступило в Редакцию 20 декабря 2008 г.*

Исследованы петли пьезо- и пироэлектрического гистерезиса в пленках ЦТС, сформированных на кремниевой подложке, состав которых соответствует области морфотропной фазовой границы. Показано, что униполярность (самополяризация) в таких пленках может достигать значений, близких к остаточной поляризации. Циклирование в сильном электрическом поле приводит к резкому падению в нем остаточной поляризации и коэрцитивного поля, связанному с пиннингом доменных стенок и действием на пленку растягивающих механических напряжений.

PACS: 77.80.Dj, 77.80.Fm

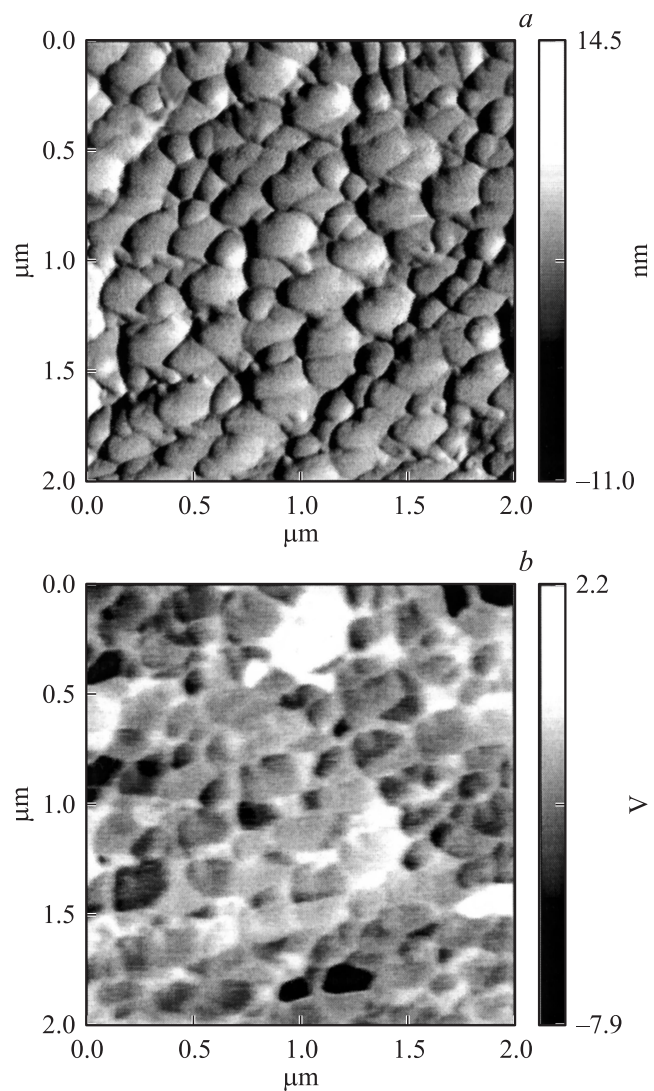
Тонкие пленки твердых растворов  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (ЦТС) являются одними из самых эффективных материалов при создании устройств микроэлектромеханики и ИК-сенсоров [1–4]. Для этих целей оптимальными считаются составы, соответствующие области морфотропной фазовой границы (МФГ), которая разделяет тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы и где практически важные физические параметры проходят через максимум [5]. С прикладной точки зрения целесообразно использовать естественно-униполярные (самополяризованные) пленки, в которых макроскопическое полярное состояние устанавливается в процессе их формирования, в этом случае отпадает потребность в их последующей поляризации. В пленках ЦТС тетрагональных составов, прилегающих к титанату свинца, величина поляризации достигала уровня максимально возможной (остаточной)

поляризации [6–8]. С ростом концентрации циркония, в области МФГ, самополяризация падала до значений, близких к нулю [8], что связывалось с действием на пленку растягивающих механических напряжений со стороны кремниевой подложки [9]. Однако, согласно [7], это падение было не столь значительно. Задачей настоящей работы являлась оценка степени униполярности пленок ЦТС, состав которых близок к МФГ.

Униполярность тонкопленочного Pt–ЦТС–Pt конденсатора, сформированного на кремниевой подложке, оценивалась из пьезоэлектрических, пироэлектрических и диэлектрических петель гистерезиса. Сегнетоэлектрические слои толщиной 0.5–0.7  $\mu\text{m}$  были сформированы методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ . Пленки осаждались при низкой температуре ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ) и подвергались термообработке при  $T = 550^\circ\text{C}$  в течение 1 h [10]. Униполярное состояние в пленке ЦТС достигалось добавлением в мишень избыточного количества (10% mol.) оксида свинца [11].

Топографические изображения и распределение потенциала пленок ЦТС исследовались в режиме контактной моды с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) „Nanoscope-IIIa“ (Digital Instruments, USA), оборудованного синхронизирующим усилителем (Stanford Research SR-830) и функциональным генератором для приложения переменного (амплитуда 5 V, частота 50 kHz) и постоянного напряжения. Характерное время подачи импульса постоянного напряжения и время измерения пьезоэлектрического отклика при получении петель гистерезиса равнялись 1 s (режим остаточного пьезоотклика). Измерения пироэлектрических характеристик выполнялись динамическим методом с использованием прямоугельно-модулированных световых импульсов (длина волны  $\sim 0.63 \mu\text{m}$ , мощность 30 mW, частота модуляции 24 Hz) [12]. Пироэлектрические петли гистерезиса изучались также в режиме остаточного пироотклика. Петли диэлектрического гистерезиса пленок были получены с использованием модифицированной схемы Сойера–Тауэра непосредственно в поле с частотой 50 Hz. При всех измерениях петель гистерезиса положительное напряжение, отложенное по оси абсцисс, соответствовало подаче положительного потенциала на нижний электрод сегнетоэлектрической пленки.

Перовскитовая структура пленки ЦТС (рис. 1, *a*) характеризовалась средним размером зерен  $\approx 150\text{--}250 \text{ nm}$ . Шероховатость поверхности сегнетоэлектрического слоя составляла  $\sim 25 \text{ nm}$ . Согласно микроэлектронному исследованию поперечного скола пленки, зерна имели столбчатую структуру с преимущественной  $\langle 111 \rangle$ -ростовой текстурой.



**Рис. 1.** АСМ-изображение рельефа поверхности пленки ЦТС, осажденной на кремниевой подложке (а), изображение доменной структуры (б); гистограмма распределения пьезоэлектрического отклика (с).

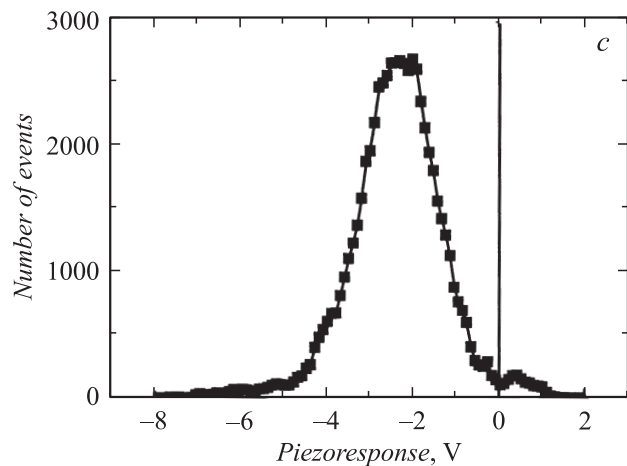
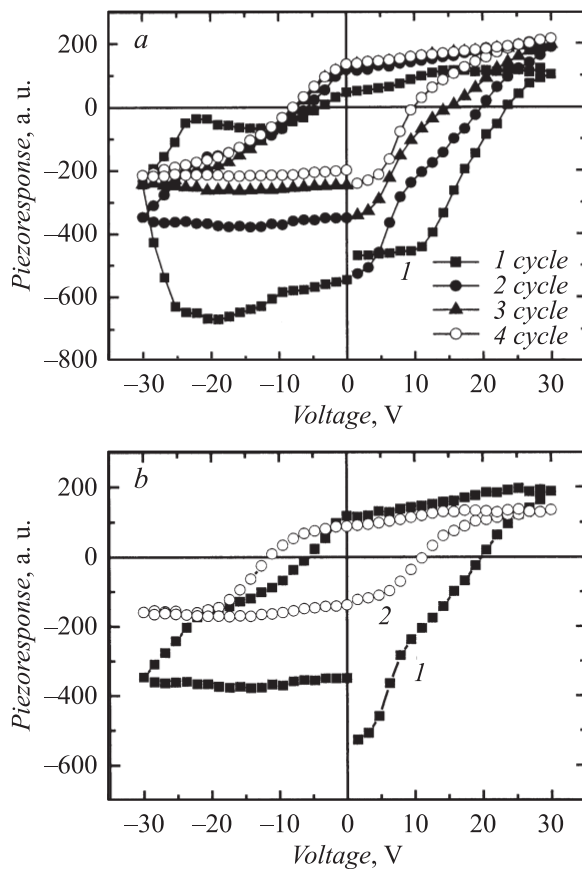


Рис. 1 (продолжение).

Изображение доменной структуры униполярной пленки показано на рис. 1, *b*. Пьезоэлектрический сигнал с поверхности пленки принимал преимущественно отрицательные значения (см. вертикальную шкалу), что подтверждается кривой распределения амплитуды пьезоэлектрического отклика по площади сканируемой поверхности (рис. 1, *c*). Максимум гистограммы распределения, смещенный в отрицательную область значений пьезоотклика, означает, что вектор поляризации в большинстве зерен ориентирован к нижнему интерфейсу. Особенностью гистограммы является также длинный „хвост“, соответствующий областям с аномально большой величиной пьезоотклика.

На рис. 2, *a* представлены циклические измерения петель пьезоэлектрического гистерезиса локального участка пленки, начальный пьезоотклик которого соответствовал области вблизи максимума гистограммы распределения (рис. 1, *c*). Как и ранее, отрицательные значения пьезоэлектрического сигнала соответствуют вектору самопроизвольной поляризации, ориентированному в сторону нижнего интерфейса. Гистерезисная кривая, полученная в результате первого цикла, отличалась сильной асимметрией как по оси абсцисс, так и по оси ординат. Амплитудное значение приложенной разности потенциалов (30 V) соответствовало высокой напряженности электрического поля



**Рис. 2.** *a* — эволюция петель пьезоэлектрического гистерезиса; *b* — петли гистерезиса, снятые во втором цикле измерения в локальной точке (кривая 1) и на верхнем электроде (диаметр 150 μm) (кривая 2).

в образце ( $\approx 420$  kV/cm). Униполярность пленки, определенная по соотношению начального пьезоотклика к величине, достигнутой в конце 1 цикла гистерезисной кривой, составляла  $\approx 0.9$  (рис. 2, *a*, кривая 1). Последующее циклирование в сильном поле приводило к уменьшению пьезоэлектрического отклика, уменьшению коэрцитивного поля,

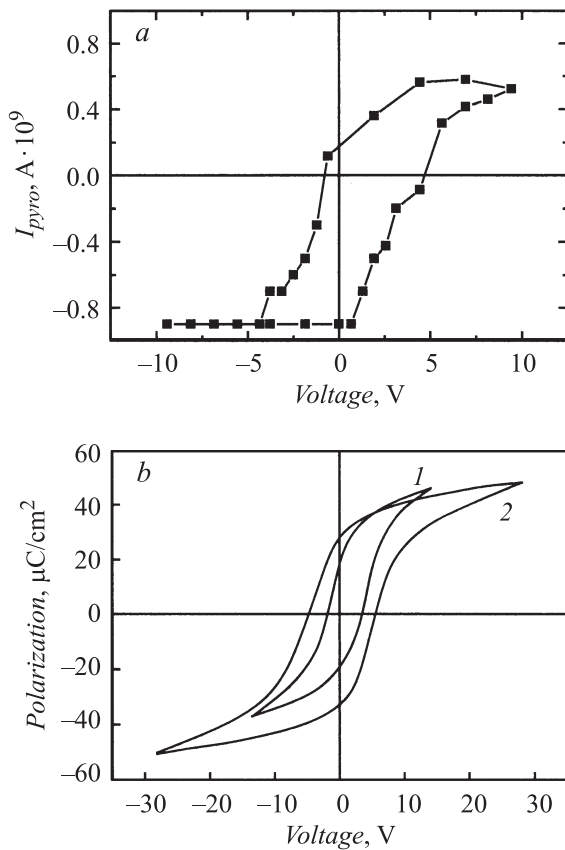
уменьшению внутреннего поля (определяемого по сдвигу петли по оси абсцисс) и асимметрии петли относительно оси ординат.

На рис. 2, *b* представлены пьезоэлектрические петли гистерезиса, полученные при втором цикле измерения как с локального участка пленки (кривая 1), так и с верхней контактной площадки (кривая 2). При наличии верхнего электрода на пленке наблюдается симметризация петли гистерезиса, хотя численные значения пьезоотклика существенно уменьшаются по сравнению с аналогичными, полученными на локальном участке пленки.

Характер полученных пьезоэлектрических петель гистерезиса (рис. 2, *a*) свидетельствует о существовании сильного поля, направленного от поверхности пленки к нижнему электроду. Это поле вызвано объемным отрицательным зарядом, локализованным на нижнем интерфейсе, который поляризует прилегающую область пленки [11]. Величина усредненного внутреннего поля, определенного из пьезоэлектрических измерений, близка аналогичным значениям, определенным из петель пироэлектрического (рис. 3, *a*) и диэлектрического (рис. 3, *b*) гистерезиса, и варьируется в диапазоне 20–25 kV/cm. При действии сильного электрического поля петли пироэлектрического и диэлектрического гистерезиса симметризируются аналогично случаю, показанному на рис. 2, *b*, кривая 2.

Необычно сильная эволюция пьезоэлектрических петель (рис. 2, *a*) может быть обусловлена рядом причин. Одна из них связана с проблемой „растекания“ электрического поля, созданного кантилевером, в объеме пленки вблизи нижнего электрода [13–14]. Поэтому для переключения поляризации в этой части сегнетоэлектрического слоя требуется существенно большее напряжение, чем при переключении поляризации при наличии верхней контактной площадки (рис. 2, *b*). По-видимому, даже в максимальном поле, приложенном к образцу, не удастся нейтрализовать весь заряд, сконцентрированный вблизи нижнего интерфейса. Тем не менее в течение нескольких циклов процесс рассасывания зарядов с энергетически неглубоких ловушек все-таки происходит, что приводит к уменьшению внутреннего поля, и, как следствие, распаду поляризованного состояния. В результате циклирования (рис. 2, *a*, циклы 2–4) величина отрицательного пьезоотклика уменьшалась более чем вдвое.

Уменьшение остаточной поляризации может происходить также из-за пиннинга доменных стенок и переориентации нормально расположенных к плоскости пленки 180-градусных доменов под действием



**Рис. 3.** Пирозлектрическая (a) и диэлектрические (b) петли гистерезиса. В сильном электрическом поле (3b, кривая 2) петли гистерезиса симметризируются.

сильных растягивающих механических напряжений, действующих со стороны кремниевой подложки на пленку ЦТС. Уменьшение коэрцитивного поля с ростом числа циклов, по-видимому, связано с тем, что из процесса переключения выпадают характерные для ромбоэдрической фазы  $109^\circ$  ( $71^\circ$ ) домены, для реполяризации которых требуются более сильные поля, чем для  $180^\circ$ -доменов.

Необычный вид гистограммы, связанный с существованием микрообластей с высокими отрицательными значениями пьезоотклика („хвост“ на рис. 1, с), может быть обусловлен действием неоднородных механических напряжений, приводящих к деформации кристаллической решетки этих областей, аномальному росту в них спонтанной поляризации и соответственно пьезоэлектрического отклика [14].

Работа выполнена при поддержке программы Минобразования РНП 2.1.1.3674, госконтракта ФАНИ № 02.513.11.3332 и фонда поддержки науки и технологий, Португалия (грант SFRH/BD/22391/2005).

## Список литературы

- [1] *Shorrocks N.M., Patel A., Walker M.J. et al. // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 59–66.*
- [2] *Polla D.L. // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 51–58.*
- [3] *Whatmore E.W. // Ferroelectrics. 1999. V. 225. P. 179–192.*
- [4] *Muralt P., Kholkin A., Kohli M. et al. // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 67–70.*
- [5] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.*
- [6] *Iijima K., Ueda I., Kugimiya K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 2149–2151.*
- [7] *Kholkin A.L., Brooks K.G., Taylor D.V. et al. // Integrated Ferroelectrics. 1998. V. 22. P. 525–533.*
- [8] *Bruchhaus R., Pitzer D., Schreiter M. et al. // J. Electroceram. 1999. V. 3. P. 151–162.*
- [9] *Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Гольцев А.В. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 9. С. 1685–1690.*
- [10] *Афанасьев В.П., Богачев С.В., Зайцева Н.В. и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. С. 160–169.*
- [11] *Афанасьев В.П., Мосина Г.Н., Петров А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 11. С. 56–63.*
- [12] *Богомолов А.А., Сергеева О.Н., Киселев Д.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 11. С. 42–50.*
- [13] *Harnagea C., Pignolet A., Alexe M. et al. // Appl. Phys. A. 2000. V. 70. P. 261–267.*
- [14] *Abe K., Komatsu S., Yanase N. et al. // J. Jpn. Appl. Phys. 1997. V. 36. Part I. N 9B. P. 5846–5853.*