## 08,03

# Влияние внешнего поля и температуры на временную эволюцию тока утечки в пленочной структуре BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(Nt)Ti

© Г.М. Гаджиев, Ш.М. Рамазанов <sup>¶</sup>, Н.С. Абакарова, Т.Н. Эфендиева

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

<sup>¶</sup> E-mail: ramazanv@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 октября 2023 г. В окончательной редакции 15 января 2024 г. Принята к публикации 18 января 2024 г.

Изучено поведение токов утечки пленочной структуры BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(Nt)Ti (BFOT), полученной методом атомного слоевого осаждения феррита висмута на подложку из предварительно полученных нанотрубок диоксида титана, в зависимости от времени воздействия и величины электрического напряжения в области температур  $28-250^{\circ}$ C. В структуре BFOT возникают электрически неоднородные состояния с объемным зарядом, что приводит к гистерезису BAX. Гистерезис и неоднородность зависят от времени релаксации. На временной зависимости токов утечки обнаружены особенности в виде тенденции к образованию максимума в интервале температур  $\sim 28-200^{\circ}$ C. При температуре  $T = 250^{\circ}$ C максимум на временной зависимости стабилизируется и монотонно растет с увеличением приложенного напряжения. Для данной структуры определено характерное время t = 0.5 в для зависимостей I(t) обусловленное захватом и высвобождением носителей с дефектных уровней.

Ключевые слова: BiFeO<sub>3</sub>, ток утечки, нанотрубки, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57249.227

### 1. Введение

Современная микро- и наноэлектроника предъявляет все более жесткие требования к устройствам хранения информации: необходимо изготовление новых видов запоминающих устройств, сочетающих скоростные характеристики оперативной памяти с энергонезависимостью Flash памяти. Такая универсальная память должна обладать неограниченным числом циклов записи/чтения, низким энергопотреблением и стоимостью, обеспечивать высокую плотность информации и потенциал к дальнейшему масштабированию [1]. Сегнетоэлектрическая (FeRAM) и резистивная (ReRAM) память рассматриваются как перспективные кандидаты для создания запоминающих устройств нового поколения, отвечающие вышеуказанным требованиям. С этой точки зрения, в последнее время, большой интерес исследователей вызывает мультиферроик BiFeO<sub>3</sub> (BFO), сочетающий в себе магнитоэлектрический эффект и эффект резистивного переключения (RS) [2]. Тонкие пленки BFO как эпитаксиальные, так и поликристаллические, благодаря своим превосходным свойствам [3-8]: остаточной поляризации P<sub>r</sub>, обратного пьезоэлектрического эффекта, сопоставимой с таковыми у тетрагональной системы РZТ, обогащенной Ті и высокой температуре Кюри  $T_{C} = 820 - 850^{\circ}$ С являются многообещающими материалами для приложения в различных аспектах микро- и наноэлектроники.

Токи утечки считаются не желательными в тонкопленочных диэлектриках (сегнетоэлектриках) в случае использования их в элементах памяти. В то же время, при

применении пленочных структур в качестве искусственных синапсов в нейроморфных приложениях динамика изменения токов утечки играет важную роль в процесс запоминания [9]. В этом смысле, исследование механизмов токов утечки в элементах нано- и микроэлектроники является актуальной задачей. Среди работ, посвященных исследованию эволюции токов утечки в тонких пленках ВFО при постоянном напряжении в основном внимание уделяется изучению поведения тока утечки либо в очень узком интервале времени (от ns до ms), либо в слишком широком (до нескольких часов) [2,9–13]. Практически нет работ, где анализируется зависимость тока от времени в интервале от нескольких ms до sec. Такие исследования могут быть интересны для областей создания полевых транзисторов на сегнетоэлектрической основе и в приложениях использующих искусственные синапсы приближенные к природным аналогам.

В данной работе мы сообщаем об особенностях токов утечки в пленочной структуре на основе BFOT в зависимости от величины электрического поля и длительности ее воздействия (0-1.0 s) при различных температурах образца.

# 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки ВFO выращивалось методом атомно-слоевого осаждения (ACO) на установке ALDCERAM ML-200. В качестве подложки использовалась титановая пластина, на которой предварительно электрохимическим методом была получена пленка TiO<sub>2</sub>(Nt) в виде вертикальных нанотрубок. Метод АСО позволяет получать пленки со 100% конформностью, что актуально для выбранной системы. Толщина слоя TiO<sub>2</sub>(Nt) составляла ~ 2.5 µm. В качестве источников прекурсоров использовали Ві(mmp)<sub>3</sub>(трис(1-метокси-2-метил-2пропоксивисмут) и ферроцен Fe(cp)2. В методе ACO прекурсоры доставлялись в камеру с помощью газаносителя N<sub>2</sub> чистотой 99.999%. Температурный интервал испарения Bi(mmp)<sub>3</sub> составлял 135-145°С, температура испарения ферроцена составляла 90°С. АСО ВіО<sub>х</sub> состоял из импульса прекурсора Ві (mmp)<sub>3</sub> длительностью 1.2 s, далее продувка N2 напуск импульса O<sub>3</sub> — 5 s, в промежутке между циклами проводили продувку азотом в течении 15 s. Затем были применены циклы ACO FeO<sub>x</sub>. 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°С. Подложка располагалась на расстоянии 4-5 cm от входа. Ректор равномерно нагревался до 250°С. После проводили термическую обработку полученных образцов на воздухе при температуре 660°С в течении 60 min. Для проведения электрических измерений контакты наносили методом магнетронного распыления на поверхности, а нижним электродом служила титановая подложка. Более детально экспериментальна часть изготовления данной структуры описана в работе [14].

Электрические измерения выполнялись на источникеизмерителе Keithley 2400. Развертка напряжения при измерении ВАХ осуществлялась в виде двунаправленного сигнала треугольной формы  $(0 V \rightarrow 15 V \rightarrow 0 V \rightarrow -15 V \rightarrow 0 V)$ . В каждой точке развертки измерение проводилось по схеме: генерация напряжения-задержка (ожидание)-измерение тока. Величина задержки варьировалась от 0.01 s до 2 s. Была выбрана нормальная опция скорости измерения прибора. Температура образца устанавливалась резистивным нагревателем и контролировалась термопарой К типа.

# 3. Результаты и обсуждение

В структуре ВFOT изменение сопротивления происходит при приложении напряжения с образованием фазовых границ и перераспределением кислородных вакансий. При наличии в структуре ионов Fe и Ti со степенями окисления отличающейся от однородной кристаллической структуры индуцируют кислородные вакансии необходимые для поддержания электронейтральности системы. Образование кислородных вакансий уменьшает собственные дефекты, которые являются хорошо известными центрами захвата для рекомбинации носителей. Этот эффект способствует электроннодырочному разделению. Появление Ti<sup>3+</sup> вызвано тем, что атомы Fe частично замещают атомы титана в



**Рис. 1.** ВАХ образца, измеренные с различными временами задержки. Стрелки указывают направление обхода петли при развертке напряжения.

 $TiO_6$  октаэдрах. Аналогично переходу  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , при переходе  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  замена приводит к усилению сегнетоэлектрической остаточной поляризации. А также происходит усиление гибридизации Ві 6*s* электронов с 2p обителью кислорода что способствует к генерации и усилению подвижности дырок и сдвигу края валентной зоны. В структуре BFOT при приложении смещения формируются неоднородные области с отличающийся проводимостью [15].

На рис. 1 представлены ВАХ пленочной структуры ВГОТ, измеренные при различных скоростях развертки (временах задержки) напряжения. Приведенные I–V кривые получены без предварительной электроформовки образца, т. е. в высокоомном состоянии.

Из рис. 1 видно, что ВАХ образца характеризируются наличием петли гистерезиса, проходящей через все четыре квадранта I–V координат. С увеличением скорости развертки напряжения петля ВАХ незначительно расширяется в первом и третьем квадранте, что обусловлено увеличением тока смещения, определяемого как производная по времени электрического смещения D [16]. Незначительный максимум на начальном участке прямого хода ВАХ для времени задержки 1.0 s связан с переключением доменов поляризации в сегнетоэлектрике вдоль внешнего поля [16].

Сигарообразные петли ВАХ (рис. 1), как правило, объясняют возникновением внутреннего поля вследствие объемно-зарядной поляризации в неоднородной структуре диэлектрика [17], что в нашем случае обеспечивается двуслойностью образца. Внутреннее элек-



**Рис. 2.** ВАХ образца, измеренные со сбросом напряжения на ноль перед каждым следующим шагом развертки. В левом верхнем углу указана время задержки измерения. Красные кружочки соответствуют прямому ходу I(V) зависимости в области положительных и отрицательных напряжений.

трическое поле направлено навстречу внешнему и в точке пересечения обратного хода кривой I(V) с осью абсцисс компенсирует его полностью, при дальнейшем понижении напряжения внутреннее поле превалирует над внешним — ток изменяет свое направление на противоположное (рис. 1, 1-й квадрант). Для проверки данного предположения мы измерили ВАХ со сбросом напряжения на ноль перед каждым следующим шагом развертки напряжения (рис. 2), при этом время отсутствия напряжения и время действия (время задержки) следующего шага напряжения были равны.

При такой схеме развертки, как видно из рис. 2, петли ВАХ сливаются в линию. На ординате среднего графика ВАХ (рис. 2) точками указаны значения тока после сброса на ноль напряжения с соответствующих значений (штриховые линии). Отрицательные значения тока после обнуления положительных значений напряжения и положительные токи после сброса отрицательных напряжений свидетельствуют о присутствии внутреннего электрического поля в образце, направленного навстречу внешнему. На рис. 3 показано поведение петель ВАХ образца при разных температурах, измеренные с временем задержки t = 0.1 s.

Как можно увидеть из рисунка, по мере увеличения температуры петля I-V кривой сужается по оси ординат, вместе с тем значения тока по контуру петли растут и при  $T = 250^{\circ}$ С петля вырождается в линию, а значение тока в конце прямого хода I(V) в ~ 50 раз больше соответствующего значения для  $T = 28^{\circ}$ С. Рост проводимости с увеличением температуры обусловлен увеличение проводимости затрудняет поляризационные процессы в диэлектрике (сегнетоэлектрике), поскольку это конкурирующие механизмы, следовательно, внутреннее поле в образце ослабевает по мере нагрева, что, в конечном счете, приводит к схлопыванию петли ВАХ.

Характерной особенностью зависимости I(t) образца при T = 28,100 и 200°С является постепенное спадание тока со временем после подключения постоянного напряжения с дальнейшим выходом на плато. Визуальное продолжение ниспадающей части кривых I(t) для 10,15 V при T = 28°С и всех кривых при T = 100°С пересекаются с осью абсцисс в области ~ 0.4-0.5 s. Временная зависимость тока для 10 и 15 V при T = 100°С и для 10 V при T = 200°С указывает на слабое проявление максимума в окрестности времени t = 0.5 s (рис. 4).

При температуре  $T = 250^{\circ}$ С максимум на временной зависимости стабилизируется и монотонно начинает расти с увеличением приложенного напряжения. Таким образом, t = 0.5 s является характерным временем для зависимостей I(t).

Поведение тока с течением времени после выключения внешнего напряжения соответствующего значения показано на рис. 5. Внутреннее поле поляризации генерирует отрицательный ток (значения тока на рис. 5 указаны по абсолютной величине) после выключения напряжения при этом для зависимостей 1, 2 и 3 (рис. 5) наблюдается релаксация тока в интервале t = 0-0.3 s и слабый максимум при t = 0.5 s. Кривые 4 и 5 иллюстрируют незначительный рост тока после выключения внешнего напряжения.

В начальный промежуток времени в цепи протекает быстро спадающий ток смещения  $I_{\rm CM}$ , прекращающийся за время, примерно равное постоянной времени RC схемы "источник—образец". Медленно изменяющаяся составляющая тока (рис. 4,  $T = 28^{\circ}$ С), обусловленная перераспределением свободных зарядов в объеме диэлектрика — ток абсорбции  $I_{\rm afc}$ . Этот ток связан с поглощением носителей заряда объемом диэлектрика: часть носителей встречает на своем пути ловушки



**Рис. 3.** ВАХ пленки при разных температурах, время задержки *t* = 0.1 s. Красные точки — прямой ход, черные точки — обратный ход.

захвата-дефекты решетки, захватывающие и удерживающие носители. В нашем случае такими ловушками могут выступать кислородные вакансии, которые неизбежно возникают в образце на одной из технологических стадий изготовления пленочной структуры.

Возможные механизмы проводимости в сегнетоэлектрических пленках (диэлектриках) — это эмиссии Шоттки и Пула-Френкеля, туннелирование Фаулера-Нордхейма, ток (как омический, так и ограниченный пространственным зарядом (SCLC) и проводимостью между границами зерен [18]. Ток эмиссии Шоттки — это термоэлектронная эмиссия, при облегчении процесса за счет наложения электрического поля, которая выражается формулой [17]:

$$J_s A T^2 \exp\left[\frac{W_b}{kT} - \frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 V}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 d}\right)^{1/2}\right],\tag{1}$$

где A — постоянная Ричардсона,  $W_b$  — высота потенциального барьера без учета его понижения силами электрического изображения,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала пленки в оптической области,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная, d — толщина пленки, V — внешнее напряжение, q — единица заряда, k постоянная Больцмана, t — температура.

При эмиссии Пула–Френкеля носители, захваченные на дефектные уровни объема диэлектрика, из запрещен-



Рис. 4. Зависимость тока утечки от времени воздействия и величины электрического напряжения при разных температурах.

ной зоны эмитируют в зону проводимости при приложении поля, достаточного для изменения дефектного потенциала. Ток определяется распределением дефектных уровней в объеме пленки и зависит от температуры и приложенного поля. Выражение для тока, обусловленного эмиссией Пула-Френкеля, подобно выражению для эмиссии Шоттки. Однако в данном случае глубина ловушки определяется глубиной уровня I<sub>t</sub> в запрещенной зоне (отсчитываемой вниз от дна зоны проводимости, в случае донорных дефектов), а не высотой энергетического барьера W<sub>b</sub> на границе раздела электрод-пленка, и понижение барьера оказывается в 2 раза больше, что обусловлено неподвижностью заряда ловушки [18]. Энергия W<sub>b</sub> определенная из наклона прямой температурной зависимости тока (1), построенной в координатах  $Ln(J/AT^2) - 1/T$  при напряжениях 5, 10 и 15 V составила величину 0.41, 0.44 и 0.51 eV соответственно (рис. 6). На вставке рис. 6 наблюдается картина линейного увеличения энергии W<sub>b</sub> с ростом внешнего напряжения. Температурная зависимость J(T)

была построена используя данные прямого хода (область положительных напряжений) ВАХ при разных температурах с временем задержки измерений t = 0.5 s.

Понятие — время релаксации заполнения уровня  $\tau$  определяет время нахождения носителя тока на уровне  $E_t$  ловушки и время его опустошения после отключения/включения активационного процесса, в общем случае является функцией температуры. Время  $\tau$ связано с энергией ловушки  $E_t$  следующим соотношением [19]:

$$\tau = (\sigma \upsilon_T N)^{-1} \exp(E_t / kT), \qquad (2)$$

где  $\sigma$  — сечение захвата,  $v_T$  — средняя относительная скорость теплового движения заряда по отношению к ловушке, N — концентрация ловушек (дефектов). Сечения захвата для носителей заряда зависят от зарядового состояния ловушки и его значение для притягивающих центров разнится в пределах  $\sim 10^{-18} - 10^{-16}$  m<sup>2</sup> [18]; значение N определялось по наклону прямой вольтфарадной (C-V) характеристики, составленной в координатах  $C^{-2}-V$  (рис. 7) и равнялось  $\approx 2.8 \cdot 10^{20}$  m<sup>-3</sup>

(измерения C(V) выполнены при комнатной температуре);  $v_T$  — (определяется как  $v_T = \sqrt{8kT/\pi m}$ , m — масса электрона) для не высоких температур составляет величину  $\approx 10^5$  m/s. Вычисление N производилось по формуле [19].

$$N = \frac{2}{g\varepsilon\varepsilon_0 S^2} \times \frac{\Delta u}{\Delta(1/C^2)}.$$
 (3)

Выражение (3) при подстановке значений диэлектрической проницаемости  $\varepsilon \approx 100$  [20], диэлектрической постоянной  $\varepsilon_0$  и площади контакта  $S = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  дает значение  $\approx 2.8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .



**Рис. 5.** Эволюция тока после сброса напряжения на ноль, кривые *1–5* при 5, 6, 9, 11, 15 V соответственно.



**Рис. 6.** Линейная аппроксимация  $\ln(J/AT^2) - 1/T$  для тока Шоттки от комнатной температуры до 250°С при разных внешних напряжениях. На вставке — барьер Шотки, извлеченный из наклона прямой  $\ln(J/AT^2) - 1/T$  как функция напряжения.



**Рис. 7.** C(V)-характеристика образца в области отрицательных смещений в координатах  $1/C^2 - V$ .

Для  $E_t = 0.51 \,\mathrm{eV}$  и  $\sigma \approx 10^{-17} \,\mathrm{m}^2$  оценка au по формуле (2) приводит к величине 0.49 s при комнатной температуре, а при  $T = 250^{\circ}$ С с сечением захвата  $\sigma \approx 10^{-19} \,\mathrm{m}^2 \ (\sigma \propto 1/n\lambda, n \propto T, n$ — концентрация электронов;  $\lambda$  — длина свободного пробега электрона)  $\tau$  для той же энергии  $E_t$  численно равна  $\sim 0.26$  s. Тогда можно предположить, что быстро спадающие участки I(t) на рис. 4  $(T = 28^{\circ}C$  и  $T = 100^{\circ}C)$  обусловлены захватом носителей тока на дефектные уровни  $E_t = 0.51 \, \mathrm{eV}$  в течение времени  $\sim 0.5 \, {\rm s}$ , а наблюдаемый рост тока на I(t) (рис. 4,  $T = 250^{\circ}$ C) по истечении времени t > 0.2 s после подачи напряжения — высвобождением захваченных носителей с данного уровня. Нужно учесть, что наблюдаемые на рис. 6 кривые I(t) не являются прямыми осциллографическими картинами, а построены на основе данных ВАХ, измеренных с разными временами задержки.

В случае эмиссии Шоттки с увеличением электрического поля барьер  $W_b$  должен снижаться, а на вставке рис. 6 мы видим обратную ситуацию, свойственную механизму Пула–Френкеля: по мере увеличения величины электрического поля происходит эмиссия электронов с более глубоких уровней, расположенных в запрещенной зоне диэлектрика. Перечисленные выше механизмы токов утечки не являются взаимоисключающими, они работают параллельно и в зависимости от внешних условий какой-то из них доминирует.

### 4. Заключение

Измерение ВАХ тонких пленок диэлектрика ВFTO по схеме: генерация напряжения-задержка-измерение дает возможность установить зависимость тока утечки от времени воздействия постоянного напряжения и ее величины. Анализ такой зависимости выявил характерные особенности при t = 0.5 s в виде тенденции к возникновению максимума I(t) в интервале температур ~ 28–200°С. При температуре T = 250°С максимум на временной зависимости стабилизируется и монотонно начинает расти с увеличением приложенного напряжения. Таким образом, для данной структуры определено характерное время t = 0.5 s для зависимостей I(t)обусловленное захватом и высвобождением носителей с дефектных уровней.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00421.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# Список литературы

- Д.А. Абдуллаев, Р.А. Милованов, Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, А.Н. Ланцев, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Рос. технол. журн. 8, 5, 44 (2020).
- [2] Alexander Cardona Rodríguez, Isabel C. Arango, Maria F. Gomez, Claribel Dominguez, Juan Trastoy, Christian Urban, Soumitra Sulekar, Juan C. Nino, Ivan K. Schuller, Maria E. Gomez, Juan Gabriel Ramírez. Solid State Commun. 288, 38 (2019).
- [3] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Science **299**, 1719 (2003).
- [4] W. Eerenstein, F.D. Morrison, J. Dho, M.G. Blamire, J.F. Scott, N.D. Mathur. Science 307, 1203 (2005).
- [5] J. Wang, A. Scholl, H. Zheng, S.B. Ogale, D. Viehland, D.G. Schlom, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, L. Mohaddes, J. Neaton, U. Waghmare, T. Zhao, R. Ramesh. Science **307**, 5713 (2005).
- [6] K.Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama. Appl. Phys. Lett. 83, 3981 (2003).
- [7] Y.N. Venevtsev, G. Zhadanov, S. Solov'ev. Sov. Phys. Crystallogr. 4, 538 (1960).
- [8] G. Smolenskii, V. Isupov, A. Agranovskaya, N. Kranik. Sov. Phys. Solid State 2, 2651 (1961).
- [9] Zhen Zhao, Amr Abdelsamie, Rui Guo, Shu Shi3, Jianhui Zhao, Weinan Lin, Kaixuan Sun, Jingjuan Wang, Junling Wang, Xiaobing Yan, Jingsheng Chen. Nano Res. 15, 3, 2682 (2022).
- [10] G.W. Pabst, L.W. Martin, Y. Chu, R. Ramesh. Appl. Phys. Lett. 90, 072902 (2007).
- [11] A.Q. Jiang, C. Wang, K.J. Jin, X.B. Liu, J.F. Scott, C.S. Hwang, T.A. Tang, H.B. Lu, G.Zh. Yang. Adv. Mater. 23, 1277 (2011).
- [12] F. Yang, F. Liu, F. Ji, Y. Lin, M. Tang. Mater. Adv. 1, 2117 (2020).
- [13] Y. Yang, H. Zhu, D. Chu, K. Liu, Y. Zhang, M. Pei, Sh. Feng, L. Jin, C. Wang, J. Liu, R. Li, Si Wang. J. Phys. D 53, 115301 (2020).

- [14] F. Orudzhev, Sh. Ramazanov, D. Sobola, A. Isaev, Ch. Wang, A. Magomedova, M. Kadiev K. Kaviyarasu. Nanomaterials 10, 2183 (2020).
- [15] S. Ramazanov, F. Orudzhev, G. Gajiev, V. Holcman, R. Matos, H. da Fonseca Filho, Ş. Tălu, D. Selimov. Appl. Surf. Sci. 647, 158863 (2024).
- [16] H. Yan, F. Inam, G. Viola, H. Ning, H. Zhang, Q. Jiang, T. Zeng, Zh. Gao, M.J. Reece. J. Adv. Dielectr. 1, 107118 (2011).
- [17] П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. Высш. шк., М. (1977). 448 с.
- [18] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). Т. 1. 456 с.
- [19] Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Высш. шк., М. (1987). 239 с.
- [20] J. Kolte, P.H. Salame, A.S. Daryapurkar, P. Gopalan. AIP Advances 5, 097164 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская