

Влияние изменения спонтанной поляризации на вольт-амперные характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок

© Ю.В. Подгорный, П.П. Лавров, К.А. Воротилов, А.С. Сигов

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА), Москва, Россия

E-mail: podgorny@mirea.ru

Установлена роль изменения заряда спонтанной поляризации в формировании участков вольт-амперных характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок с отрицательной дифференциальной проводимостью. Показано, что ток восстановления поляризации, возникающий вследствие частичной деполяризации предварительно поляризованной пленки, преобладает над истинным током утечки сегнетоэлектрической пленки в области коэрцитивного поля и соответствует распределению Вейбулла. С уменьшением скорости развертки напряжения влияние тока восстановления поляризации уменьшается.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие пленки являются основной перспективной классом устройств приема, обработки и хранения информации — так называемых интегрированных сегнетоэлектрических устройств [1,2]. Токи утечки и механизмы транспорта носителей заряда являются важным аспектом применения сегнетоэлектрических пленок в устройствах микроэлектроники, прежде всего в сегнетоэлектрических запоминающих устройствах.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) сегнетоэлектрических пленок зачастую содержат участки, на которых наблюдается уменьшение величины тока утечки с ростом напряжения, т.е. ВАХ имеют отрицательный наклон или плато [3,4]. Данный феномен отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) обсуждался в литературе с различных точек зрения. Например, в работе Maiti и др. ОДП в пленках цирконата-титаната свинца (PZT) обсуждается с позиций межзонного туннелирования вырожденных основных носителей заряда (дырок) в валентную зону так называемого нарушенного слоя на границе раздела с металлом [5,6]. Alkoу и Shiosaki исследовали ВАХ в пленках PZT с различным содержанием Ti и интерпретировали ОДП в рамках модели заполнения ловушек [7]. Важно отметить, что авторы наблюдали ОДП в пленках с сегнетоэлектрическим составом, в то время как в цирконате свинца (анти-сегнетоэлектрик) данный эффект отсутствовал, что не может быть объяснено в рамках предложенной авторами модели.

Dawber и Scott, рассматривая сегнетоэлектрический конденсатор как структуру металл-диэлектрик-металл, предложили для области ОДП модель диффузионного тока J , зависимость которого от напряжения V описывается соотношением [8,9]

$$J(V) = \frac{\sigma_0}{d} V \exp(-cV^2), \quad (1)$$

где d — толщина пленки, σ_0 и c — параметры, согласно модели являющиеся функциями концентрации кислородных вакансий N_D , диэлектрической проницаемости ϵ_s ,

и пр. Podgorny и др. модифицировали данную модель, предположив одновременное существование других механизмов транспорта носителей заряда, что позволило улучшить точность и расширить область аппроксимации [10,11]. Тем не менее представляется, что данная модель не полностью адекватна реальным физическим процессам. В частности, в рамках данной модели труднообъяснимым остается факт уменьшения эффекта ОДП при уменьшении скорости развертки напряжения.

В настоящей работе модель механизма образования ОДП основана на предположении изменения заряда спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической пленке в процессе проведения измерений ВАХ. Перед проведением измерений образец обычно поляризуют напряжением той же полярности, что, казалось бы, должно исключать изменение спонтанной поляризации в процессе измерений ВАХ. Однако сразу после удаления поляризующего напряжения происходит частичная (на десятки процентов) деполяризация сегнетоэлектрической пленки [12–15], поэтому действующее при измерении ВАХ напряжение одновременно приводит к восстановлению заряда поляризации с протеканием соответствующего тока. В данной работе предложена модель и выполнена ее экспериментальная проверка на образцах пленок PZT различной толщины.

2. Модель тока восстановления поляризации

С учетом дисперсии коэрцитивного поля доменов [12] моделирование тока восстановления поляризации J_{rec} проводилось с использованием функции плотности вероятности Вейбулла. Зависимость тока J в структуре в области ОДП можно представить в виде

$$J(V) = \frac{k_0}{\lambda} \left(\frac{V}{\lambda}\right)^{(k_0-1)} \exp\left(-\left(\frac{V}{\lambda}\right)^{k_0}\right) k_2 + b V^n, \quad (2)$$

где k_0 и λ — параметры формы и масштаба распределения Вейбулла, k_2 — размерный коэффициент

$[(V \cdot C)/(m^2 \cdot s)]$, пропорциональный плотности полного заряда восстановленной поляризации. Первое слагаемое в этом уравнении отражает J_{rec} , второе слагаемое при $n \approx 1$ учитывает омическую составляющую J_{Ω} или при $n > 1$ ток, ограниченный пространственным зарядом [10,11].

Значения восстанавливаемой поляризации P_{rec} и напряженности электрического поля E_{rec} , при котором наблюдается максимальный ток восстановления спонтанной поляризации, можно оценить из соотношений

$$P_{rec} = k_2 \frac{t_d + t_{ms}}{\Delta V}, \quad (3)$$

$$E_{rec} = \frac{\lambda}{d} \left(\frac{k_0 - 1}{k_0} \right)^{1/k_0}, \quad (4)$$

где t_d — время задержки перед подачей очередной ступеньки напряжения ΔV , t_{ms} — время измерения.

3. Эксперимент

Изготовление образцов PZT (Zr/Ti = 48/52) проводилось по методике [16,17]. Пленки осаждались на подложки Si-SiO₂-Ti-Pt послойным нанесением пленкообразующего раствора с финальной кристаллизацией при 650°C. Конечная толщина пленок составляла 209 и 341 nm (определено методом эллипсометрии, Sentech SE-750).

Для электрических измерений использовался ртутный зонд (MDC-150) с диаметром контакта 760 μm. Измерения диэлектрического гистерезиса проводились методом Сойера-Тауера на частоте 100 Hz (TF Analyzer 2000E, AixACST). Измерения ВАХ выполнялись с помощью пикоамперметра Agilent 4140B со ступенчатым ($\Delta V = 0.06$ и 0.07 V для пленок толщиной 209 и 341 nm соответственно) приращением напряжения с временами задержки $t_d = 1, 2, 5, 10$ s. Время измерения пикоамперметра t_{ms} зависит от диапазона измеряемого тока: $t_{ms} = 0.02$ s при $I > 10^{-9}$ A, $t_{ms} = 0.1$ s при $10^{-10} < I < 10^{-9}$ A, $t_{ms} = 1$ s при $10^{-11} < I < 10^{-10}$ A, $t_{ms} = 3.2$ s при $I < 10^{-11}$ A.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны петли диэлектрического гистерезиса пленок PZT толщиной 209 и 341 nm, в табл. 1 приведены их основные характеристики: P_r^+

Таблица 1. Характеристики диэлектрического гистерезиса

d , nm	P_r^+ , μC/cm ²	P_r^- , μC/cm ²	E_c , kV/cm	P_{rel}^+ , μC/cm ²	P_{rel}^- , μC/cm ²
341	31.0	-30.4	51	29.4	1.6
209	27.7	-25.8	66	25.9	1.8

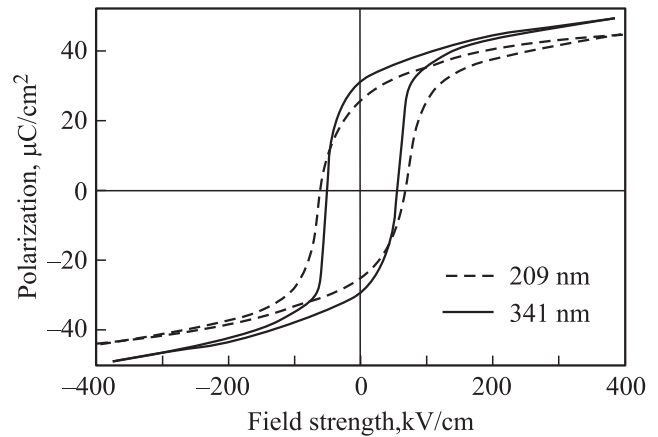


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса пленок PZT толщиной 209 и 341 nm.

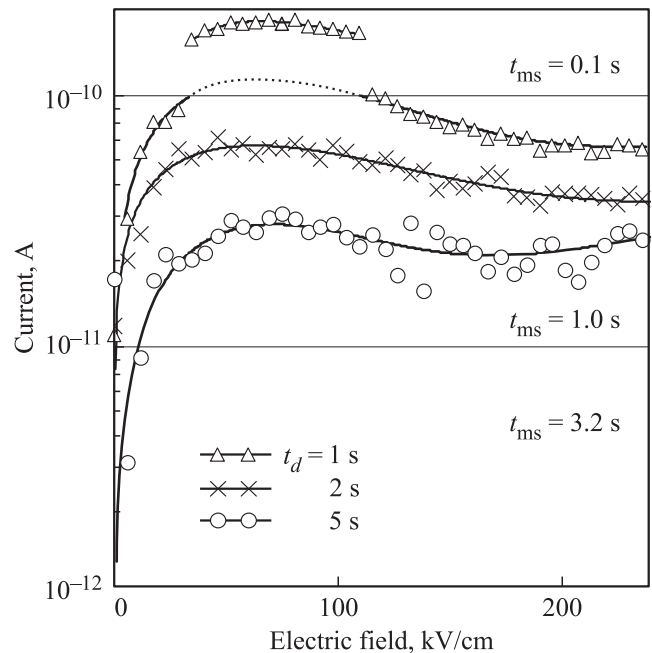


Рис. 2. Экспериментальные ВАХ пленки PZT толщиной 209 nm при различных временах задержки t_d и моделирующие их зависимости. Время измерения t_{ms} указано для каждого диапазона тока.

и P_r^- — заряд остаточной поляризации после приложения положительного и отрицательного напряжения соответственно; E_c — коэрцитивное поле; P_{rel}^+ — значение заряда остаточной поляризации после релаксации в течение 0.1 s; величина релаксации поляризации $P_{rel}^+ = P_r^+ - P_{rel}^+$. ВАХ пленок PZT показаны на рис. 2 и 3. Как видно, ток утечки сильно зависит от t_d , разрывы в ВАХ обусловлены автоматическим изменением времени измерения t_{ms} при переключении диапазонов измеряемого тока (значения t_{ms} обозначены на рисунках). На всех ВАХ наблюдаются области ОДП.

Таблица 2. Основные параметры модели для пленки PZT толщиной $d = 209$ nm

t_d, s	t_{ms}, s	$E_{min}, kV/cm$	$E_{max}, kV/cm$	k_0	λ, V	$P_{rec}, \mu C/cm^2$	$\sigma_{\Omega}, pS/m$	$E_{rec}, kV/cm$	J_{rec}/J_{Ω}	R
1	0.1	34	110	1.7	1.7	1.2	—	53		0.89
1	1	11	230	1.6	2.2	1.4	4.0	55	7.8	0.97
2	1	14	220	1.5	2.3	1.5	2.2	54	8	0.93
5	1	17	210	1.6	2.2	1.2	1.6	56	4	0.64

Таблица 3. Основные параметры модели для пленки PZT толщиной $d = 341$ nm

t_d, s	t_{ms}, s	$E_{min}, kV/cm$	$E_{max}, kV/cm$	k_0	λ, V	$P_{rec}, \mu C/cm^2$	$\sigma_{\Omega}, S/m$	$E_{rec}, kV/cm$	J_{rec}/J_{Ω}	R
1	1	10	175	1.6	3.4	1.16	2.3	52	8.5	0.95
2	1	23	160	1.5	3.4	0.91	2.0	42	5.0	0.69
10	3.2	12	140	1.6	3.1	0.86	0.69	50	2.8	0.94

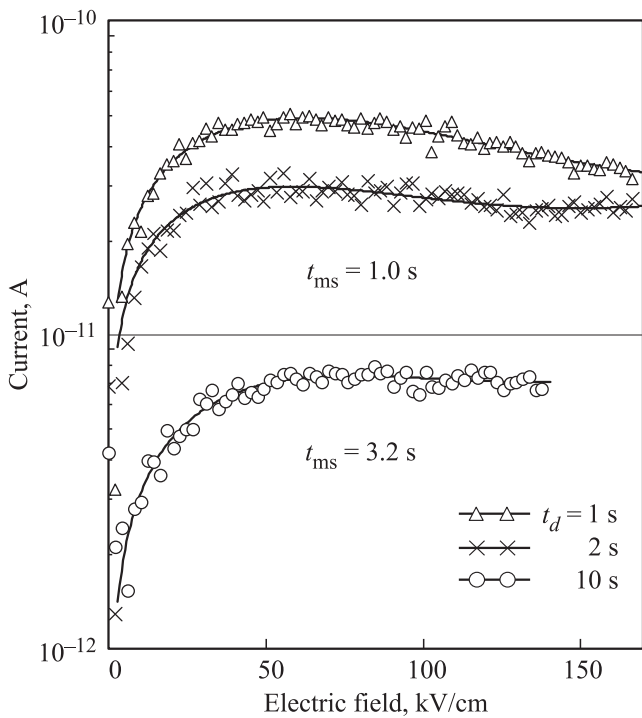


Рис. 3. Экспериментальные ВАХ пленки PZT толщиной 341 nm при различных временах задержки t_d и моделирующие их зависимости. Время измерения t_{ms} указано для каждого диапазона тока.

Определение параметров ВАХ (уравнение (2)) проводилось методом нелинейной регрессии. Диапазон аппроксимации ограничивался снизу $E_{min} \sim 40-45$ kV/cm, что позволяло пренебречь током смещения [18,19], а сверху $E_{max} \sim 200$ kV/cm для исключения других возможных механизмов проводимости, таких как эмиссии Шоттки и Пула-Френкеля, туннелирование Фаулера-Нордгейма, прыжковая проводимость и пр. [19,20]. Критерием корректности выбора диапазона аппроксимации служат достижение максимально возможного значения

коэффициента корреляции R и получение максимально близких результатов при малых вариациях границ аппроксимации.

Основные параметры моделей представлены в табл. 2 и 3 (σ_{Ω} — омическая проводимость). Как видно, экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются уравнением (2). Рассчитанные значения P_{rec} и E_{rec} близки к величинам P_{rel} и E_c , определенным по результатам измерений диэлектрического гистерезиса. Вблизи E_c ток J_{rec} почти на порядок больше реального тока утечки в структуре. При увеличении t_d ток J_{rec} существенно уменьшается.

Заметим, что значение тока J при E_{rec} выше в ~ 2 раза для более тонкой пленки PZT, в то же время значения σ_{Ω}

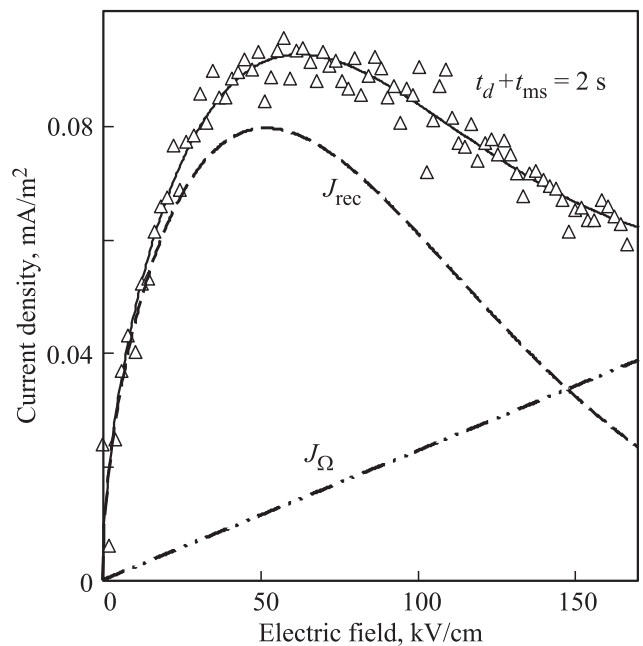


Рис. 4. ВАХ пленки PZT толщиной 341 nm, измеренная при $t_d = 1$ s и $t_{ms} = 1$ s, а также ее аппроксимация уравнением (2) и составляющие ВАХ: ток восстановления спонтанной поляризации J_{rec} и омический ток J_{Ω} .

различаются несущественно, т. е. ток утечки определяется объемным сопротивлением пленки (см. данные для $t_d = 2$ s).

На рис. 4 показаны экспериментальная ВАХ для пленки PZT толщиной 341 nm, измеренная при $t_d = 1$ s, ее аппроксимация уравнением (2) и составляющие тока $J_{\text{гес}}$ и J_{Ω} . Как видно, в окрестностях E_c ток $J_{\text{гес}}$ значительно превосходит J_{Ω} . Таким образом, для определения истинного тока утечки в сегнетоэлектрической пленке в области коэрцитивного поля из экспериментальных ВАХ необходимо исключать составляющую тока, обусловленную восстановлением спонтанной поляризации.

5. Заключение

Рассмотрен феномен отрицательной дифференциальной проводимости в пленках PZT. Предложена модель тока утечки в сегнетоэлектрической тонкой пленке, учитывающая ток восстановления спонтанной поляризации предварительно поляризованной пленки из-за ее частичной деполяризации. Проведена экспериментальная проверка модели на образцах пленок PZT различной толщины. Показано, что ток восстановления поляризации значительно преобладает над истинным током утечки сегнетоэлектрической пленки в окрестностях коэрцитивного поля. С уменьшением скорости развертки напряжения влияние тока восстановления поляризации уменьшается.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011) 174 с.
- [2] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, 843 (2012).
- [3] J.F. Scott, M. Azuma, C.A. Araujo, L.D. McMillan, M.C. Scott, T. Roberts. Integr. Ferroelectrics **4**, 61 (1994).
- [4] J.F. Scott, В.М. Melnick, J.D. Cuchiaro, R. Zuleeg, C.A. Araujo, L.D. McMillan, M.C. Scott. Integr. Ferroelectrics **4**, 85 (1994).
- [5] A.K. Maity, J.Y.-M. Lee, A. Sen, H.S. Maiti. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7155 (2004).
- [6] A.K. Tagantsev, G. Gerra. J. Appl. Phys. **100**, 051 607 (2006).
- [7] E.M. Alkoy, T. Shiosaki. Thin Solid Films **516**, 4002 (2008).
- [8] M. Dawber, J.F. Scott. J. Phys.: Cond. Matter **16**, L515 (2004).
- [9] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [10] Yu. Podgorny, A. Sigov, A. Vishnevskiy, K. Vorotilov. Ferroelectrics **465**, 28 (2014).
- [11] Ю.В. Подгорный, А.С. Вишнеvский, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы **2**, 59 (2013).
- [12] R. Moazzami. Semicond. Sci. Technol. **10**, 375 (1995).
- [13] Yu.V. Podgorny, D.S. Seregin, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov. Ferroelectrics **439**, 56 (2012).
- [14] D.J. Kim, J.Y. Jo, Y.S. Kim, Y.J. Chang, J.S. Lee, J.-G. Yoon, T.K. Song, T.W. Noh. Phys. Rev. Lett. **95**, 237 602 (2005).
- [15] B.B. Mehta, B.D. Silverman, J.T. Jacobs. J. Appl. Phys. **44**, 3379 (1973).
- [16] K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Yu. Podgorny, O. Zhigalina, D. Khmelenin. Phase Trans. **86**, 1152 (2013).
- [17] N.M. Kotova, K.A. Vorotilov, D.S. Seregin, A.S. Sigov. Inorg. Mater. **50**, 612 (2014).
- [18] A. Sigov, Yu. Podgorny, K. Vorotilov, A. Vishnevskiy. Phase Trans. **86**, 1141 (2013).
- [19] Ю.В. Подгорный, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, 959 (2012).
- [20] H.-M. Chen, S.-W. Tsaur, J.Y.-M. Lee. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4056 (1998).