

06  
**Экспериментальное исследование величины встроенного поля в межзеренных каналах тонких сегнетоэлектрических пленок  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$**

© Л.А. Делимова, В.С. Юферев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2012 г.)

Измеренная в тонкопленочных  $M/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)/ $M$ -конденсаторах зависимость фотоэдс от остаточной поляризации хорошо согласуется с развитой нами моделью межзеренного фотовольтаического эффекта для пленок со столбчатой структурой зерен PZT и гетерофазными межзеренными границами. В этом случае фотоэдс задается деполяризующим полем, которое генерируется нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах PZT-зерен. Показано, что величину и направление встроенного поля в межзеренном канале таких PZT-пленок можно определить с помощью измерений фотоэдс при нулевой поляризации с чувствительностью порядка милливольт.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-02-00562а, программой Президиума РАН № 22 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, программой ОФН.

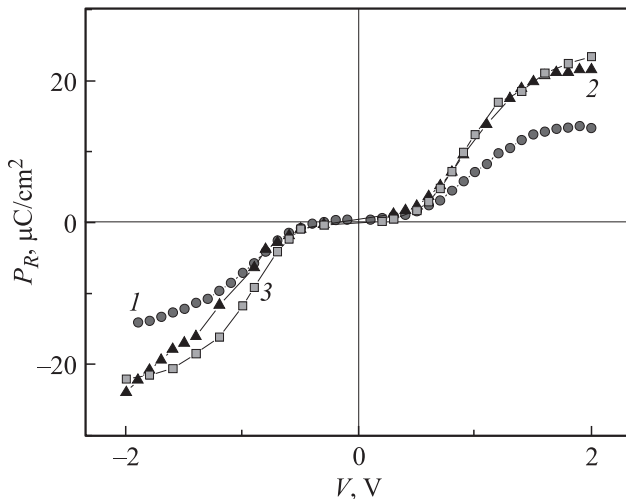
Исследованию встроенных полей, возникающих в конденсаторных структурах с тонкой сегнетоэлектрической поликристаллической пленкой цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT), посвящено достаточно много работ (см., например, [1–8]). Основное внимание уделялось явлению самополяризации [3–8]. В пленках, рассматриваемых в настоящей работе, явление самополяризации отсутствует. Однако указанные пленки характерны тем, что на границах зерен PZT в процессе формирования перовскитной структуры происходит неконтролируемое выделение полупроводниковой аморфной фазы оксидов не только летучего свинца [8–11], но и титана и циркония [9,12]. В пленках толщиной в доли микрона эта фаза создает наноразмерные проводящие каналы, по которым текут транспортные токи [13,14]. В таких каналах также могут возникать внутренние электрические поля, исследованию которых и посвящена настоящая работа.

Для измерения встроенного поля использовался межзеренный фотовольтаический эффект, описанный в работах [15,16]. Рассматривались пленки  $\text{Pb}(\text{Zr}_{45}\text{Ti}_{55})\text{O}_3$  толщиной  $\sim 100$  nm, площадью  $\sim 1$  cm<sup>2</sup> с 10% избыточного свинца относительно стехиометрического состава. Пленки формировались методом MOCVD [10] на нижнем электроде  $\text{Ir}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  и имели столбчатую структуру зерен с текстурой в направлении (111) [17]. Верхние Pt- или Ir-электроды диаметром  $330$   $\mu\text{m}$  и толщиной  $100$  nm осаждались на поверхность PZT через маски. В ряде структур между нижним электродом и PZT наносился подслой  $\text{PbTiO}_3$  (PT) толщиной  $5$  nm для улучшения роста перовскитной структуры, что приводит к усилению текстуры пленки и укрупнению зерен PZT. Действительно, средняя ширина зерен PZT в пленках с подслоем PT составляла  $\sim 100$  nm, а без подслоя —  $60$  nm [17].

Как было показано в [15,16], при освещении предварительно поляризованной пленки светом, который возбуждает носители в межзеренных каналах, но не поглощается в зернах, возникает межзеренный фотовольтаический эффект. Движущей силой фотоэффекта является внутреннее (деполяризующее) поле в канале, генерируемое нескомпенсированным поляризационным зарядом  $\rho$ , локализованным на границах зерен. Если же остаточная поляризация мала, то фотовольтаический эффект будет вызываться главным образом собственным электрическим полем пленки, создаваемым объемными зарядами в канале и пленке, а также зарядами ловушек на интерфейсах. Основными характеристиками фотоэффекта являются фототок короткого замыкания и фотоэдс. Последняя может быть использована для оценки величины внутреннего поля в межзеренном канале.

В настоящей работе фотоэдс измерялась методом компенсации фототока встречным транспортным током. За значение фотоэдс принималось взятое с обратным знаком значение внешнего компенсирующего смещения, при котором ток через структуру был равен нулю. Во всех измерениях верхний электрод был заземлен, а внешнее смещение подавалось на нижний электрод.

Эксперимент был организован следующим образом. Чтобы стереть предысторию, перед каждым измерением структура деполяризовалась по методу Сойера–Тауэра приложением 20 периодов синусоидального напряжения с амплитудой, затухающей от  $2$  V до нуля. Затем структура поляризовалась импульсом смещения с амплитудой  $V$  длительностью  $20$  s, и когда импульс выключался, пленка PZT характеризовалась значением остаточной поляризации  $P_R$ . Когда связанный с выключением напряжения переходный ток затухал, поляризованная структура освещалась сверху светом мощностью  $82$  mW с



**Рис. 1.** Зависимости величины остаточной поляризации  $P_R$  от поляризующего смещения  $V$ , измеренные в структурах с разными интерфейсами  $M/PZT$ . 1 — Pt/PZT/Ir, 2 — Pt/PZT/PT/Ir, 3 — Ir/PZT/PT/Ir.

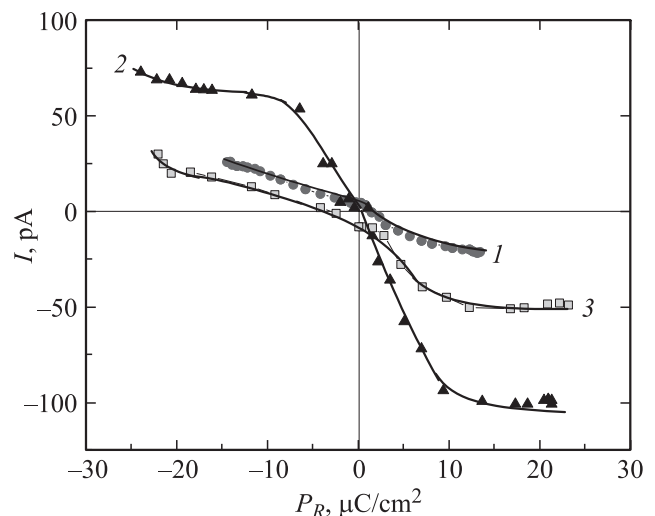
энергией кванта 2.71 eV, что при диаметре пучка 3 см соответствовало плотности накачки  $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , при этом во внешней цепи наблюдался фототок. Затем подбиралось такое внешнее смещение, при котором ток через структуру был практически равен нулю.

Зависимости остаточной поляризации от поляризующего смещения  $P_R(V)$ , полученные из семейства петель деполяризации по методу Сойера–Тауэра, приведены на рис. 1. Видно, что наличие подслоя РТ обеспечивает большие значения  $P_R$  (кривые 2 и 3). Зависимости  $P_R(V)$  являются в значительной степени симметричными: различие в значениях  $P_R$  при  $\pm 2 \text{ V}$  составляет 5% для Pt/PZT/Ir и Ir/PZT/PT/Ir и 10% для Pt/PZT/PT/Ir. Стационарные значения фототока  $I$  как функции  $P_R$  приведены на рис. 2. Для всех структур знак  $I$  противоположен знаку  $P_R$ , а величина  $I$  в целом контролируется значением  $P_R$ . С другой стороны, видно, что при одинаковых значениях  $P_R$  фототок в разных структурах может различаться в несколько раз. Это указывает на то, что поляризационный заряд в разных структурах компенсируется в различной степени. Асимметрия зависимостей  $I(P_R)$  оказывается большей, чем асимметрия показанных на рис. 1 зависимостей  $P_R(V)$ . Это позволяет считать, что причина различной степени компенсации  $\rho$  в разных структурах связана не с областью контакта электрод–зерно, а с границей электрод–межзеренный канал PbO. В образцах с РТ-подслоем гранулы шире, но и область контакта межзеренного канала с электродом оказывается большей, что увеличивает  $\rho$  и  $I$  на кривых 2 и 3 по сравнению с кривой 1. Разница в кривых 2 и 3 связана с компенсацией  $\rho$  ловушками: на границе с платиной плотность ловушек меньше, чем на границе с иридием, поэтому  $\rho$  и  $I$  больше.

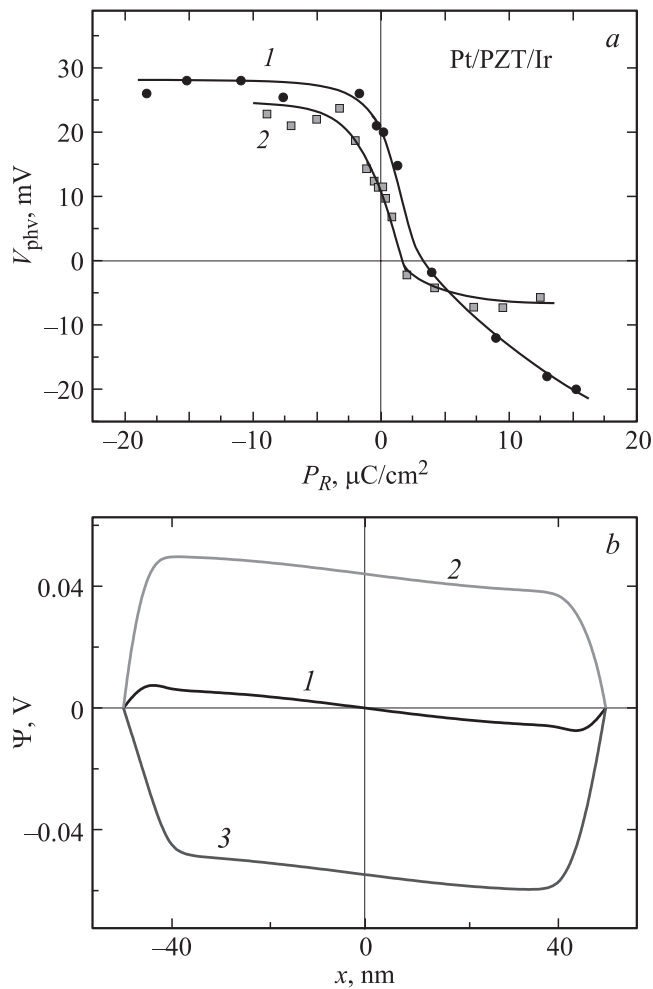
При малых остаточных поляризациях фотовольтаический эффект зависит от объемного заряда в пленке.

Расчеты показывают, что в рассматриваемой пленке и зерна и межзеренные каналы оказываются практически истощенными [16]. Если предполагать, что распределение ионизованной примеси по толщине пленки является достаточно однородным, то наблюдаемая асимметрия зависимости фототока от поляризации связана, по-видимому, с асимметрией заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах. Из рис. 2 видно, что величина фототока при нулевой поляризации равна примерно 4 и  $-7 \text{ pA}$  для верхнего Pt- и Ir-электрода соответственно. С учетом  $I(0)$  кривые 1 и 3 оказываются симметричными. Асимметрию кривой 2 можно объяснить наличием у верхнего Pt-электрода кислородных вакансий. Их положительный заряд суммируется с  $\rho$  в случае  $+P_R$ , что увеличивает  $I$ , и компенсирует отрицательный поляризационный заряд  $\rho$  у верхнего электрода при отрицательной поляризации  $P_R$ , что уменьшает  $I$ .

Как указывалось выше, величина встроенного поля определялась с помощью измерений фотоэдс методом компенсации фототока встречным транспортным током. Компенсирующее внешнее смещение изменялось с шагом 0.2 mV, что позволяло измерять значение фотоэдс с точностью выше 1 mV. В то время как в описанных выше экспериментах по измерению фототока верхний электрод был непрозрачным, при проведении этого эксперимента использовалась структура Pt/PZT(115 nm)/Ir как с непрозрачным электродом радиуса  $165 \text{ }\mu\text{m}$ , так и с полупрозрачным электродом радиусом  $750 \text{ }\mu\text{m}$ , толщиной 10 nm, коэффициентом пропускания  $T = 0.56$ . Необходимо отметить, что механизмы протекания тока в этих случаях несколько отличаются друг от друга. Носители тока возбуждаются во всех межзеренных каналах, расположенных под освещенной поверхностью пленки. Однако для непрозрачного электрода фототок



**Рис. 2.** Зависимости фототока  $I$  от величины остаточной поляризации  $P_R$ , измеренные в структурах с разными интерфейсами  $M/PZT$ . 1 — Pt/PZT/Ir, 2 — Pt/PZT/PT/Ir, 3 — Ir/PZT/PT/Ir.



**Рис. 3.** а) Зависимости фотоэдса  $V_{phv}$  от величины остаточной поляризации  $P_R$ , измеренные в одной и той же структуре Pt/PZT(115 nm)/Ir для непрозрачного (1) и полупрозрачного (2) верхнего электрода. б) Распределение потенциала вдоль межзернульного канала, рассчитанное для  $P_R = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и различной плотности доноров  $N_D$  в канале и акцепторов  $N_A$  в зерне: 1 —  $N_D = 0, N_A = 0$ ; 2 —  $N_D = 10^{18} \text{cm}^{-3}, N_A = 0$ ; 3 —  $N_D = 0, N_A = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

создается теми носителями, которые возбуждаются в области пленки, прилегающей к краю верхнего электрода, и могут достигнуть его, двигаясь по межзеренным каналам либо благодаря диффузии, либо под действием неоднородного электрического поля, образующегося вблизи края верхнего электрода. В этом случае фототок пропорционален периметру контакта. В то же время фототок полупрозрачного электрода формируют носители, возбуждаемые в межзеренных каналах как непосредственно под электродом с учетом коэффициента пропускания  $T$ , так и в прилегающей области. Как показали эксперименты, фототок в случае полупрозрачного электрода оказался в 100 раз больше, т.е. вырос главным образом пропорционально площади контакта, а не его периметру. Это еще раз доказывает,

что рассматриваемый фотовольтаический эффект связан со встроенным полем в межзеренных каналах.

Зависимости фотоэдса от поляризации приведены на рис. 3, а. Видно, что для непрозрачного электрода фотоэдс оказывается большей. Например, при  $P_R = 0$  фотоэдс для полупрозрачного электрода равняется 10 mV, а для непрозрачного — 20 mV. Возможная причина этого состоит в следующем. Фототок определяется внутренним электрическим полем, создаваемым электрическими зарядами внутри структуры, а транспортный ток — приложенным электрическим полем. Как показали расчеты для непрозрачного электрода, где мы имеем дело с краевым эффектом, области, занятые этими полями, не совпадают в отличие от ситуации, которая имеет место в случае полупрозрачного электрода. Поэтому, строго говоря, корректное измерение фотоэдса в межзеренных каналах возможно только с полупрозрачным электродом. Среднее значение встроенного поля, измеренного при  $P_R = 0$  в пленке толщиной 115 nm, равно 0.87 kV/cm, что существенно меньше коэцитивного поля  $E_C = 45 \text{kV}/\text{cm}$ . С ростом поляризации величина фотоэдса растет и для полупрозрачного электрода выходит на насыщение. За вычетом значения фотоэдса при нулевой поляризации насыщенные значения фотоэдса оказываются равными +13 и -16 mV при отрицательной и положительной остаточной поляризации соответственно.

На рис. 3, б приведены распределения потенциала вдоль межзеренного канала, рассчитанные в рамках развитой нами модели фотовольтаического эффекта с учетом ионизованных доноров в канале и акцепторов в зерне [15,16]. Видно, что падение потенциала в средней части канала, которое является движущей силой фотоэффекта, не зависит от наличия допантов и равно 12 mV, что хорошо согласуется с измеренным значением 13 mV. Аналогичные результаты получаются и в предположении  $n$ -типа проводимости в зерне. Интересно отметить, что указанные значения оказываются существенно меньше значений, получаемых из измерения асимметрии петель гистерезиса или  $C-V$ -характеристик. В рассматриваемых пленках эти значения составляют 80–100 mV. Это означает, что, хотя внутреннее электрическое поле в канале определяется электрическими зарядами как в канале, так и в зерне, оно не может служить характеристикой тех факторов, которые вызывают асимметрию гистерезисных петель. И наоборот, методы измерения этой асимметрии не позволяют оценить величину встроенного поля в межзеренных каналах.

### Список литературы

- [1] A.L. Kholkin, V.K. Yarmarkin, B.M. Goltsman, J.L. Baptista. *Integrated Ferroelectrics* **35**, 261 (2001).
- [2] M. Qin, K. Yao, Y.C. Liang. *J. Appl. Phys.* **105**, 061 624 (2009).
- [3] G. Gerlach, G. Suchanek, R. Kohler, T. Sandner. *Ferroelectrics* **230**, 109 (1999).

- [4] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa. *Jpn J. Appl. Phys.* **37**, 5154 (1998).
- [5] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Yu. Kaptelev, J. Graul. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 8755 (2001).
- [6] J.F. Scott, K. Watanabe, A.J. Hartmann, R.N. Lamb. *Ferroelectrics* **225**, 83 (1999).
- [7] S. Okamura, S. Miyata, Y. Mizutani, T. Nishida, T. Shiosaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5364 (1999).
- [8] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов. *Письма в ЖТФ* **27**, 11, 56 (2011).
- [9] K. Ogata, K. Suenaga, K. Horikoshi, K. Yoshizumi, H. Kato, M. Mori. *Ferroelectrics* **225**, 163 (1999).
- [10] K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y.K. Lee, S. Shin, Y. Park. *J. Semicond. Technol. Sci.* **2**, 205 (2002).
- [11] G.-S. Park, I.-S. Chung. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, Pt I, 1519 (2002).
- [12] L.F. Fu, S.J. Welz, N.D. Browning, M. Kurasawa, P.C. McIntyre. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262904 (2005).
- [13] H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki, K. Matsushige. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 416 (1997).
- [14] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, A.V. Ankudinov, E.V. Gushcnina, I.V. Grekhov. *MRS Proc.* **1292** mrsf10-1291-k03-31 (2011); doi: 10.1551/opl.2011.367 [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1946427411003678](http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427411003678)
- [15] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, I.V. Grekhov. *IEEE Trans. on UFFC* **58**, 2252 (2011).
- [16] L.A. Delimova, V.S. Yuferev. *J. Appl. Phys.* **108**, 084110 (2010).
- [17] L.A. Delimova, I.V. Grekhov, D.V. Mashovets, I.E. Titkov, V.P. Afanasiev, P.V. Afanasiev, G.P. Kramar, A.A. Petrov. *Ferroelectrics* **348**, 25 (2007).