

05;11;12

Объемный заряд и токи термодеполяризации в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© С.Г. Гах, Е.Д. Рогач, Е.В. Свиридов

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 29 февраля 2000 г.)

В тонких пленках цирконата-титаната свинца, полученных методом ВЧ катодного распыления, исследовались эффекты, связанные с объемным зарядом. В сегнетоэлектрической фазе наблюдались эффекты, свидетельствующие о формировании объемного заряда при диэлектрическом старении. Процессы накопления и разрушения объемного заряда исследовались методом токов термостимулированной деполяризации. Определены пики токов, обусловленные предварительной поляризацией постоянным электрическим полем, а также связанные с диэлектрическим старением. Впервые наблюдались эффекты, которые можно объяснить перестройкой структуры точечных дефектов с образованием более сложных комплексов дефектов, например димеров. Приведены значения энергии активации опустошения ловушек (0.98 eV) и разрушения комплексов дефектов (1.20 eV).

Введение

Внутренние поля объемных зарядов оказывают значительное влияние на свойства как объемных, так и пленочных сегнетоэлектриков [1–3]. Возникновение объемного заряда в диэлектрике обычно связано с наличием центров захвата или ловушек, обусловленных существованием различного рода дефектов. В случае тонких сегнетоэлектрических пленок помимо примесных ионов, вакансий, границ зерен, границ доменов большую роль могут играть также границы электрод–пленка и пленка–подложка.

В настоящей работе исследовались процессы создания и разрушения объемного заряда в тонких пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС). Эффекты объемного заряда выявлялись при изучении процессов реполяризации и температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Наличие объемного заряда непосредственно обнаруживалось методами токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [4,5], позволяющими получать информацию о центрах захвата, ответственных за формирование объемного заряда. До недавнего времени методы токов ТСД для исследования тонких сегнетоэлектрических пленок практически не применялись. В работе [6] токи ТСД получены лишь в интервале температур от комнатной до 573 К для пленок (PbLa)TiO₃.

Объект исследования и методика эксперимента

Тонкие пленки ЦТС состава Pb(Ti_{0.45}Zr_{0.53}W_{0.01}Cd_{0.01})O₃ были получены методом ВЧ катодного распыления на подложках из нержавеющей стали и Pt [7]. Для создания сэндвич-структур на свободную поверхность пленки наносились электроды из Pt. Площадь электродов 1.8 и 3.8 mm². Толщина пленок составляла 1.5–2.0 μm.

По данным рентгеновского анализа, пленки были поликристаллическими перовскитной структуры. Петли заряда $P(E)$ и тока $i(E)$ изучались в диапазоне частот реполяризующего напряжения от 0.001 до 100 Hz. Диэлектрическая проницаемость измерялась мостовым методом (измерительное напряжение 0.3 V частотой 1 kHz). Токи ТСД измерялись в режиме короткого замыкания и регистрировались самопишущим потенциометром при нагревании пленки с постоянной скоростью 6 K/min в диапазоне температур от комнатной до 870 K.

Результаты и их обсуждение

Свежеприготовленные пленки на платиновых подложках имели коэрцитивное поле $E_c = 3–3.5 \cdot 10^6$ V/m, реориентационную поляризацию 0.25–0.28 C/m² и остаточную поляризацию 0.19–0.24 C/m² при частоте измерительного напряжения 50 Hz. По мере диэлектрического старения (без воздействия электрических полей и повышенных температур) на петлях тока $i(E)$

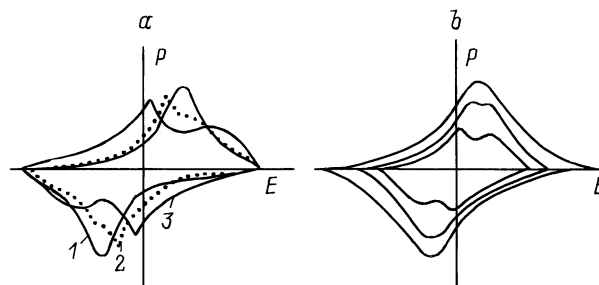


Рис. 1. Петли тока $i(E)$ пленки ЦТС на платиновой подложке. *a* — сразу после изготовления (1), через 30 суток (2), через 100 суток (3) старения, амплитуда реполяризующего поля $12 \cdot 10^6$ V/m; *b* — через 100 суток старения при $f = 50$ Hz и амплитудах реполяризующего поля, V/m: $9 \cdot 10^6$, $12 \cdot 10^6$, $17 \cdot 10^6$.

вместо одиночных максимумов формировались двойные (рис. 1), свидетельствующие, согласно [1,2], о возникновении внутреннего поля объемного заряда. Величина внутреннего поля неполяризованной пленки составляла после старения в течение 100 суток $0.3-0.5 \cdot 10^7$ V/m и отличалась высокой стабильностью по отношению к внешним воздействиям. Так, разрушение внутреннего поля не происходило ни за 10^5 циклов переполаризации в поле $3 \cdot 10^7$ V/m при 50 Hz, ни при кратковременном прогреве до 700 K. С понижением частоты переполаризующего поля и увеличением его амплитуды внутреннее поле уменьшалось, восстанавливаясь при выдержке в переменном поле частотой 50 Hz. Эффекты старения наблюдались также на поляризованных пленках. Состаренные образцы обнаруживали повышенную стабильность поляризованного состояния к внешним воздействиям. При повышенных температурах старение происходило быстрее — за 16–20 h при 350–390 K.

Для пленок на стальных подложках в процессе старения также наблюдалось возникновение внутреннего поля, хотя его величину не удалось оценить вследствие значительно более широкого распределения областей пленки по коэрцитивным полям и отсутствия насыщения поляризации. Формирование внутреннего поля завершалось через 30–40 суток при комнатной температуре и за 7–9 h при 350 K. О наличии двойных максимумов на петлях тока также сообщалось в работе [8], в которой изучались процессы переполаризации в тонких пленках цирконата-титаната свинца, полученных из растворов.

В температурной зависимости диэлектрической проницаемости кроме обычного максимума при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (температура Кюри $T_c = 660$ K) возникал небольшой дополнительный максимум диэлектрической проницаемости в интервале температур от 520 до 570 K. Этот максимум наблюдался при нагревании и отсутствовал при охлаждении и повторном нагревании, однако восстанавливался после нескольких суток диэлектрического старения. Подобная аномалия ранее наблюдалась для кристаллов и керамики титаната свинца, а также керамики ЦТС [9] и связывалась с наличием точечных дефектов структуры, а именно вакансий по свинцу.

Дальнейшее изучение процессов формирования и разрушения объемного заряда проводилось методом токов ТСД в тонких пленках на стальных подложках. Измерялись образцы пленок как состаренные неполяризованные, так и после поляризации постоянным электрическим полем. Поляризация проводилась при охлаждении образцов в интервале температур 720–670 K, т.е. при температурах выше T_c соответствующего объемного материала. Дальнейшее охлаждение образцов до комнатной температуры происходило в режиме короткого замыкания. Такой режим поляризации был выбран для того, чтобы при создании электрентной поляризации попытаться избежать участия сегнетоэлектрической поляризации и таким образом выделить чисто объемно-зарядовые эффекты.

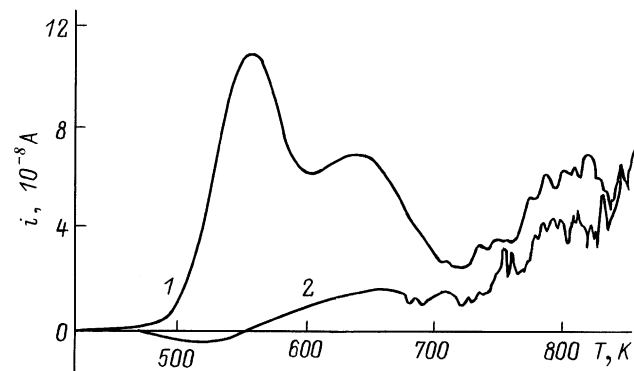


Рис. 2. Токи ТСД состаренной неполяризованной пленки (1) и при повторном нагревании (2). Подложка — нержавеющая сталь.

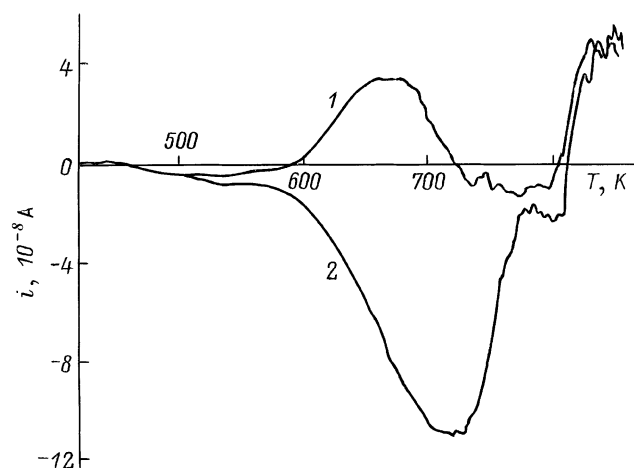


Рис. 3. Токи ТСД поляризованной пленки. Измерения выполнены через 1 сутки после поляризации.

Неполяризованные состаренные пленки обнаруживали токи ТСД с двумя пиками (рис. 2). Ток во внешней цепи для таких пленок всегда был направлен от платинового электрода к подложке. При повторном нагревании эти пики отсутствовали.

На рис. 3 приведены токи ТСД поляризованных образцов. Кривая 1 соответствует случаю, когда "+" поляризирующего напряжения подсоединен к платиновому электроду, кривая 2 — для противоположного направления поляризирующего напряжения. Как правило, отрицательный пик выше по температуре, чем положительный, на несколько десятков градусов. Обнаружено влияние времени старения поляризованной пленки на форму тока ТСД: если сразу после поляризации возникал одиночный пик тока, то с ростом времени выдержки при комнатной температуре поляризованной пленки возникал и увеличивался дополнительный пик тока при более низкой температуре (рис. 4). При этом наблюдались постепенное смещение основного пика в сторону более низких температур и как бы "перетекание" части заряда высокотемпературного пика в низкотемпературный

при сохранении суммарной величины заряда. На разных образцах процесс "перетекания" наблюдался в течение времени от единиц до десятков суток.

Различие величин пиков токов ТСД в зависимости от знака поляризующего напряжения, а также определенность знака и формы исходного тока в состаренной неполяризованной пленке, по-видимому, являются следствием асимметрии, заложенной в самой структуре пленки, и выражается зачастую в естественной самополяризации [10]. Анализ полученных пиков токов ТСД проводился в предположении, что появление этих пиков обусловлено термическим высвобождением носителей, захваченных на ловушки. Заполнение ловушек может происходить либо инжектированными носителями в процессе поляризации электрическим полем, либо без воз-

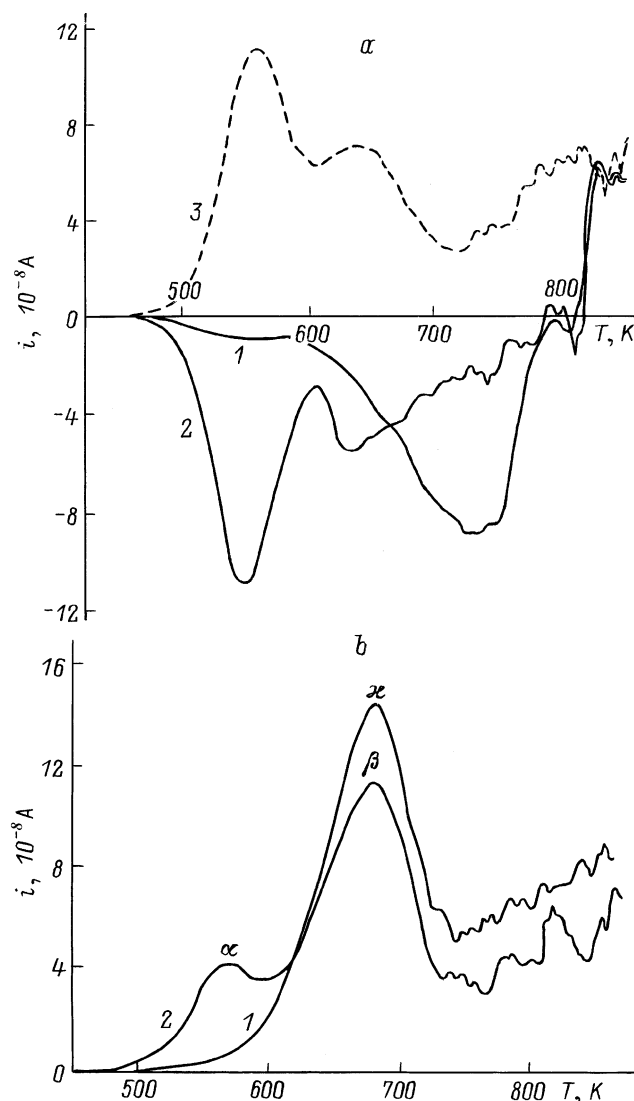


Рис. 4. Токи ТСД для двух поляризованных (*a, b*). *a* — измерение через 3 суток (1), через 18 суток после поляризации (2), ("—" поляризующего напряжения на Pt электроде), образец пленки тот же, что и на рис. 2, 3 — то же, что кривая 1 на рис. 2; *b* — измерение через 2 h после поляризации (1) и через 6 суток (2) ("+" поляризующего напряжения на Pt электроде).

действию внешнего поля перераспределением свободных носителей во внутреннем поле. Существование значительной инжекции в наших пленках было показано в [11], что в общем согласуется с литературными данными по тонким пленкам [3]. Захваченные на ловушки носители при охлаждении пленки "замораживаются", создавая объемный заряд.

Энергии активации E_t и температуры T_m соответствующих максимумов токов ТСД

Параметры	Свежеполяризованная пленка, пик χ	Состаренная пленка	
		Низкотемпературный пик α	Высокотемпературный пик β
Энергия активации E_t , eV	0.98	1.20	1.07
Температура максимума T_m , K	675	564	673

действия внешнего поля перераспределением свободных носителей во внутреннем поле. Существование значительной инжекции в наших пленках было показано в [11], что в общем согласуется с литературными данными по тонким пленкам [3]. Захваченные на ловушки носители при охлаждении пленки "замораживаются", создавая объемный заряд.

Результаты оценки значений энергии активации E_t процесса опустошения ловушек, полученные методами "начального подъема" и "полуширины" пика [5,12], для одного из образцов представлены в таблице (пики токов, по которым рассчитаны значения E_t , показаны на рис. 4 *b*). Из таблицы видно, что появляющемуся при старении низкотемпературному пику тока ТСД соответствует большее значение энергии активации ($E_{t\alpha}$), чем пикам тока, полученным сразу после поляризации ($E_{t\chi}$). Этот результат не согласуется с обычным представлением о том, что более высокотемпературному пику соответствует более высокая энергия активации. Наблюдаемый большой разброс значений E_t как для различных образцов, так и в зависимости от использованного метода оценки заставляет относиться к полученным значениям E_t с некоторой осторожностью и требует дополнительной проверки. Тем не менее полученные величины $E_{t\alpha}$ были всегда больше, чем $E_{t\chi}$, или близки им при значительном (на 100 и более градусов) различии температурного положения соответствующих пиков ($T_{m\chi} \gg T_{m\alpha}$). Для всех исследовавшихся образцов установлено, что предварительная поляризация постоянным полем вызывает появление вполне определенных пиков ТСД: форма и направление тока, количество пиков и их положение на температурной шкале зависят от знака поляризующего поля и длительности последующего старения.

Величина плотности заряда, высвобождаемого при нагревании, оцененная из площади под кривой максимума тока ТСД, достигает аномально больших (по сравнению с экранирующим зарядом сегнетоэлектрической поляризации) значений — на некоторых образцах до $5000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Отсюда концентрация заполненных ловушек при предположении их равномерного распределения по всему объему пленки достигает $N_l \cong 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Эта величина выше на 1–2 порядка, чем полученная из токов, ограниченных объемным зарядом, для совершенных пленок [3].

Своеобразное проявление эффектов старения — появление дополнительного пика при более низкой температуре на токах ТСД в сегнетоэлектрических материалах, так же как и "перетекание" заряда при этом, по видимому, наблюдалось нами впервые, поскольку обычно в результате старения в диэлектриках наблюдали [4] уменьшение пиков токов ТСД, их смещение в сторону более высоких температур и объясняли это перезахватом носителей на более глубокие ловушки.

Полученные нами результаты заставляют предположить, что в процессе поляризации постоянным полем инжектируемые носители захватываются на обусловленные присутствием вакансий ловушки, которые затем при старении участвуют в образовании более сложных комплексов дефектов, например димеров, аналогичных найденным в CdS [12]. В нашем случае это могут быть пары примесный ион–вакансия, свинцовая вакансия–кислородная вакансия. Тогда в состаренной пленке первый низкотемпературный пик может быть связан с распадом комплекса, а высокотемпературный — с опустошением получившихся при этом распаде простых ловушек. Каждый из этих процессов имеет свою энергию активации, не связанную с другой, и в результате возможно появление пика с большей E_i при меньшей температуре. Более детальная идентификация дефектов, ответственных за наблюдаемые эффекты поляризации и старения, в настоящее время не представляется возможной ввиду сложности (многокомпонентности) изучаемого объекта и требует дальнейших исследований.

Выводы

В тонких сегнетоэлектрических пленках ЦТС в сегнетоэлектрической фазе наблюдались эффекты, свидетельствующие о существовании в них объемного заряда на ловушках и проявляющиеся в наличии внутреннего поля при переполяризации сегнетоэлектрика и появлении дополнительного максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Эффекты накопления и разрушения объемного заряда изучались методом токов ТСД. Установлена зависимость формы и направления тока ТСД, количества пиков, температуры их появления от условий предварительной поляризации постоянным электрическим полем и времени старения поляризованной и неполяризованной пленки. Впервые наблюдались в процессе старения появление дополнительного пика тока при более низкой температуре, смещение основного пика в сторону более низких температур и "перетекание" части заряда из основного пика в дополнительный.

Полученные результаты находят свое объяснение в предположении, что при воздействии постоянным электрическим полем происходят инжекция носителей и накопление заряда на ловушках, связанных с существованием дефектов (вакансий) в пленке. В процессе старения происходит образование более сложных комплексов дефектов типа димеров, обусловленное наличием в ЦТС

вакансий по свинцу и кислороду, а также примесных ионов.

Оценены энергии активации процессов опустошения ловушек $E_{T\chi}$ и разрушения комплексов дефектов $E_{T\alpha}$, а также концентрация заполненных ловушек N_i . Для одного из образцов пленки они оказались $E_{T\chi} = 0.98$ eV, $E_{T\alpha} = 1.20$ eV, $N_i = 10^{20}$ cm⁻³.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-18069).

Список литературы

- [1] Поляризация пьезокерамики / Под ред. Е.Г. Фесенко. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1968. 135 с.
- [2] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. Пер. с яп. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [3] *Scott J.F.* // *Ferroel. Rev.* 1998. Vol. 1. N 1. P. 1–129.
- [4] Электреты / Под ред. Г.М. Сесслера. М.: Мир, 1983. 348 с.
- [5] *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
- [6] *Heung Jin Joo, Su Jae Lee et al.* // *J. Korean. Phys. Soc.* 1998. Vol. 32. P. S1411–S1413.
- [7] *Свиридов Е.В., Мухортов В.Н.* и др. // *ЖТФ.* 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 959–961.
- [8] *Seifert S., Franker K.* et al. // *Electroceramics V. Int. Conf. On Electron. Ceram. Appl. Aveiro, (Portugal), 1996. Vol. 1. P. 483–486.*
- [9] *Барабанова Л.А., Гавриляченко В.Г.* и др. // *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 9. С. 1612–1614.
- [10] *Sviridov V., Alyoshin V.* et al. // *Ferroelectrics.* 1992. Vol. 128. P. 1–6.
- [11] *Рогач Е.Д., Захаров А.В., Свиридов Е.В.* // Сб. тез. 8 Междунар. симпозиума по физике сегнетоэлектриков–полупроводников. Ростов-на-Дону, 1998. Вып. 7. С. 163–164.
- [12] *Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 336 с.