

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»**

На правах рукописи

Каменщиков Михаил Викторович

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И БАРЬЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
доцент Солнышкин
Александр Валентинович

Тверь – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Фазовая диаграмма системы цирконат-титанат свинца.....	11
1.2. Методы изготовления сегнетоэлектрических пленок.....	13
1.3. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок PZT....	16
1.3.1. Петли диэлектрического гистерезиса пленок PZT.....	16
1.3.2. Вольт-фарадные характеристики пленок PZT.....	21
1.3.3. Вольт-амперные характеристики пленок PZT.....	26
1.4. Влияние спонтанной поляризации на свойства интерфейсных слоев в пленочных сегнетоэлектриках.....	34
1.5. Механизмы электропроводности пленок PZT.....	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1. Объекты исследования.....	53
2.2. Экспериментальные установки.....	55
2.2.1. Методика получения петель диэлектрического гистерезиса.....	55
2.2.2. Определение диэлектрических характеристик и электропроводности в переменном поле.....	58
2.2.3. Измерение вольт-амперных характеристик.....	59
2.3. Методики определения высоты барьера Шоттки.....	60
2.4. Оценка погрешностей.....	66
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК PZT(54/46), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	67
3.1. Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик.....	67
3.1.1. ВАХ при комнатной температуре.....	67

3.1.2. Температурные зависимости ВАХ.....	75
3.2. Вольт-фарадные характеристики и тангенс угла диэлектрических потерь.....	77
3.2.1. Вольт-фарадные характеристики.....	77
3.2.2. Тангенс угла диэлектрических потерь.....	84
3.3. Петли диэлектрического гистерезиса.....	88
3.4. Влияние условий синтеза пленок PZT(54/46) на дисперсию диэлектрических характеристик и проводимость по переменному току.....	91
3.5. Релаксация электропроводности.....	94
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	97
4.1. Механизмы проводимости пленок PZT(54/46).....	97
4.2. Определение величин потенциальных барьеров в структуре Pt/PZT(54/46)/Pt.....	101
4.3. Фазовые переходы пироклор – перовскит I, перовскит I – перовскит II, и их влияние на электрофизические свойства пленок PZT(54/46).....	107
4.4. Связь петель диэлектрического гистерезиса, пироотклика и барьерных явлений для пленок PZT(54/46).....	111
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последнее время тонкопленочные сегнетоэлектрики находят широкое применение в микроэлектронике. Среди основных областей практических приложений следует выделить их использование в микроэлектромеханике (MEMS), СВЧ-приборах, различных сенсорных устройствах на основе пьезо- и пирозлектрических эффектов, а также возможность применения в качестве элементов сегнетоэлектрической памяти (FeRAM). Твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС или PZT), включенные в состав гетероструктур, являются одними из наиболее распространенных материалов для данных приложений.

Известно, что пленки могут значительно отличаться от объемных материалов по ряду свойств, однако до сих пор поведение пленочных образцов изучено недостаточно. В частности, нерешенными остаются вопросы, связанные с изучением влияния подложки, интерфейсных слоев, условий синтеза на электрофизические свойства пленок. По настоящее время остаются актуальными исследования структур с составом, близким к морфотропной фазовой границе, где большинство физических характеристик испытывают аномалии. С практической точки зрения такие составы интересны для создания функциональных элементов современной электроники.

Серьезной проблемой при изготовлении пленок цирконата-титаната свинца являются потери свинца в процессе высокотемпературного отжига, необходимого для формирования перовскитовой структуры, проявляющей сегнетоэлектрические свойства. Для поддержания стехиометрии состава осаждение пленок PZT проводят при избытке PbO, который после изготовления, как правило, остается в пленке в виде межкристаллитных и интерфейсных прослоек. Известно, что объем избыточного свинца, а также такие характеристики пленок PZT как стехиометрия, соотношения пироклорной и перовскитовой фаз, размеры зерен и кристаллических блоков, зависят от температуры синтеза. Это в свою очередь оказывает влияние на

электрофизические характеристики пленочных структур. В частности, в зависимости от условий синтеза значительное изменение претерпевает электронная подсистема. С практической точки зрения определение механизмов транспорта носителей позволяет выяснить это изменение, которое отражается на электропроводности и других параметрах материала. Также открытым остается вопрос влияния на транспорт носителей «мертвых» слоев и потенциальных барьеров на границах раздела в гетероструктурах. Все эти эффекты оказывают влияние на устойчивость поляризованного состояния и деградацию сегнетоэлектрических свойств пленки, что на сегодняшний день также изучено недостаточно.

В связи с этим, **целью настоящей работы** являлось комплексное исследование механизмов электропроводности в тонких пленках $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, в зависимости от условий формирования перовскитовой структуры, а также анализ в этих объектах интерфейсных явлений с точки зрения поведения основных электрофизических характеристик.

Для достижения поставленной цели сформулированы **основные задачи работы**:

- Экспериментально получить зависимости токов утечки от приложенного электрического напряжения (вольт-амперные характеристики или ВАХ), определить поведение этих токов во времени, исследовать электропроводность в переменном электрическом поле, а также выявить основные механизмы транспорта носителей заряда, в зависимости от условий формирования перовскитовой фазы в тонких пленках $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (PZT(54/46)), синтезированных при температурах 540 – 570 °С.
- Экспериментально определить влияние температуры синтеза на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики исследуемых структур.

- Провести оценку влияния спонтанной поляризации на характеристики потенциального барьера, возникающего на границе сегнетоэлектрического слоя PZT(54/46) с металлом, в зависимости от условий синтеза пленок.
- Определить вклад барьерных эффектов на интерфейсе PZT(54/46)-Pt в электрофизические свойства тонкопленочных гетероструктур Pt/PZT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, сформированных при различных температурах.
- Провести комплексный обобщающий анализ полученных результатов для определения механизмов влияния условий формирования перовскитовой фазы на основные электрофизические характеристики исследуемых пленочных гетероструктур, содержащих слои цирконата-титаната свинца.

Объектами исследования в работе являлись сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, изготовленные в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Пленки формировались двухступенчатым (*ex-situ*) способом с помощью высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления. Осаждение пленок из керамических мишеней $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3 + 10 \text{ mol } \% \text{ PbO}$ происходило при температуре 150°C на подложки монокристаллического кремния, на которые предварительно были нанесены титановый адгезионный слой и платина, которая выступала в качестве нижнего электрода. Для придания пленке сегнетоэлектрических свойств полученные структуры подвергались высокотемпературному отжигу (синтезировались) при температурах $T_{\text{СИНТ}} = 540 - 570 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. В этом интервале температур у данных структур происходит переход от пироклорной к перовскитовой структуре. Толщина слоя PZT составляла 500 нм. В качестве верхних электродов, площадь которых варьировались в пределах 0,01 – 0,1 мм², использовалась платина. Таким образом, была сформирована гетероструктура Pt/PZT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, обладающая по данным изготовителей *n*-типом проводимости.

Научная новизна:

- Впервые показано, что на процессы транспорта носителей заряда в пленках PZT(54/46) влияют условия формирования перовскитовой фазы, то есть температура синтеза пленок. Методом вольт-амперных характеристик показано, что в исследуемых структурах нелинейность и асимметрия ВАХ зависят от температуры синтеза.
- В исследуемых пленках PZT(54/46) методом ВАХ определены два доминирующих механизма проводимости: омический и эмиссия Пула-Френкеля, а также рассчитаны величины потенциальных барьеров на интерфейсах PZT-Pt ($\phi_b = 0,1 \div 0,3$ эВ), электропроводности в малых полях ($\sigma_{DC}^{нач} = 10^{-13} \div 10^{-9}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$), подвижности носителей заряда ($\mu = (2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$).
- Для исследуемых пленок PZT(54/46) установлено, что зависимости тока утечки от времени в малых полях демонстрируют начальный выброс тока с последующей его релаксацией до установившегося значения с характерным временем релаксации порядка двух секунд. В больших полях кинетика тока показывает его скачкообразные изменения, причем величина поля, при котором происходит переход от одного механизма к другому, максимальна для пленки с $T_{СИНТ} = 540$ °С.
- Установлено, что в переменном поле зависимость проводимости и диэлектрической проницаемости структур Pt/PZT(54/46)/Pt от температуры синтеза обнаруживает минимум при $T_{СИНТ} = 550 - 555$ °С.
- На основе вольт-фарадных характеристик исследуемых структур определены значения полей смещения ($E_{CM}^{C-V} = 30 \div 50$ кВ·см $^{-1}$) и потенциальных барьеров на интерфейсе Pt-PZT(54/46) ($\phi_b = 0,2 \div 2,0$ эВ), а также установлено, что зависимость этих величин от температуры синтеза пленок обнаруживает максимум при $T_{СИНТ} = 550 - 555$ °С.
- Показано различие в величинах потенциальных барьеров, рассчитанных на основе вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик, что

обусловлено вкладом спонтанной поляризации.

- Показано влияние размеров сферолитовых блоков, составляющих пленку, а также избыточного свинца в ней на экспериментально полученные в работе характеристики пленок PZT(54/46), многие из которых демонстрируют экстремальную зависимость от температуры синтеза. Установлено, что аномальное поведение некоторых электрофизических характеристик исследуемых структур обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в пленках PZT(54/46) во время синтеза при различных температурах.

Практическая значимость. Полученные в работе данные о влиянии температуры синтеза на основные электрофизические характеристики пленок цирконата-титаната свинца позволяют расширить имеющуюся научную информацию о свойствах этих структур, а также выработать рекомендации по изготовлению пленок с характеристиками, необходимыми для практического применения. Результаты работы могут быть использованы для анализа работы устройств, содержащих сегнетоэлектрические слои, например, микроэлектромеханических систем, элементов памяти, различных датчиков и т.д.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Доминирующими механизмами проводимости в исследуемых пленках PZT(54/46) являются: омический (при приложении к структуре внешнего поля, меньшего $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) и эмиссия Пула-Френкеля (в полях от 10 до $70 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$). В пленках с температурой синтеза $545 - 570 \text{ }^\circ\text{C}$ в полях от 20 до $40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ наблюдается резкое увеличение силы тока на несколько порядков, которое обусловлено обратимыми пробойными явлениями.
2. В интервале полей от 20 до $100 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, приложенных к пленке PZT(54/46), кинетика тока претерпевает переход от начального выброса с последующей его релаксацией к скачкообразным изменениям, что может

быть вызвано как инжекцией носителей из электродов сквозь слой пространственного заряда, так и процессами переполяризации в отдельных зернах поликристаллической пленки. Соответствующее этому переходу поле максимально для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540$ °С, а для пленки с $T_{\text{синт}} = 550$ °С характерен наибольший разброс его значений. Эти температуры соответствуют началам фазовых превращений пироклор – перовскит I и перовскит I – перовскит II в пленках PZT(54/46).

3. На основе вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик рассчитаны величины потенциальных барьеров на интерфейсе PZT-Pt, значения которых для исследуемых пленок PZT(54/46) находятся в пределах от 0,1 до 0,3 эВ и от 0,2 до 2,0 эВ соответственно. Основным фактором, определяющим различие в результатах этих двух методик, является спонтанная поляризация пленок PZT. Дополнительный вклад, обусловленный влиянием поляризации на величину потенциального барьера, составляет ~0,4 эВ.
4. Исследованные характеристики пленок PZT(54/46), такие как диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, проводимость в переменном электрическом поле, определенные из вольт-фарадных характеристик величины полей смещения и потенциальных барьеров, обнаруживают экстремальное поведение с ростом температуры синтеза пленок. Это коррелирует с зависимостями от температуры синтеза размеров сферолитовых блоков в пленках, а также с содержанием избыточного свинца в них, которые также при $T_{\text{синт}} = 550 - 555$ °С демонстрируют минимум и максимум соответственно.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных научных конференциях: XIV Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция «Кристаллофизика XXI века», посвященная памяти М.П. Шаскольской («НКРК–2010», Москва, 6 –

10 декабря 2010 г.); XIX Всероссийская конференции по физике сегнетоэлектриков («ВКС – XIX», Москва, 20 – 23 июня 2011 г.); Joint International symposium 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD–11), and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF–11) («ISFD–11th–RCBJSF», Екатеринбург, 20 – 24 августа 2012 г.); 7th International Seminar on Ferroelastics Physics («ISFP–7(12)», Воронеж, 10 – 13 сентября 2012 г.); Международные научно-технические конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» («INTERMATIC – 2012», Москва 4 – 7 декабря 2012 г.; «INTERMATIC – 2013», Москва 3 – 6 декабря 2013 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 печатных работах, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад. Автором лично выполнены все эксперименты по исследованию пленок PZT, приведенные в диссертации. В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем Солнышкиным А. В. и Богомоловым А. А. – профессорами кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ТвГУ, а также Прониным И. П. – старшим научным сотрудником лаборатории сегнетоэлектричества и магнетизма ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Осциллограммы пироэлектрических откликов пленок PZT, приведенные в диссертации, получены совместно с Сергеевой О. Н. – ведущим инженером кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ТвГУ.

Структура и объем диссертации: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 108 наименований. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 5 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Фазовая диаграмма системы цирконат-титанат свинца

Рассмотрение физических свойств пленок на основе цирконата-титаната свинца целесообразно начать с описания характеристик объемных материалов. В системе $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов структурного типа перовскита. Особый интерес представляют вещества с составом, близким к морфотропной фазовой границе (МФГ) между тетрагональной и ромбоэдрической фазами. В этой области при соотношении $\text{Zr}/\text{Ti} \approx 1$ наблюдается аномалия многих физических величин, которую изначально связывали с одновременным сосуществованием тетрагональной и ромбоэдрической фаз [1]. Однако в 1999 году авторы [2], исследуя керамику состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, впервые сообщили о наличии моноклинной фазы в PZT. Был обнаружен фазовый переход: кубическая фаза \rightarrow сегнетоэлектрическая тетрагональная \rightarrow сегнетоэлектрическая моноклинная. При переходе из тетрагональной фазы в моноклинную, постоянная решетки c оставалась практически неизменной, в то время как постоянная решетки a_T разделилась на a_m и b_m с моноклинным углом $\beta - 90^\circ \approx 0,5^\circ$. На основе дифракции рентгеновских лучей установлено, что моноклинная фаза принадлежит пространственной группе симметрии P_m , с примитивной ячейкой, имеющей единственную ось b_m , ориентированную вдоль оси псевдокуба [010], где поляризация лежит в плоскости (010) [3, 4]. В настоящее время, аномальное поведение электрофизических характеристик кристаллов и керамики для составов, близких к МФГ, чаще всего связывают с моноклинной фазой [5 – 8], где поляризация может вращаться в моноклинной плоскости. Фазовая диаграмма системы цирконат-титанат свинца, полученная авторами [4] с учетом моноклинной фазы, показана на рисунке 1.1. Аналогичные фазовые диаграммы представлены и в других работах [3, 9].

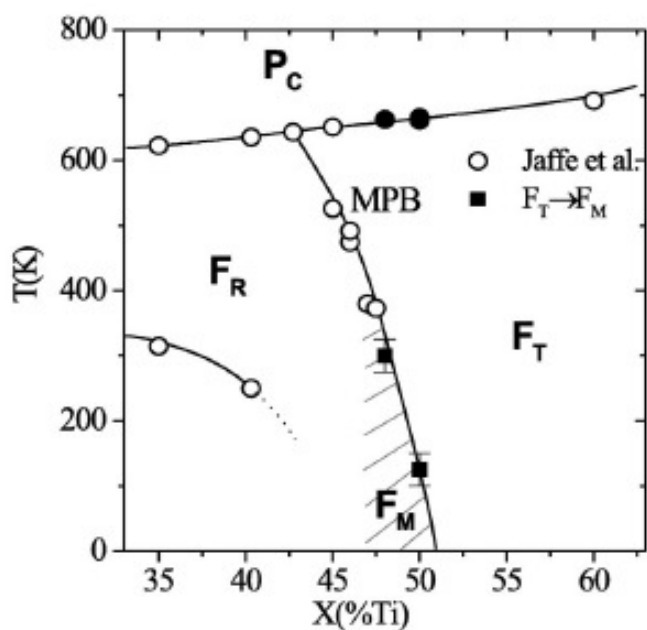


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. P_C – параэлектрическая кубическая фаза, F_R , F_T , F_M – сегнетоэлектрические ромбоэдрическая, тетрагональная и моноклинная фазы соответственно, MPB – морфотропная фазовая граница [4].

иметь повышенные значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических коэффициентов. Тем не менее, экспериментально авторами моноклинная фаза в тонких пленках PZT не была обнаружена.

Авторами работы [11] получены монокристаллические пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ толщиной 1 – 2,5 мкм для составов со значениями $0 < x < 1$ на (001) подложке $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ методом металлоорганического осаждения. Они сообщили об изменении фаз: орторомбическая \rightarrow ромбоэдрическая \rightarrow тетрагональная при увеличении содержания Ti от 0,06 до 0,46.

Тонкие пленки PZT толщиной 1,5–2,0 мкм были нанесены на различно-ориентированные (001), (110) и (111) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ подложки [12]. Для значений $0,25 < x < 0,8$ исследования показали, что тетрагональная и ромбоэдрическая фазы сосуществуют в широком диапазоне составов вблизи МФГ. Ширина этой двухфазной области зависит от ориентации пленок и, по-

Открытие в керамике PZT моноклинной фазы способствовало росту интереса к исследованию пленочных структур с составом, близким к морфотропной фазовой границе.

В работе [10] авторами на основе термодинамики построена фазовая диаграмма для тонких эпитаксиальных слоев PZT с учетом напряжений рассогласования (misfit strain). Они теоретически предсказали моноклинную сегнетоэлектрическую фазу в пленках PZT с составом, близким к МФГ, которые также должны

видимому, от отклонения от эпитаксиальности. Следует отметить, что для тонких пленок других сегнетоэлектриков со структурой перовскита, таких как BiFeO_3 , было показано наличие моноклинных фаз, которые оказывают влияние на изменение сегнетоэлектрических свойств [13, 14]. Например, тонкие пленки BiFeO_3 имеют поляризацию в 20 раз больше, чем объемные кристаллы BiFeO_3 , которые имеют стабильную ромбоэдрическую фазу.

В работе [15] сообщается об обнаружении низкосимметричной моноклинной фазы в тонких эпитаксиальных слоях $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, выращенных на (101) подложке $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ методом импульсного лазерного напыления. Эти же пленки, осажденные на (001) и (111) подложку $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, имели тетрагональную и ромбоэдрическую структуру соответственно. Авторы показывают, что сегнетоэлектрические свойства, в частности поляризация, имеет повышенное значение в области моноклинной фазы PZT.

В работе [16] сообщается о сосуществовании моноклинной и тетрагональной фаз в пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ толщиной 400 нм, нанесенных на подложки $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, причем моноклинная фаза в данных пленках является доминирующей – 68% против 32% тетрагональной.

1.2. Методы изготовления сегнетоэлектрических пленок

Известно, что физические свойства тонких пленок сильно зависят от техники их изготовления. В данном параграфе приведены основные методы получения тонких пленок цирконата-титаната свинца.

Импульсное лазерное осаждение (Pulsed Laser Deposition – PLD) – это способ выращивания пленок, при котором материал испаряется из твердой мишени лазерным импульсом и переносится в виде газовой фазы к растущей поверхности пленки. Основным преимуществом PLD метода является использование твердых мишеней, обладающих необходимой для пленок стехиометрией [17], а также возможность использовать одновременно

несколько мишеней, для того чтобы варьировать состав полученных образцов [18].

Молекулярно-лучевая эпитаксия (Molecular Beam Epitaxy – MBE) – это техника роста кристаллов, которая позволяет формировать кристаллическую структуру тонкой пленки послойно с точностью до одного слоя благодаря контролю потоков пучков термически испаренных в вакууме составляющих элементов пленки. Эти пучки направляются на кристаллические подложки, где происходит формирование пленки нужного состава за счет реакций и кристаллизации. Ключевым преимуществом этого метода является возможность контролировать формирование границ раздела в гетероструктурах с точностью до атомного слоя [17]. Наиболее же существенной проблемой техники MBE, особенно при формировании структур типа перовскита, является контроль стехиометрии, также к недостаткам этого метода следует отнести его высокую стоимость [18].

Распыление (Sputtering) – это процесс удаления атомов с поверхности мишени путем передачи им кинетической энергии входящего потока высокоэнергетических частиц [17]. Для этого метода характерна высокая скорость осаждения, равномерность толщины и состава на большой площади, низкая концентрация примесей [19]. Наиболее распространенным способом распыления является высокочастотное (радиочастотное – radiofrequency RF) магнетронное распыление, схема которого представлена на рисунке 1.2. В качестве недостатков, следует отметить сложность контроля количества испаряемого материала. В связи с высокой летучестью Pb и PbO при получении пленок PZT методом высокочастотного магнетронного распыления составную керамическую мишень изготавливают из порошков PbO, TiO₂, ZrO₂ при избытке порошка PbO 10 – 20 мол. % [21, 22] или используют дополнительные гранулы PbO на керамической мишени PZT [20, 23 – 25] для компенсации потерь Pb и PbO в процессе осаждения и последующего отжига.

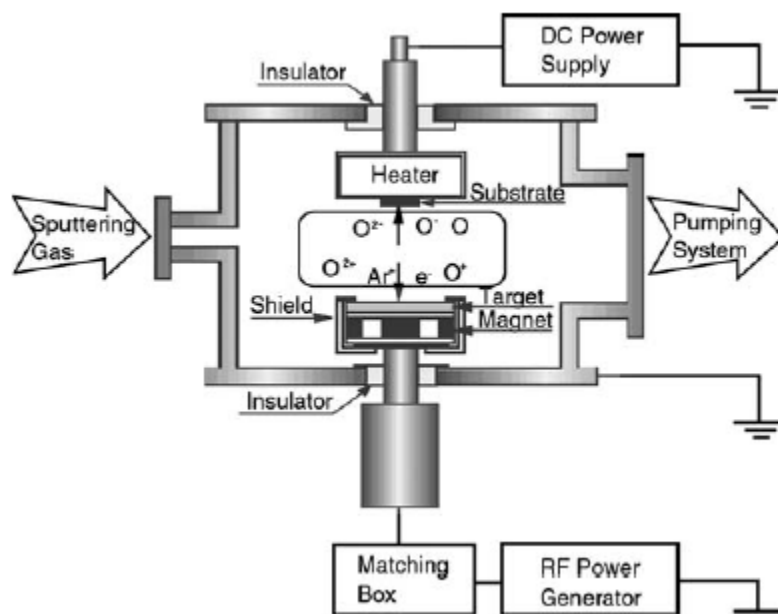


Рисунок 1.2. Схематическое изображение системы для RF-магнетронного распыления [20].

Осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition MOCVD) – метод, основанный на разложении газообразных исходных веществ на горячей подложке, при котором образуется пленка нужной композиции [19]. Этот метод широко используется в электронной промышленности. Пленки получаются высокого качества, однородные на больших площадях, с достаточно высокой стехиометрией. MOCVD-метод имеет относительно высокие скорости осаждения, а также позволяет осуществлять многослойный рост, формировать сверхрешетки и создавать структуры с градиентом состава [26, 27].

Получение пленок из растворов включает в себя золь-гель метод, получение из хилатов и металлоорганическое разложение. Эти методы, как правило, состоят из следующих этапов: синтез исходных веществ, осаждение, низкотемпературная термообработка для сушки и формирования аморфных пленок (обычно 300 – 400 °C), высокотемпературная термообработка для уплотнения и кристаллизации пленки (600 – 1100 °C). Главными преимуществами этих методов являются низкая стоимость и относительно высокая скорость получения пленок [18].

1.3. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок PZT

1.3.1. Петли диэлектрического гистерезиса пленок PZT

Как известно, основные характеристики сегнетоэлектриков можно определить на основе данных, полученных из петель диэлектрического гистерезиса. К таким характеристикам относятся величины спонтанной и остаточной поляризации, коэрцитивного поля и наличие внутренних полей. Используя этот метод, можно определить влияние электродов, способов получения, состава и толщины пленок на их электрофизические свойства.

Рассмотрим вначале влияние процентного отношения Zr/Ti на характеристики петель диэлектрического гистерезиса. На рисунке 1.3 представлены результаты, полученные в работе [28].

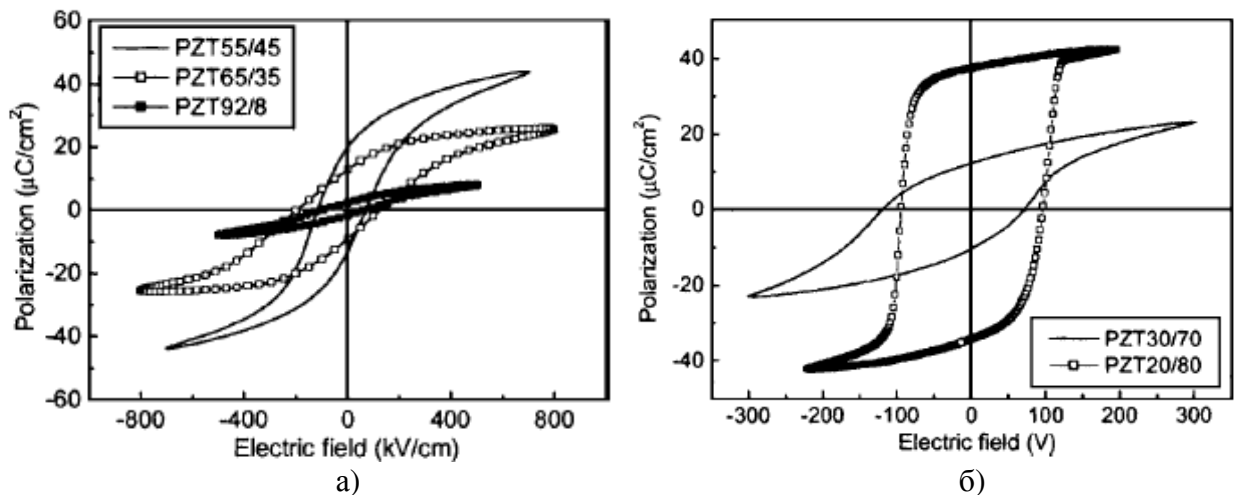


Рисунок 1.3. Петли диэлектрического гистерезиса для пленок PZT: (а) – полученных золь-гель методом с соотношением Zr/Ti 92/8, 65/35, 55/45; (б) – полученных методом металлорганического разложения и методом импульсного лазерного напыления с соотношением Zr/Ti 30/70 и 20/80 соответственно [28].

Как видно из представленных зависимостей, данные пленки имеют разные сегнетоэлектрические свойства. Формы петли отличаются от образца к образцу. Вероятно, это связано не только с составом пленки, но и со способом их изготовления. Значения поляризации разбросаны почти на порядок. Количественные результаты по поведению поляризации и диэлектрической проницаемости в зависимости от состава пленок представлены в таблице 1.

Таблица 1. Электрофизические свойства исследуемых пленок PZT. P_s – поляризация насыщения, ϵ_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость [28].

отношение Zr/Ti	Preparation (способ изготовления)	Thickness, nm (Толщина, нм)	Electrodes (Электроды)	P_s , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$	ϵ_{st}
92/8	Sol-gel	200	Pt, 0.5 mm^2	6.1	247
65/35	Sol-gel	150	Pt, 0.5 mm^2	22.3	303
55/45	Sol-gel	150	Pt, 0.5 mm^2	31.1	438
30/70	MOD	400	Pt, 0.275 mm^2	16.0	280
20/80	PLD	240	SrRuO_3 , 8×10^{-4} , mm^2	40.5	180

Наибольшее значение поляризации насыщения наблюдается в эпитаксиальном образце PZT20/80, который обладает практически прямоугольной петлей гистерезиса. По мнению авторов [28], сегнетоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок выражены более ярко, чем поликристаллических.

Детально влияние структуры пленок на параметры петель диэлектрического гистерезиса рассмотрены в работе [29]. В ней обсуждаются петли диэлектрического гистерезиса поликристаллических и эпитаксиальных пленок PZT, полученные квазистатическим и динамическим методами. Измерения проводились в следующих условиях: на частоте 1 кГц при треугольной форме измерительного сигнала в динамическом режиме и при 100 Гц с использованием временной задержки в 1 секунду с треугольными импульсами напряжения для квазистатического режима. На рисунке 1.4 показаны петли, близкие по форме к прямоугольным в случае эпитаксиальной пленки (рисунок 1.4,а), а для поликристаллической пленки (рисунок 1.4,б) петля вытянута вдоль оси абсцисс.

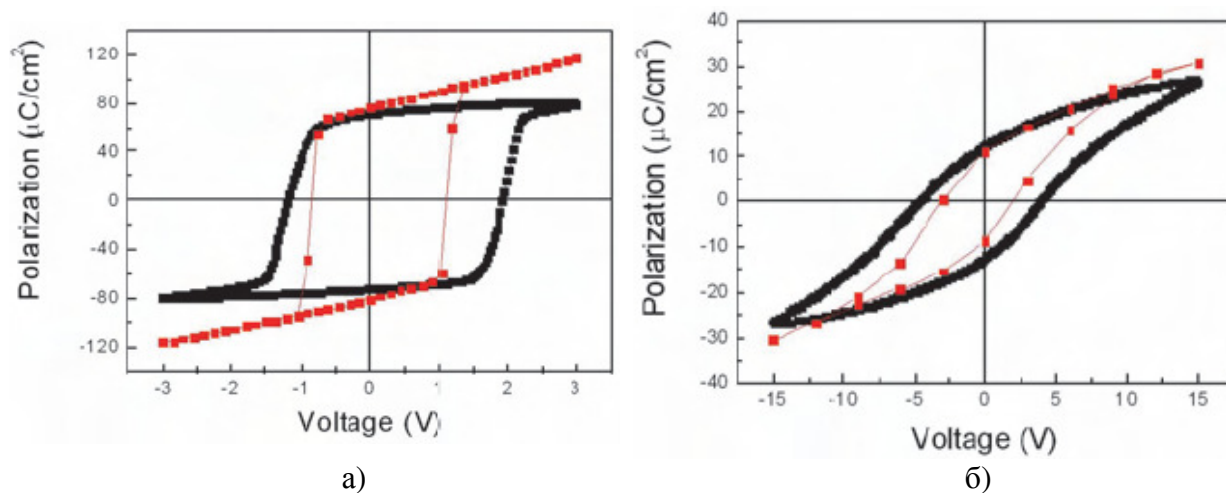


Рисунок 1.4. Петли диэлектрического гистерезиса для случаев эпитаксиальной пленки PZT (а), и поликристаллической (б). Пленки имеют одинаковый состав и примерно одинаковые толщины. Черным цветом изображены петли гистерезиса, записанные в динамическом режиме, красным – в квазистатическом режиме [29].

Авторы [29] делают вывод о том, что переключение происходит гораздо быстрее в эпитаксиальной пленке. Переключение включает в себя три этапа: зарождение сегнетоэлектрических доменов с противоположным направлением поляризации, рост сегнетоэлектрических доменов с поляризацией, параллельной приложенному электрическому полю [30 – 32], компенсацию поля деполяризации, которая происходит только после переключения [33]. Модели, предложенные для описания процесса переключения, рассматривают только первые два механизма, которые могут быть очень быстрыми (время переключения порядка наносекунд). Тем не менее, третий этап – единственный, который определяет скорость переключения, потому что компенсация деполяризующего поля является медленным процессом. Компенсация производится свободными зарядами из объема сегнетоэлектрика или из внешней цепи, включающей металлические электроды. Получается, что электрическая постоянная времени, определяющая способность системы металл-сегнетоэлектрик-металл (МСМ) реагировать на быстрые изменения поляризационного заряда вблизи интерфейса металл-сегнетоэлектрик, является наиболее важным фактором при формировании петли гистерезиса. Если компенсация деполяризующего

поля осуществляется быстро, то петля гистерезиса имеет прямоугольную форму. Она может иметь место для эпитаксиальных пленок, имеющих большие концентрации свободных носителей (уменьшенное сопротивление ρ) и меньшее значение статической диэлектрической проницаемости ϵ_{st} по сравнению с поликристаллическими пленками. Для компенсации деполяризующего поля, возникающего при переключении, в области малых внешних приложенных полей требуется малое время. В области больших полей для компенсации деполяризующего поля, как и в случае поликристаллической пленки, требуется большее время. Этот факт может быть объяснен большим количеством структурных дефектов, особенно границ зерен, действующих как центры захвата-рассеяния для свободных носителей, таким образом, уменьшающих их концентрацию и подвижность. Следствием этого является более высокое сопротивление для поликристаллических пленок по сравнению с высококачественными эпитаксиальными, в которых могут существовать только точечные дефекты. Они могут привести к снижению удельного сопротивления, если выступают в качестве доноров или акцепторов в сегнетоэлектрическом материале. Другой эффект, связанный с наличием границ зерен в поликристаллических пленках, – увеличение статической диэлектрической проницаемости. Таким образом, увеличение удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости приводит к увеличению времени отклика поликристаллической пленки на любое изменение в поляризованном состоянии. Предполагается, что сопротивление внешней цепи гораздо меньше, чем у МСМ структуры, и что емкость внешней цепи, подключенная параллельно к емкости МСМ структуры, имеет незначительную величину.

Также авторы [29] делают вывод о том, что коэрцитивное поле меньше в случае эпитаксиальной пленки, а также, что отсутствие границ зерен является выгодным для переключения поляризации в том смысле, что они не препятствуют движению сегнетоэлектрических доменов.

Влиянием микроструктуры авторы [29] объясняют более высокую остаточную поляризацию для эпитаксиальной пленки. Медленная компенсация деполяризующего поля в поликристаллической пленке приводит к так называемому явлению обратного переключения, происходящего в широкой области напряжений [34, 35]. Окончательным следствием этого является удлинение петли гистерезиса по оси напряжения и большая разница между остаточной поляризацией и поляризацией насыщения. Как только приложенное внешнее поле снимается, большая часть поляризации становится ориентированной случайным образом за счет локальных полей, создаваемых заряженными дефектами, а также из-за неполной компенсации деполяризующего поля. Эти явления отсутствуют в эпитаксиальной пленке, где поляризация насыщения практически равна остаточной поляризации, что и приводит к прямоугольной форме петли гистерезиса.

В работах [36, 37] обсуждается влияние толщины пленок PZT, полученных золь-гель методом, на свойства петель диэлектрического гистерезиса. На рисунке 1.5 изображены петли диэлектрического гистерезиса для трех пленок разной толщины (95, 158 и 316 нм).

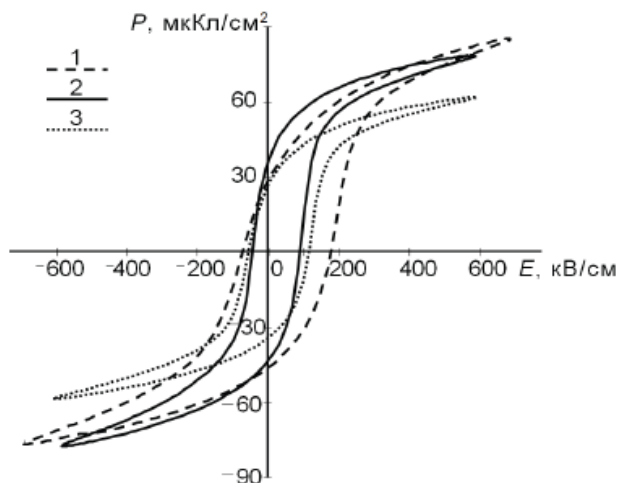


Рисунок 1.5. Зависимости остаточной поляризации P от напряженности электрического поля E для пленок PZT толщиной 95, 316 и 158 нм (кривые 1, 2 и 3 соответственно) [36].

В таблице 2 представлены основные характеристики петель гистерезиса пленок PZT различной толщины (d): остаточная поляризация P_r , коэрцитивное напряжение U_{cr} и коэрцитивное поле E_{cr} , крутизна петель dP/dU и dP/dE , максимальное значение дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{д.макс}$ и диэлектрическая

проницаемость насыщения $\epsilon_{\text{нас}}$, смещение среднего значения остаточной поляризации относительно оси напряженности электрического поля ΔP_r , $U_{\text{см-сг}}$ смещение петли относительно начала координат.

Таблица 2. Характеристики петель диэлектрического гистерезиса, полученные в работе [36].

d , нм	P_r , $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$	ΔP_r , $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$	СКО, %	dP/dU , $\frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2 \cdot \text{В}}$	dP/dE , $\frac{\text{мкКл}}{\text{см} \cdot \text{В}}$	$U_{\text{сг}}$, В	$U_{\text{см-сг}}$, В	$E_{\text{сг}}$, $\frac{\text{кВ}}{\text{см}}$	$\epsilon_{\text{д. макс}}$	$\epsilon_{\text{нас}}$
95	$\pm 25,4$	$-7,7$	2,5	40	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,17$	0,477	122	6580	352
158	$\pm 29,3$	$-3,6$	6,5	43	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,31$	0,453	81	8140	229
316	$\pm 35,2$	$-2,8$	0,8	35	$11,1 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,09$	0,590	67	13050	242

Авторы [36] отмечают, что с уменьшением толщины пленки существенно уменьшаются остаточная поляризация и крутизна петель гистерезиса, оцениваемая по значениям дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{д. макс}}$ или параметром dP/dE при значении переключаемой поляризации, равном нулю. При этом напряженность коэрцитивного поля существенно увеличивается (почти в два раза). Подобные результаты были неоднократно получены другими авторами и обычно интерпретируются в рамках модели нарушенного слоя на границе раздела сегнетоэлектрика с металлом [38 – 40]. Данный слой может быть представлен в виде диэлектрической прослойки с фиксированным (непереключаемым) зарядом или как барьер Шоттки с областью пространственного заряда [40, 41]. С уменьшением толщины пленки PZT влияние нарушенных слоев на процессы переключения поляризации возрастает [36]. На основе данных, приведенных в таблице 2, авторы [36] делают вывод, о том что с уменьшением толщины пленки величина ΔP_r существенно возрастает, в то время как напряжение смещения петли гистерезиса $U_{\text{см-сг}}$ не имеет закономерной зависимости от толщины пленки.

1.3.2. Вольт-фарадные характеристики пленок PZT

$C-V$, или вольт-фарадные характеристики (ВФХ) – зависимости емкости от приложенного напряжения смещения – часто используют в

качестве неразрушающего метода исследования конденсаторных структур, содержащих слои объемного заряда и потенциальные барьеры на границах раздела. По виду ВФХ можно качественно судить о различии характеристик при сравнительном анализе нескольких образцов. С помощью $C-V$ характеристики можно определить наличие внутренних полей смещения, исследовать барьерные эффекты, рассчитывать концентрацию свободных носителей и т.д.

Процентное отношение Zr/Ti является одним из важнейших факторов, влияющим на все электрофизические свойства пленок PZT, в том числе, и на их вольт-фарадные характеристики. На рисунке 1.6 приведены ВФХ пленок PZT в зависимости от состава и способа получения (золь-гель метод, металлоорганическое разложение, импульсное лазерное напыление), которые обсуждаются в работе [28].

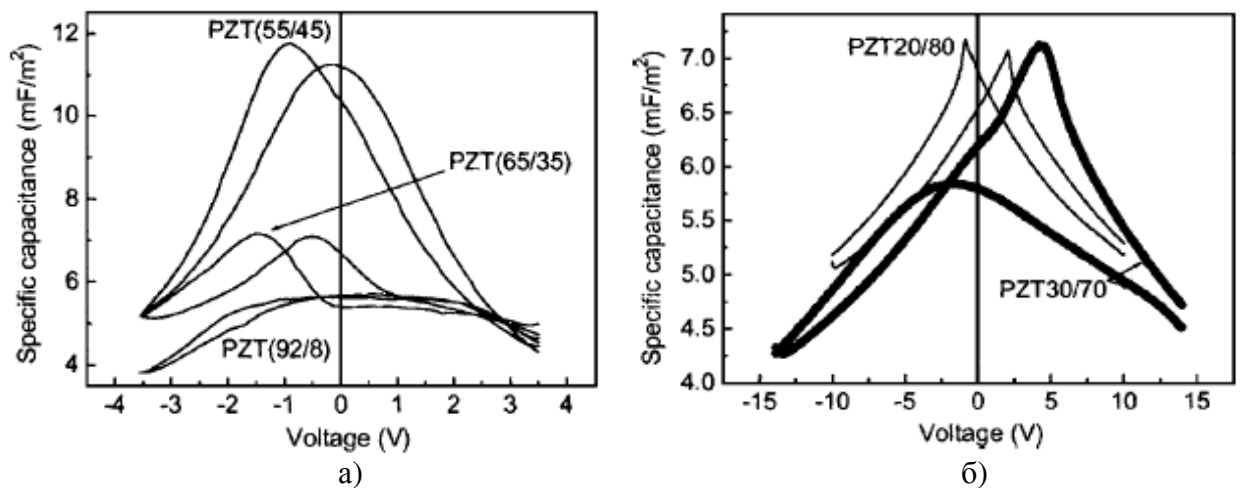


Рисунок 1.6. Вольт-фарадные характеристики пленок PZT: (а) – полученных золь-гель методом с соотношением Zr/Ti 92/8, 65/35, 55/45; (б) – полученных методом металлоорганического разложения и методом импульсного лазерного напыления с соотношением Zr/Ti 30/70 и 20/80 соответственно [28].

Представленные на данных рисунках ВФХ ассиметричны, несмотря на то, что верхние и нижние электроды изготовлены из одинаковых металлов. Как видно из данных графиков, наибольшей емкостью обладает поликристаллический образец PZT55/45 с Pt электродами и составом, близким к морфотропной фазовой границе. Для эпитаксиального образца

PZT20/80 ВФХ является наиболее симметричной, а максимумы емкости показывают острые пики.

Авторами [28] на основе $C-V$ характеристик определены значения концентрации дырок $p(T)$, «кажущегося» встроенного потенциала V_{bi}' , эффективной плотности заряда в обедненном слое N_{eff} , толщины интерфейсного слоя δ . Соответствующие значения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Величины, вычисленные для пленок PZT различного состава [28].

отношение Zr/Ti	$p(T)$, 10^{17} см^{-3}	V_{bi}' , В	ср. знач N_{eff} , 10^{20} см^{-3}	ср. знач δ , нм
92/8	3.8	+0.10	0.42	33.2
65/35	5.0	+0.05	1.40	13.3
55/45	2.2	-0.10	0.34	12.1
30/70	22	-0.20	3.4	22.6
20/80	50	+0.40	17	3.0

Значения концентрации дырок в зависимости от приложенного напряжения были рассчитаны авторами [28] по формуле:

$$p(T) = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_{st}} \left[d(1/C^2)/dV \right], \quad (1.1)$$

где q – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, C – емкость, приходящаяся на единицу площади ($\text{Ф}\cdot\text{м}^{-2}$), V – напряжение. Полученные значения для случаев соотношения Zr/Ti: 92/8 и 20/80 представлены на рисунке 1.7.

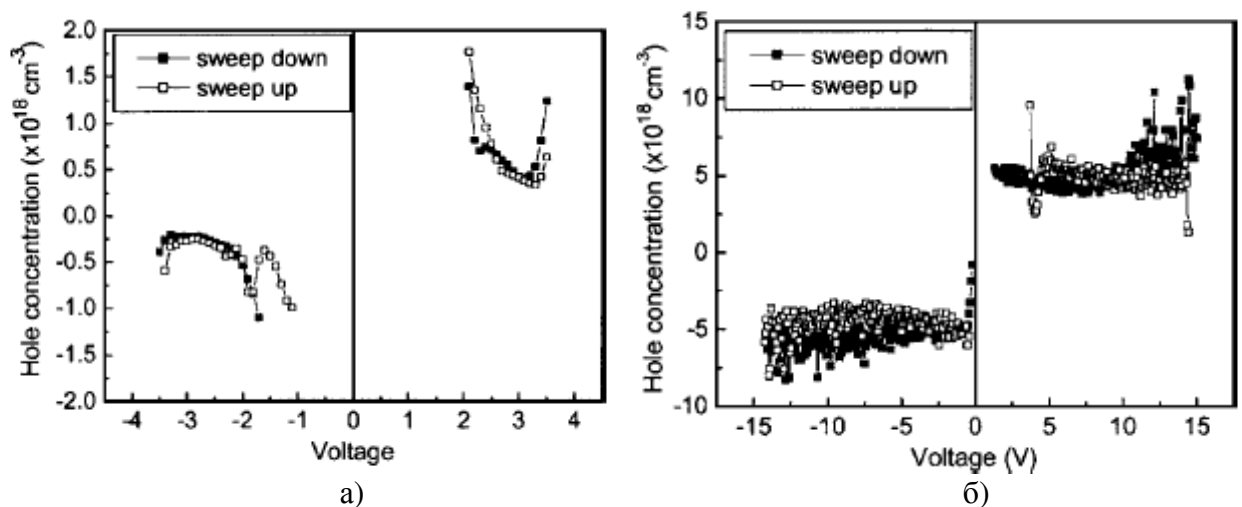


Рисунок 1.7. Концентрация дырок, рассчитанная по формуле (1.1) на основе ВФХ для образцов PZT: (а) – соотношение Zr/Ti = 92/8, (б) – соотношение Zr/Ti = 20/80 [28].

В работе [29] рассмотрено влияние микроструктуры на вольт-фарадные характеристики пленок PZT. На рисунке 1.8 показаны $C-V$ характеристики, полученные для двух сегнетоэлектрических пленок одного и того же состава (соотношение Zr/Ti 40/60), но одна пленка поликристаллическая с верхним и нижним Pt электродами, другая эпитаксиальная, с верхним и нижним SrRuO₃(SRO) электродами. Таким образом, обе MCM структуры, номинально, симметричны.

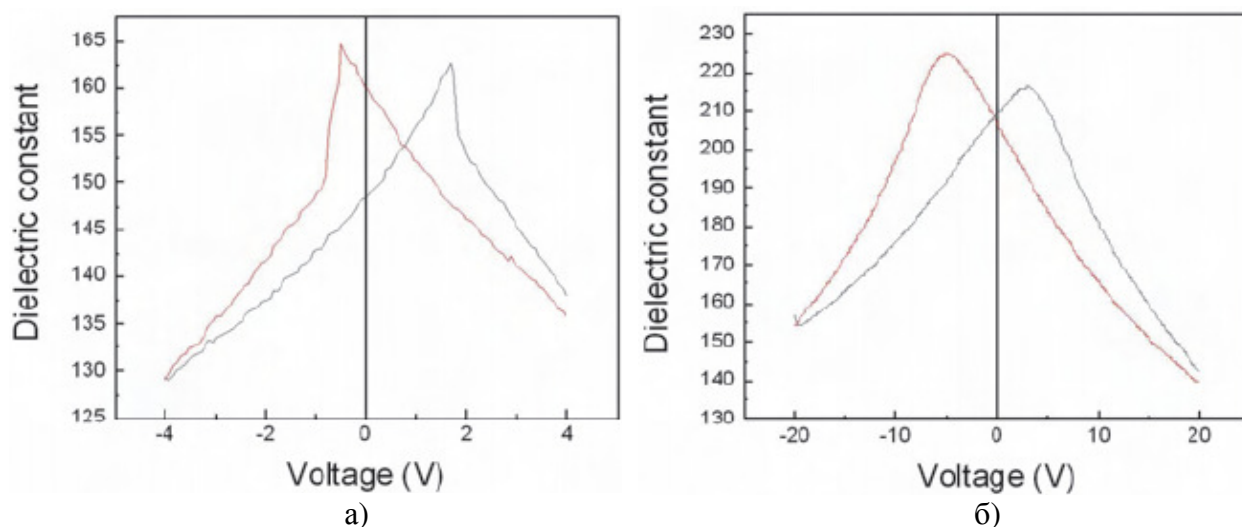
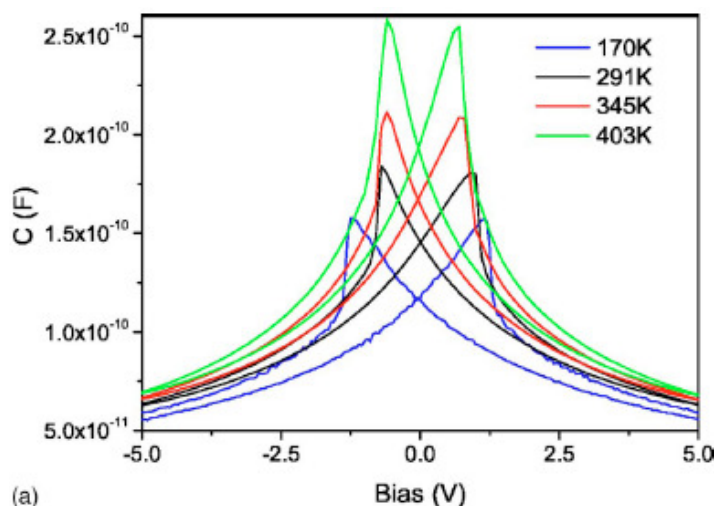


Рисунок 1.8. $C-V$ характеристики эпитаксиальной (а) и поликристаллической (б) пленок PZT40/60 примерно одинаковой толщины [29].

В случае эпитаксиальных пленок переключение отмечено острыми пиками величины емкости. Оно сопровождается резким изменением значения емкости при переполяризации ($E \approx E_{cr}$, где E – поле смещения, E_{cr} – коэрцитивное поле). В случае поликристаллических пленок переключение сопровождается широкими пиками, без резких изменений емкости в зависимости от приложенного напряжения. Этот факт авторы [29] объясняют наличием межзеренных границ, которые могут давать дополнительный вклад в поляризационные заряды.

В работе [42] исследуется температурная зависимость ВФХ пленок PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ толщиной 144 нм, полученных золь-гель методом. В качестве нижнего электрода использовалась [111]-ориентированная Pt, верхний электрод – Ir/IrO₂. На рисунке 1.9 представлены вольт-фарадные



(a)

Рисунок 1.9. Вольт-фарадные характеристики пленок PZT, полученные при различных температурах [42].

практически симметричны, несмотря на то, что электроды разные.

Вольт-фарадные характеристики также зависят от частоты измерительного сигнала. На рисунке 1.10 представлены ВФХ пленок PZT,

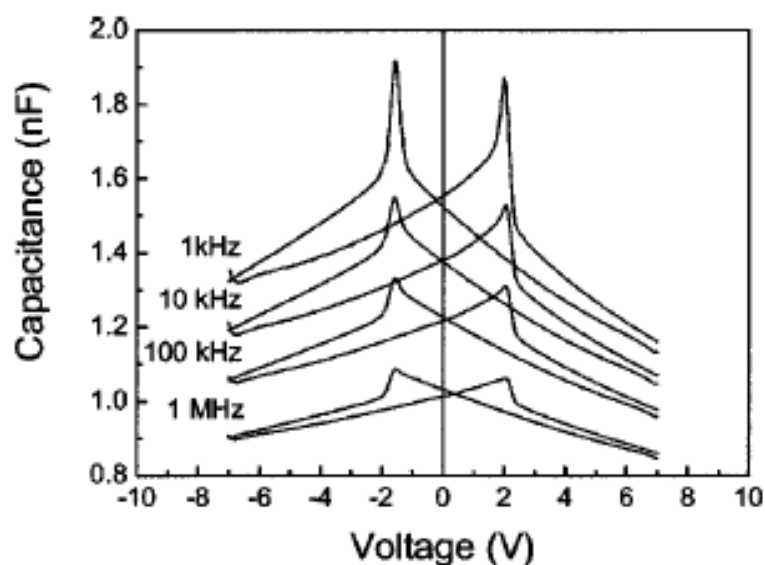


Рисунок 1.10. $C-V$ характеристики, полученные на разных частотах. Измерительный сигнал переменного тока составляет 50 мВ. Напряжение изменялось ступенями с шагом 35 мВ, число шагов для каждой $C-V$ ветви равно 400. Общее время измерений – 35 с. Соответствующая частота составляет порядка 0,028 Гц [43].

характеристики, полученные при амплитуде измерительного сигнала 25 мВ и частоте 100 кГц для различных температур. Из рисунка 1.9 видно, что с ростом температуры емкость данных структур увеличивается, и максимумы ВФХ сближаются. Также следует отметить, что ВФХ

полученные авторами [43] на разных частотах. Как видно из данного графика, с увеличением частоты емкость данных структур уменьшается. Авторы отмечают, что форма ВФХ практически не зависит от того, в каком направлении происходит обход петли. Внешний вид петель типа «бабочки» имеет место для всех частот. Авторами замечено, что пики емкости как для положительного, так и для

отрицательного потенциала можно наблюдать на низких частотах, т.е. до 10 кГц. Эти пики превращаются в скачкообразное падение емкости на высоких частотах.

1.3.3. Вольт-амперные характеристики пленок PZT

Среди средств исследования электропроводности материалов ведущее место занимает метод вольт-амперных характеристик, суть которого заключается в регистрации величины тока, протекающего через образец при приложении к нему внешнего электрического поля. Таким образом, вольт-амперные ($I-V$) характеристики, или сокращенно ВАХ, – это классический способ исследования механизмов переноса заряда.

По аналогии с ВФХ и петлями гистерезиса анализ литературы начнем с рассмотрения влияния соотношения Zr/Ti на вольт-амперные характеристики пленок PZT. В работе [28] исследовано влияние состава пленок на их вольт-амперные характеристики. На рисунке 1.11 приведены ВАХ пяти пленок PZT различного состава.

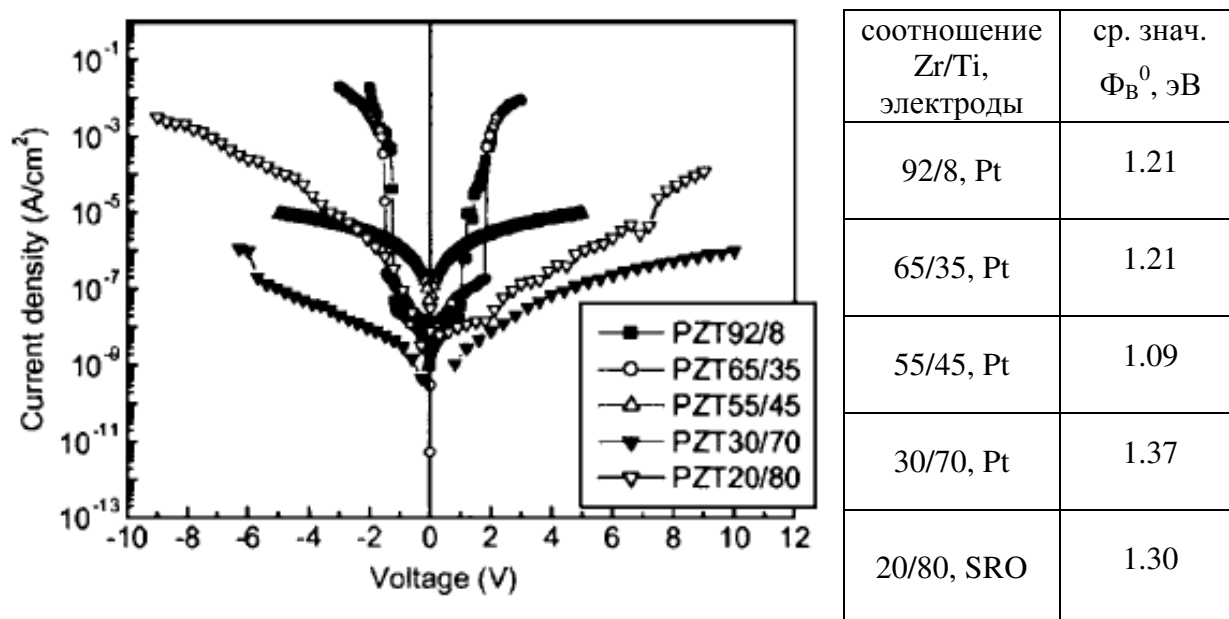


Рисунок 1.11. Вольт-амперные характеристики пленок PZT с различным составом и величина потенциального барьера на интерфейсе металл-PZT [28].

Как видно из рисунка 1.11, практически все $I-V$ характеристики являются несимметричными, несмотря на то, что верхний и нижний электроды являются идентичными. В качестве наиболее вероятной причины

такого поведения авторы называют различные условия формирования двух электродов (в первую очередь разницу температур, действию которых подвергались электроды), что приводит к различным свойствам контактов Шоттки. Для пленок с соотношением Zr/Ti 92/8 и 65/35 наиболее ярко виден скачок величины тока, однако объяснению этого факта у авторов не уделено внимания. На основе экспериментально полученных ВАХ, авторами была рассчитана величина потенциального барьера при нулевом поле (Φ_B^0) на интерфейсе металл-PZT. Значения Φ_B^0 приведены справа от рисунка 1.11.

Исследование температурных зависимостей $I-V$ характеристик также представляет интерес, поскольку они дают более полное представление о механизмах транспорта заряда. В работе [44] исследована температурная зависимость электропроводности пленочных конденсаторных структур $Pt/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3/Au$, полученных методом ВЧ магнетронного распыления с использованием при напылении пленки избыточного PbO в количестве 5%.

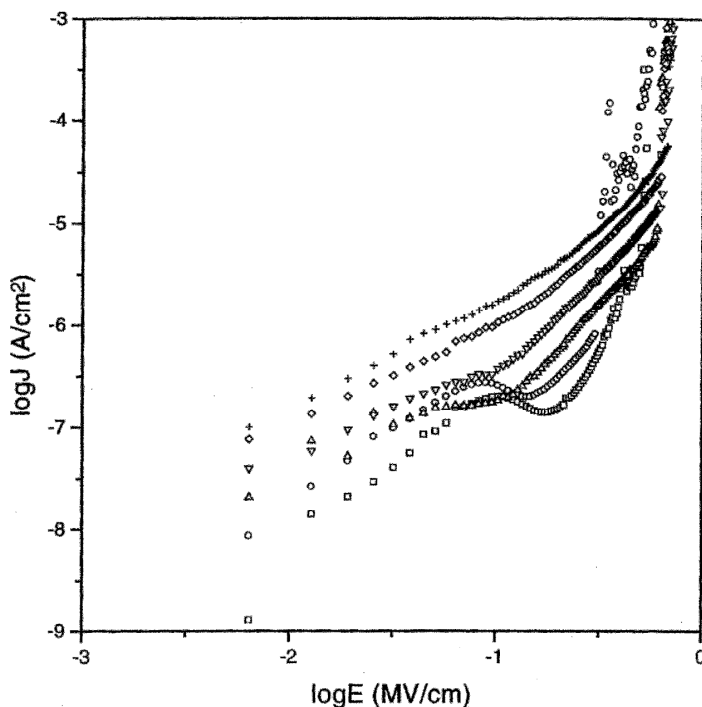


Рисунок 1.12. Зависимости тока проводимости как функции электрического поля при температурах: (□) 298 К, (○) 323 К, (Δ) 373 К, (∇) 403 К, (◇) 443, (+) 463 К [44].

На рисунке 1.12 приведена зависимость $\log(J)$ от $\log(E)$ для различных температур. Из рисунка 1.12 видно, что в области малых электрических полей ($< 150 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$), линейная зависимость силы тока от напряжения наблюдается в широком температурном интервале. Для температур ниже 373 К, имеется область с отрицательным тангенсом угла наклона. Подобное поведение авторы [44] связывают с механизмом тока,

лимитированного границами зерен, который более детально исследован в работах [45, 46]. С ростом температуры внешний вид ВАХ, по мнению авторов [44], меняется из-за смены доминирующего механизма электропроводности.

В работе [42] анализируются вольт-амперные характеристики, полученные при температурах от 21 до 129 °С для пленок PZT толщиной 144 нм, изготовленных золь-гель методом. Рисунок 1.13 показывает, что при промежуточных температурах и при величине смещающего напряжения, большего 1 В, I - V характеристики довольно симметричны. Однако, некоторая асимметрия наблюдается при низких и высоких температурах.

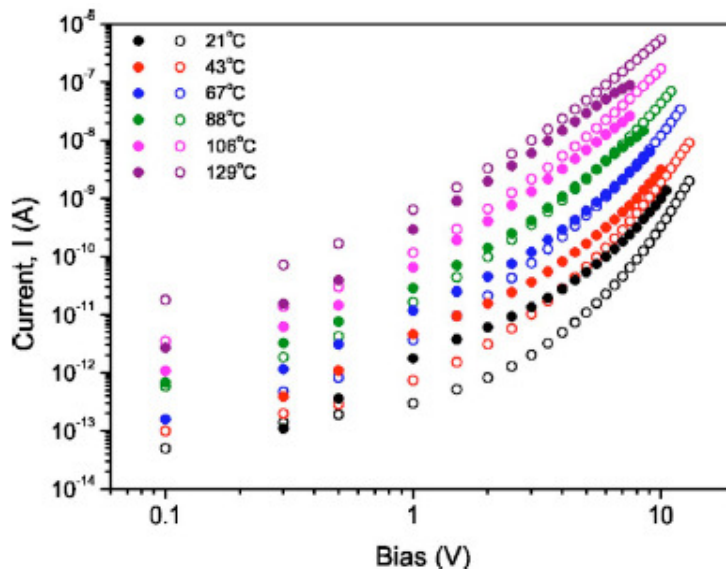


Рисунок 1.13. I - V характеристики при различных температурах для прямого (открытые кружки) и обратного (заштрихованные кружки) напряжения смещения [42].

При получении вольт-амперных характеристик необходимо определиться с методикой регистрации тока, протекающего через образец, что, в конечном счете, сводится к выбору интервала времени от момента изменения внешнего электрического поля до регистрации тока. Величина этой временной задержки может колебаться в очень большом интервале. Так авторы работы [47], исследуя пленки SrTiO_3 , предположили, что для того, чтобы определить истинный ток утечки при комнатной температуре, может

Авторы [42] отмечают, что в то время как для низкотемпературных измерений обратный ток смещения выше, он ниже при высоких температурах; этого не ожидается, если асимметрия объясняется различиями в интерфейсах, таких как различные высоты потенциального барьера на верхнем и нижнем электродах.

потребуется время задержки 10^5 с. Однако, на практике, при получении ВАХ время задержки оказывается на несколько порядков меньше.

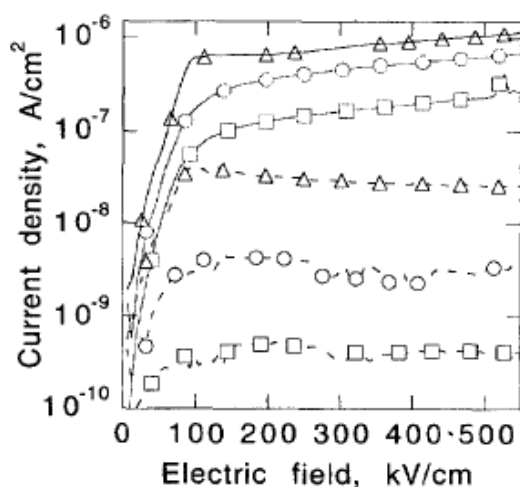


Рисунок 1.14. I - V характеристики для токов заряда (сплошные линии) и разряда (пунктирные линии), полученные для пленки PZT, изготовленной золь-гель методом. ВАХ измерены в импульсном режиме с задержкой 10 с (Δ), 100 с (\circ) и 1000 с (\square) [48].

В работе [48] для того, чтобы исследовать временную зависимость токов утечки, ВАХ получались различными методиками: в ступенчатом и импульсном режимах. При импульсном режиме напряжение подается ступенями, разделенными интервалами той же продолжительности, во время которых образец находится в условии короткого замыкания. Величины тока для заряда и разряда пленки сняты в конце каждого этапа измерения. На рисунке 1.14 показаны I - V характеристики пленки, полученной золь-гель методом, для длительностей сигнала от 10 до 1000 с.

Из рисунка 1.14 видно, что ток уменьшается с увеличением длительности импульса, в то время как внешний вид кривых остается неизменным. Авторы [48] пытаются уточнить: связано ли наблюдаемое уменьшение тока при увеличении времени выдержки с током диэлектрической релаксации или является временной зависимостью истинного тока утечки. Последнее возможно за счет изменения параметров системы во время эксперимента.

Авторы [48] приводят два экспериментальных аргумента для того, чтобы выяснить влияние диэлектрической релаксации:

(1) Вклад диэлектрической релаксации в зарядный ток равен току разряда, измеряемого в тех же условиях. Из данных, представленных на рисунке 1.14, видно, что ток заряда и разряда даже при времени задержки

10 с отличаются на порядок. При временах задержки 100 и 1000 с различие на 2 и 3 порядка соответственно.

(2) Вклад диэлектрической релаксации также можно оценить из сравнения результатов, полученных в импульсном и ступенчатом режимах. Переходный ток диэлектрической релаксации для последнего режима, как ожидается, будет гораздо меньше, чем в предыдущем режиме, потому что в случае ступенчатого режима образец находится под действием непрерывно приложенного напряжения. ВАХ, измеренные в двух различных режимах с длительностью шага 100 и 1000 с, представлены на рисунке 1.15.

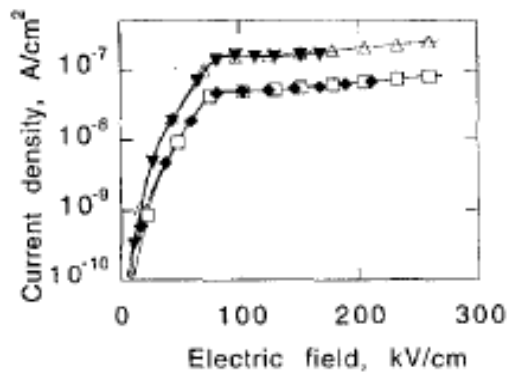


Рисунок 1.15. $I-V$ характеристики пленки PZT, изготовленной золь-гель методом, измеренные в импульсном режиме (закрашенные символы) и ступенчатом режиме (открытые символы) с задержкой 100 с (Δ) и 1000 с (□) [48].

Как видно из данного графика, кривые, полученные в разных режимах, практически совпадают для обоих измерений, по крайней мере, в случае электрического поля, большего 30-40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Соответствующие $I-t$ зависимости, которые очень различны для малых времен, неразличимы при временных интервалах 100 с и более.

Таким образом, авторы [48] предполагают, что при времени задержки 100 с на каждый шаг и более, наблюдается истинный ток утечки, который зависит от времени из-за эволюции полупроводниковых параметров системы под полем (в этом случае образец может рассматриваться как «полупроводниковый прибор с изменяющимися параметрами»).

В работе [42] также обсуждается временная зависимость токов утечки пленок PZT. $I-t$ зависимости исследуемых структур при 42°C для различных величин постоянного напряжения смещения показаны на рисунке 1.16.

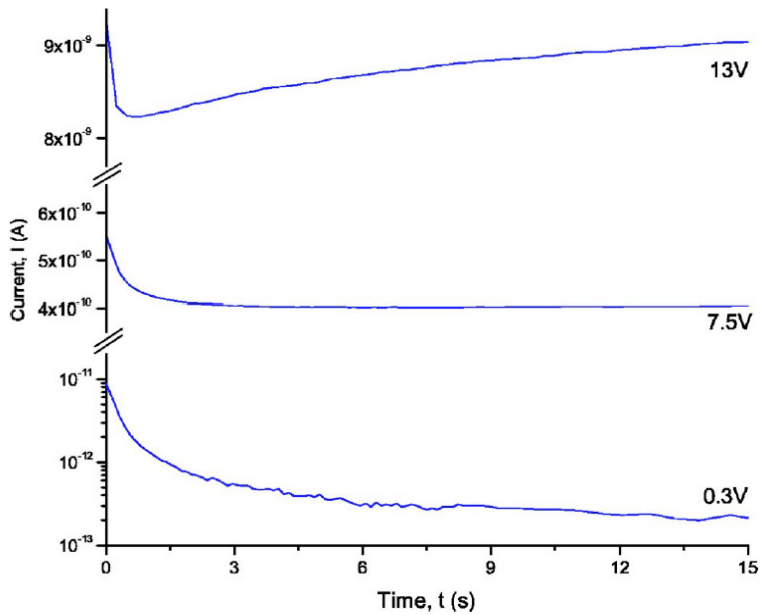


Рисунок 1.16. Временные зависимости тока в пленках PZT, полученные при 42 °С для различных значений напряжения смещения [42].

Данные зависимости является типичными, описывающими поведение токов утечки в сегнетоэлектрических тонких пленках. Сразу после включения внешнего поля доминирует диэлектрическая релаксация, которая часто подчиняется эмпирическому закону Кюри-фон Швейдлера ($I \sim t^{-n}$ при $0 < n < 1$). Затем следует область стационарной утечки (этот случай наиболее отчетливо виден в промежуточных полях смещения $U = 7,5\text{В}$), которая может и не наблюдаться в зависимости от точки, в которой ток начинает снова увеличиваться во времени в результате диэлектрического пробоя или уменьшения сопротивления. Часто при измерении ВАХ выбирается время задержки большее, чем время диэлектрической релаксации в средних значениях приложенного электрического поля для данного эксперимента. Однако, как видно из рисунка 1.16, это может привести к увеличению значений тока при высоких напряжениях смещения из-за уменьшения сопротивления и в связи с диэлектрической релаксацией в малых полях, что может приводить к «кажущемуся» отрицательному дифференциальному сопротивлению или омически-подобному поведению.

Для получения истинных стационарных показаний тока и для того, чтобы избежать деградации образца, авторы [42] проводили $I-t$ измерения при каждом напряжении до четкой стабилизации тока. В некоторых случаях,

в высоких электрических полях и при высоких температурах, когда нет четкой стабилизации, использовалось минимальное значение тока.

Авторами [49, 50] также была исследована временная зависимость токов утечки при получении вольт-амперных характеристик. Предварительно образцы поляризовались электрическим полем, в 2-3 раза превышающим коэрцитивное, а затем после небольшой паузы ступенями подавалось напряжение того же знака, и регистрировался ток утечки. На рисунке 1.17 представлены ВАХ пленки PZT, изготовленной золь-гель методом, для трех времен задержки (0,1; 0,5 и 2 с) при положительном напряжении на верхнем электроде.

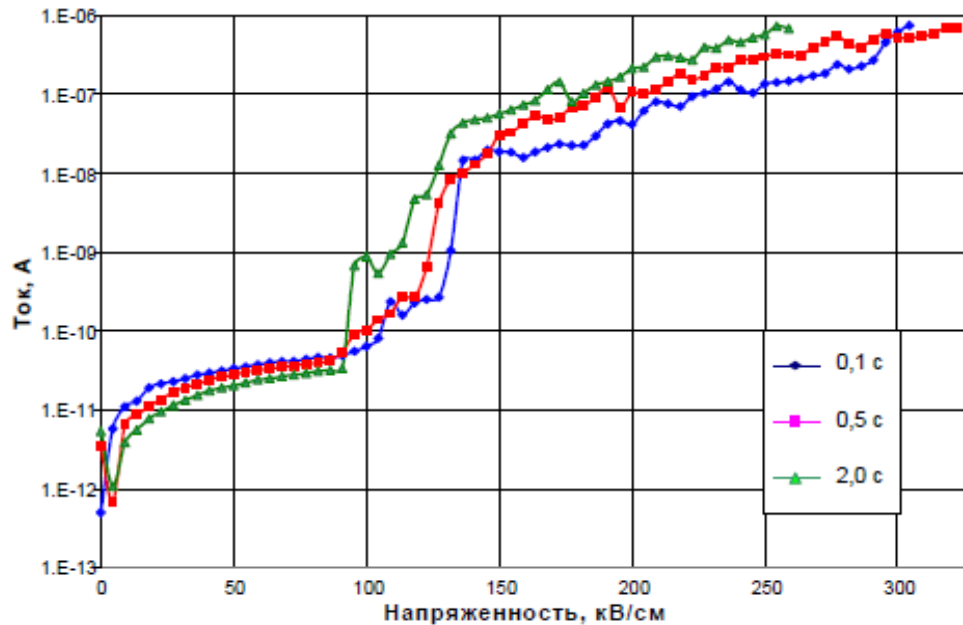


Рисунок 1.17. Вольт-амперные характеристики в полулогарифмическом масштабе, полученные при различных временах задержки для пленок PZT, изготовленных золь-гель методом [49].

Авторы выделяют четыре области ВАХ при всех значениях времени задержки. В первой области напряженности электрического поля $\sim 10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ВАХ носит спадающий характер, который авторы связывают с частичной деполяризацией предварительно поляризованного образца. Это явление подробно изучено в отдельной работе [51]. Во второй области, при электрическом поле от 10 до $70 - 90 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (область низкого поля), ВАХ демонстрируют близкую к линейной зависимость (ток, подобный

омическому), а также наблюдается существенное уменьшение тока утечки с увеличением времени задержки. В третьей области (приблизительно от 80 до 120 кВ·см⁻¹), наблюдается скачкообразное возрастание тока, которое авторы [49, 50] связывают с включением новых механизмов переноса носителей заряда, в качестве возможной причины называя пробой обратнорасположенного барьера Шоттки [41, 38]. В результате пробоя величина тока, протекающего через образец, определяется свойствами объема пленки PZT. В четвертой области, при напряженности поля более 110 – 130 кВ·см⁻¹ (область высокого поля), наблюдается более сильная зависимость тока от электрического поля, что согласуется с результатами, полученными в других работах [52, 53]. Также авторы [49, 50] отмечают, что в данной области наблюдается противоположная по сравнению со второй областью картина для временной зависимости тока – с увеличением времени задержки ток через конденсатор увеличивается.

Анализируя рисунок 1.17, авторы [49] сообщают, что в области низких полей (до 70 кВ·см⁻¹) ток утечки, не превышающий 100 пА, при времени задержки 2 с, оказывается существенно (в несколько раз) меньше токов, измеренных при значениях времени задержки 0,5 и 0,1 с при тех же напряженностях электрического поля. В то же время токи, измеренные при номинальных временах задержки 0,5 и 0,1 с, отличаются несущественно, это обусловлено тем, что фактические значения времени задержки с учетом времени измерения равны 2 и 1,6 с, то есть так же отличаются несущественно. Учитывая, что в области высокого поля значения тока утечки растут с повышением времени задержки, а при длительном воздействии имеет место деградация пленки, приводящая к необратимому пробоему [54 – 57], авторы [49] делают вывод о том, что для определения сквозного тока утечки при напряженностях электрического поля до 100 кВ·см⁻¹ измерения необходимо выполнять при достаточно больших временах задержки (до 20 – 30 с) [58], а в области больших напряженностей поля (>120 кВ·см⁻¹) следует выполнять при временах задержки не более 2 с.

Таким образом, из анализа литературы по временным зависимостям токов утечки в пленках можно сделать вывод, что с увеличением времени задержки достоверность экспериментальных результатов должна возрастать, однако длительное воздействие на образец электрического поля большой напряженности может привести к необратимым изменениям в пленке, поэтому при получении токов утечки выбирается компромиссное значение времени задержки.

1.4. Влияние спонтанной поляризации на свойства интерфейсных слоев в пленочных сегнетоэлектриках

Изначально сегнетоэлектрики рассматривались в качестве диэлектриков. Этот подход был успешным в объяснении основных сегнетоэлектрических свойств, таких как фазовый переход и сегнетоэлектрическое переключение, но не полностью объяснял механизмы транспорта и другие свойства, которые связаны с движением носителей заряда. С другой стороны, рассмотрение сегнетоэлектриков как простых полупроводников, принесли новые проблемы в и без того сложную картину [41]. Например, нелегированные пленки PZT по стехиометрическому составу должны обладать *p*-типом проводимости в соответствии с химическими дефектами, но часто они рассматриваются в качестве полупроводника *n*-типа в связи с высокой подвижностью электронов [59 – 62]. В работе [63] авторы, ранее сообщавшие о *p*-типе проводимости пленок PZT [41], говорят, что пленки PZT обладают *n*-типом проводимости, и поляризация пленок ориентирована «вниз» от верхнего электрода к нижнему. Кроме того, возможно изменение типа полупроводника в толщине пленки: из-за накопления вакансий кислорода слой *n*-типа должен возникать на поверхности, в то время как основной объем остается *p*-типа [59, 64].

Особое внимание также уделяется контакту сегнетоэлектрика с электродом. Работа [65] является одной из наиболее ранних, где рассчитана высота барьера Шоттки, который образуются на интерфейсе Pt–PZT. В ней

учитывается эффект экранирования поляризационного заряда и объемный заряд в слое истощения за счет кислородных вакансий, а также обсуждаются эффекты локальных токов утечки.

Когда металлический электрод, такой как платина, нанесен на сегнетоэлектрическую тонкую пленку, формируется барьер Шоттки, если работа выхода металла больше, чем у материала, к которому он прикреплен. Общее выражение для высоты барьера получено Коули и Зи [66] на основе предположения о наличии интерфейсного слоя атомных размеров между металлом и полупроводником в тесном контакте и поверхностных состояний на интерфейсе, которые являются свойствами чисто полупроводника и не зависят от металла. Схематически такой контакт изображен на рисунке 1.18.

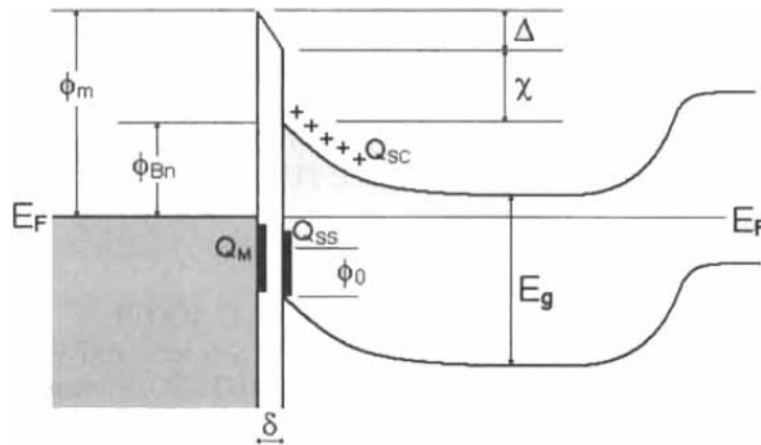


Рисунок 1.18. Зонная диаграмма для металла, полупроводника *n*-типа проводимости с интерфейсным слоем порядка атомного расстояния (по [66]). В то время как пленка PZT *p*-типа проводимости в основном объеме, большая концентрация кислородных вакансий вблизи интерфейса выступает в качестве доноров, делая пленку *n*-типа [65].

ϕ_m – работа выхода металла, ϕ_{Bn} – высота барьера на интерфейсе металл-полупроводник, ϕ_0 – уровень электронейтральности, Δ – потенциал на интерфейсном слое, χ – электронное сродство полупроводника, δ – толщина интерфейсного слоя, Q_{SC} – плотность пространственного заряда в полупроводнике, Q_{SS} – поверхностная плотность заряда в полупроводнике, Q_M – поверхностная плотность заряда в металле.

Высоты потенциальных барьеров для платины, нанесенной на ряд сегнетоэлектрических материалов, были рассмотрены в работе [67]. Они

используют формулу Коули и Зи [66, 68], которая принимает во внимание поверхностные состояния на интерфейсе металл–полупроводник:

$$\varphi_{Bn} = S(\varphi_m - \chi) + (1 - S)(E_g - \varphi_0), \quad (1.2)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны. В предельном ионном случае $S = 1$ имеет место картина простого изгиба зон, и высота барьера – это просто разница между работой выхода металла (φ_m) и полупроводникового электронного сродства (χ). В другом (ковалентном) предельном случае, когда $S = 0$, высота барьера – это различие между краем зоны проводимости и φ_0 . φ_0 – это уровень электронейтральности, который до нанесения металла совпадает с уровнем Ферми, и ниже которого все поверхностные состояния должны быть заполнены для выполнения условия электронейтральности.

Уравнение Коули и Зи (1.2) основано на приближении, которое, как было указано Родериком и Вильямсом [69], равносильно игнорированию пространственного заряда в области истощения. Полное выражение для высоты барьера, которое получили Коули и Зи, имеет вид:

$$\varphi_{Bn} = [S(\varphi_m - \chi) + (1 - S)(E_g - \varphi_0)] + \left\{ \frac{S^2 C}{2} - S^{\frac{3}{2}} \left[C \left((\varphi_m - \chi) + (1 - S)(E_g - \varphi_0) \frac{C}{S} - \frac{C}{S} (E_g - E_F + kT) + \frac{C^2 S}{4} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (1.3)$$

где $C = \frac{2q\epsilon_s N_D \delta^2}{\epsilon_i^2}$, ϵ_s – диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_i –

диэлектрическая проницаемость интерфейсного слоя, k – постоянная Больцмана, T – температура. Если $\epsilon_s \approx 10\epsilon_0$ и концентрация примеси $N_D < 10^{18}$ см⁻³, как в кремнии или GaAs, C составляет порядка 0,01 эВ, имеет смысл отказаться от члена в скобках { . }, что Коули и Зи и сделали. Однако, в случае сегнетоэлектрика, как ϵ_s , так и N_D , вероятно, значительно больше, поэтому слагаемое в скобках { . } может быть существенным.

Авторы работы [65] рассмотрели влияние спонтанной поляризации и сопровождающее ее экранирование заряда на высоту барьера Шоттки в пленках цирконата-титаната свинца. Ранее это было сделано авторами [70],

однако они добавили слагаемое к формуле электрического поля на интерфейсе, а в [65] рассмотрено влияние поляризационного экранирующего заряда, который появляется на поверхности металла в уравнениях электронейтральности, из которых и получается высота барьера Шоттки.

При применении металлического электрода заряд накапливается на поверхности металла, равный и противоположный по знаку заряду в сегнетоэлектрике. Плотность этого заряда равна сумме двух компонент, одна из которых – поверхностная плотность заряда:

$$Q_{SS} = -qD_s (E_g - \varphi_0 - \varphi_{Bn}), \quad (1.4)$$

где D_s – плотность состояний на поверхности, а вторая – пространственный заряд, который формируется в обедненном слое:

$$Q_{SC} = \sqrt{\frac{2q\epsilon_s N_D \delta^2}{\epsilon_i^2} (\varphi_{Bn} - (E_g - E_F) - kT)}. \quad (1.5)$$

В случае, когда есть спонтанная поляризация в образце, заряд также появляется на металлическом электроде для экранирования поляризации. Таким образом, предполагая, что экранирующий заряд разделяется поровну между двумя электродами, получаем:

$$Q_M = -(Q_{SS} + Q_{SC}) \pm P/2. \quad (1.6)$$

Выбор знака перед вторым слагаемым зависит от направления поляризации по отношению к электрическому полю. Ток утечки в пленках PZT, как полагают, связан с инжекцией электронов из обратносмещенного перехода, и мы будем здесь рассматривать знак заряда для обратносмещенного барьера Шоттки. В случае, когда поляризация совпадает с направлением приложенного электрического поля, экранирующий заряд на поверхности металла в обратносмещенном переходе положителен, и наоборот, когда поляризация противоположна направлению приложенного поля, экранирующий заряд на поверхности металла в обратносмещенном переходе отрицателен (рисунок 1.19).

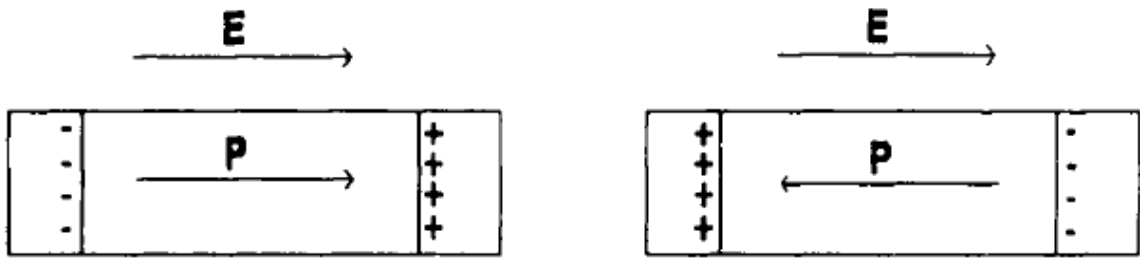


Рисунок 1.19. Схема, показывающая знак экранирующего заряда, который возникает на каждом электроде при совпадении и несовпадении направления поляризации с приложенным электрическим полем [66].

Падение потенциала на интерфейсном слое можно определить по теореме Гаусса:

$$\Delta = -\frac{\delta Q_M}{\epsilon_i}. \quad (1.7)$$

Разность потенциалов также может быть найдена из диаграммы как

$$\Delta = \varphi_m - \chi - \varphi_{Bn}. \quad (1.8)$$

Если отождествить эти выражения для потенциала на интерфейсном слое, то выражение для высоты барьера примет вид:

$$\varphi_{Bn} = \left[S \left(\varphi_m - \chi \pm \frac{\delta P}{2\epsilon_i} \right) + (1-S)(E_g - \varphi_0) \right] + \left\{ \frac{S^2 C}{2} - S^{\frac{3}{2}} \left[C \left(\varphi_m - \chi \pm \frac{\delta P}{2\epsilon_i} \right) + (1-S)(E_g - \varphi_0) \frac{C}{S} - \frac{C}{S} (E_g - E_F + kT) + \frac{C^2 S}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (1.9)$$

Авторы [65] предлагают пренебречь слагаемым в {...}, так как поляризация сегнетоэлектрика, оказывающая влияние на высоту барьера, уже учтена в первом слагаемом. Поляризация, направленная в том же направлении, что и электрическое поле, приводит к более высоким значениям высоты барьера и низким токам, в то время как противоположное направление поляризации приводит к снижению барьера и большим токам. Это соответствует асимметрии токов утечки, измеренных в эксперименте.

В работе [41] также рассматривается влияние поляризации на свойства интерфейса металл-сегнетоэлектрик (МС). В работе была предложена модель для гетероструктур металл-сегнетоэлектрик-металл с контактами

Шоттки. Модель рассмотрена на основе общей теории выпрямляющих контактов металл-полупроводник применительно к частному случаю контакта металл-сегнетоэлектрик с учетом поляризации сегнетоэлектрика, рассматриваемой в качестве слоя поверхностного заряда, находящегося на конечном расстоянии от интерфейса МС, высокой концентрации глубоких уровней захвата, а также с учетом статических и динамических значений диэлектрической проницаемости. Схема данной модели интерфейса приведена на рисунке 1.20.

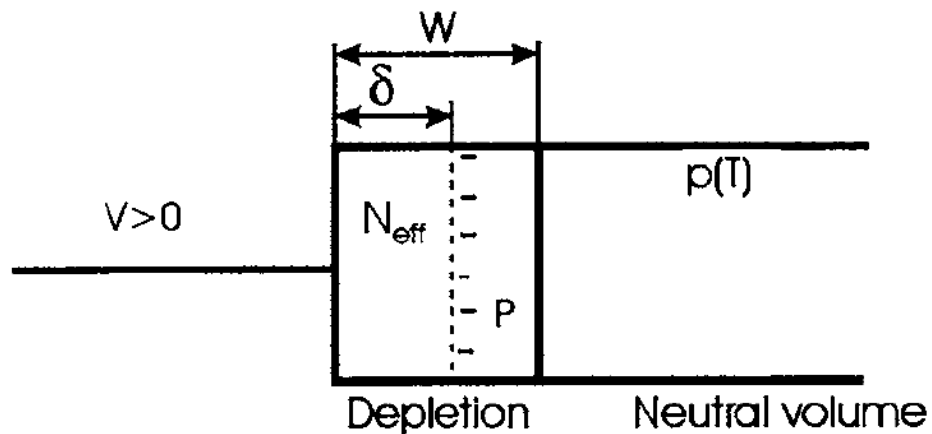


Рисунок 1.20. Схематическое изображение модели интерфейса металл-сегнетоэлектрик. P – плотность заряда, обусловленная спонтанной поляризацией рассматриваемой как бесконечно тонкий слой поверхностного заряда, δ – толщина интерфейсного слоя (расстояние между слоем поляризационного заряда и физическим интерфейсом металл-сегнетоэлектрик), w – ширина обедненной области N_{eff} – эффективная плотность пространственного заряда в обедненной области, $p(T)$ – концентрация дырок в нейтральном объеме [41].

МСМ структура будет состоять из двух слоев поверхностного заряда – один положительный и один отрицательный, что соответствует двум сегнетоэлектрическим поверхностям раздела. Между двумя слоями заряда поляризация, которая предполагается векторной величиной, является однородной. Таким образом, не будет результирующего заряда в объеме сегнетоэлектрика. Промежуточный слой, поляризация в котором равна нулю, может быть ассоциирован с «мертвым» слоем, предлагающимся в различных моделях для объяснения зависимости емкости от толщины. Глубокий уровень вводится с учетом структурных дефектов, которые обычно

присутствуют в сегнетоэлектриках, и которые, как предполагается, будут равномерно распределены внутри пленки. Глубокий уровень акцепторного типа в материале p -типа будет создавать заряды того же знака, что и мелкие акцепторы в области пространственного заряда (ОПЗ). Если глубокий уровень является донорным, то он несет положительный заряд в ОПЗ и может вызвать инверсию типа проводимости, если он имеет более высокую концентрацию, чем мелкие акцепторы. Для больших концентраций доноров с глубокими уровнями могут возникать резкие n^+ - p переходы, которые можно рассматривать как контакт Шоттки. В первом приближении не имеет большого значения тип этого уровня – донорный или акцепторный. Важно, что этот уровень может внести определенный вклад заряда в ОПЗ. Результирующая плотность заряда в ОПЗ важна для расчета электрического поля на границе раздела в рамках модели контакта Шоттки. Глубокий уровень с высокой концентрацией ловушек может закрепить уровень Ферми.

В рамках описанной выше модели авторами [41] определен вклад спонтанной поляризации в основные характерные величины контактов Шоттки. Встроенный потенциал с учетом поляризации сегнетоэлектрика V_{bi}' задается уравнением:

$$V_{bi}' = V_{bi} \pm \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_{st}} \delta. \quad (1.10)$$

Максимальное поле на интерфейсе определяется выражением:

$$E_m = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V + V_{bi}')}{\epsilon_0 \epsilon_{st}}} \pm \frac{P}{\epsilon_0 \epsilon_{st}}, \quad (1.11)$$

ширина обедненной области:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_{st}(V + V_{bi}')}{qN_{eff}}}, \quad (1.12)$$

где V_{bi}' – встроенный потенциал в отсутствие спонтанной поляризации, P – поляризация сегнетоэлектрика, q – заряд электрона.

Видно, что все эти величины зависят от наличия поляризационных зарядов и будут возрастать для положительного поляризационного заряда, но уменьшаться для отрицательного. Более того, из-за того, что поляризационные заряды имеют противоположные знаки на интерфейсах, наличие поляризации может сделать симметричную структуру с одинаковыми металлами в качестве электродов асимметричной [29]. Зонная диаграмма такой структуры представлена на рисунке 1.21. Рисунок сделан

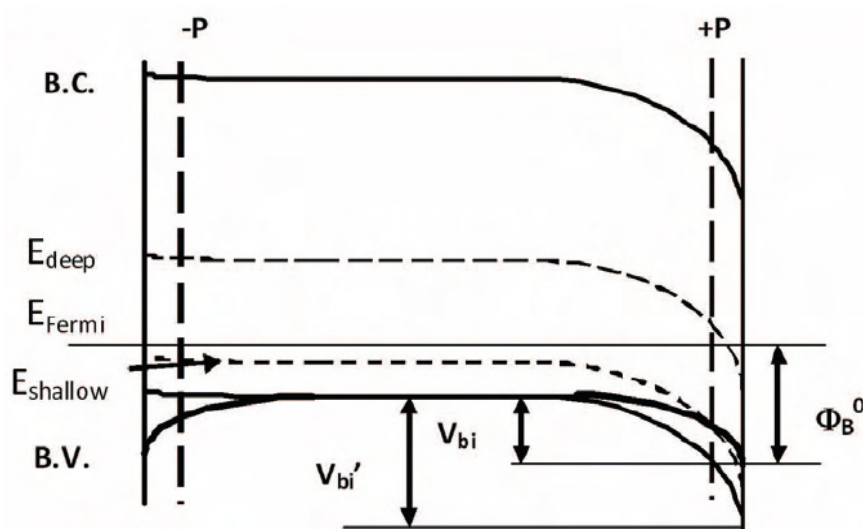


Рисунок 1.21. Зонная диаграмма структуры металл-сегнетоэлектрик-металл. В.С. – зона проводимости, В.В. – валентная зона, Φ_B^0 – потенциальный барьер в отсутствие спонтанной поляризации [29].

для случая сегнетоэлектрика p -типа, но рассуждение справедливо и для случая материала n -типа. Авторы [29] отмечают, что изгиб зон увеличивается вблизи границы с положительным поляризационным

зарядом, потому что этот заряд будет отталкивать дырки (положительный заряд) от области интерфейса. Это приведет к увеличению встроенного потенциала по сравнению со случаем, когда поляризация отсутствует. Противоположная картина происходит на другом интерфейсе: отрицательный поляризационный заряд будет притягивать дырки, что приводит к меньшему изгибу зон. Таким образом, наличие спонтанной поляризации делает структуру металл-сегнетоэлектрик-металл асимметричной с точки зрения поведения интерфейсов, что будет оказывать влияние на все ее электрические свойства.

Авторы [29] утверждают, что приведенные выше результаты являются справедливыми независимо от того, поликристаллическая сегнетоэлектрическая пленка или эпитаксиальная. Если пленки имеют столбчатую структуру, то они могут иметь такое же поведение с точки зрения интерфейсов, как и эпитаксиальные. В целом свойства пленки будут определяться интерфейсами. Если есть несколько зерен между электродами, то поведение может меняться, что приводит к все менее заметному влиянию интерфейсов электродов, в то время как количество зерен между электродами возрастает. По-настоящему поликристаллические пленки должны вести себя как объемная керамика, со свойствами, преобладающими в объеме, и значительным уменьшением влияния со стороны интерфейса металл-сегнетоэлектрик [29].

В работе [71] на основе сопоставления существующих представлений о влиянии спонтанной поляризации на высоту барьера Шоттки в контакте металл–сегнетоэлектрик с соответствующими экспериментальными данными предложена альтернативная модель этого влияния, базирующаяся на зависимости электронной работы выхода из сегнетоэлектрика от величины и ориентации вектора спонтанной поляризации. Авторами [71] проводится сравнение рассмотренной нами модели [65], предполагающей, что спонтанная поляризация компенсируется электронами, притекающими к электроду из внешней цепи, с моделью, предложенной в работе [72], аналогичной описанной выше [41], где предполагается, что компенсация поверхностных связанных зарядов, обусловленных спонтанной поляризацией, осуществляется зарядами, захваченными на ловушках и ионизированными мелкими примесями, находящимися в области пространственного заряда. Авторы [71] отмечают, что выражение для изменения высоты барьера $\Delta\varphi_B$ в работе [65] или равного ему по величине изменения встроенного потенциала V_{bi} в работе [72] в зависимости от величины спонтанной поляризации P_s имеет в первом приближении одинаковый вид для обеих моделей:

$$\Delta\varphi_B = \pm \frac{P_S \delta}{\epsilon_0 \epsilon_{st}}, \quad (1.13)$$

где знаки «+» и «-» определяются ориентацией вектора спонтанной поляризации, а δ является некоторым характерным расстоянием, рассматриваемым отдельно в каждой из вышеуказанных моделей [71].

На рисунке 1.22 представлены энергетические диаграммы для контакта металл–полупроводник n -типа, приведенные в работе [71].

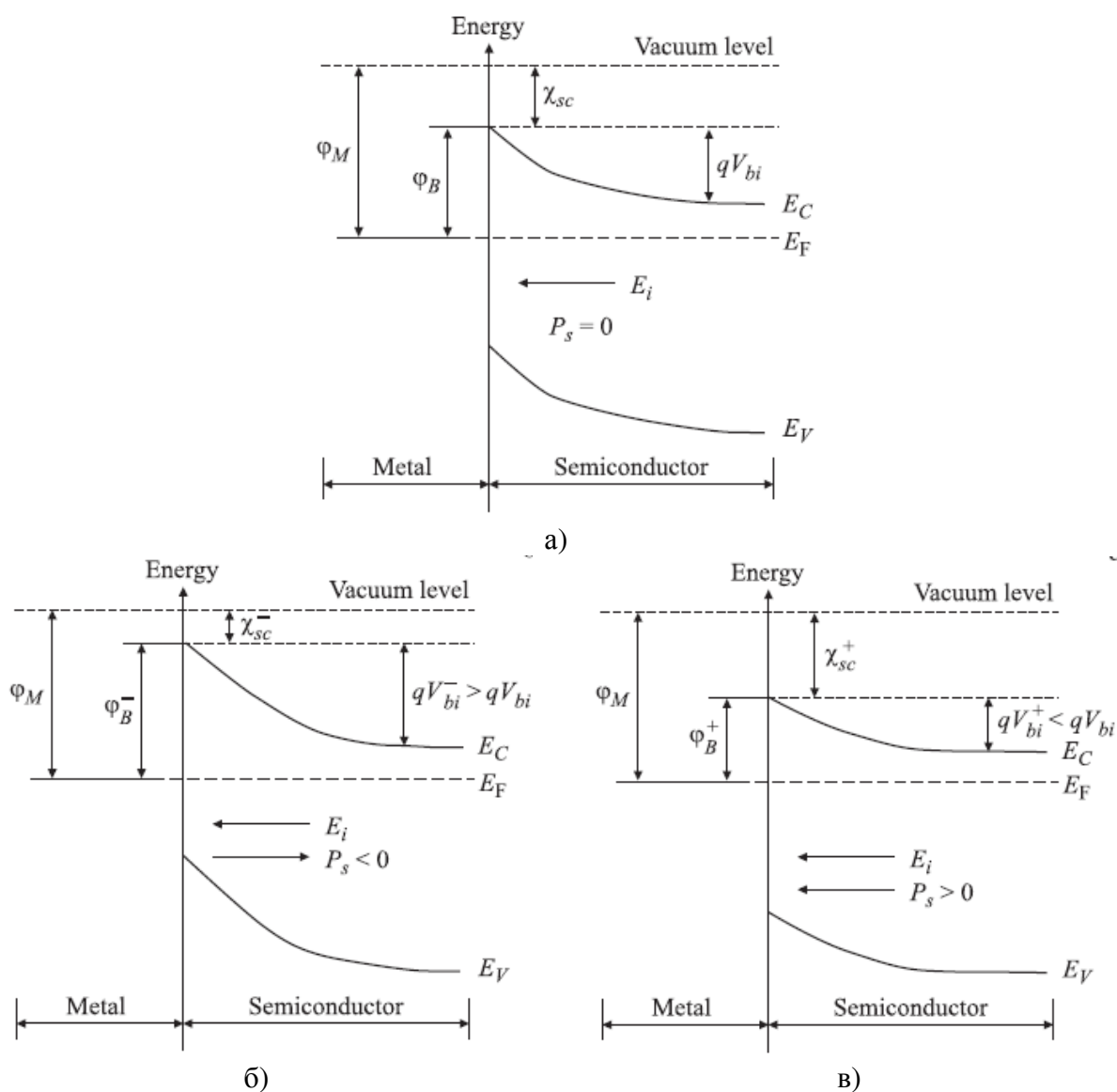


Рисунок 1.22. Схематический вид зонной диаграммы контакта металл–сегнетоэлектрик n -типа: (а) в парафазе ($P_S = 0$); (б, в) в сегнетофазе: (б) при $P_S < 0$, (в) при $P_S > 0$ [71].

Авторы [71] отмечают, что описанные выше модели предсказывают противоположный (по отношению к экспериментальным данным,

полученным в работе [73]) знак изменения высоты барьеров для той или иной ориентации вектора спонтанной поляризации. Объясняют это тем, что возникновение (или переключение) спонтанной поляризации сопровождается не перетеканием электронов на металлический электрод из внешней цепи, как это предполагается в [65], или на глубокие уровни ловушек, как это предполагается в [72], а перераспределением электронов между металлом и сегнетоэлектриком в результате обусловленного спонтанной поляризацией изменения работы выхода сегнетоэлектрика. В этом случае, например, при увеличении работы выхода сегнетоэлектрика n -типа проводимости с работой выхода меньшей, чем работа выхода металла (как это имеет место в диодах на основе восстановленного в водороде BaTiO_3 [73]) при положительном поляризационном заряде на границе раздела металл-сегнетоэлектрик по мнению авторов [71] следует ожидать уменьшения величины встроенного потенциала V_{bi} , а не его увеличения, как это предполагается в [65]. В подтверждение этому авторы [71] приводят результаты исследований зависимости работы выхода для эпитаксиальной тонкой пленки BaTiO_3 , выращенной на поверхности легированного ниобием монокристалла SrTiO_3 , от ориентации вектора спонтанной поляризации, полученной в работе [74], где было показано, что наличие отрицательного поляризационного заряда на свободной поверхности пленки приводит к уменьшению работы выхода от 4.4 до 4.1 эВ, а положительного поляризационного заряда соответственно к ее увеличению. Полагая, что указанные свойства свободной поверхности BaTiO_3 сохраняются и при его контакте с металлическими электродами, а изменение работы выхода обусловлено соответствующим изменением его электронного сродства (с учетом описанного в работе [75] различия химических свойств поверхности BaTiO_3 с различной ориентацией вектора спонтанной поляризации), авторы [71] заключают, что при отрицательном поляризационном заряде (рисунок 1.22,б) численные значения параметров $\phi_{\text{В}}^-$ и V_{bi}^- больше, чем при отсутствии спонтанной поляризации ($\phi_{\text{В}}$ и V_{bi} соответственно, рисунок 1.22,а), а при положительном поляризационном

заряде (рисунок 1.22,в) соответствующие значения ϕ_B^+ и V_{bi}^+ меньше. Это заключение находится в качественном согласии с найденным в работе [73] увеличением (приблизительно на 0,5 В) встроенного потенциала V_{bi} на контакте Ag–BaTiO₃ с барьером Шоттки, сформированным на *c*-пластинке BaTiO₃ с отрицательным поляризационным зарядом, по сравнению с таким же барьером, сформированным на *c*-пластинке BaTiO₃ с положительным поляризационным зарядом. При остаточной поляризации кристалла BaTiO₃ около 20 мкКл·см⁻² [73] это соответствует изменению величины qV_{bi} около 0,1 эВ при изменении значения спонтанной поляризации на 10 мкКл·см⁻². Близкое по величине (но с обратным знаком) изменение высоты барьера ϕ_{Bn} на контакте Pt-PZT получено в работе [65] расчетным путем для $\Delta P_S = 10$ мкКл·см⁻² при концентрации доноров $N_d = 10^{20}$ см⁻³ [71].

В работе [76] также оценено влияние спонтанной поляризации на высоту барьера типа Шоттки SRO/PZT. Для значений спонтанной поляризации равной 100 мкКл·см⁻², рассматривая величину высокочастотной (оптической) диэлектрической постоянной ϵ_{op} равной 6,5, при использовании экспериментальных значений для $\epsilon_{st} = 80$ величина потенциального барьера получается порядка 0,71 эВ, а при использовании теоретического значения $\epsilon_{st} = 40$, взятого из работы [77], величина потенциального барьера составила 0,95 эВ.

1.5. Механизмы электропроводности пленок PZT

Существует несколько моделей и механизмов транспорта для объяснения ВАХ конденсаторных структур. Эти механизмы могут быть сгруппированы в две основные категории [41]:

1. Интерфейсно-контролируемые механизмы, такие как *эмиссия Шоттки* (которая обусловлена увеличением тока с ростом поля в структуре, содержащей потенциальный барьер на границе металл-полупроводник, за счет понижения потенциального барьера, в этом случае происходит «надбарьерное» движение носителей заряда) и *Туннелирование Фаулера-*

Нордгейма – этот механизм обусловлен увеличением тока за счет эффектов туннелирования сквозь потенциальный барьер на границе металл-полупроводник при увеличении поля.

2. Объемно-контролируемые механизмы, такие как *омический* (при омическом механизме проводимости концентрация и подвижность свободных носителей не зависят от величины приложенного поля, поэтому сила тока пропорциональна приложенному напряжению), *ток, ограниченный пространственным зарядом* (ТОПЗ обусловлен инъекцией носителей заряда при наличии контактов, содержащих обедненные или обогащенные слои. Вследствие влияния объемного заряда такие контакты не подчиняются закону Ома, и плотность тока растет быстрее, чем приложенное напряжение), *эмиссия Пула-Френкеля* (механизм Пула-Френкеля связан с увеличением проводимости при повышении поля за счет роста концентрации носителей заряда), *прыжковая проводимость*, или их комбинация.

Поскольку свойства пленок сильно зависят от состава, способа изготовления, структуры, электродов и т.д., четкого единообразия в описании механизмов электропроводности пленок PZT в настоящее время не существует. Как уже было сказано, для эпитаксиальных пленок влияние интерфейса, в том числе и на электропроводность, сильнее, чем в случае поликристаллических, где свойства чаще определяются объемом пленки [29].

Как следует из анализа литературы, омический механизм электропроводности признается большинством авторов. Отличия в применимости данного механизма у разных коллективов авторов лишь в верхнем пределе температур и приложенного электрического напряжения, до которых преобладает данный механизм [44, 49]. С повышением температуры измерений и приложенного электрического напряжения такой определенности уже не наблюдается.

В работе [78] исследована температурная зависимость механизмов проводимости для пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ толщиной 170 нм, изготовленных методом ВЧ-магнетронного распыления. После осаждения пленки были

подвержены отжигу в кислородной среде при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 минуты. В качестве нижнего электрода использовалась Pt, верхнего электрода – Au. На рисунке 1.23 представлены экспериментальные ВАХ, полученные для пленки PZT при различных температурах.

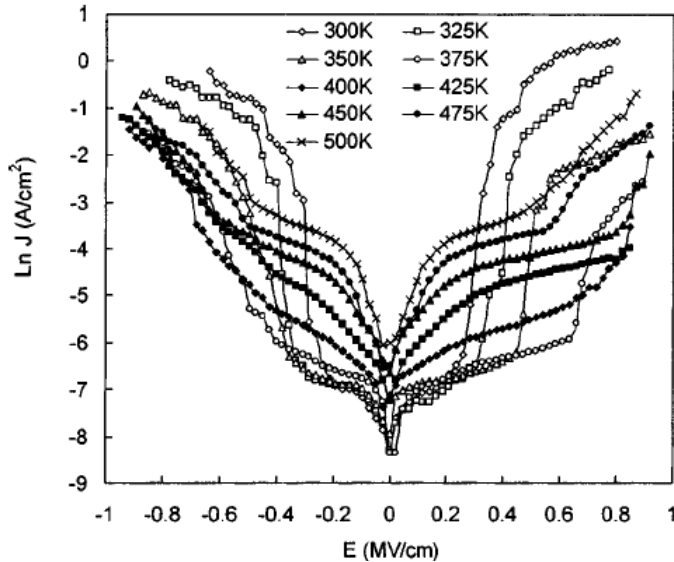


Рисунок 1.23. J – E характеристики пленки PZT, измеренные в интервале температур $300 \div 500\text{ K}$ [78].

Из данного рисунка видно, что зависимость $\ln(J)$ от E имеет несколько участков с поведением, близким к линейному, что свидетельствует о наличии нескольких механизмов проводимости в данных пленках. Для напряженностей электрического поля, меньших $0,2\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$, авторы называют омический механизм проводимости в качестве доминирующего во всем интервале температур. При $E > 0,2\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ для температур $300 \div 375\text{ K}$, зависимость тока от напряженности поля демонстрирует квадратичное и сверхквадратичное поведение. Исходя из этого, основным механизмом проводимости авторы считают токи, ограниченные пространственным зарядом. На рисунке 1.24 показаны положительные ветви ВАХ в представлении Шоттки (зависимость $\log(J/T^2)$ от $E^{0,5}$) для температур выше 375 K . Для значений напряженности электрического поля $0,2 < E < 0,6\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ и температур измерения от 375 до 500 K данные зависимости показывают линейное поведение. Однако значения динамической (оптической) диэлектрической проницаемости ϵ_r , которые также представлены на рисунке 1.24, рассчитанные из наклона прямых с использованием уравнения для плотности тока в представлении Шоттки:

$$J_{SC} = A^* T^2 \exp \left\{ -\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right) \right\}, \quad (1.14)$$

где J – плотность тока, A^* – константа Ричардсона, меньше известных значений для PZT, полученных оптическими методами, согласно которым $\epsilon_r = n^2 \approx 6,5$.

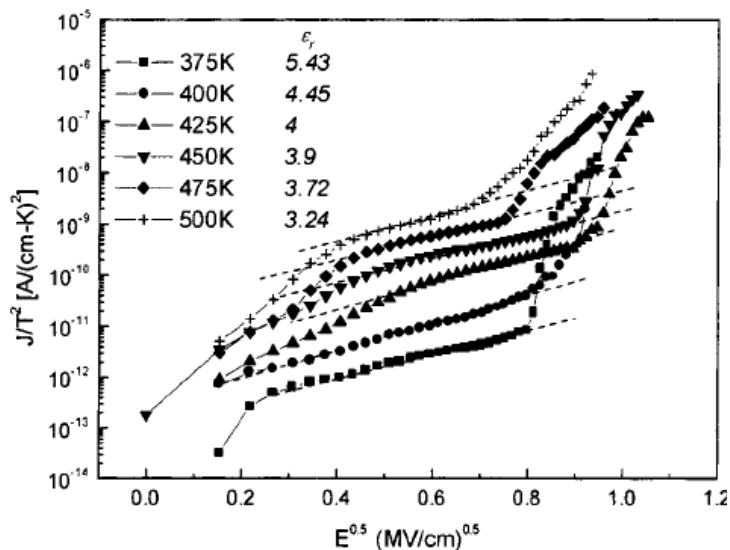


Рисунок 1.24. График $\log(J/T^2) - E^{0.5}$ для пленок PZT, свидетельствующий об Эмиссии Шоттки. Значения ϵ_r получены из наклона прямых [78].

В то же время зависимости $\log(J/E)$ от $E^{0.5}$ (представление Пула-Френкеля) также показывают близкое к линейному поведение в полях $0,2 < E < 0,6$ МВ·см⁻¹ при температурах 375÷500 К. Значения ϵ_r , рассчитанные из наклона этих прямых с использованием уравнения (1.15), находятся в интервале от 11,8 до 5,7.

$$J_{PF} = qN_C \mu E \exp \left\{ -\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right) \right\}, \quad (1.15)$$

где N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, μ – подвижность носителей.

Исходя из этого, авторы [78] делают вывод, что при напряженностях электрического поля $0,2 < E < 0,6$ МВ·см⁻¹ наблюдается комбинация двух механизмов проводимости, однако эмиссия Шоттки является доминирующей при более низких температурах интервала 375÷500 К, а эмиссия Пула-Френкеля – при более высоких.

Данная методика разделения механизмов Шоттки и Пула-Френкеля широко используется многими авторами [42, 44, 58] для определения

доминирующего механизма проводимости.

В работе [29] исследуются механизмы проводимости эпитаксиальных пленок PZT20/80 различной толщины, выращенных методом импульсного лазерного напыления. На рисунке 1.25 представлены I - V характеристики этих пленок PZT различной толщины, измеренные при комнатной температуре.

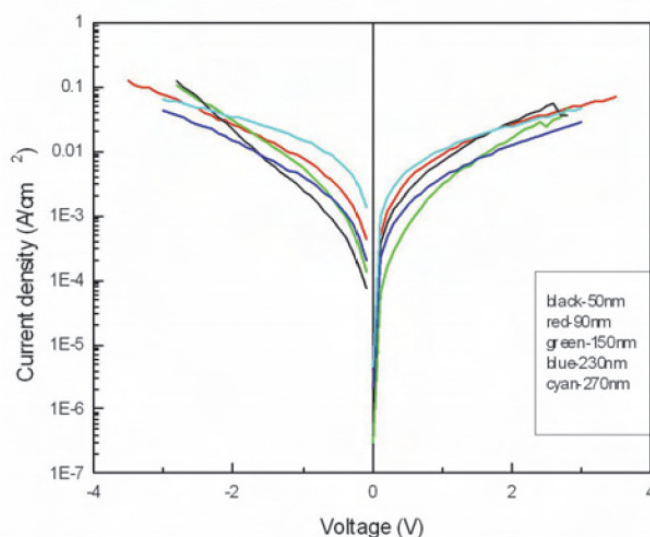


Рисунок 1.25. Толщинная зависимость ВАХ в случае эпитаксиальных пленок PZT20/80, полученная при комнатной температуре [29].

Авторы отмечают, что:

- ВАХ в определенной степени симметричны для разных полярностей напряжения и имеют одинаковую форму. Тем не менее, небольшая асимметрия для положительного и отрицательного напряжения предполагает, что эмиссия Пула-Френкеля из ловушек не является доминирующим механизмом проводимости, так как ВАХ должна быть симметричной в этом случае.

• Разброс значений плотности тока не столь велик, отличаясь менее чем на порядок для пленок толщиной 50 нм и 270 нм. Этот факт позволяет предположить, что ТОПЗ также не является доминирующим механизмом проводимости в эпитаксиальных пленках PZT. В случае ТОПЗ плотность тока пропорциональна d^{-3} , где d – толщина. Для пятикратного изменения толщины плотность тока должна отличаться более чем на два порядка. Однако, в данном случае этого не наблюдается.

Из сказанного выше авторы [29] делают вывод, что доминирующий механизм проводимости в пленке PZT при комнатной температуре не объемно-контролируемый, а интерфейсно-контролируемый. Измерения тока

при различных температурах были проведены для того, чтобы различать надбарьерную эмиссию Шоттки и туннелирование Фаулера-Нордгейма через потенциальный барьер на интерфейсе металл-PZT. Результаты температурных измерений представлены на рисунке 1.26.

При анализе температурных зависимостей ВАХ для пленок PZT20/80 авторы [29] выявили две области:

- Ниже 130 К плотность тока практически не зависит от температуры,

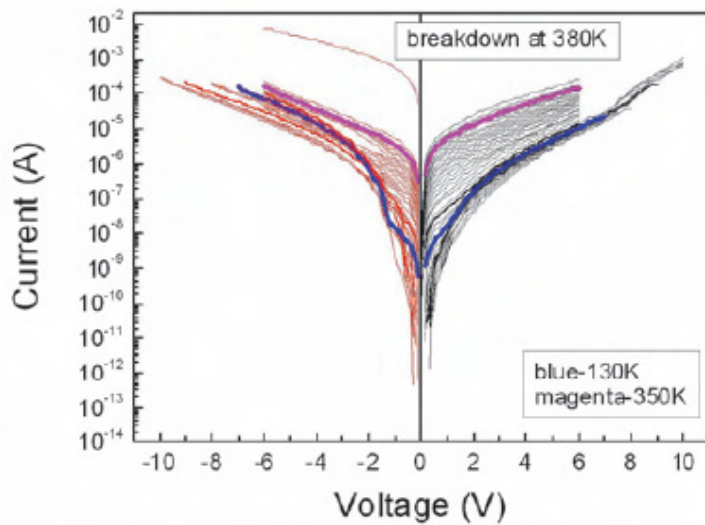


Рисунок 1.26. Температурная зависимость вольт-амперных характеристик для эпитаксиальной пленки PZT20/80 толщиной 230 нм [29].

поэтому доминирующим механизмом проводимости является туннелирование Фаулера-Нордгейма.

- В интервале температур от 130 до 350 К доминирующим механизмом проводимости является эмиссия Шоттки. При температуре выше 350 К пленка претерпевает пробой.

Также авторы [29] отмечают, что асимметрия ВАХ более выражена при низких температурах. Это связано с тем, что два интерфейса SRO/PZT были обработаны с небольшими отличиями. Нижний электрод подвергся высокотемпературному отжигу во время осаждения пленки PZT и находится под действием деформации толстой подложки STO. Верхний интерфейс SRO/PZT претерпел только более быстрый отжиг и меньше подвержен деформации. Таким образом, плотности интерфейсных дефектов, влияющих на свойства интерфейсов, могут быть разными. Этот факт может вызвать асимметрию ВАХ при различных температурах, если учесть, что плотность интерфейсных состояний зависит от температуры.

Следует отметить, что в поликристаллических пленках PZT сильное влияние на проводимость оказывают межкристаллитные прослойки. В работе [79] с помощью атомно-силовой микроскопии проведен анализ локальной проводимости в пленках PZT. На рисунке 1.27 представлена токовая топография поликристаллической пленки $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$, сформированной на подложке $\text{SrRoO}_3/\text{SrTiO}_3$. Верхним электродом служил зонд микроскопа.

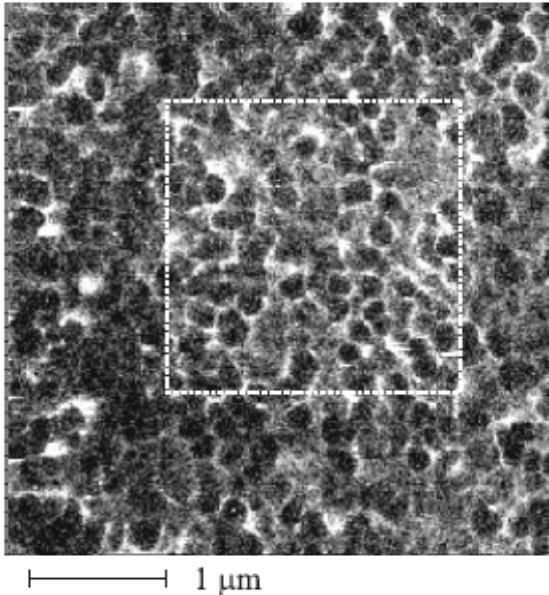


Рисунок 1.27. Карта проводимости поликристаллической пленки PZT, полученная на основе данных АСМ-исследований. Внутренние более светлые области получены сканированием с подачей напряжения на зонд -10 В [79].

На рисунке 1.27 хорошо видны светлые области повышенной проводимости. Авторы [79] отмечают, что проводимость по границам зерен этой пленки выше, чем проводимость самих зерен, и связывают это с наличием сверхтонкой прослойки полупроводниковой фазы PbO на границах зерен, которые образуют проводящие каналы между электродами.

В работе [80] также утверждается, что проводимость в тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторах на основе PZT определяется электронным транспортом по полупроводниковым межзеренным границам оксида свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как видно из приведенного литературного обзора, транспорт носителей заряда в пленочных структурах, содержащих сегнетоэлектрический слой цирконата-титаната свинца, изучен недостаточно. В частности, нет единого мнения по поводу механизмов проводимости в пленках PZT. Остаются нерешенными вопросы, связанные с зависимостью тока утечки от времени выдержки пленок под полем. Недостаточно изучен вклад потенциальных барьеров на интерфейсах PZT-электрод в электрофизические свойства гетероструктур, а также влияние на них спонтанной поляризации. Все перечисленные явления зависят от метода и условий изготовления пленок PZT. Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры синтеза пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом ВЧ магнетронного распыления, на их электропроводность, диэлектрические свойства и электрофизические характеристики, связанные с потенциальными барьерами на интерфейсах верхний электрод–PZT(54/46)–нижний электрод. Для достижения данной цели поставлены следующие задачи:

- В пленках PZT(54/46), синтезированных при температурах 540 – 570 °С, экспериментально получить вольт-амперные характеристики, определить кинетику токов утечки, исследовать электропроводность на переменном поле, выявить основные механизмы транспорта носителей заряда.
- Определить влияние температуры синтеза на сегнетоэлектрические и диэлектрические характеристики исследуемых структур.
- В зависимости от условий синтеза пленок PZT(54/46) рассчитать величину потенциального барьера на интерфейсе PZT-Pt и оценить вклад спонтанной поляризации в его значение.
- Провести комплексный обобщающий анализ полученных результатов для определения механизмов влияния условий формирования перовскитовой фазы на основные электрофизические характеристики исследуемых пленочных гетероструктур, содержащих слои цирконата-титаната свинца.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследований

Объектами исследования в работе являлись сегнетоэлектрические пленки цирконата титаната свинца, обладающие n -типом проводимости [62], которые были изготовлены двухступенчатым (*ex-situ*) способом при помощи высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Пленки осаждались на подложки при температуре 150 °С из керамических мишеней состава $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3 + 10 \text{ мол. \% PbO}$ [81 – 83]. Использование избыточного оксида свинца необходимо для восполнения атомов свинца из-за его высокой летучести при последующем высокотемпературном отжиге. В качестве подложек использовались $\langle 100 \rangle$ – ориентированные пластины кремния, на которые предварительно были нанесены титановый адгезионный подслои и платиновые электроды толщиной 80 нм. Тонкопленочный сегнетоэлектрический конденсатор изолировался от кремния прослойкой двуоксида кремния (SiO_2) толщиной 300 нм. Толщина осажденного слоя PZT составляла 500 нм. Для формирования пленки, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, требовалась дополнительная температурная обработка, которая приводила к образованию перовскитовой структуры. Поэтому после процесса осаждения пленки подвергались отжигу при температурах $T_{\text{синт}} = 540 - 570 \text{ °C}$ в течение 1 часа. Температура отжига рассматривается как температура синтеза исследуемых пленок. На свободную поверхность пленки наносились платиновые электроды толщиной 80 нм и площадью 0,01 – 0,1 мм² [81 – 83].

Избыточный оксид свинца PbO, используемый для сохранения стехиометрии при высокотемпературном отжиге, зачастую рассредотачивается в межкристаллитном пространстве и на интерфейсах пленки. Включения PbO могут сильно изменять структуру и свойства пленок [84 – 87]. Для увеличения размеров перовскитовых зерен и удаления

избыточного PbO часто проводят вторичную рекристаллизацию перовскитовой фазы с помощью дополнительного отжига при больших температурах [84, 86, 87].

На рисунке 2.1 приведены зависимости содержания свинца от температуры синтеза, представленные соотношением числа атомов Pb/Ti для исследуемых пленок PZT, синтезированных при однократном отжиге (а) и при рекристаллизации (б).

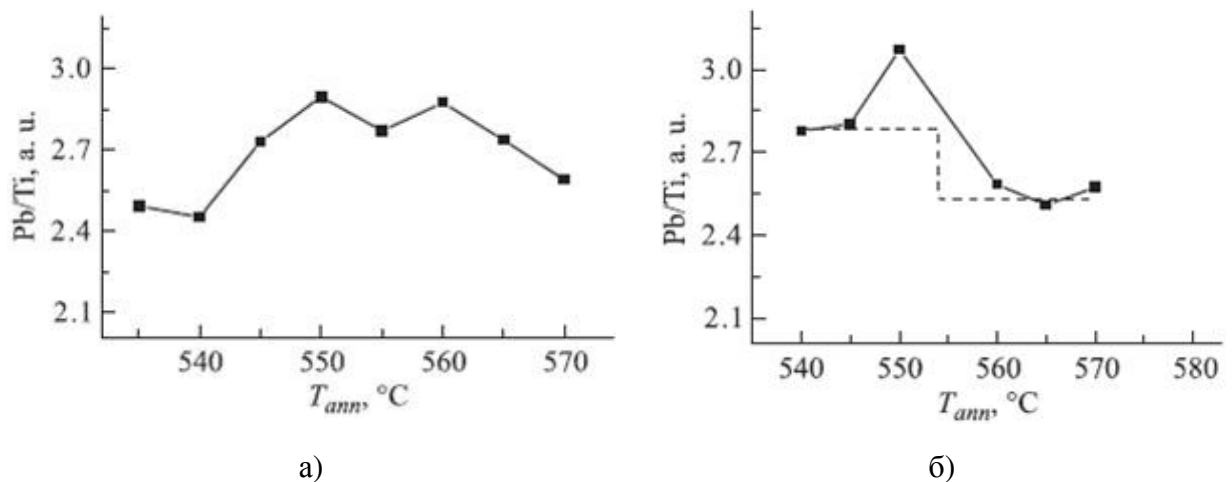


Рисунок 2.1. Изменение соотношения числа атомов Pb/Ti, с ростом температуры кристаллизации в пленках PZT толщиной 500 нм, кристаллизующихся непосредственно в фазу перовскита (а), и в пленках, претерпевающих рекристаллизацию (б). Пунктиром отмечено уменьшение содержания свинца [88].

Из анализа рисунка 2.1,а, авторы [88] определили, что с ростом температуры синтеза изменение содержания свинца в пленках достигало 20%. Для пленок, претерпевающих рекристаллизацию, уменьшение содержания свинца, оценивалось в 8%.

На рисунке 2.2 представлено изображение пленки PZT, представляющей собой поликристаллические сферолитовые образования. Авторами [88] сообщается, что для пленок PZT, синтезированных при однократном отжиге, с увеличением количества свинца ($T_{\text{синт}} = 540 - 560$ °C) поперечный размер перовскитовых блоков уменьшался с 20 – 30 до 5 – 15 мкм. При уменьшении количества свинца в пленке ($T_{\text{синт}} > 560$ °C), размер сферолитов вновь возрастал до 20 – 30 мкм.

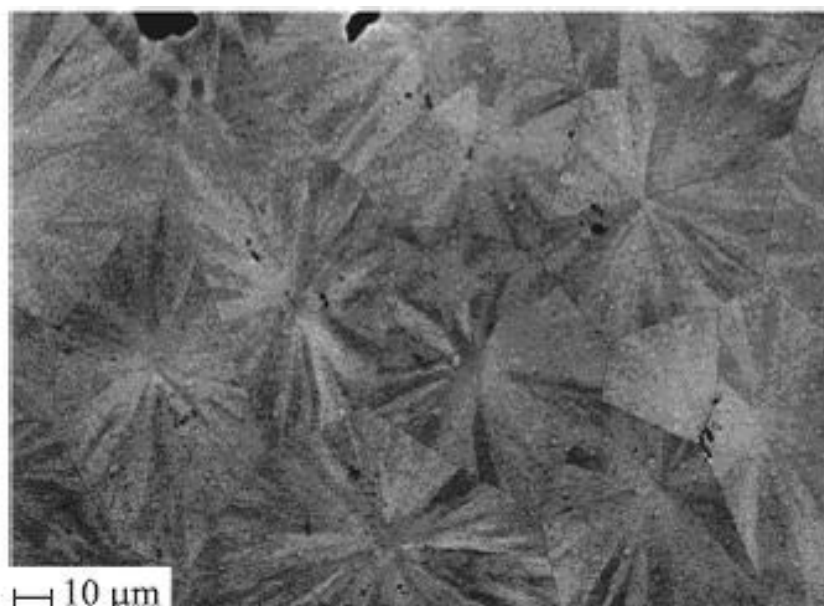


Рисунок 2.2. Изображения пленки PZT, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме отбора вторичных электронов с положительным напряжением на сетке [88].

2.2. Экспериментальные установки

2.2.1. Методика получения петель диэлектрического гистерезиса

Основой экспериментальной установки для получения петель диэлектрического гистерезиса является схема Сойера-Тауэра, модернизированная для исследования тонких пленок. Модернизированная схема Сойера-Тауэра изображена на рисунке 2.3. Принцип ее действия тот же, что и у обычной схемы, но номиналы элементов подобраны для работы с тонкими пленками. Переменное напряжение с генератора подается на последовательно соединенные исследуемую пленку C_X и эталонный конденсатор C_1 или C_2 – при таком соединении наблюдается петля заряда. Если поставить переключатель K_1 в левое положение, то последовательно с образцом включается эталонное сопротивление R_3 или R_4 – при этом наблюдается петля тока, являющаяся производной петли заряда. При включении, показанном на рисунке 2.3, напряжение U_2 с эталонного конденсатора C_2 подается на вход Y осциллографа. Это напряжение

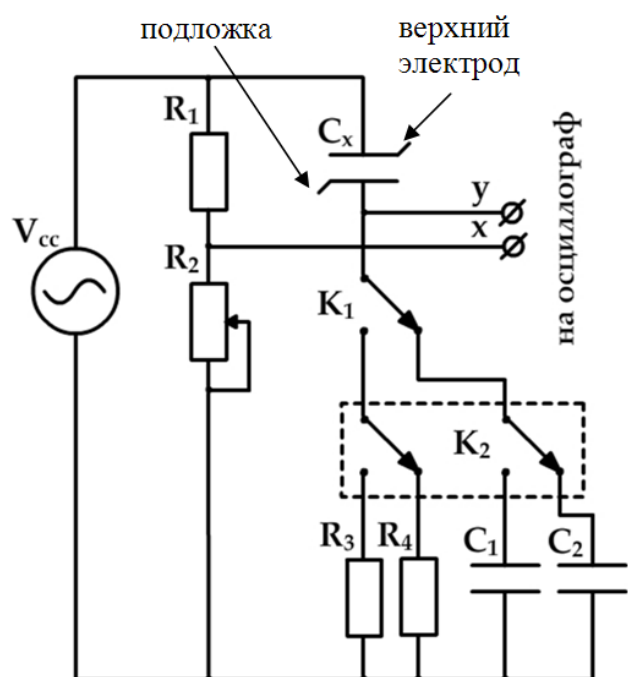


Рисунок 2.3. Модернизированная схема Сойера-Тауэра $R_1 = 226$ кОм, $R_2 = 0 \dots 187$ кОм, $R_3 = 1,91$ кОм, $R_4 = 170$ Ом, $C_1 = 0,83$ мкФ, $C_2 = 0,12$ мкФ.

пропорционально заряду q на эталонном конденсаторе. Заряд q можно определить из соотношения:

$$q = C_2 U_2 = C_X U_X, \quad (2.1)$$

где U_X – напряжение на образце. Известно, что заряд связан с поверхностной плотностью заряда σ соотношением:

$$q = \sigma S, \quad (2.2)$$

где S – площадь поверхности образца. В случае, когда вектор поляризации P перпендикулярен поверхности пластины, имеем:

$$\sigma = P. \quad (2.3)$$

Подставляя (2.3) и (2.2) в (2.1),

получаем:

$$P = C_2 U_2 / S. \quad (2.4)$$

Отсюда следует, что значение поляризации P прямо пропорционально напряжению на эталонном конденсаторе U_2 .

На вход X осциллографа подается напряжение с делителя, состоящего из двух последовательно соединенных сопротивлений R_1 и R_2 , пропорциональное приложенному к образцу напряжению. Таким образом, на экране осциллографа (при выключенном генераторе развертки горизонтального отклонения) получается изображение петли гистерезиса:

$$q = q(U). \quad (2.5)$$

В соответствии с анализом, выполненным выше, получаем:

$$P = P(U). \quad (2.6)$$

Если переключатель K_1 поставлен в левое положение, то на вертикальные пластины (вход Y) подается напряжение, пропорциональное

силе тока, протекающего через сегнетоэлектрик. Полученная осциллограмма является петлей тока:

$$I = I(U). \quad (2.7)$$

Вид экспериментальной установки для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса в тонкопленочных конденсаторных структурах представлен на рисунке 2.4.

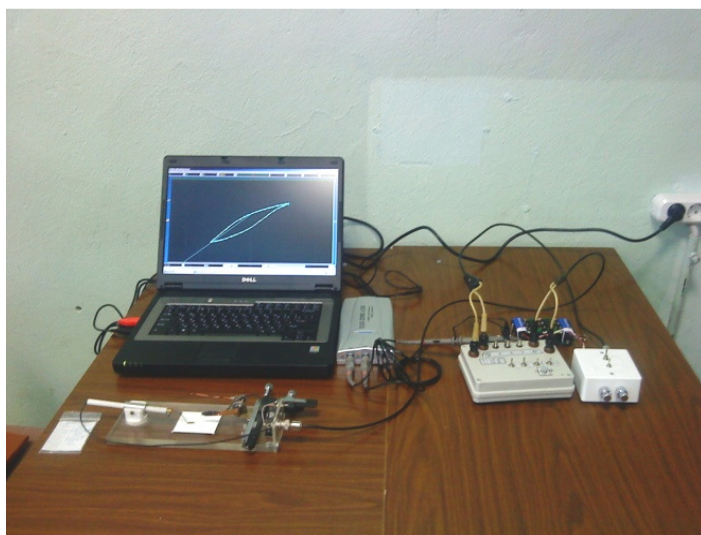


Рисунок 2.4. Фотография экспериментальной установки для получения петель диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрических пленок.

Данная установка состоит из держателя тонкопленочных образцов, ноутбука, цифровой приставки-осциллографа Hantek DSO-2090, модернизированной схемы Сойера-Тауэра и генератора треугольных импульсов с частотным диапазоном 70 – 1400 Гц. Форма сигнала, используемая при получении петель диэлектрического гистерезиса, показана на рисунке 2.5.

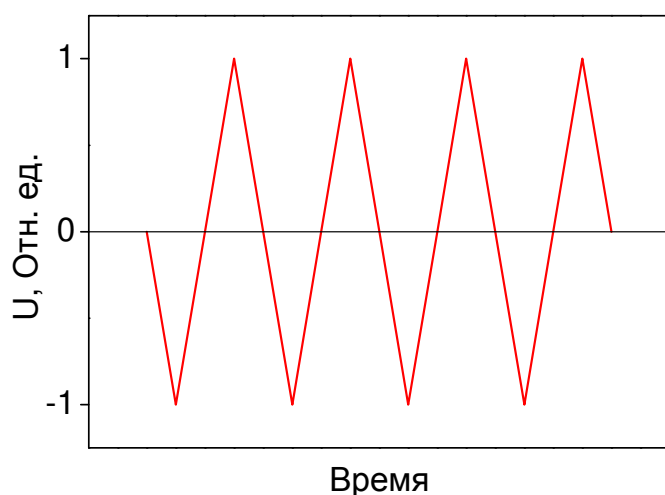


Рисунок 2.5. Форма сигнала, используемая при получении петли диэлектрического гистерезиса динамическим методом.

Для наблюдения используется ноутбук, так как он имеет гальваническую развязку от сети питания, что позволяет избавиться от наводок при измерениях на частотах, отличных от 50 Гц.

На рисунке 2.6 показана петля диэлектрического гистерезиса, анализируя

которую можно определить следующие характерные величины:

P_{r+} – положительное значение остаточной поляризации,

$P_{\max+}$ – состояние поляризации, когда приложенное напряжение достигает своего максимального значения, – положительное значение поляризации насыщения,

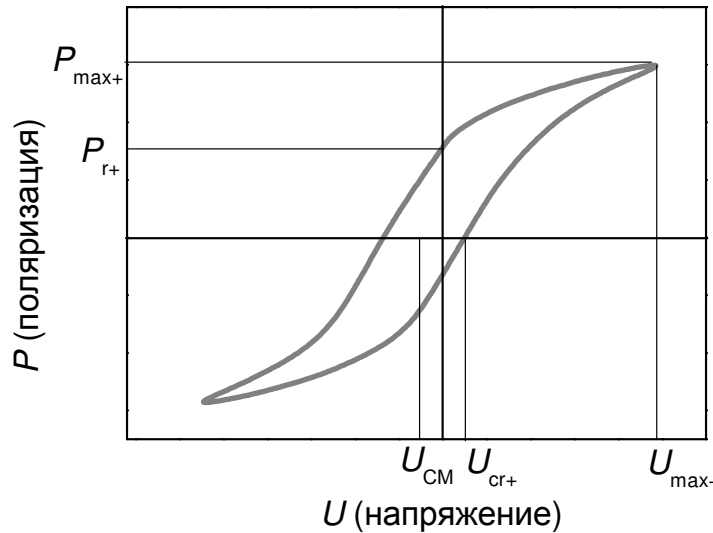


Рисунок 2.6. Петля диэлектрического гистерезиса и ее характерные величины.

U_{cr+} – положительное коэрцитивное напряжение – напряжение, при котором петля гистерезиса пересекает ось x при увеличении значения внешнего напряжения,

P_{r-} , $P_{\max-}$, U_{cr-} – соответствующие величины для отрицательных значений приложенного напряжения и

поляризации, U_{CM} – напряжение смещения центра петли относительно начала координат.

2.2.2. Определение диэлектрических характеристик и электропроводности в переменном поле

Диэлектрические характеристики и электропроводность, измеряемые при приложении к структуре переменного поля малой величины, определялись с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Данный прибор позволяет прикладывать к образцу смещающее напряжение от -40 до 40 В с шагом $0,02$ В в интервале от -4 до 4 В и шагом $0,2$ В при больших значениях напряжения. Величина измерительного напряжения может меняться от 40 мВ до 1 В, а его частота от 25 Гц до 1 МГц. Измеритель иммитанса подключался к компьютеру, где с помощью специального программного обеспечения производилось управление прибором и запись данных. Таким образом, измерения проводились в автоматическом режиме

при различных значениях измерительного напряжения и его частоты. При получении зависимостей емкости и тангенса угла диэлектрических потерь от приложенного электрического поля, значения регистрировались через 0,5 с после изменения смещающего напряжения. Частотные зависимости емкости и проводимости получены с задержкой времени 5 с.

2.2.3. Измерение вольт-амперных характеристик

Вольт-амперные характеристики исследуемых структур получались с использованием установки, схематический вид которой представлен на рисунке 2.7.

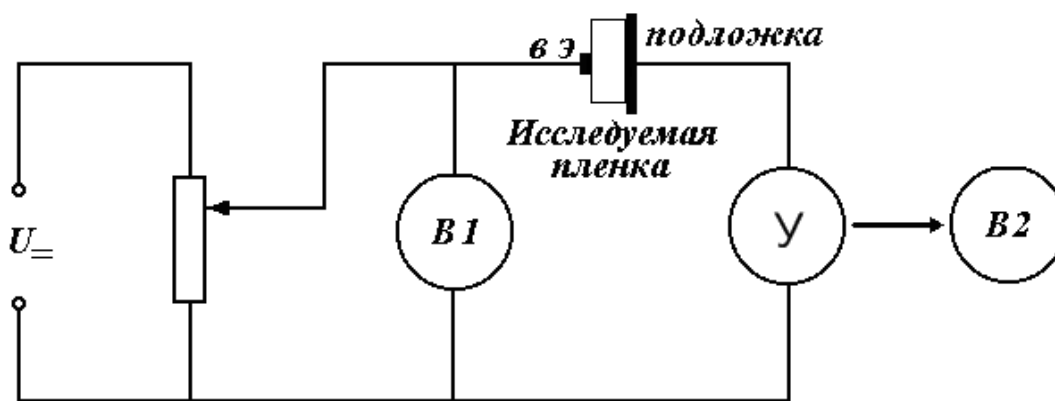


Рисунок 2.7. Схема установки для измерения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов. Обозначения: в э – верхний электрод, В1 и В2 – вольтметры, У – усилитель.

На пленку через делитель подавалось постоянное напряжение. Величина напряжения на пленке измерялась с помощью вольтметра УТ60G (В1). Ток, протекающий через образец, усиливался с помощью усилителя постоянного тока У5-11 в режиме короткого замыкания. В качестве регистрирующего прибора использовался вольтметр В7-78/1 (В2), подключенный к усилителю У5-11. Все узлы экранировались от внешних полей. Величина тока рассчитывалась на основе показаний вольтметра (В2).

На рисунке 2.8 показана схема получения вольт-амперных характеристик. Внешнее смещающее напряжение подавалось ступенями, ток регистрировался через 1 минуту после приложения внешнего электрического поля. Напряжение, приложенное к пленке, и ток, протекающий через нее, считаются положительными, если к верхнему электроду пленки приложен

положительный потенциал, и отрицательными при приложении к верхнему электроду пленки отрицательного потенциала.

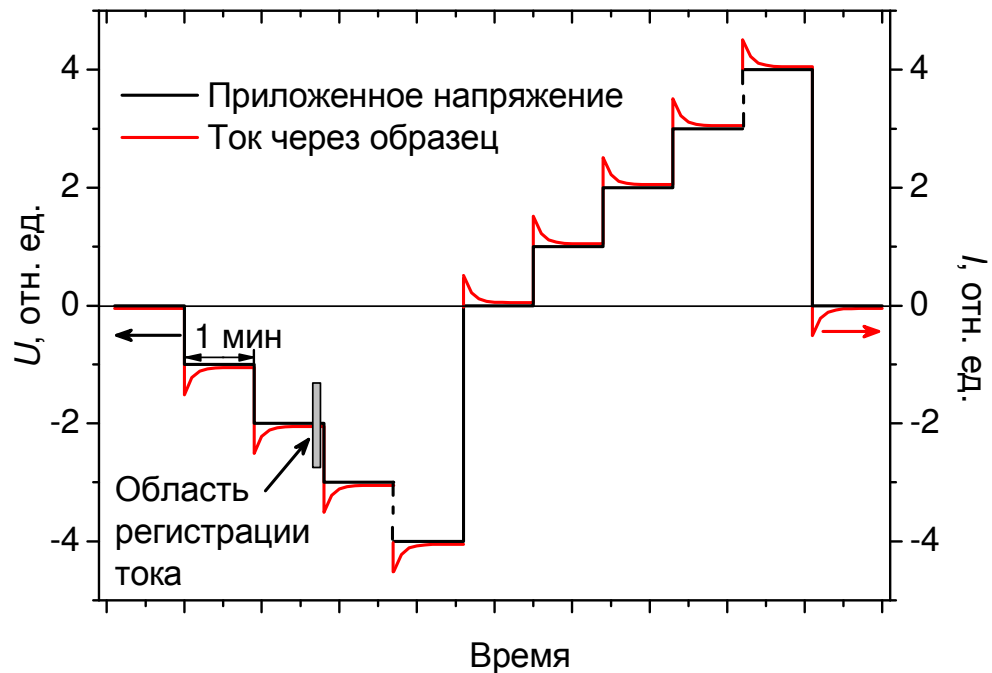


Рисунок 2.8. Схема, иллюстрирующая способ получения вольт-амперных характеристик.

2.3. Методики определения высоты барьера Шоттки

Как известно [89], существуют три основных метода определения высоты потенциального барьера на границе раздела металл-полупроводник, которые в определенной степени можно распространить на случай металл-сегнетоэлектрик: $C-V$ метод, метод вольт-амперных характеристик, фотоэлектрический метод (в данной работе не использовался).

$C-V$ метод [89]:

При соблюдении определенных предосторожностей, которые требуются при измерениях, а также при условии, что диод близок к идеальному, а полупроводник имеет однородную концентрацию доноров, дифференциальная емкость $C = dQ/dV$ при обратном смещении $V_{обр}$ для невырожденных полупроводников представляется выражением:

$$C = S(qN_d \epsilon_n / 2)^{1/2} (\phi_b - \xi + V_{обр} - kT/q)^{-1/2}, \quad (2.8)$$

где S — площадь контакта. N_d — концентрация донорных уровней, ϵ_n — диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϕ_b — величина

потенциального барьера, $\xi = \left(\frac{kT}{q}\right) \cdot \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right)$ – расстояние от уровня Ферми до дна валентной зоны, N_c – эффективная плотность состояний. Следовательно, для C^{-2} получаем выражение:

$$C^{-2} = \left(2/S^2 q N_D \epsilon_n\right) (\varphi_b - \xi + V_{обр} - kT/q). \quad (2.9)$$

Если φ_b не зависит от $V_{обр}$ (т.е. если отсутствует заметный промежуточный слой), то зависимость $C(V_{обр})$ имеет вид прямой, которая пересекает горизонтальную ось в точке $-V_b$, равной $-(\varphi_b - \xi - kT/q)$. В этом случае:

$$\varphi_b = V_b + \xi + kT/q, \quad (2.10)$$

где V_b – напряжение отсечки. Величина $\xi + kT/q$ не превышает 0,1 эВ, поэтому при вычислении φ_b можно ограничиться только величиной напряжения отсечки V_b .

Различные ошибки при определении высоты барьера C - V методом подробно рассмотрены в работе [90]. При использовании этого метода в работе [91] была определена высота барьера Шоттки для интерфейса Cr/4H-SiC, которая составила 1,06 эВ, а в работе [92] величина барьера для структуры Zn/p-CuInSe₂ составила 0,35 эВ.

Метод вольт-амперных характеристик [89]:

ВАХ диодов Шоттки, изготовленных на полупроводнике с высокой подвижностью, описываются диодной теорией при условии, что прямое смещение не слишком велико. В соответствии с этой теорией:

$$J = J_0 [\exp(qV/kT) - 1], \quad (2.11)$$

где J – плотность тока, V – смещающее напряжение, J_0 – определяется выражением:

$$J_0 = A^* T^2 \exp\{-q(\varphi_b - \Delta\varphi_{bi})/kT\}. \quad (2.12)$$

Для удобства назовем $\varphi_b - \Delta\varphi_{bi}$ эффективной высотой барьера φ_e .

ВАХ реальных диодов никогда точно не совпадает с идеальным уравнением (2.11), а описывается модифицированным уравнением:

$$J = J_0 \exp(qV/nkT)[1 - \exp(-qV/kT)], \quad (2.13)$$

где коэффициент n (который может зависеть от температуры) почти не зависит от V и обычно больше единицы. Существует много возможных причин отличия n от единицы, причем наиболее общей причиной является зависимость φ_b и $\Delta\varphi_{bi}$ от напряжения смещения. Для $V > 3kT/q$ уравнение (2.13) можно записать в упрощенном виде:

$$J = J_0 \exp(qV/nkT). \quad (2.14)$$

Поэтому зависимость $\ln J$ от V в прямом направлении должна представлять собой прямую линию, за исключением области, где $V < 3kT/q$. Преимущество сохранения более точного вида уравнения (2.14) состоит в том, чтобы зависимость $\ln[J/\{1 - \exp(-qV/kT)\}]$ от V имела вид прямой линии даже при $V < 3kT/q$. Пересечение этой прямой с вертикальной осью определяет $\ln J_0$. Рассмотрим два метода, которые позволяют определить высоту барьера из этих данных.

1. Если A^* известна, то по J_0 непосредственно получаем $\varphi_e = \varphi_b - \Delta\varphi_{bi}$. Поскольку ошибка, вдвое большая в A^* , приводит к ошибке в φ_e меньшей, чем kT/q , то нет необходимости знать A^* очень точно. Высота барьера, найденная экстраполяцией логарифмической кривой $\ln[J/(1 - \exp(-qV/kT))]$ к $V=0$, есть φ_e для нулевого смещения:

$$\varphi_{e0} = \varphi_{b0} - (\Delta\varphi_{bi})_0, \quad (2.15)$$

где $\Delta\varphi_{bi}$ – снижение барьера из-за влияния сил изображения, определяемое уравнением:

$$\Delta\varphi_{bi} = \left\{ \frac{q^3 N_d}{8\pi^2 (\epsilon'_n)^2 \epsilon_n} \left(\varphi_b - V - \xi - \frac{kT}{q} \right) \right\}^{1/4}, \quad (2.16)$$

при $V=0$.

2. Если A^* неизвестна, то можно измерить прямые ВАХ в некотором диапазоне температур и таким образом определить J_0 как функцию T .

В работе [76] на основе представления Шоттки определяют величину потенциального барьера на интерфейсе SRO/PZT, записывая уравнение для плотности тока в случае термоэлектронной эмиссии следующим образом [68]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \right)\right), \quad (2.17)$$

где Φ_B^0 – высота потенциального барьера при нулевом приложенном поле. Электрическое поле E_m должно быть максимальным полем на Шоттки интерфейсе [68]. Рассмотрим стандартное представление Шоттки при постоянном напряжении, без учета зависимости напряжения от E_m :

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \ln(A^*) - \frac{q}{kT} \Phi_{app}, \quad (2.18)$$

где Φ_{app} – величина «кажущегося» потенциального барьера. Принимая во внимание снижение барьера за счет эффекта Шоттки:

$$\Phi_{app} = \Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}}. \quad (2.19)$$

Таким образом, графическое представление $\ln(J/T^2)$ от $1/T$ должно быть прямой и из ее наклона можно оценить Φ_{app} . Кроме того, Φ_{app} имеет зависимость от $V^{1/2}$. Представление Φ_{app} от $V^{1/2}$ должно быть прямой линией, экстраполяция которой на ось ординат отсекает величину, численно равную Φ_B^0 . Из графика $\ln(J/T^2)$ от $1/T$ по отсечке прямой на ось ординат также может быть оценено значение константы Ричардсона A^* .

Можно использовать альтернативную форму представления Шоттки следующим образом:

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \sim \left(\ln(A^*) - \frac{q\Phi_B^0}{kT} \right) - f(V^{1/2}). \quad (2.20)$$

Первое слагаемое в правой части, в принципе, не зависит от напряжения и является функцией только температуры:

$$F(T) \sim \ln(A^*) - \frac{q\Phi_B^0}{kT}. \quad (2.21)$$

Таким образом, представление $\ln(J/T^2)$ от $V^{1/2}$ при постоянной температуре должно быть прямой линией, а отсечка этой прямой на оси ординат должна быть равна $F(T)$ при той же температуре. Получив значения $F(T)$ при различных температурах, строится график $F(T)$ от $1/T$, из которого можно извлечь величину потенциального барьера Φ_B^0 по наклону прямой и константу Ричардсона из отсечки.

Авторами [76] показано, что величины потенциального барьера на интерфейсе SRO/PZT, рассчитанные при постоянном напряжении (зависимость $\ln(J/T^2)$ от $1/T$) и постоянной температуре (зависимость $\ln(J/T^2)$ от $V^{1/2}$) отличаются совсем незначительно: 0,123 и 0,133 эВ соответственно. Это существенно меньше значения 0,87 эВ, сообщенного авторами [93]. Величина константы Ричардсона также мала (10^{-7} - 10^{-6} А/см² К²) и зависит от напряжения. Таким образом, авторы [76] предполагают, что уравнение (2.17) для плотности тока в данном случае не подходит.

Как видно из уравнения (2.17), ключевой величиной в экспоненте является электрическое поле E_m . Как было показано в параграфе 1.4, его величина в случае сегнетоэлектрика зависит от поляризации. Авторы [76] отмечают, что V_{bi} является встроенным потенциалом, связанным с изгибом энергетических зон вблизи интерфейса электрод-PZT. Изгиб зон происходит за счет выравнивания уровня Ферми через всю MSM структуру, и наблюдается смещение петли гистерезиса по оси напряжений независимо от любых внутренних смещений. Таким образом, V_{bi} не должен быть связан с внутренними полями смещения, приводящими к смещению петли. В работе [41] показано, что поляризация снижает «кажущийся» встроенный потенциал на обратном смещенном контакте. Для значений поляризации 100 мкКл/см², диэлектрической проницаемости 80 и δ порядка 1 нм, снижение может достигать 1 В [59]. Если нормальный встроенный потенциал порядка 1 В, то можно предположить, что значение V_{bi}' очень мало, приближается к нулю, и

им можно пренебречь в уравнении (1.4), при условии $V \gg V_{bi}'$. Если пренебречь V_{bi}' , то выражение для напряженности электрического поля имеет вид:

$$E_m = \sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{st}}} + \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{st}}. \quad (2.22)$$

Первое слагаемое в этом уравнении представляет собой максимальное электрическое поле на обратномсращенном контакте Шоттки в полупроводниковом материале с нулевой поляризацией. Второе слагаемое связано с поверхностным поляризационным зарядом, расположенным в непосредственной близости от интерфейса типа Шоттки. Две компоненты поля добавлены, потому что поляризационные заряды и заряды, расположенные в области обеднения обратномсращенного контакта, имеют одинаковый знак. Оба являются отрицательными, если PZT имеет p -тип проводимости, как предполагается в химии дефектов [61], или оба являются положительными, если PZT n – типа [59].

Подставляя уравнение (2.22) в уравнение (2.17) без учета постоянного предэкспоненциального множителя, получаем

$$J \sim \exp\left(-\frac{q}{kT}\left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}\left(\frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{st}} + \sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{st}}}\right)}\right)\right). \quad (2.23)$$

Если $\sqrt{\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{st}}} \ll \frac{P}{\epsilon_0\epsilon_{st}}$, плотность тока может быть записана в виде:

$$J \sim \exp\left(-\frac{q}{kT}\left[\left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qP}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{op}\epsilon_{st}}}\right) - \sqrt{\frac{q^2N_{eff}V}{8\pi\epsilon_0\epsilon_{op}P}}\right]\right). \quad (2.24)$$

Данное уравнение было получено вынесением за скобки слагаемого с поляризацией в формуле (2.23) и разложением остальных членов в ряд.

Показатель экспоненты в формуле (2.24) состоит из двух частей. Первая из них включает в себя потенциальный барьер при нулевом напряжении и поляризационно-зависимый, но независимый от напряжения,

член. Последний можно рассматривать как «кажущийся» потенциальный барьер:

$$\Phi_{B,app}^0 = \Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qP}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{op}\epsilon_{st}}}. \quad (2.25)$$

Данное уравнение показывает, что спонтанная поляризация может внести значительный вклад в снижение «кажущегося» потенциального барьера на границе металл-сегнетоэлектрик. Таким образом, результаты, которые были определены из представления Шоттки (2.18) – (2.21), на самом деле есть величина $\Phi_{B,app}^0$, представленная в уравнении (2.25).

2.4. Оценка погрешностей

Для расчета погрешности определения параметров (диэлектрическая проницаемость, удельная электропроводность, величина барьера, энергия активации, подвижность носителей), которые рассчитывались на основе экспериментальных данных, оценивались погрешности измерения параметров X_i (ток утечки, емкость, проводимость, толщины образцов и т.п.). Относительная величина среднеквадратической ошибки определялась по формуле:

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{\frac{1}{A^2} \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial X_i} \Delta X_i \right)^2}. \quad (2.26)$$

Результаты проведенных оценок показали, что при определении диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности величины

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \text{ и } \frac{\Delta\sigma}{\sigma}$$

не превышали 15%. Аналогичный расчет среднеквадратической ошибки для величины потенциального барьера, подвижности носителей,

энергии активации показал, что значения $\frac{\Delta\varphi}{\varphi}$, $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ и $\frac{\Delta E_a}{E_a}$ не превышают

20%.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК PZT(54/46), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

3.1. Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик

Для изучения механизмов проводимости и влияния условий синтеза на транспорт носителей были получены зависимости токов утечки от приложенного к пленкам постоянного электрического напряжения.

3.1.1. ВАХ при комнатной температуре

В данном параграфе представлены экспериментально полученные при комнатной температуре вольт-амперные характеристики для исследуемых пленок PZT(54/46) с температурами синтеза 540 – 570 °С. Напряжение, приложенное к пленке, составляло от –3,5 до 3,5 В, что незначительно превышает коэрцитивное, приблизительно равное 2 – 3 В.

Для пленки с температурой синтеза 540 °С наиболее характерным является близкое к линейному поведение тока утечки в зависимости от приложенного электрического напряжения. На рисунке 3.1 приведены вольт-амперные характеристики для двух контактных площадок этой пленки. Как видно из данных графиков, электропроводность пленок с температурой синтеза 540 °С практически не зависит от приложенного напряжения в исследуемом интервале полей.

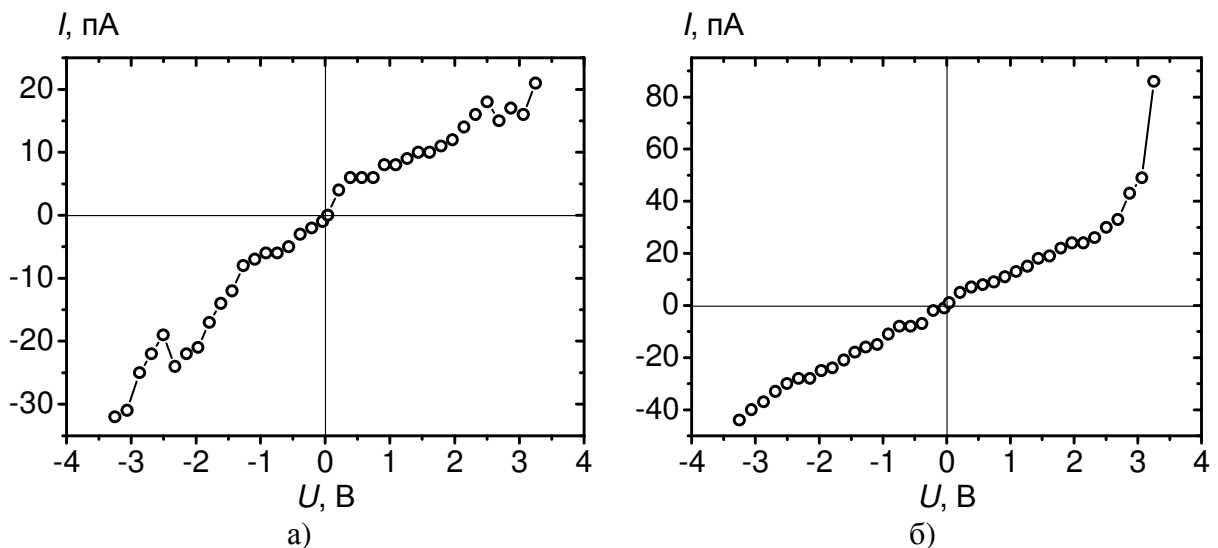


Рисунок 3.1. Типичный вид ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540$ °С.

На рисунке 3.2 также представлена вольт-амперная характеристика пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. Из данного графика видна асимметрия ВАХ, а также наблюдается участок насыщения с последующим резким нарастанием тока при приложении положительного напряжения к пленке. Участок насыщения, по-видимому, связан с наличием барьера, подобного барьеру в диоде, и последующим его пробоем.

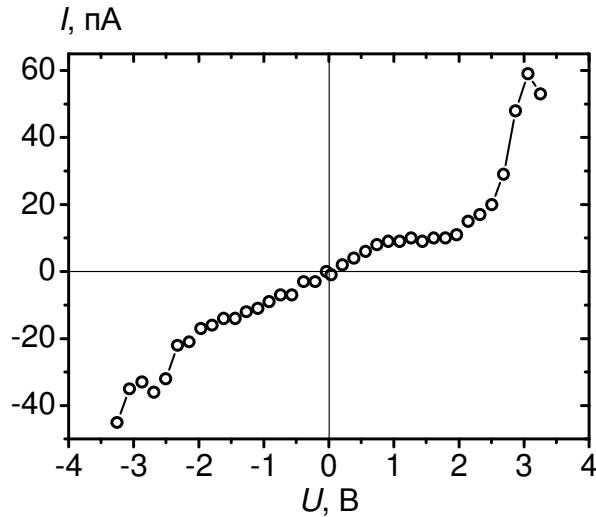


Рисунок 3.2. ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для пленки с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$ на нескольких контактных площадках наблюдались зависимости, подобные приведенной на рисунке 3.1,а, однако наиболее типичной является зависимость, представленная на рисунке 3.3.

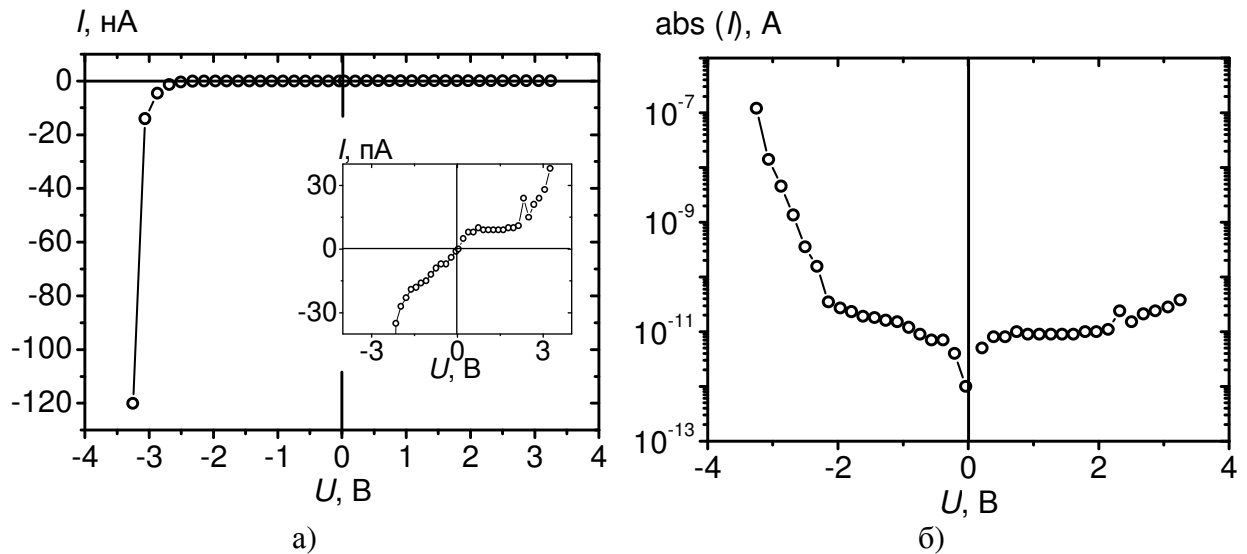


Рисунок 3.3. ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 545 \text{ }^\circ\text{C}$: (а) – в линейном масштабе, (б) – в полулогарифмическом.

В области невысоких электрических полей (до $40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) картина существенно не отличается от описанных выше – наблюдается линейность ВАХ, а также насыщение тока с последующим его возрастанием при приложении положительного напряжения к пленке. Однако, с приложением отрицательного напряжения ($U < -2 \text{ В}$) ток, больший по величине, наблюдается в случае несовпадения внешнего поля и самополяризации. Несимметричность наблюдаемых вольт-амперных характеристик, по-видимому, обусловлена различными условиями на интерфейсах тонкопленочной структуры металл-сегнетоэлектрик-металл.

У пленки с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$ появляется особенность, которая характерна и для образцов PZT(54/46) с более высокими температурами синтеза, – скачкообразное увеличение силы тока на несколько порядков. На рисунке 3.4 приведена ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$.

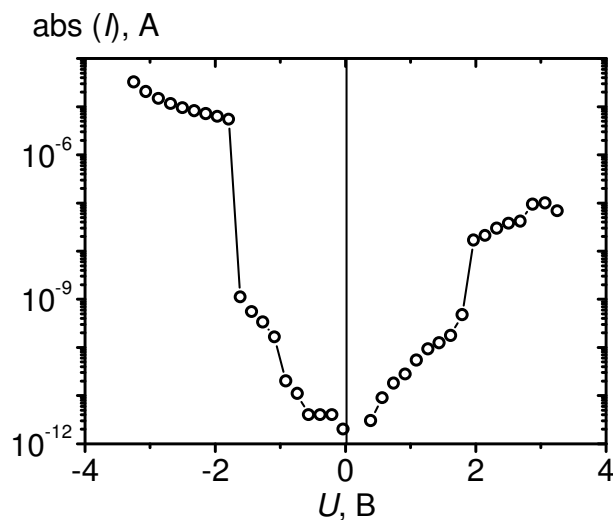


Рисунок 3.4. ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 545 \text{ }^\circ\text{C}$ в полулогарифмическом масштабе.

Как видно из данного графика, при приложении к пленке напряжения порядка 2 В при обеих полярностях смещения наблюдается скачок величины тока, причем больший по величине скачок характерен для случая отрицательного напряжения.

Из рисунка 3.5,а видно, что для пленки с температурой синтеза $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ВАХ похожа на описанную ранее на рисунке 3.4, однако скачок величины

силы тока имеет еще большую величину ($\sim 10^5$ раз). При этом до скачкообразного увеличения тока ВАХ носит характер, близкий к линейному, что хорошо видно из графика, приведенного на рисунке 3.5,б.

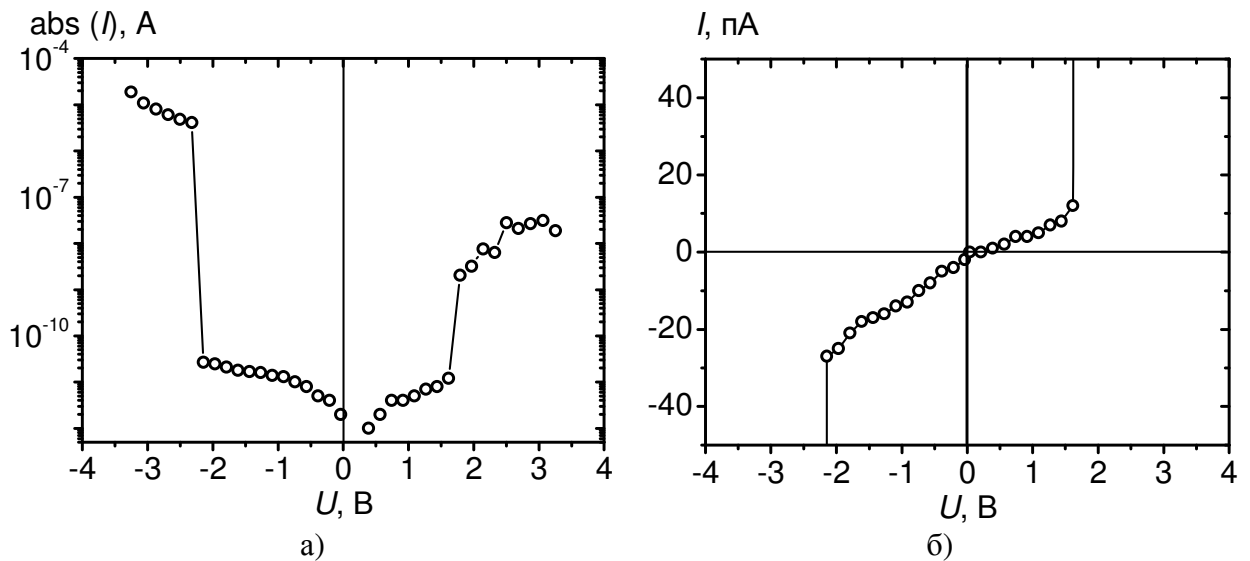


Рисунок 3.5. ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 550 °С в полулогарифмическом (а) и линейном (б) масштабах.

На рисунке 3.6 приведена вольт-амперная характеристика для пленки с температурой синтеза 560 °С. Здесь, как и на представленных ранее ВАХ, в области малых полей также присутствует практически линейный участок. В целом, данная ВАХ носит диодный характер, а резкое возрастание тока, которое наблюдается после участка насыщения при напряжении порядка 2 В, похоже на пробой данного диода.

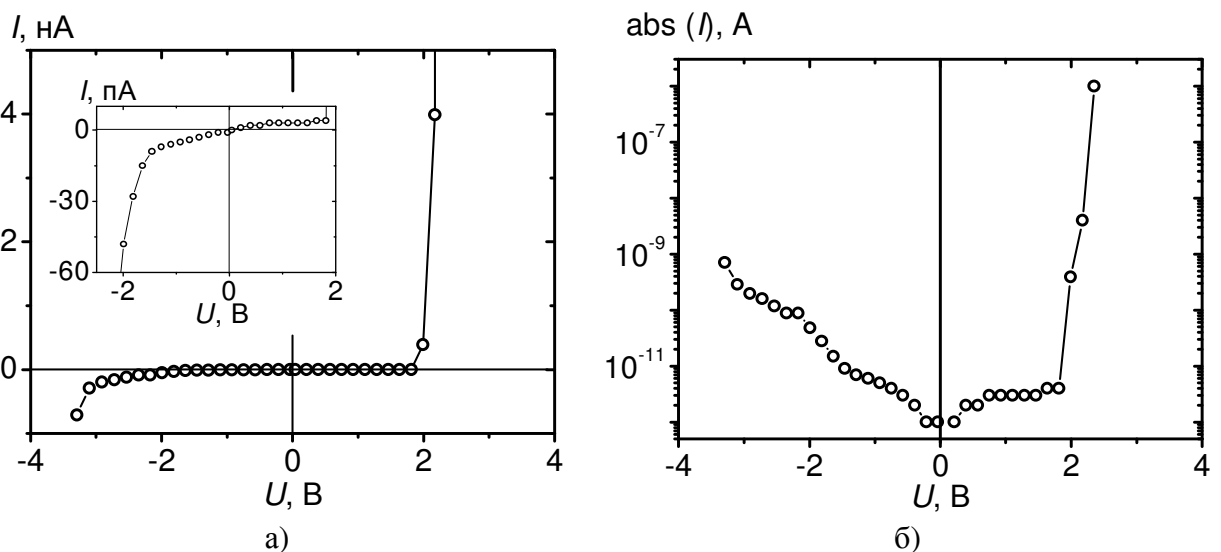


Рисунок 3.6. Вид ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 560$ °С в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах.

Наиболее характерная зависимость силы тока от напряжения для пленки с температурой синтеза $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлена на рисунке 3.7.

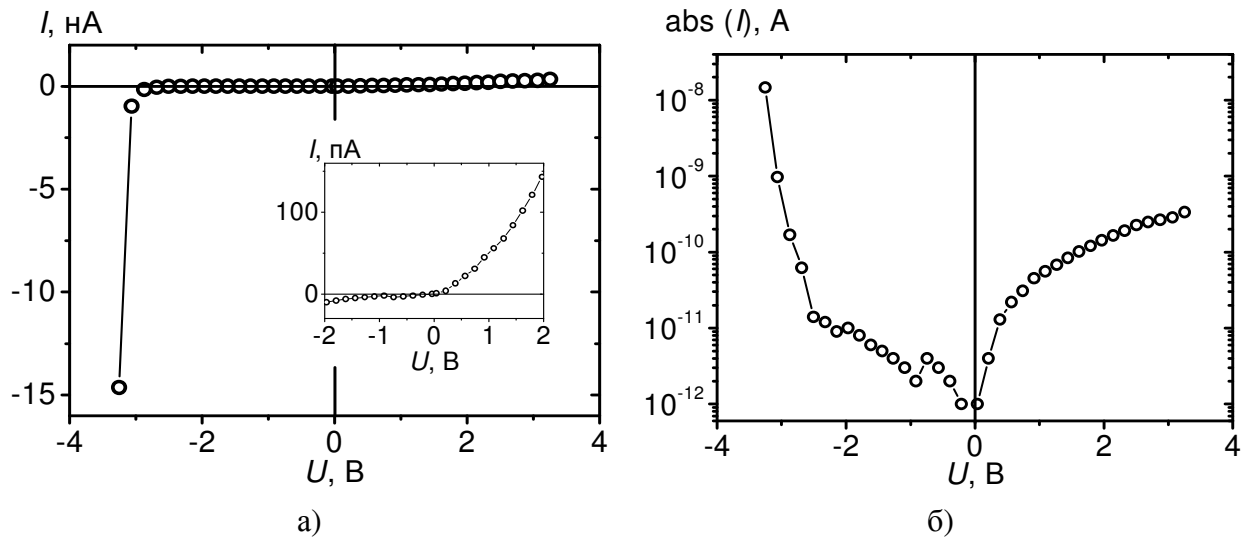


Рисунок 3.7. Типичный вид ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах.

Данная вольт-амперная характеристика, так же как и приведенная на рисунке 3.6, носит диодный характер, однако она обнаруживает интересную особенность. При приложении поля до $50\text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ в направлении от верхнего электрода к подложке (внешнее поле совпадает с направлением самополяризации) сила тока увеличивается с ростом напряжения быстрее, чем при обратной полярности приложенного напряжения. С дальнейшим увеличением поля картина меняется на противоположную. Таким образом, наблюдается смена пропускного и запирающего направлений диода.

Актуальным вопросом при анализе вольт-амперных характеристик является повторяемость экспериментальных результатов. В связи с этим были проведены повторные измерения, в ходе которых было установлено, что в целом внешний вид ВАХ для одной и той же контактной площадки остается неизменным. На рисунке 3.8 приведены данные первичного и повторного измерения тока в зависимости от приложенного напряжения в полулогарифмическом масштабе для пленки с температурой синтеза $560\text{ }^{\circ}\text{C}$.

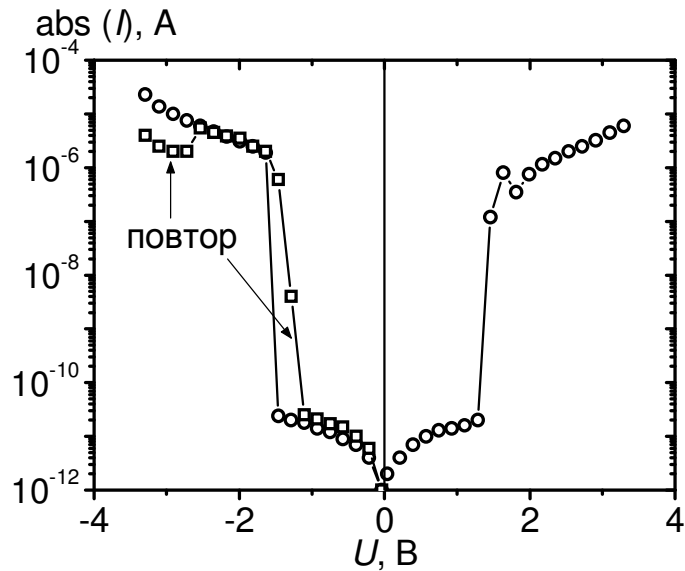


Рисунок 3.8. ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 560 °С. Первичный и повторный эксперимент.

Как видно из рисунка 3.8, при повторном измерении ВАХ имеет те же характерные области, что и при первичном. Однако, при повторных измерениях, ток утечки, как правило, имел большие значения, а резкое увеличение тока происходило при меньших значениях внешнего приложенного напряжения. Подобная картина наблюдалась на всех исследованных в работе пленках с различными температурами синтеза.

Было показано, что вольт-амперные характеристики в малых полях имеют вид, близкий к линейному. Электропроводность на линейных участках ВАХ не зависит от приложенного напряжения, поэтому на основе экспериментальных данных, по начальному участку вольт-амперных характеристик в малых полях (до $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) для исследуемых структур был выполнен расчет удельной электропроводности в постоянном поле ($\sigma_{DC}^{нач}$). На рисунке 3.9 представлена зависимость $\sigma_{DC}^{нач}$ от температуры синтеза пленок PZT(54/46). В случае если величины $\sigma_{DC}^{нач}$ имели разное значение для различных направлений приложенного электрического поля, то использовалось их среднее значение. Из данного рисунка видно, что основная масса точек находится в пределах $\sigma_{DC}^{нач} = (8 \pm 4) \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Однако при $T_{\text{СИНТ}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ и $560 \text{ }^\circ\text{C}$ имеются контактные площадки с проводимостью, сильно отличающейся от приведенного выше значения.

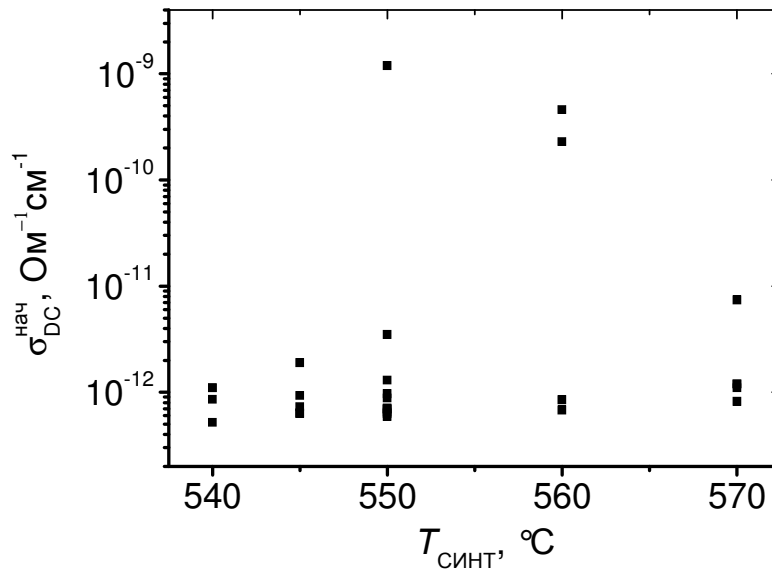


Рисунок 3.9. Значения удельной электропроводности $\sigma_{\text{DC}}^{\text{нач}}$ пленок PZT(54/46) в зависимости от температуры синтеза.

Как было показано выше, на экспериментально полученных вольт-амперных характеристиках исследуемых пленок PZT(54/46) часто наблюдается скачок величины тока на несколько порядков в интервале приложенных напряжений от 1 до 2 В. Резкое увеличение тока через конденсаторную структуру, содержащую слой PZT, также описывалось в литературе [28, 50] и объяснялось пробойными явлениями в области одного из интерфейсов [50].

Для того чтобы сравнить полученные скачки тока в зависимости от температуры синтеза пленок PZT(54/46), введем характеристику скачка, определенную как $K = \lg(I_2/I_1)$, где I_1 и I_2 – значения токов до скачкообразного изменения и после соответственно. Значения приложенных напряжений, соответствующие токам I_1 и I_2 , отличаются не более чем на 0,4 В. Результаты расчета величины K для пленок различных температур синтеза приведены в таблице 4. Знак «+» или «-» показывает, при приложении какого напряжения к пленке происходит скачок, то есть «+» соответствует ветви ВАХ, которая

получается при приложении положительного напряжения к пленке, а «←» – отрицательного.

Таблица 4. Результаты расчета характеристики скачка тока К, полученные из экспериментальных ВАХ.

Пленка 713 (540 °С)												
N пятна		1-2		1-3		1-4		2-2				
+	К	<1		<1		<1		<1				
-	К	<1		<1		<1		<1				
Пленка 714 (545 °С)												
N пятна		1-2		1-3		3-2		4-2		5-3		
+	К	1,5		<1		3,1		<1		<1		
-	К	3,7		<1		3,8		<1		<1		
Пленка 711 (550 °С)												
N пятна		3-1	4-1	10-1	2-5	3-5	2-4	1-4	5-5	4-4	1-5	4-5
+	К	<1	2,4	4	1,8	5,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1
-	К	<1	5,2	5,5	2	3,5	<1	2,2	<1	5,5	<1	<1
Пленка 710 (560 °С)												
N пятна		6-1		1-4		7-5		4-4				
+	К	<1		<1		2		3,8				
-	К	<1		1,9		<1		4,9				
Пленка 712 (570 °С)												
N пятна		6-5		6-2		5-1		3-3		4-4		
+	К	<1		<1		<1		2,2		3,9		
-	К	<1		3,6		3,4		<1		<1		

Как видно из анализа приведенных выше результатов, наибольшие изменения тока наблюдаются в пленках PZT(54/46) с температурой синтеза 550 °С при приложении напряжения $1,5 \pm 0,7$ В. Необходимо отметить, что

отжиг при данной температуре соответствует появлению большого количества избытка оксида свинца на межкристаллитных прослойках.

3.1.2. Температурные зависимости ВАХ

В ходе проведенного исследования получена зависимость проводимости исследуемых пленок PZT(54/46) от температуры. Можно с уверенностью сказать, что при нагревании проводимость данных структур увеличивается. На рисунке 3.10 представлены вольт-амперные характеристики для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ в полулогарифмическом масштабе, измеренные при температурах ($T_{\text{ИЗМ}}$) равных 26, 50, 80, 120 и $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

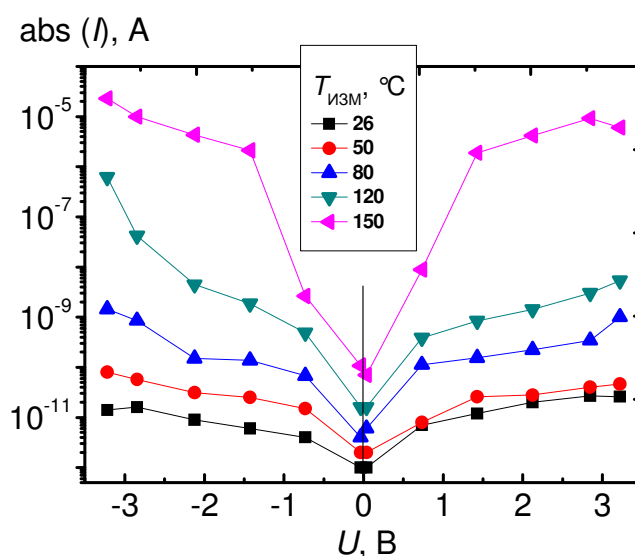


Рисунок 3.10. ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, измеренные при различных температурах.

В таблице 5 приведена зависимость электропроводности ($\sigma_{DC}^{нач}$), рассчитанная для малых полей, соответствующих приложенному напряжению до $\pm 0,7 \text{ В}$, для случая, представленного на рисунке 3.10.

Таблица 5. Температурная зависимость электропроводности пленки PZT(54/46) с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ в малом поле ($\pm 15 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$).

$T_{\text{ИЗМ}}, \text{ }^\circ\text{C}$	26	50	80	120	150
$\sigma_{DC}^{нач}, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$6,7\cdot 10^{-13}$	$1,4\cdot 10^{-12}$	$1,1\cdot 10^{-11}$	$5,3\cdot 10^{-11}$	$7,0\cdot 10^{-10}$

Поведение других исследуемых в работе пленок существенно не отличается от описанного выше – с повышением температуры, при которой выполнялся эксперимент ($T_{\text{ИЗМ}}$), проводимость структуры Pt/PZT(54/46)/Pt увеличивается, существенно не меняя внешний вид вольт-амперных характеристик.

На основе данных σ_{DC} , полученных при различных температурах, может быть построена зависимость σ_{DC} от $1/T$. Если представить ее в полулогарифмическом масштабе, из наклона этой линии и на основе следующего соотношения:

$$\sigma_{\text{DC}} = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}, \quad (3.1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, может быть определена энергия активации E_a . На рисунке 3.11 приведен график σ_{DC} от $1/T$ для пленки с температурой синтеза 540 °С.

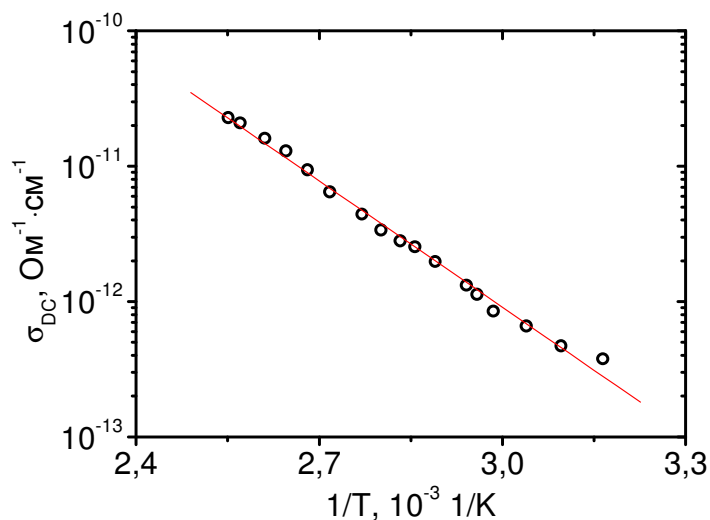


Рисунок 3.11. Зависимость удельной электропроводности σ_{DC} от обратной температуры при напряженности электрического поля $11 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ °С}$.

Расчет, выполненный для исследуемых пленок, дает величину энергии активации $E_a = 0,65 \pm 0,10 \text{ эВ}$. Такое значение энергии активации свидетельствуют о существовании энергетических уровней в запрещенной зоне, ширина которой для пленок PZT составляет $3,2 \div 3,8 \text{ эВ}$ [94].

3.2. Вольт-фарадные характеристики и тангенс угла диэлектрических потерь

3.2.1. Вольт-фарадные характеристики

Для изучения барьерных эффектов и определения внутренних полей смещения исследуемых структур в работе проведен анализ вольт-фарадных характеристик, экспериментально полученных при комнатной температуре для значений измерительного напряжения ($U_{\text{ИЗМ}}$) от 0,04 до 1 В и его частоты (f) от 25 Гц до 1 МГц. Большая часть измерений была выполнена при $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В и $f = 1$ кГц.

На рисунке 3.12 представлены ВФХ для пленок PZT(54/46) с температурами синтеза 540 и 570 °С.

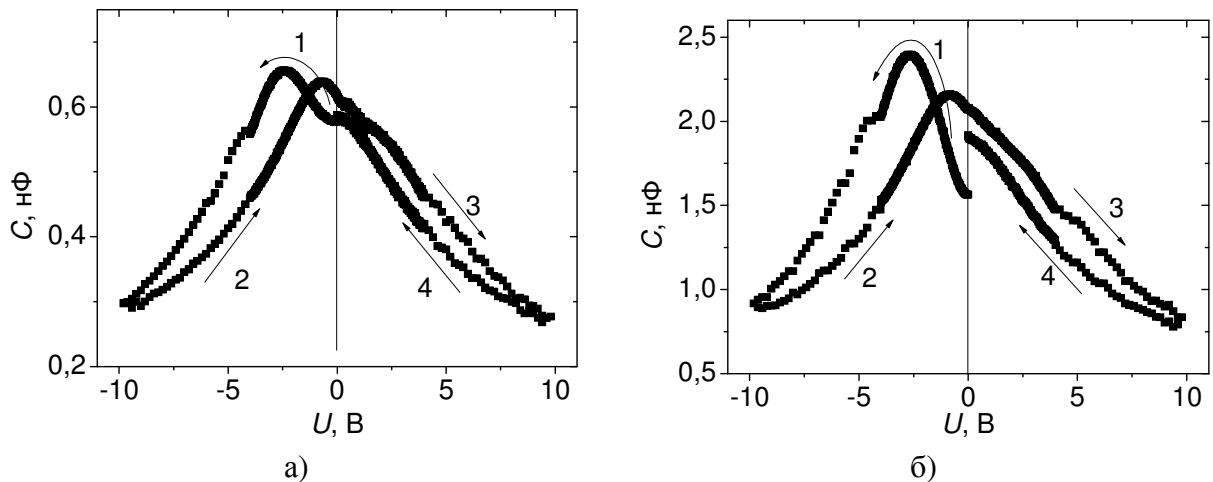


Рисунок 3.12. ВФХ для пленок PZT(54/46), полученные при частоте $f = 1$ кГц, амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В: (а) – $T_{\text{СИНТ}} = 540$ °С, (б) – $T_{\text{СИНТ}} = 570$ °С. Стрелками показан порядок прохождения петли.

Из приведенных зависимостей видно, что прямой и обратный ход ВФХ не совпадают, а также наблюдаются два максимума емкости, смещенные относительно друг друга, как по оси абсцисс, так и по оси ординат. Смещение пиков емкости по оси ординат для пленок, синтезированных при температурах 545 – 565 °С, увеличивается, достигая максимального значения при $T_{\text{СИНТ}} = 550$ °С. Как следствие, меняется и внешний вид вольт-фарадных характеристик. На рисунке 3.13 приведены ВФХ для пленок с температурами синтеза 545 и 550 °С.

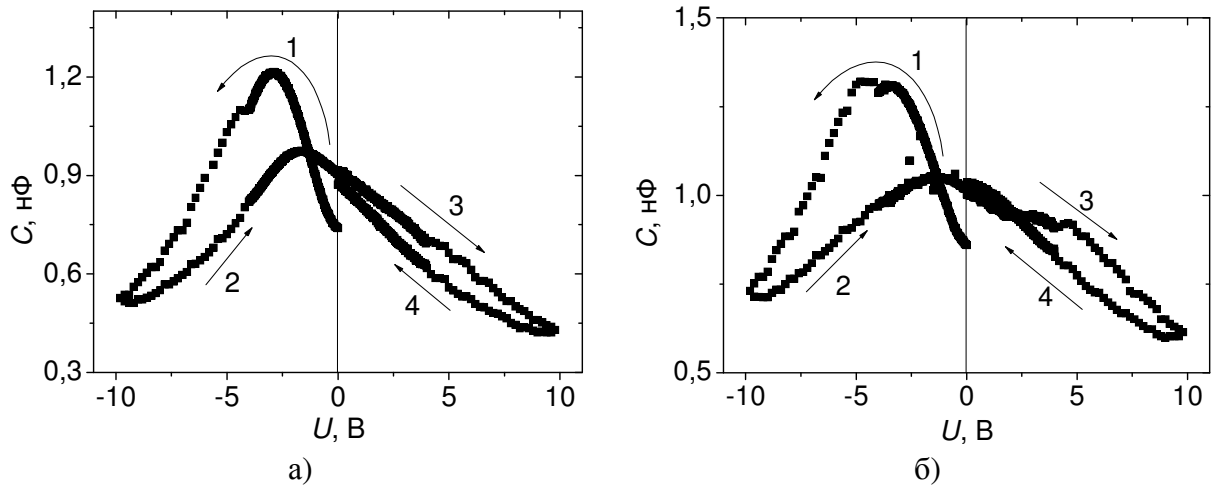


Рисунок 3.13. ВФХ для пленок PZT(54/46), полученные при частоте $f = 1$ кГц, амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{изм}} = 0,1$ В: (а) – $T_{\text{синт}} = 545$ °С, (б) – $T_{\text{синт}} = 550$ °С.

Стрелками показан порядок прохождения петли.

Смещение ВФХ по оси напряжения свидетельствует о наличии в исследуемых структурах внутреннего поля. На рисунке 3.14 показана зависимость смещения ВФХ пленок PZT(54/46) от температуры их синтеза. Величина смещения определялась по формуле:

$$U_{CM}^{C-V} = \frac{U_1 + U_2}{2}, \quad (3.2)$$

где U_1 и U_2 – величины напряжения, соответствующие максимумам емкости в ВФХ.

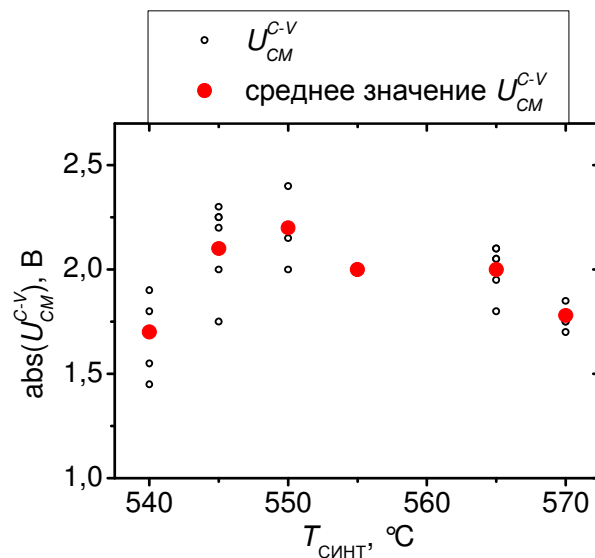


Рисунок 3.14. Зависимость абсолютного значения смещения по оси абсцисс ВФХ для пленок PZT(54/46) от температуры синтеза. ВФХ получены при частоте $f = 1$ кГц, амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{изм}} = 0,1$ В.

Как видно из рисунка 3.14, величины смещения ВФХ имеют близкую к параболической зависимость от температуры синтеза исследуемых пленок с максимумом при $T_{\text{синт}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основе вольт-фарадных характеристик произведен расчет величины диэлектрической проницаемости ϵ по формуле плоского конденсатора при нулевом смещающем напряжении. Полученные результаты для ϵ представлены на рисунке 3.15 в зависимости от температуры синтеза пленок.

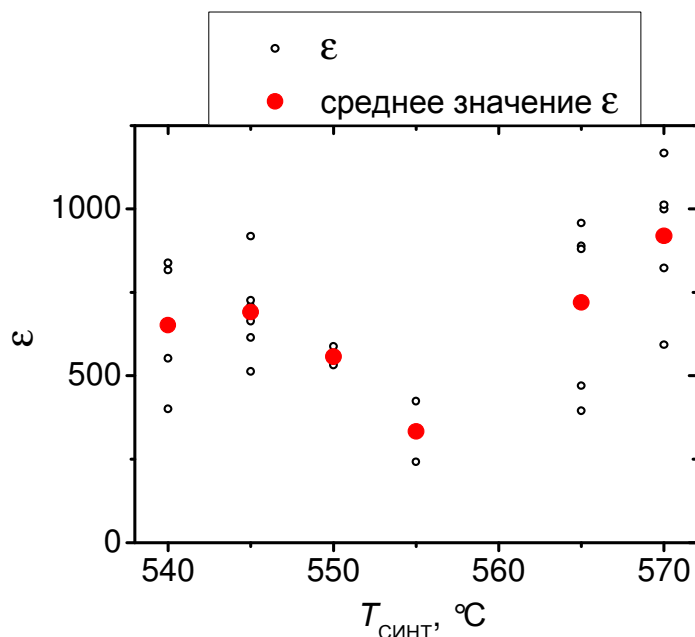


Рисунок 3.15. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры синтеза исследуемых пленок PZT(54/46), полученная при $f = 1 \text{ кГц}$, $U_{\text{изм}} = 0,1 \text{ В}$.

В работе исследовано влияние частоты измерительного сигнала на свойства вольт-фарадных характеристик. На рисунке 3.16 представлены ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$, полученные при различных частотах измерительного напряжения. Из данных графиков видно, что с ростом частоты емкость пленок уменьшается во всем интервале напряжения смещения, а максимумы становятся более «размытыми».

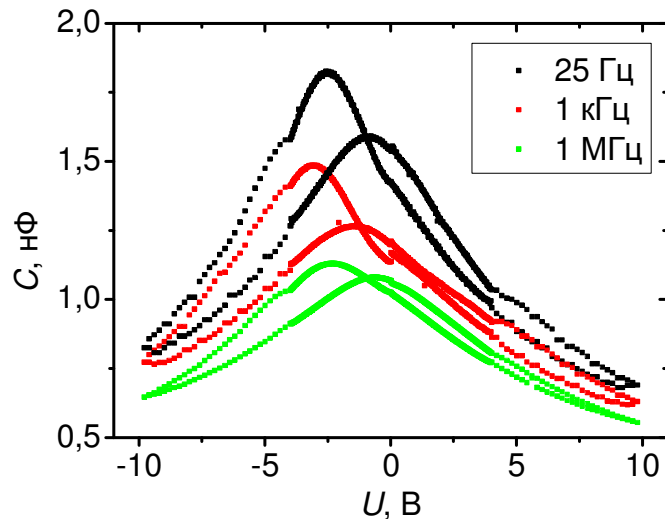


Рисунок 3.16. ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 545°C, измеренные при различных частотах измерительного напряжения амплитудой 0,1 В.

Следует отметить, что при $f = 1$ МГц и больших смещающих полях значения емкости при прямом и обратном ходе практически совпадают. Одной из причин подобного поведения может являться уменьшение вклада доменной структуры в диэлектрический отклик пленок PZT(54/46) с ростом частоты измерительного сигнала.

В работе также исследовалось влияние величины измерительного напряжения на вид вольт-фарадных характеристик. На рисунке 3.17 представлены ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 °С, полученные при различной величине измерительного напряжения.

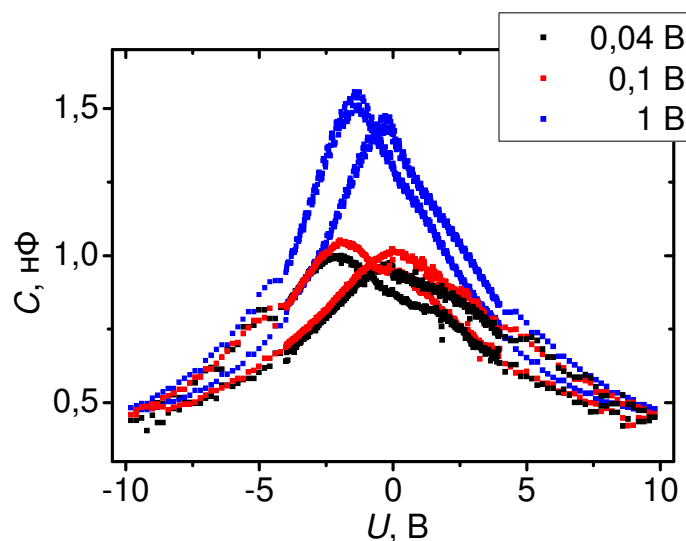


Рисунок 3.17. ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540°C, полученные при различных значениях измерительного напряжения, $f = 25$ Гц.

При малом напряжении смещения данные ВФХ обнаруживают сильную зависимость от величины измерительного сигнала – величина емкости при $U_{\text{ИЗМ}} = 1$ В до полутора раз больше, чем в случае $U_{\text{ИЗМ}} = 0,04$ В. Однако с ростом величины напряжения смещения данное различие исчезает, и при смещении, превышающем ± 5 В, емкость практически не зависит от величины измерительного напряжения.

На рисунке 3.18 приведены зависимости емкости для пленки PZT(54/46), синтезированной при температуре 545 °С, от величины измерительного напряжения для трех различных частот. Как видно из данного графика при частоте измерительного сигнала 1 МГц изменение емкости в интервале напряжений от 40 мВ до 1 В составляет около 4 %, а при $f = 25$ Гц, это изменение – 14 %.

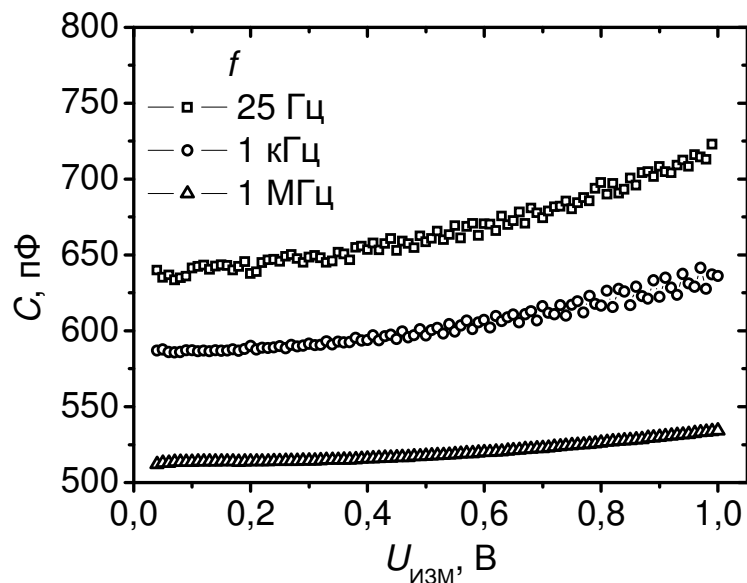


Рисунок 3.18. Зависимость емкости от величины измерительного напряжения, полученные при различных частотах, на примере пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 545$ °С.

Эксперименты, показывающие влияние частоты и величины измерительного сигнала на диэлектрические характеристики, проведенные с пленками PZT(54/46) других температур синтеза, существенно не отличаются от описанных выше: емкость образцов увеличивается с уменьшением частоты и ростом значения измерительного сигнала.

Возрастание емкости с увеличением измерительного напряжения косвенно свидетельствует о наличии в исследуемых пленках доменной

структуры. Поскольку доменные стенки в пленке закреплены (пиннингованы) дефектами структуры, межзеренными границами и ограниченностью геометрии пленки (пленка является тонкой), приложение большего измерительного поля повышает вероятность открепления доменной стенки от дефекта, что очевидно должно вносить дополнительный вклад в величину диэлектрической проницаемости.

Из ВФХ следует, что вклад доменного механизма в диэлектрические параметры пленок PZT(54/46) уменьшается при приложении смещающих полей, превышающих коэрцитивное. Поэтому диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрической пленки, не связанная с доменным механизмом, должна определяться из высокочастотных измерений в наименьшем измерительном поле при наличии больших смещающих полей.

В ходе экспериментов по измерению емкости пленок PZT(54/46) было замечено, что вольт-фарадные характеристики при повторном проходе меняют свой внешний вид. Для того чтобы выяснить эту закономерность, были проведены измерения ВФХ по несколько циклов. Ниже это рассмотрено на примере пленки с температурой синтеза $565\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что выявленные закономерности характерны для всех исследуемых пленок PZT(54/46). На рисунке 3.19 представлены ВФХ пленки PZT(54/46) с $T_{\text{СИНТ}} = 565\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученные при первом и седьмом цикле измерения.

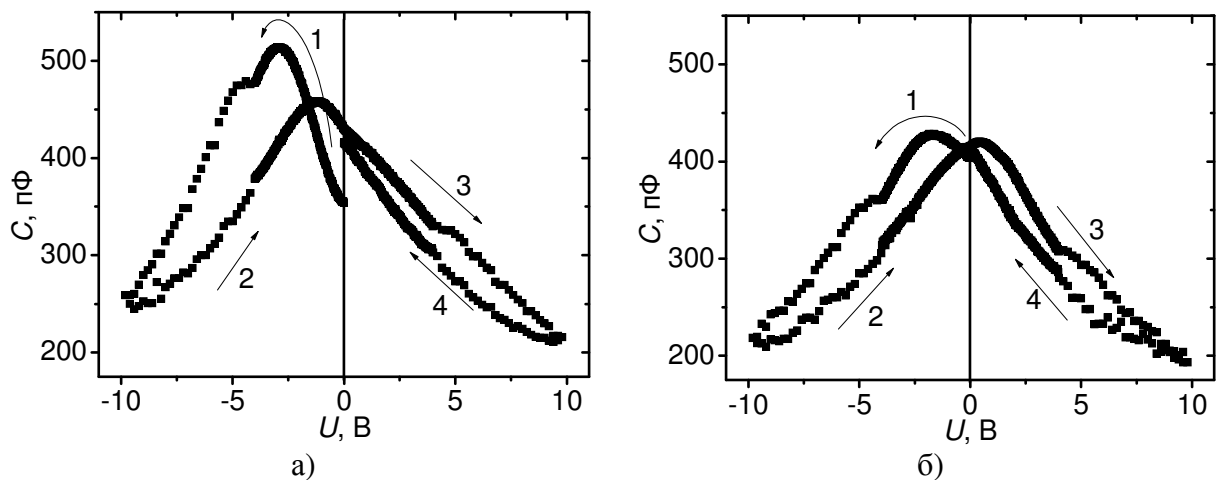


Рисунок 3.19. ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $565\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученные при $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1\text{ В}$, $f = 1\text{ кГц}$: (а) – первый цикл измерения, (б) – седьмой цикл измерения.

Как видно из рисунка 3.19, вольт-фарадная характеристика в первом цикле демонстрирует большую несимметричность по оси напряжения, а также большие значения емкости. На рисунке 3.20,а приведены величины напряжения смещения ВФХ (U_{CM}^{C-V}), рассчитанные по формуле (3.2), для пленки с температурой синтеза 565 °С. Рисунок 3.20,б показывает, как менялось максимальное значение емкости (соответствующее левому максимуму ВФХ) с каждым следующим циклом записи вольт-фарадной характеристики той же пленки.

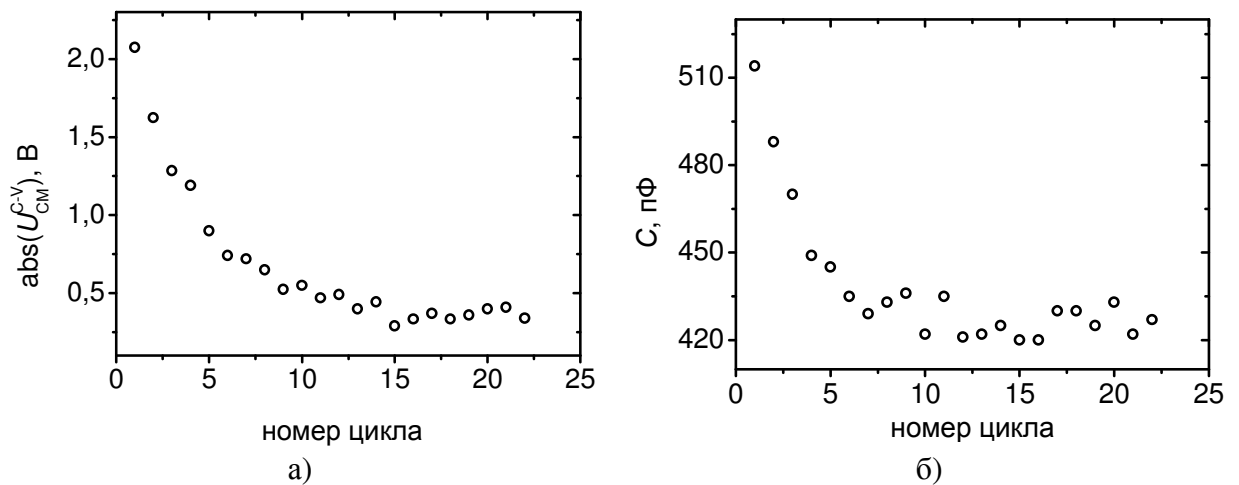


Рисунок 3.20. Зависимость параметров вольт-фарадных характеристик, полученных при $U_{ИЗМ} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц, от количества циклов измерения для пленки PZT(54/46) с $T_{СИНТ} = 565$ °С: (а) – график зависимости абсолютного значения смещения ВФХ по оси абсцисс, (б) – график зависимости максимального значения емкости.

Рисунок 3.20,а демонстрирует зависимость, близкую к экспоненциальной, и, начиная примерно с 10 – 15 цикла, величина U_{CM}^{C-V} практически не меняет своего значения. Следует также отметить, что полученная при первоначальном проходе петли величина U_{CM}^{C-V} более чем в пять раз превосходит аналогичное значение после 15 циклов измерения. Исходя из этого, величина смещения ВФХ была определена на основе данных первичного измерения. Из рисунка 3.20,б видно, что по сравнению с первым измерением максимальная величина емкости, начиная с десятого цикла измерения и далее, уменьшилась на ~20%. В то же время емкость, соответствующая правому максимуму ВФХ, уменьшилась менее чем на 10%.

3.2.2. Тангенс угла диэлектрических потерь

Значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для исследуемых пленок при нулевом смещении не обнаруживают какой-либо определенной зависимости от температуры синтеза и колеблются в пределах от 2,5 до 7,5 %. При приложении смещающего напряжения величина $\text{tg}\delta$ меняется. В данном параграфе приведены экспериментальные данные исследования зависимости величины тангенса угла диэлектрических потерь пленок PZT(54/46) от смещающего поля.

На рисунке 3.21 представлена зависимость $\text{tg}\delta$ от напряжения смещения для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 °С. Соответствующая данной контактной площадке вольт-фарадная характеристика приведена ранее на рисунке 3.12,а.

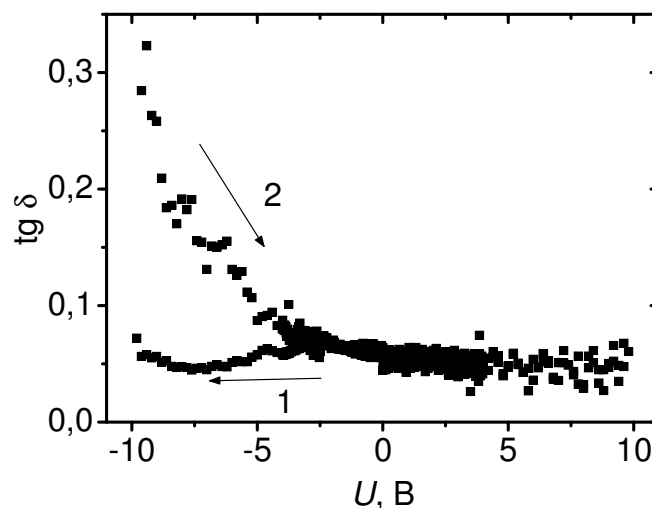


Рисунок 3.21. Зависимость $\text{tg}\delta(U)$ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 °С, полученная при $U_{\text{изм}} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц.

Как видно из зависимости, изображенной на рисунке 3.21, при уменьшении абсолютной величины отрицательного напряжения (переход с участка 1 на участок 2) наблюдается резкий скачок величины $\text{tg}\delta$ с последующим ее уменьшением при напряжениях смещения от -9,6 до -3 В. При остальных значениях приложенного внешнего электрического напряжения тангенс угла диэлектрических потерь не имеет каких-либо аномалий и изменяется в пределах $0,03 \div 0,07$.

Для пленки с температурой синтеза 545 °С наиболее типичными являются зависимости $\text{tg}\delta$ от приложенного напряжения, представленные на рисунках 3.22 и 3.23.

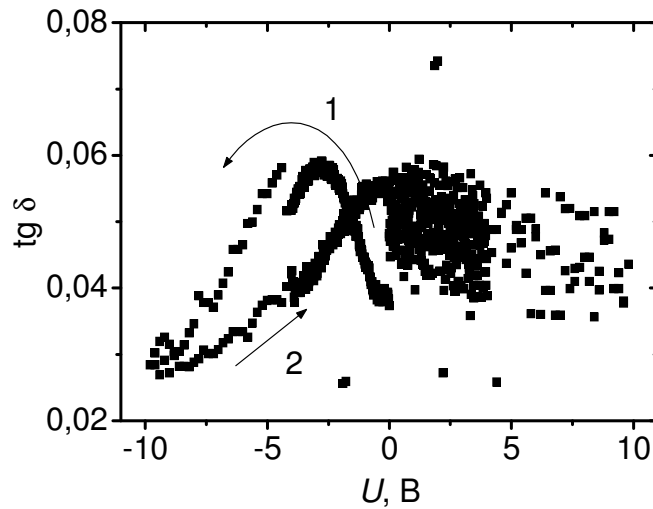


Рисунок 3.22. Зависимость $\text{tg}\delta(U)$ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 545 °С, полученная при $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц.

В приведенной на рисунке 3.22 зависимости при положительном напряжении смещения наблюдается картина, подобная описанной на рисунке 3.21, то есть $\text{tg}\delta$ изменяется в пределах $0,035 \div 0,06$ без видимой закономерности. В случае отрицательной полярности приложенного напряжения зависимость $\text{tg}\delta(U)$ практически совпадает с зависимостью емкости от приложенного напряжения смещения, представленной на рисунке 3.13,а. Следует отметить, что при прямом ходе (участок 1) напряжение, при котором наблюдается максимум $C(U)$ зависимости, равно напряжению, соответствующему максимуму $\text{tg}\delta(U)$ зависимости, а при обратном ходе (участок 2) они различаются примерно на 1,5 В.

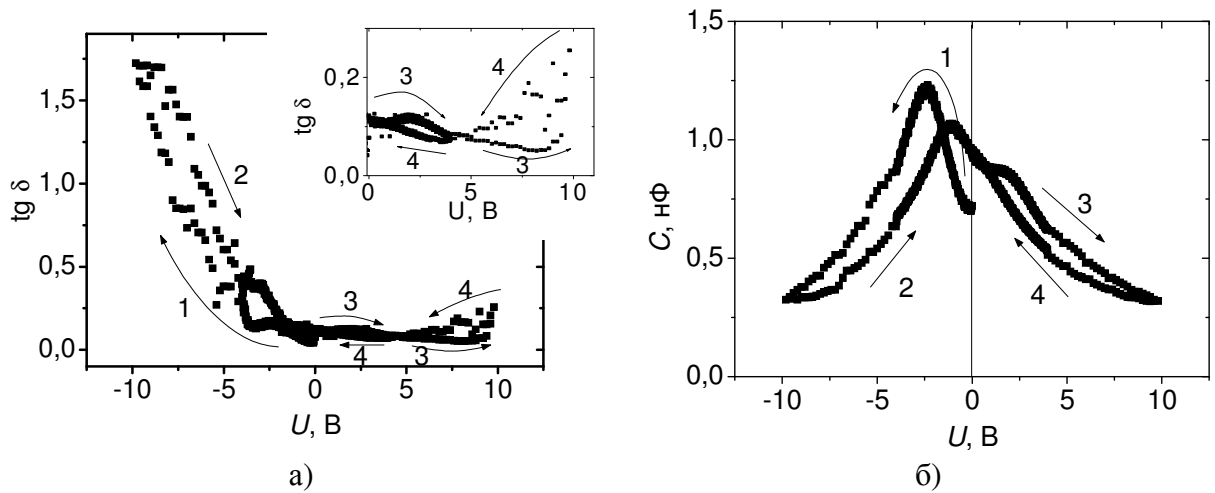


Рисунок 3.23. Зависимости $\text{tg} \delta$ (а) и емкости (б) от приложенного напряжения для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 545 °С, полученные при $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц.

В зависимости, изображенной на рисунке 3.23,а при отрицательной полярности напряжения, начиная с $U \approx -3,7$ В, наблюдается резкий рост величины $\text{tg} \delta$, в то время как $C(U)$ зависимость не проявляет никаких аномалий при данном напряжении смещения. Экстремума тангенса угла диэлектрических потерь в данном случае не наблюдается, при уменьшении напряжения прямой и обратный ход не совпадают и наблюдается уменьшение величины $\text{tg} \delta$. График $\text{tg} \delta(U)$ на участке 3 проходит через максимум при $U \approx 2$ В, на ВФХ при данном напряжении максимума не обнаруживается, однако наблюдается «плечо», то есть в интервале напряжений от 1 до 2 В емкость практически не зависит от приложенного поля.. Поведение $\text{tg} \delta$ на участке 4 ($0 \text{ В} < U < +10 \text{ В}$) подобно описанному для участка 2 на рис. 3.21.

На рисунке 3.24 приведена наиболее типичная зависимость $\text{tg} \delta(U)$ для пленки с температурой синтеза 550 °С.

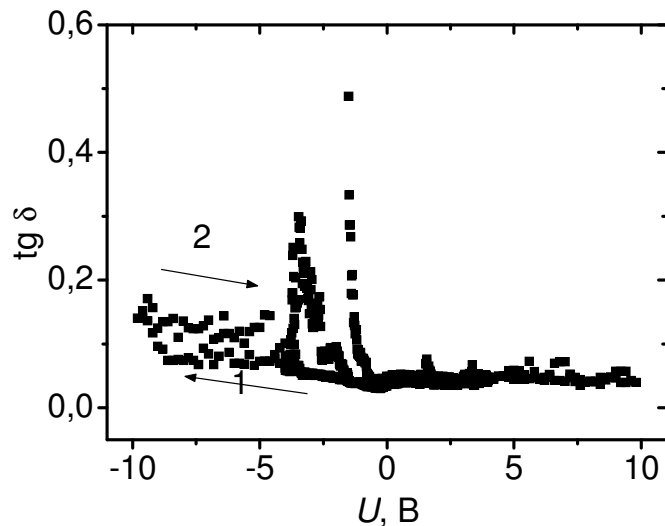


Рисунок 3.24. Зависимость $\text{tg}\delta(U)$ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 550°C , полученная при $U_{\text{изм}} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц.

При прямом ходе (участок 1) наблюдается незначительный рост величины $\text{tg}\delta$, который усиливается при $U \approx 8,5$ В. При обратном ходе (на участке 2) наблюдаются два ярко выраженных максимума. Первый из максимумов $\text{tg}\delta(U)$ зависимости ($U \approx 3,5$ В) не проявляется в виде аномалий ВФХ данной контактной площадки, изображенной на рисунке 3.13,б, а второй максимум $\text{tg}\delta$ (при $U \approx 1,5$ В) соответствует размытому максимуму зависимости $C(U)$. Также следует отметить, что примерно при этом же значении приложенного напряжения наблюдается скачок силы тока на вольт-амперной характеристике.

На рисунке 3.25,а представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от напряжения смещения для пленки с температурой синтеза 565°C , поведение которой совпадает с описанной ранее на рисунке 3.23,а. Наиболее типичная зависимость $\text{tg}\delta$ от приложенного напряжения для пленки с температурой синтеза 570°C показана на рисунке 3.25,б. Как видно из данного графика, картина, описанная на рис. 3.23,а для участков 1 – 2, здесь наблюдается при обеих полярностях приложенного напряжения.

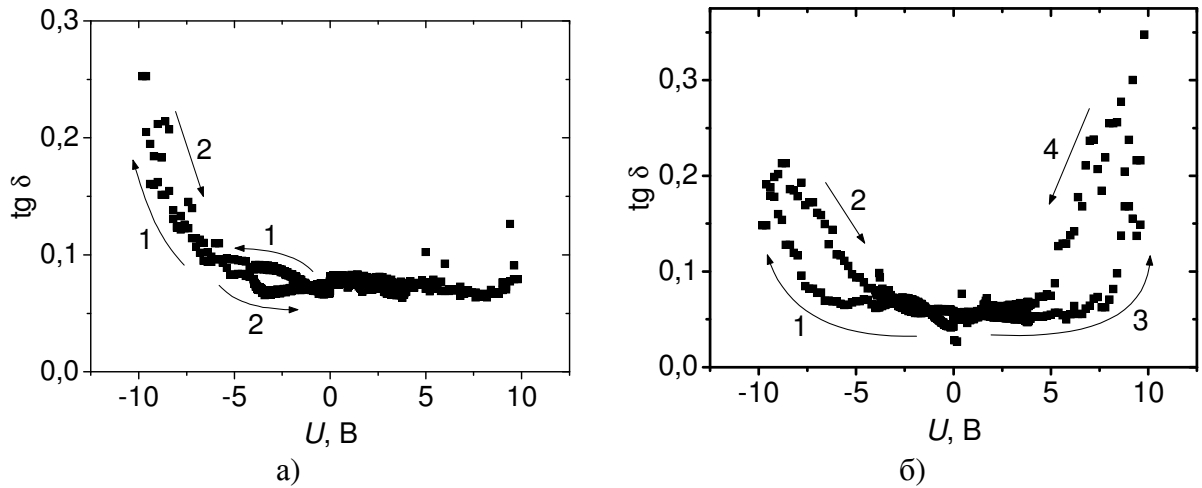


Рисунок 3.25. Зависимости $\text{tg}\delta(U)$ для пленок PZT(54/46): (а) – с температурой синтеза $565\text{ }^\circ\text{C}$, (б) – с температурой синтеза $570\text{ }^\circ\text{C}$, полученные при $U_{\text{изм}} = 0,1\text{ В}$, $f = 1\text{ кГц}$.

3.3. Петли диэлектрического гистерезиса

В данном параграфе обсуждаются процессы переключения исследуемых пленок PZT(54/46) на основе анализа осциллограмм, полученных модифицированным методом Соьера – Тауэра. На рисунке 3.26 представлены петли диэлектрического гистерезиса для пленок с температурами синтеза 540 и $570\text{ }^\circ\text{C}$.

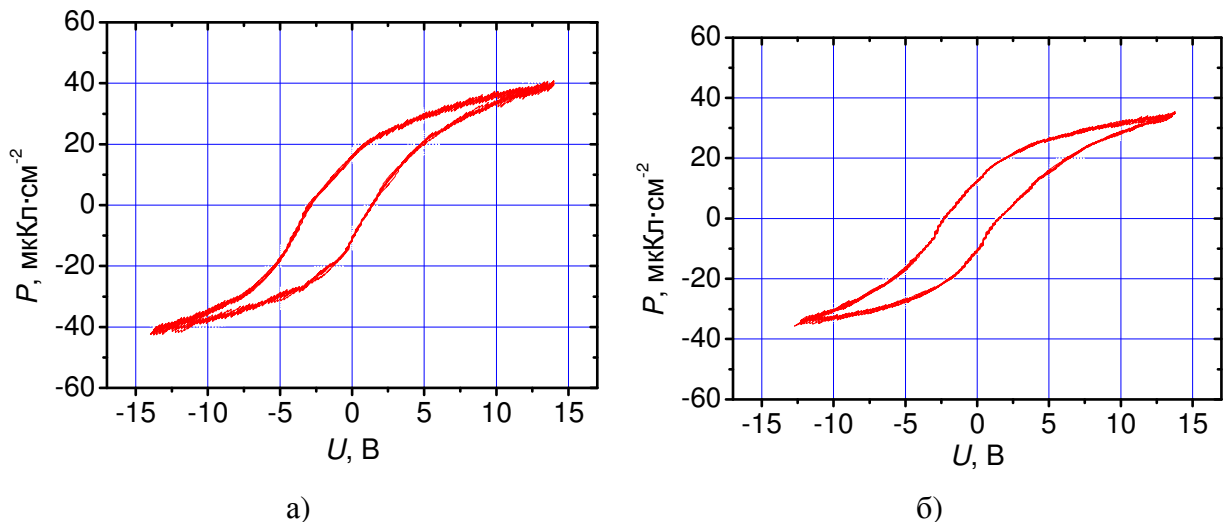


Рисунок 3.26. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для пленок PZT(54/46), полученные при частоте $f = 70\text{ Гц}$: (а) – $T_{\text{синт}} = 540\text{ }^\circ\text{C}$, (б) – $T_{\text{синт}} = 570\text{ }^\circ\text{C}$.

Из данного рисунка видно, что петли диэлектрического гистерезиса смещены относительно нулевой точки влево. Смещение, или так называемый «импринт эффект», может быть обусловлен двумя причинами: во-первых –

наличием в сегнетоэлектрической пленке слоев, в которых поляризация не меняет своего направления при изменении направления поля, а во-вторых, может быть связан с присутствием в образце дефектов, которые мешают движению доменных стенок (пиннинг доменных границ), и, как следствие, направление поляризации не успевает измениться в течение периода колебаний приложенного напряжения.

В исследуемых структурах также наблюдались петли диэлектрического гистерезиса, вид которых существенно отличается от представленных выше. На рисунке 3.27 приведены $P(U)$ зависимости для пленок PZT(54/46) с температурами синтеза 545 и 550 °С.

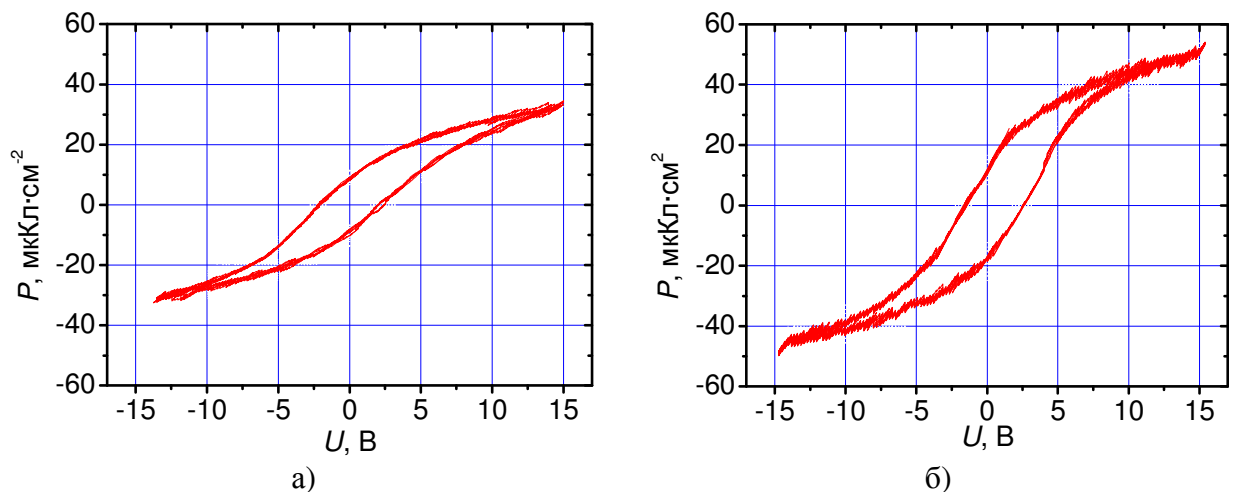


Рисунок 3.27. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для пленок PZT(54/46), полученные при $f = 70$ Гц: (а) – $T_{\text{синт}} = 550$ °С, (б) – $T_{\text{синт}} = 545$ °С.

На рисунке 3.27,а наблюдается практически симметричная петля, что свидетельствует об очень малом внутреннем поле на данной контактной площадке. Петля, представленная на рисунке 3.27,б демонстрирует сильное смещение вправо по оси напряжения.

На основе петель диэлектрического гистерезиса определены величины остаточной поляризации и напряжения смещения исследуемых пленок. На рисунке 3.28 представлен график величины P_r в зависимости от температуры синтеза пленок PZT(54/46), который обнаруживает минимум при $T_{\text{синт}} = 555$ °С.

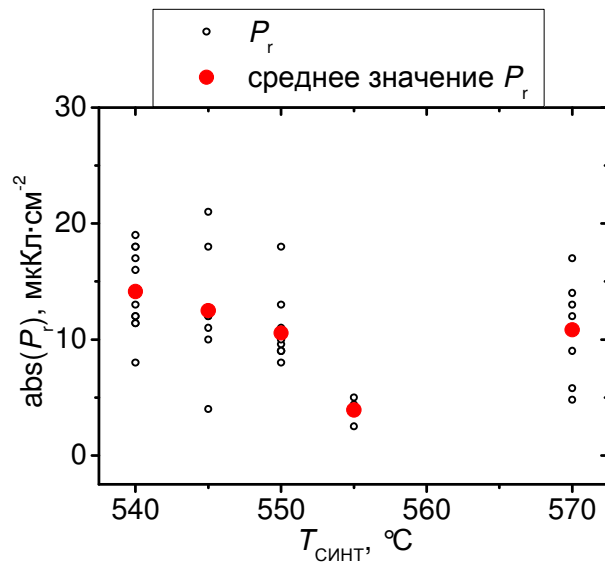


Рисунок 3.28. Величины абсолютного значения остаточной поляризации для пленок PZT(54/46) в зависимости от их температуры синтеза.

На основе величин коэрцитивных напряжений (U_{cr}), значения которых изменяются в пределах от 1,2 до 3 В без видимой закономерности от температуры синтеза пленок PZT(54/46), определено смещение (U_{CM}^{P-E}) петель гистерезиса по оси абсцисс:

$$U_{\text{CM}}^{P-E} = \frac{U_{\text{cr}+} + U_{\text{cr}-}}{2}. \quad (3.3)$$

Зависимость U_{CM}^{P-E} от температуры синтеза пленок PZT(54/46) приведена на рисунке 3.29.

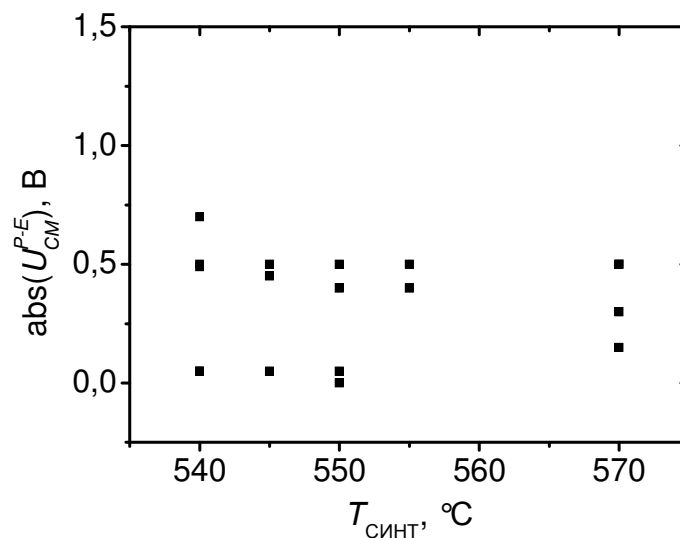


Рис. 3.29. Величины абсолютного значения смещения петель диэлектрического гистерезиса для пленок PZT(54/46) в зависимости от их температуры синтеза.

Как видно из графика, представленного на рисунке 3.29, смещение петель диэлектрического гистерезиса для пленок PZT(54/46) не имеет явной зависимости от температуры синтеза. Следует отметить, что величина смещения петли по оси напряжения коррелирует с данными, полученными из вольт-фарадных характеристик: смещение ВФХ после 10-15 циклов измерения приблизительно равны аналогичным значениям, полученным из петель диэлектрического гистерезиса: $U_{CM}^{P-E} \approx U_{CM}^{C-V} = 0,5 \text{ В}$. То есть внутренне поле смещения в этом случае приблизительно равно $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. Однако, как уже было сказано, некоторые петли диэлектрического гистерезиса смещены вправо относительно нуля, в то время как все ВФХ смещены влево по оси напряжения. В следующей главе этому факту будет уделено отдельное внимание.

3.4. Влияние условий синтеза пленок PZT(54/46) на дисперсию

диэлектрических характеристик и проводимость по переменному току

В работе исследовано влияние частоты измерительного напряжения на диэлектрические характеристики исследуемых пленок PZT(54/46). Частотные зависимости диэлектрической проницаемости для пленок различных температур синтеза практически не отличаются. Характерный график зависимости $\epsilon'(f)$ исследуемых пленок в полулогарифмическом масштабе представлен на рисунке 3.30,а на примере пленки с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$. Из данного графика видно, что с ростом частоты измерительного сигнала диэлектрическая проницаемость пленки уменьшается по экспоненциальному закону. Подобные зависимости являются типичными для всех исследованных в работе пленок.

Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') в логарифмическом масштабе для пленки с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$ приведена на рисунке 3.30,б. Данная зависимость также является характерной для всех исследуемых пленок. Вначале наблюдается уменьшение значений ϵ'' , а затем их увеличение с ростом частоты

измерительного сигнала. При этом минимум зависимости $\varepsilon''(f)$, как правило, приходится на значения $f = 5 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$ Гц.

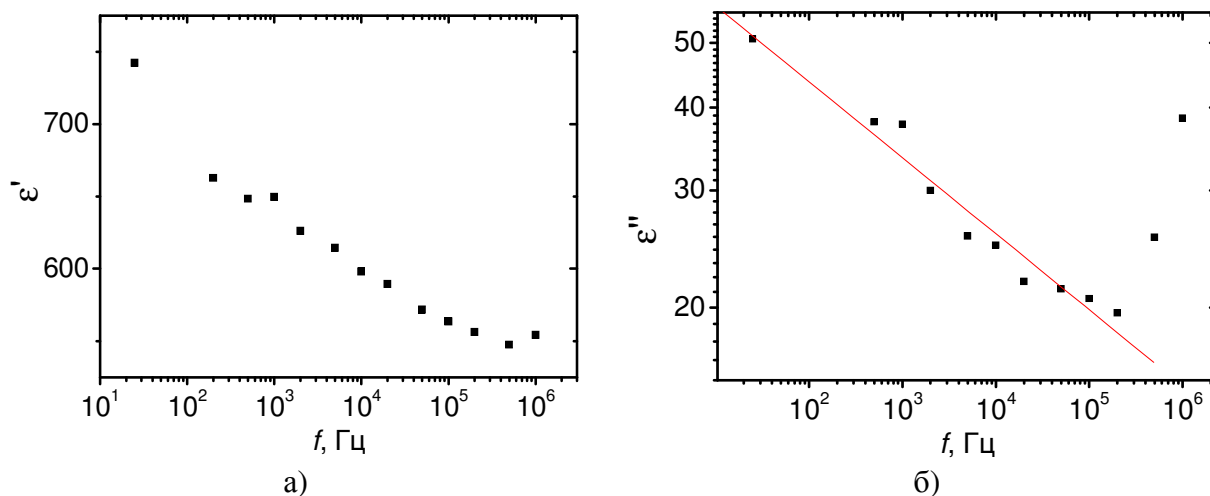


Рисунок 3.30. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540^\circ\text{C}$, $U_{\text{изм}} = 0,1$ В.

Начальный участок частотных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости в логарифмическом масштабе в определенной степени носит линейный характер. На рисунке 3.31 представлены результаты расчета коэффициента наклона ($K_{\varepsilon''}$) данного участка для пленок с различной температурой синтеза.

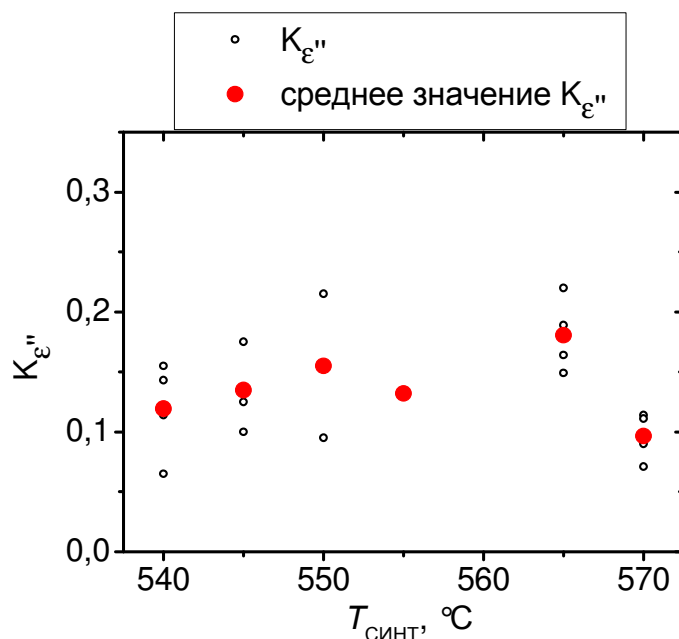


Рисунок 3.31. Зависимость коэффициента наклона $K_{\varepsilon''}$ от температуры синтеза пленок PZT(54/46).

В работе также экспериментально получены частотные зависимости проводимости G для пленок различных температур синтеза. Как и в случае частотных зависимостей емкости, внешний вид графиков $G(f)$ одинаков для различных пленок. На рисунке 3.32 приведена зависимость $G(f)$ в логарифмическом масштабе для пленки с температурой синтеза $545\text{ }^\circ\text{C}$.

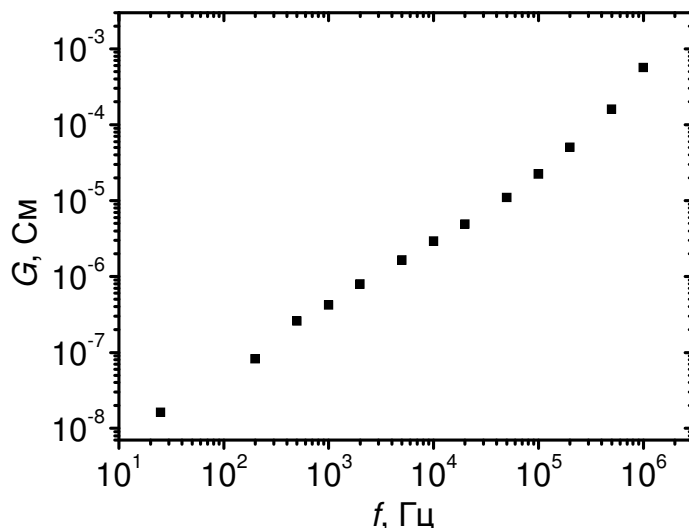


Рисунок 3.32. Зависимость проводимости пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $545\text{ }^\circ\text{C}$ от частоты измерительного сигнала, $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1\text{ В}$.

Как видно из рисунка 3.32, в исследуемых структурах проводимость почти линейно зависит от частоты переменного измерительного сигнала. Подобное поведение описывается универсальным законом, предложенным в работе [95]. На основе экспериментальных данных проводимости, рассчитана удельная электропроводность (σ_{AC}) пленок PZT(54/46), синтезированных при различных температурах. Величина σ_{AC} определена по формуле:

$$\sigma_{\text{AC}} = \frac{Gd}{S}, \quad (3.4)$$

где d и S – соответственно толщина и площадь конденсаторной структуры. График зависимости величины удельной электропроводности от температуры синтеза исследуемых пленок при частоте измерительного сигнала 10 кГц приведен на рисунке 3.33. Данный график демонстрирует экстремальную зависимость с минимумом при $T_{\text{СИНТ}} = 550 - 555\text{ }^\circ\text{C}$.

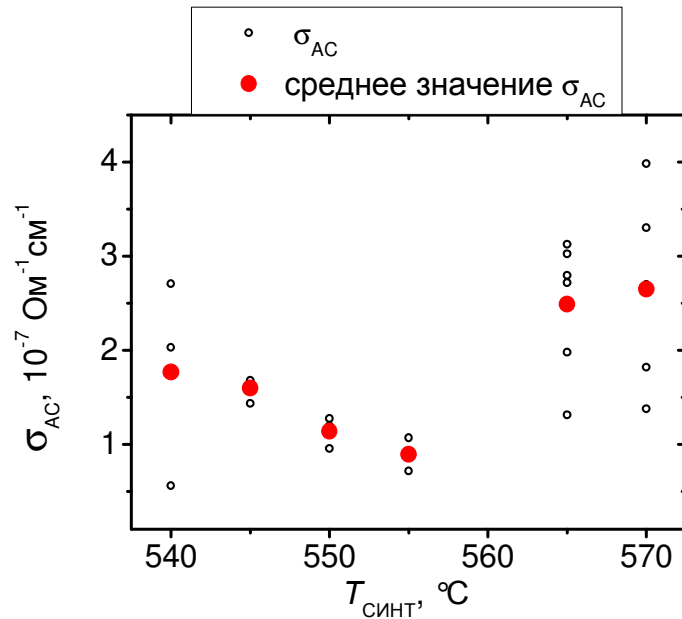


Рисунок 3.33. Зависимость удельной электропроводности от температуры синтеза пленок PZT(54/46). $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1 \text{ В}$, $f = 10 \text{ кГц}$.

3.5. Релаксация электропроводности

В работе исследованы зависимости электропроводности пленок PZT(54/46) от времени в полях до $200 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. На рисунке 3.34 на примере пленки с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$ приведены временные зависимости тока утечки при приложении к образцу постоянного поля. Характер изменения внешнего поля для наглядности также приведен на рисунке 3.34.

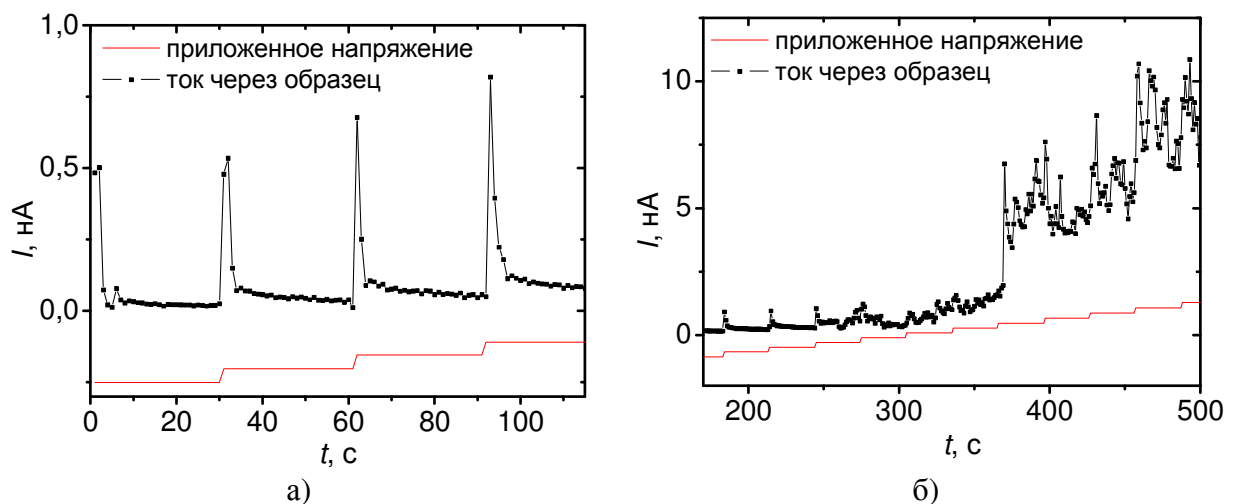


Рисунок 3.34. Зависимости тока утечки от времени для пленки с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$, напряженность электрического поля увеличивается ступенями каждые 30 с на $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

В области полей до $100 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (рисунок 3.34,а) при приложении поля наблюдается начальный выброс тока с его последующей релаксацией. Такое поведение характерно при наличии токов абсорбции. В данном случае появление абсорбционного тока может быть вызвано явлением миграционной (Максвелл-Вагнеровской) поляризации [96]. При приложении поля в интерфейсных областях происходит формирование объемного заряда, экранирующего внешнее поле. Это приводит к уменьшению значения тока во времени. При длительной выдержке образца под полем полный ток стремиться к току сквозной проводимости. Характерное время релаксации полного тока составляет порядка 2 секунд. В полях свыше $100 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (рисунок 3.34,б) наблюдаются скачкообразные изменения тока, которые могут быть вызваны инжекцией носителей из электродов сквозь слой пространственного заряда, формирующегося при Максвелл-Вагнеровской поляризации. Второй причиной скачкообразных изменений тока могут являться процессы переполаризации в отдельных зернах поликристаллической пленки PZT.

Для пленок PZT(54/46) с другими температурами синтеза временная зависимость токов утечки существенно не отличается от описанной выше для пленки с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако величина поля, при котором происходит переход к скачкообразным изменениям тока, для пленок PZT(54/46) с температурами синтеза $545 - 570 \text{ }^\circ\text{C}$ существенно ниже: она изменяется в пределах от 20 до $80 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. При этом средние значения величин в целом не зависят от температуры синтеза, однако наибольший разброс в значениях этих полей наблюдается для пленки с температурой синтеза $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Характер электропроводности на переменном токе существенно не отличается от результатов, полученных при приложении постоянного электрического напряжения. На рисунке 3.35 приведены зависимости проводимости от времени для пленки с температурой синтеза $565 \text{ }^\circ\text{C}$ при нескольких значениях внешнего переменного поля.

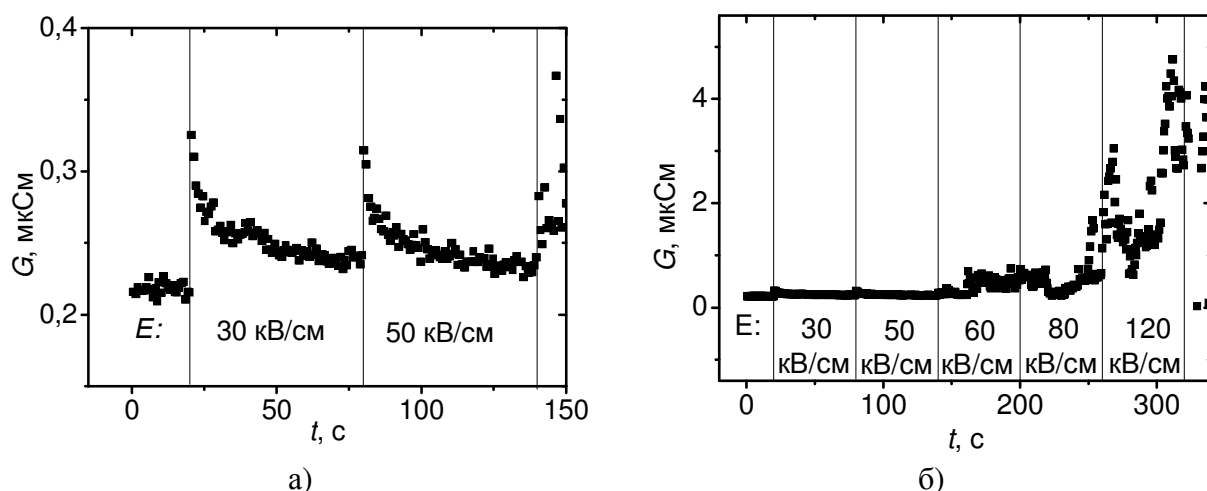


Рисунок 3.35. Зависимость проводимости пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 565°C , измеренная для различных смещающих напряжений при $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1 \text{ В}$, $f = 1 \text{ кГц}$.

В полях до $50 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (рисунок 3.35,а) при ступенчатом увеличении напряжения наблюдается начальное резкое увеличение проводимости с последующей ее релаксацией, причем релаксация в данном случае происходит медленнее, чем в случае постоянного напряжения. Как видно из рисунка 3.35,б, начиная со значения приложенного поля, равного $60 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, проводимость пленки начинает увеличиваться с течением времени, что коррелирует с данными, полученными из экспериментов на постоянном поле.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. Механизмы проводимости пленок PZT(54/46)

На основе экспериментально полученных вольт-амперных характеристик, наиболее характерные из которых приведены в параграфе 3.1, для исследуемых пленок проведен анализ механизмов проводимости, основные результаты которого обсуждаются в данном параграфе.

Было показано, что в большинстве случаев в области малых полей (до $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$), а иногда и в большем диапазоне (для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ до $E = \pm 70 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$), полученные ВАХ носят характер, близкий к линейному. Такая зависимость силы тока от приложенного электрического напряжения свидетельствует о преимущественно омическом механизме проводимости.

В ряде случаев для пленок PZT(54/46) с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$ вольт-амперные характеристики в полях напряженностью до $15 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ можно описать на основе токов, ограниченных пространственным зарядом. Известно [97], что эти токи описываются квадратичным законом Мотта:

$$J = \frac{9}{8} \tau_{\mu} \sigma_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (4.1)$$

где J – плотность тока, τ_{μ} – максвелловское время релаксации, σ_0 – удельная электропроводность в объеме материала в отсутствие инжекции, μ – подвижность носителей заряда, L – толщина образца. На рисунке 4.1 представлена зависимость силы тока от квадрата приложенного напряжения, полученная для пленки с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$. Линейность этой зависимости свидетельствует о преобладающем вкладе токов, ограниченных пространственным зарядом, в диапазоне приложенных напряжений ($E = \pm 15 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$).

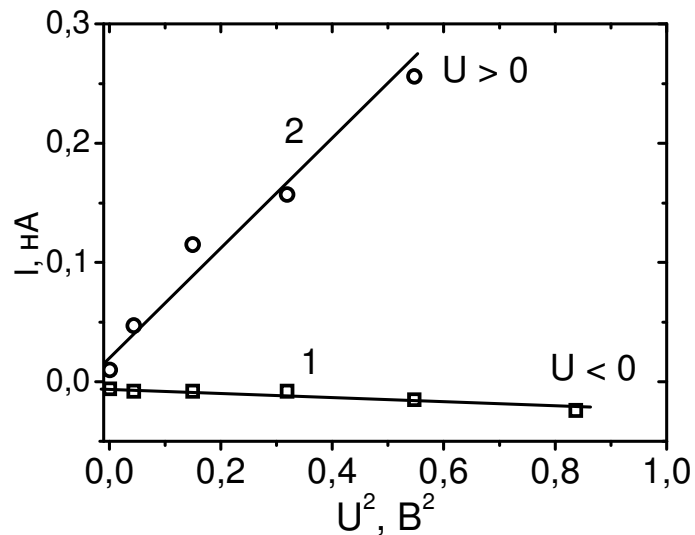


Рисунок 4.1. Зависимость тока от квадрата напряжения для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 545 °С. К верхнему электроду приложен: 1 – отрицательный, 2 – положительный потенциал.

В области больших электрических полей наиболее вероятным механизмом проводимости является эмиссия Пула-Френкеля, согласно которой сильное электрическое поле, приложенное к образцу, изменяет вид потенциальных барьеров для носителей заряда между атомами кристаллической решетки [98]. Это приводит к увеличению количества электронов в образце за счет преодоления потенциального барьера. На рисунке 4.2 представлены зависимости силы тока от приложенного напряжения разной полярности в представлении Пула-Френкеля для пленок с температурами синтеза 545 и 570 °С. Данные зависимости характеризуются линейными участками, что свидетельствует о существенном вкладе в электрический ток носителей заряда, возникающих за счет эмиссии Пула-Френкеля.

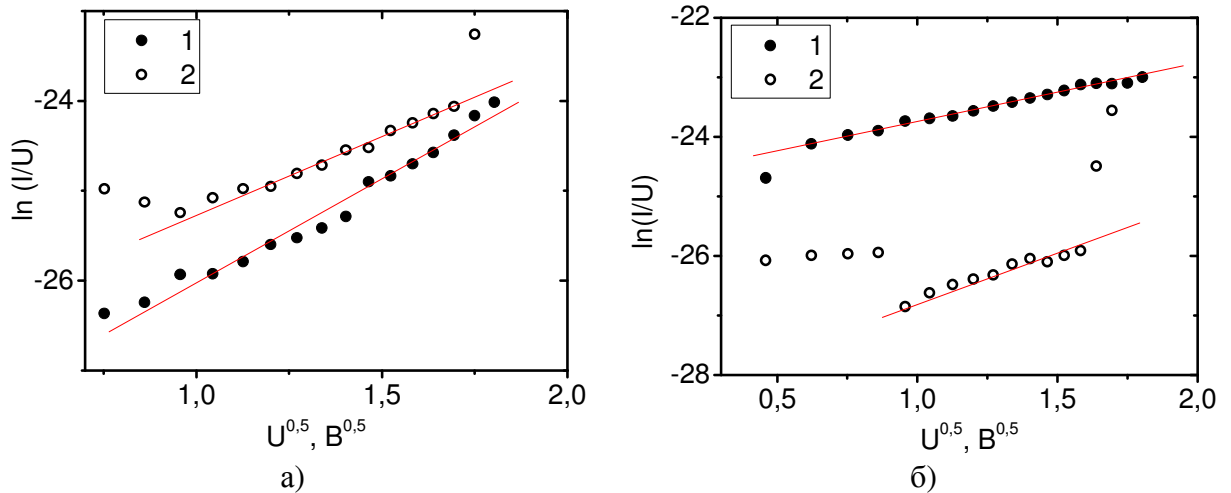


Рисунок 4.2. ВАХ для пленок PZT(54/46) в представлении Пула-Френкеля: (а) – $T_{\text{синт}} = 545 \text{ }^\circ\text{C}$, (б) – $T_{\text{синт}} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$. К верхнему электроду приложен: 1 – положительный, 2 – отрицательный потенциал.

Для анализа температурной зависимости проводимости использовались представления Пула-Френкеля или Шоттки. На рисунке 4.3 экспериментальные результаты представлены в виде зависимостей $\ln(I/E)$ от $1/T$ (представление Пула-Френкеля) для различных значений напряженности электрического поля, приложенного к пленке. Эти зависимости обнаруживают близкое к линейному поведение, что может свидетельствовать об увеличении проводимости за счет роста концентрации носителей заряда.

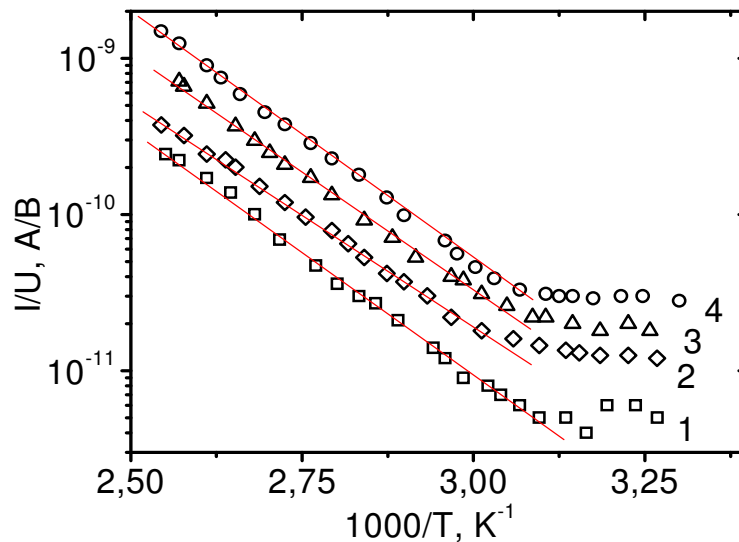


Рисунок 4.3. Вольт-амперная характеристика для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$ в представлении Пула-Френкеля. Поле напряженностью $35 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (1) и $11 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (2) направлено от верхнего электрода к подложке; поле напряженностью $11 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (3) и $35 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (4) направлено от подложки к верхнему электроду.

Зависимости, построенные в представлении Шоттки, также имеют вид, близкий к линейному. На рисунке 4.4 приведен график $\ln(I/T^2)$ от $U^{0,5}$ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 °С.

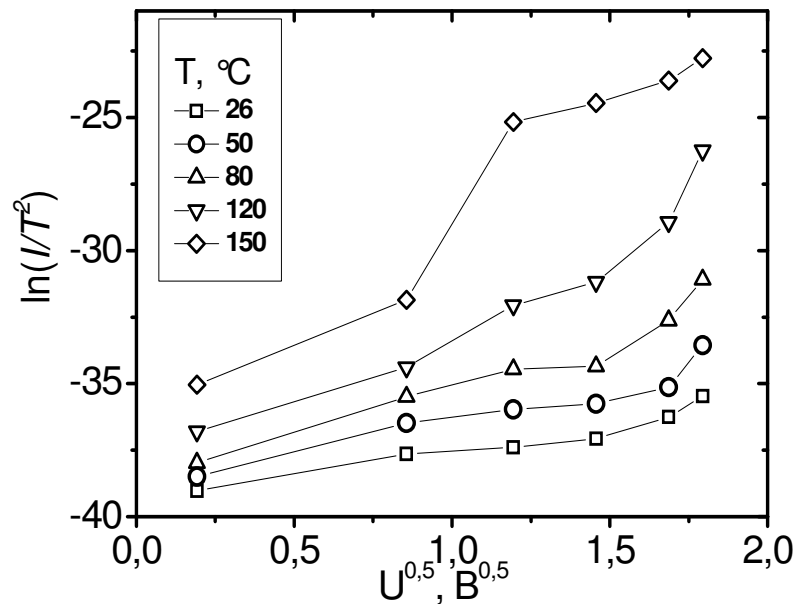


Рисунок 4.4. ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 °С в представлении Шоттки, полученные при различных температурах.

На основе экспериментально полученных температурных зависимостей токов утечки с использованием соотношений (1.14) и (1.15) произведен расчет высокочастотной диэлектрической проницаемости. Значение ϵ_r , рассчитанное согласно (1.14), составило 1,5, тогда как аналогичная величина, определенная на основе уравнения (1.15), приблизительно равна 5,6. Последнее значение согласуется с результатами исследования оптических характеристик пленок PZT, согласно которым показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon_r}$ лежит в пределах от 2,50 до 2,56 [50, 99, 100]. Это также показывает, что доминирующим механизмом проводимости для исследуемых пленок в интервале полей от 10 до 70 кВ·см⁻¹ является эмиссия Пула-Френкеля. В работе произведен расчет подвижности носителей μ , величина которой для исследуемых образцов составила $(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что согласуется с результатами, полученными для пленок PZT, сформированных методом ВЧ магнетронного распыления [44].

4.2. Определение величин потенциальных барьеров в структуре Pt/PZT(54/46)/Pt

В работе произведен расчет величины потенциального барьера на интерфейсе Pt/PZT(54/46) различными методами. Из вольт-амперных характеристик, экспериментально полученных при комнатной температуре, выполнен расчет величины потенциального барьера по методике, описанной в параграфе 2.3. Величина константы Ричардсона A^* рассчитанная из ВАХ, измеренных при различных температурах, составила порядка $10^{-6} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$.

На рисунке 4.5 представлены результаты расчета величины φ_e , которая получена экстраполяцией логарифмической кривой $\ln(J/(1-\exp(-qV/kT)))$ к $V=0$ в зависимости от температуры синтеза исследуемых пленок. На основании данного рисунка, какой-либо зависимости величин потенциального барьера в структуре Pt/PZT(54/46)/Pt от температуры синтеза пленок не прослеживается: $\varphi_e = 0,2 \pm 0,1$ эВ.

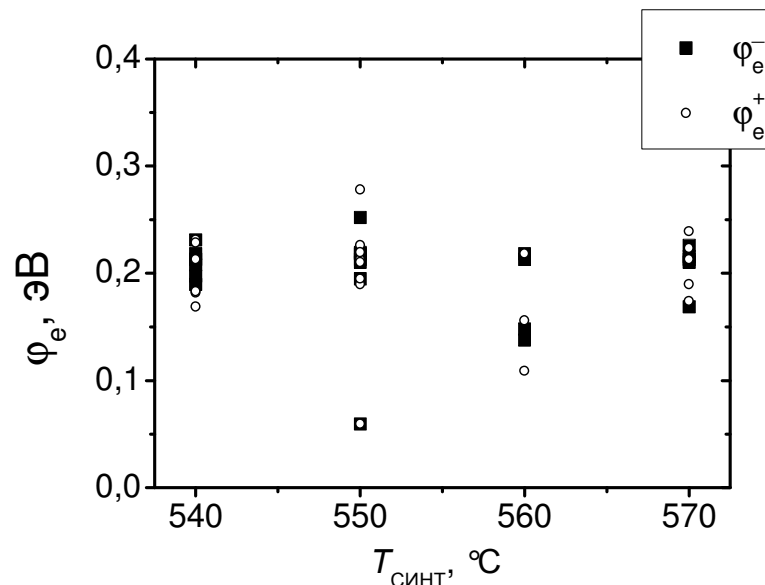


Рисунок 4.5. Зависимость величин потенциальных барьеров в структуре Pt/PZT(54/46)/Pt от температуры синтеза пленок PZT(54/46). φ_e^- определен из данных, полученных при приложении отрицательного напряжения к пленке, и соответствует нижнему интерфейсу PZT(54/46)/Pt, φ_e^+ соответствует верхнему интерфейсу PZT(54/46)/Pt.

В работе также произведен расчет величины потенциального барьера на интерфейсе Pt/PZT(54/46) из вольт-амперных характеристик пленок, полученных при различных температурах. На основании формул (2.17 – 2.19)

экспериментальные ВАХ построены в виде зависимостей $\ln(J/T^2)$ от $1/T$ при различных приложенных напряжениях. На рисунке 4.6 приведены данные зависимости для пленки с температурой синтеза $540\text{ }^\circ\text{C}$. Из наклона этих кривых были определены значения «кажущегося» потенциального барьера Φ_{app} , а по отсечке этой прямой на оси ординат – значения эффективной константы Ричардсона A^* .

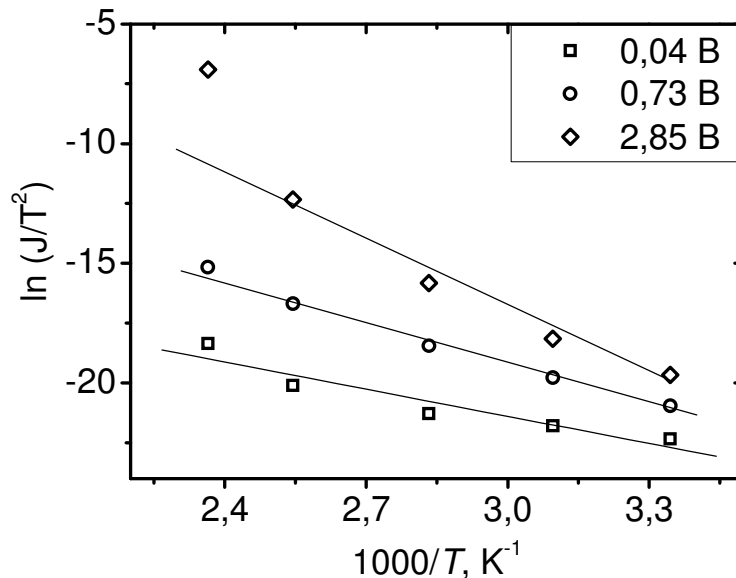


Рисунок 4.6. Зависимость $\ln(J/T^2)$ от $1/T$ при различных напряжениях смещения для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{сИНТ}} = 540\text{ }^\circ\text{C}$.

Зависимость от напряжения смещения величины константы Ричардсона A^* , значение которой определено на основе графического представления $\ln(J/T^2)$ от $1/T$, представлена на рисунке 4.7,а. Для определения величины потенциального барьера при нулевом смещении построена зависимость Φ_{app} от $U^{0,5}$ (рисунок 4.7,б), отсечка которой по оси u и есть $\Phi_{\text{В}}^0$. Как видно из рисунка 4.7,б экстраполяция по первым пяти значениям напряжения дает величину $\Phi_{\text{В}}^0 \approx 0,25\text{ эВ}$.

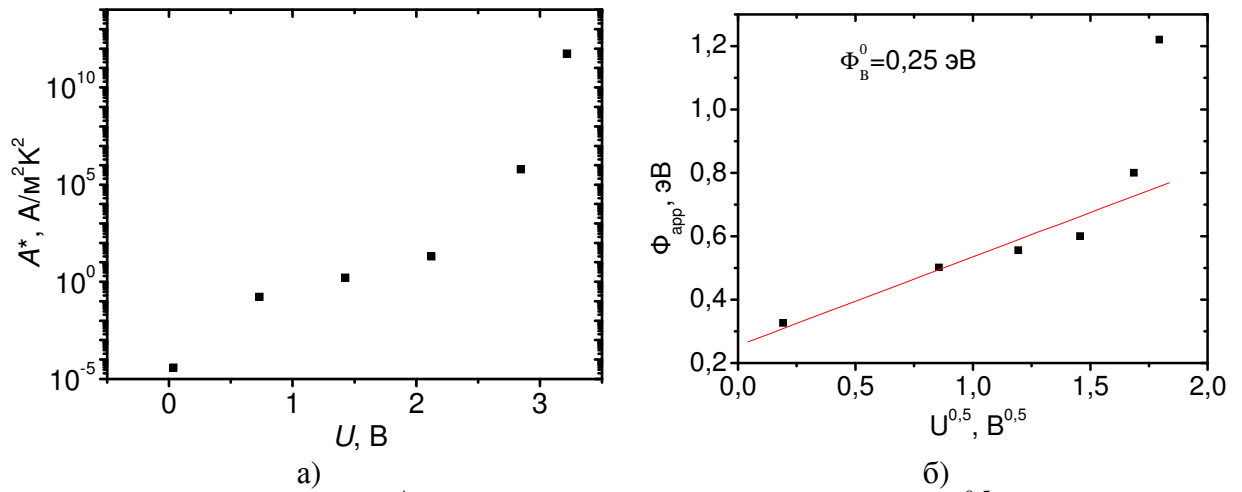


Рисунок 4.7. Зависимости A^* от величины смещения (а) и Φ_{app} от $U^{0,5}$ (б) для пленки с температурой синтеза 540 °С.

Используя альтернативную форму представления Шоттки (2.20 – 2.21), построены графики $\ln(J/T^2)$ от $U^{0,5}$ для различных температур, которые отсекают на оси ординат величины $F(T)$. Данные зависимости приведены на рисунке 4.8,а. Экстраполируя к нулю график $F(T)$ от $1/T$ (рисунок 4.8,б), получаем величину потенциального барьера $\Phi_B^0 \approx 0,22 \text{ эВ}$.

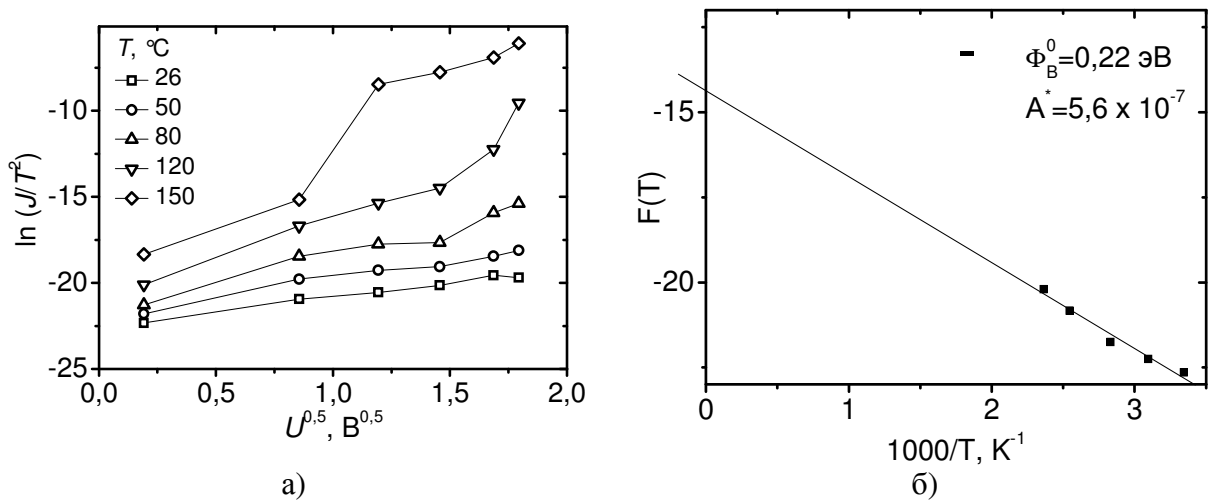


Рисунок 4.8. Графики для определения величины потенциального барьера на основе температурных зависимостей ВАХ для пленки с температурой синтеза 540 °С.

Для пленки с температурой синтеза 545 °С величина потенциального барьера, рассчитанная из графического представления $\ln(J/T^2)$ от $1/T$, составила 0,28 эВ, а рассчитанная из зависимости $\ln(J/T^2)$ от $U^{0,5}$ составила 0,1 эВ. Для пленок с другими температурами синтеза данные расчета этих

двух методик практически совпадают. При $T_{\text{синт}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Phi_{\text{В}}^0 \approx 0,1 \text{ эВ}$, а при температуре синтеза $570 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Phi_{\text{В}}^0 \approx 0,17 \text{ эВ}$.

Еще одним способом расчета величины потенциального барьера в работе служил метод вольт-фарадных характеристик, детально описанный в параграфе 2.3. На рисунке 4.9 представлен график $1/C^2$ от обратного смещения для пленки с температурой синтеза $545 \text{ }^\circ\text{C}$ (обратным смещением считается та часть ВФХ, на которой происходит уменьшение величины приложенного напряжения с некоторого максимального значения до нуля). Основным условием применимости данной полупроводниковой методики к сегнетоэлектрикам должно быть отсутствие процессов реполяризации и пробойных явлений в пленке. По этой причине выбирается то направление приложенного поля, при котором данные процессы не наблюдаются. Графически это выражается отсутствием экстремумов функции $1/C^2(U_{\text{обр}})$ при данной полярности смещения. Как видно из рисунка 4.9, график $1/C^2(U_{\text{обр}})$ проходит через минимум при приложении отрицательного напряжения к верхнему электроду. Следовательно, для анализа барьерных свойств нужно использовать правую часть графика, где к пленке приложено положительное смещение. О неприменимости данной методики для отрицательных значений $U_{\text{обр}}$ говорит также тот факт, что при экстраполяции зависимости $1/C^2(U_{\text{обр}})$ к оси напряжения, прямая не пересекает предварительно ось ординат, то есть находится с той же стороны, что и сам график $1/C^2(U_{\text{обр}})$.

Анализируя положительную часть графика $1/C^2(U_{\text{обр}})$ на рисунке 4.9 легко заметить, что данная зависимость демонстрирует поведение, близкое к линейному при внешнем приложенном напряжении от 10 до 4 В. При дальнейшем уменьшении напряжения линейная зависимость пропадает, что, по-видимому, связано с появлением процессов реполяризации в данном интервале напряжений. Экстраполяция к оси абсцисс линейного участка графика дает величину $\phi_{\text{б}} = 0,65 \text{ эВ}$.

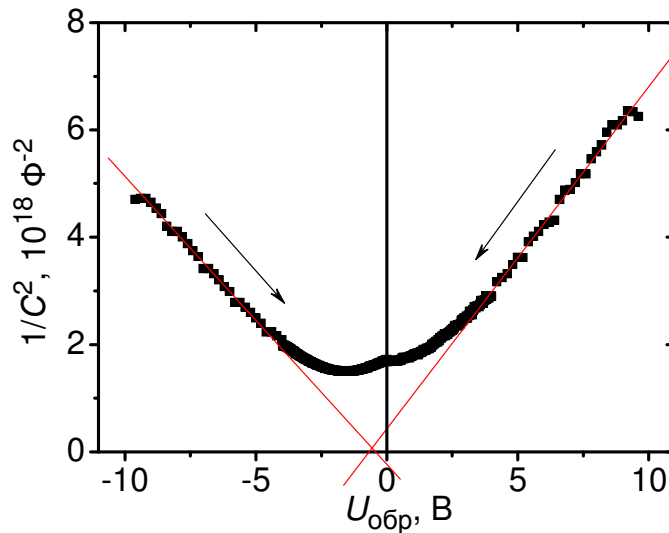


Рисунок 4.9. График $1/C^2$ от $U_{обр}$ для пленки с температурой синтеза $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ $U_{изм} = 0,1\text{ В}$, $f = 1\text{ кГц}$.

Аналогичный расчет был проведен и для пленок с другими температурами синтеза. На рисунке 4.10 приведена зависимость величины потенциального барьера на интерфейсе PZT(54/46)-Pt – отсечки по графику $1/C^2(U_{обр})$, полученному при $U_{изм} = 0,1\text{ В}$ и $f = 1\text{ кГц}$, от температуры синтеза исследуемых пленок. Данная зависимость в целом похожа на параболическую, демонстрируя максимум при температуре $555\text{ }^{\circ}\text{C}$.

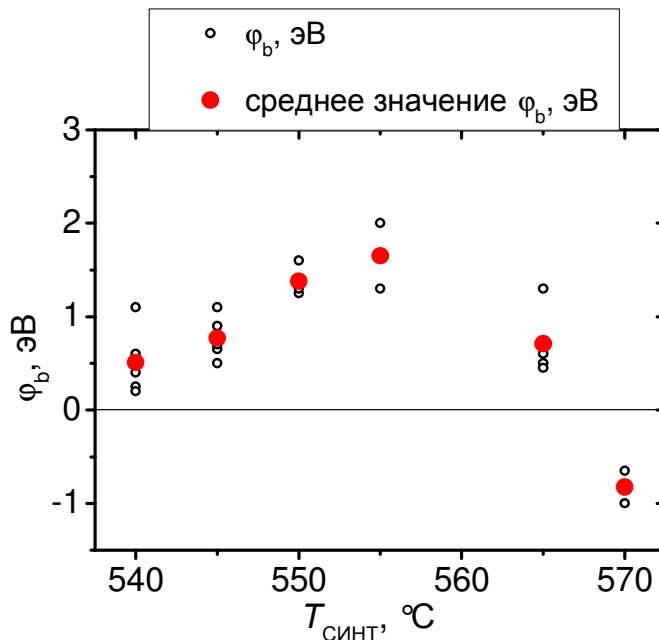


Рисунок 4.10. Зависимость величины ϕ_b от температуры синтеза пленок PZT(54/46). Величина ϕ_b определена на основе ВФХ, полученных при частоте $f = 1\text{ кГц}$, амплитуде измерительного сигнала $U_{изм} = 0,1\text{ В}$. Отрицательные значения ϕ_b означают, что экстраполяция к оси абсцисс не пересекает предварительно ось ординат.

Для пленки с температурой синтеза 570 °С данная методика расчета величины потенциального барьера, по-видимому, неприемлема, поскольку для обеих полярностей приложенного напряжения экстраполяция зависимости $1/C^2(U_{обр})$ к оси напряжения не пересекает предварительно ось ординат. Данные расчета также приведены на рисунке 4.10, однако обозначены как отрицательные. Следует отметить, что для пленки с этой температурой синтеза наиболее характерны вольт-амперные характеристики, которые носят в целом диодный характер, однако с ростом приложенного напряжения в них наблюдается смена пропускного и запирающего направлений.

Как уже было отмечено, поведение вольт-фарадных характеристик зависит от цикла измерения. В то же время отсечка, по которой вычислялась величина барьера, с каждым последующим циклом не меняет своего значения. На рисунке 4.11 приведена зависимость $1/C^2$ от $U_{обр}$ для пленки с температурой синтеза 565 °С. Как видно из данного графика, определенные по данной методике величины потенциального барьера на интерфейсе PZT(54/46)-Pt для первого, пятого и десятого циклов измерения совпадают и равны 0,9 эВ

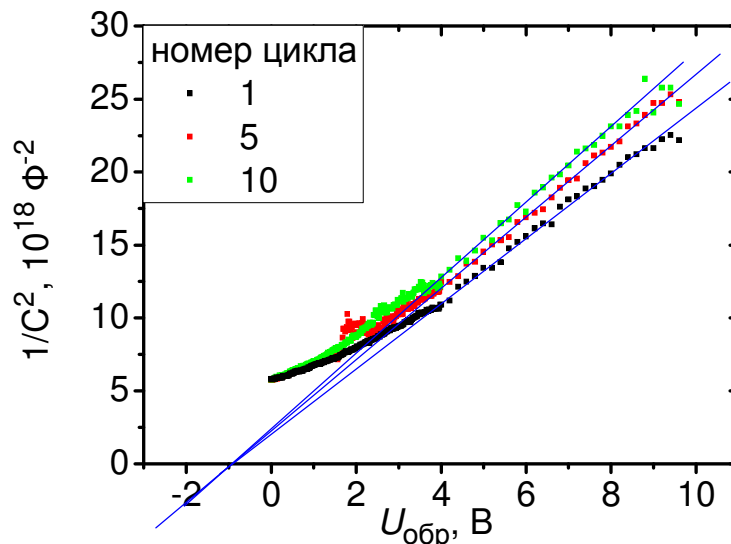


Рисунок 4.11. Зависимость $1/C^2$ от $U_{обр}$ для пленки с температурой синтеза 545 °С $U_{изм} = 0,1$ В, $f = 1$ кГц.

В параграфе 2.3 отмечено, что спонтанная поляризация вносит вклад в величину потенциального барьера на интерфейсе металл–сегнетоэлектрик.

На основе экспериментальных данных была рассчитана величина поляризационного слагаемого $\sqrt{qP/4\pi\epsilon_0^2\epsilon_{op}\epsilon_{st}}$ в уравнении (2.25). За значение P в данном выражении взяли величину спонтанной поляризации из литературы [101], которая для пленок PZT порядка $100 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$. Значение ϵ_{op} , определенное из ВАХ при различных температурах, считали равным 6. Величина ϵ_{st} определена с учетом идеи, высказанной в параграфе 3.2, суть которой состоит в снижении влияния доменного механизма на диэлектрические свойства пленок при уменьшении величины измерительного напряжения, увеличения его частоты и при приложении к пленке больших смещающих полей. Поэтому значение ϵ_{st} использовали равным 200 – это средняя величина диэлектрической проницаемости при частоте 1 МГц и величине измерительного сигнала 40 мВ при больших ($200 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) смещающих полях. Данные значения позволили оценить вклад в высоту потенциального барьера поляризационного слагаемого, равного приблизительно 0,4 эВ. Этим, по-видимому, и обусловлено различие в величинах потенциальных барьеров на интерфейсах PZT(54/46)-Pt, рассчитанных из ВАХ и ВФХ, то есть значение ϕ_b , полученное из ВФХ, учитывает вклад спонтанной поляризации, а ϕ_b , определенное из ВАХ, нет.

4.3. Фазовые переходы пироклор – перовскит I, перовскит I – перовскит II и их влияние на электрофизические свойства пленок PZT(54/46)

Поскольку условия изготовления пленок PZT являются важным фактором, определяющим их электрофизические свойства, существует довольно много литературы, посвященной этому вопросу. В рамках данной работы особый интерес представляют результаты исследования изготовителей пленок PZT(54/46), на которых выполнены эксперименты в данной диссертации – коллектива из ФТИ им. А.Ф. Иоффе, который в последнее время уделяет много внимания температуре синтеза, как

существенному фактору, влияющему на свойства пленок. Данный параграф посвящен анализу полученных в работе экспериментальных данных и описанным в литературе фазовым превращениям, которые наблюдаются в пленках PZT(54/46) в интервале температур синтеза от 540 до 570 °С.

В работе [82] изучены особенности кристаллизации тонких пленок PZT(54/46), осажденных на подложку Si/SiO₂/Pt методом ВЧ магнетронного распыления при низкой температуре и отожженных (синтезированных) при температуре 540 – 580 °С. В этом интервале температур авторы отмечают наличие двух фазовых переходов первого рода: от низкотемпературной фазы пироклора к фазе I перовскита и от фазы I перовскита к фазе II перовскита, которые сопровождаются уменьшением объема пленки (усадкой). Кристаллизация перовскитовой фазы I наблюдалась авторами [82] при отжиге при температуре 540 – 550 °С. Как видно из рисунка 4.12, фазовая трансформация происходила посредством образования и разрастания отдельных островков перовскитовой фазы в низкотемпературной пироклорной матрице.

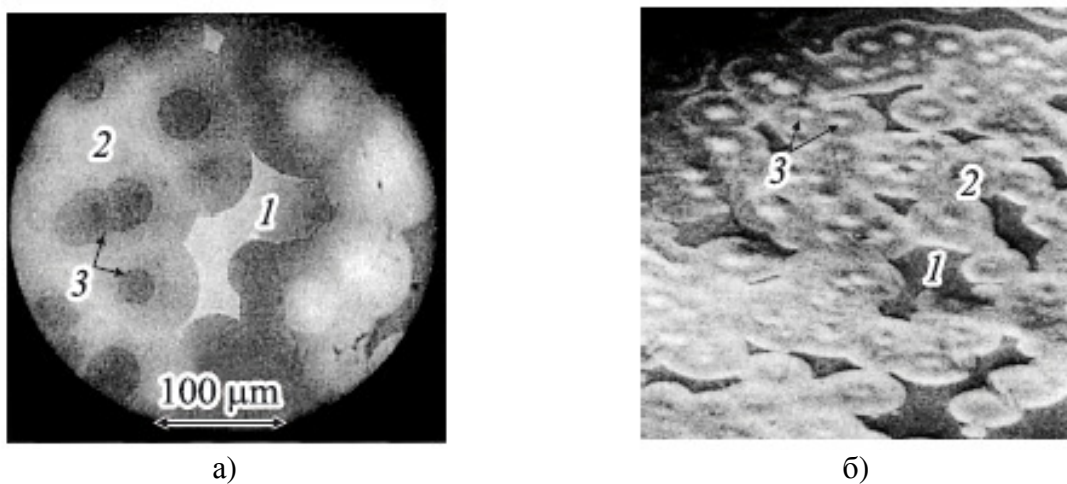


Рисунок 4.12. Изображения фазового состояния пленки PZT(54/46), полученные в оптическом микроскопе (а) и в сканирующем электронном микроскопе в режиме отбора вторичных электронов (б). 1 – фаза пироклора, 2 – перовскит фаза I, 3 – перовскит фаза II [82].

Авторы [82] отмечают, что островки фазы I перовскита имеют круглую форму, что характерно для поликристаллических пленок PZT [102, 103], а

размеры перовскитовых островков достигают нескольких десятков микрометров, что свидетельствует о малой концентрации центров зародышеобразования. Усадка пленки (уменьшение ее толщины) при фазовом переходе пироклор – перовскит не превышает 5%.

Таким образом, полученные в данной работе экспериментальные результаты для пленки с температурой синтеза 540 °С, в частности, отсутствие в измеряемом интервале полей скачка тока на вольт-амперных характеристиках, наибольшее поле, при котором происходит смена характера проводимости (переход к скачкообразным изменениям тока) на временных зависимостях тока, по-видимому, связан с наличием в пленке фазы пироклора, то есть еще не весь объем пленки приобрел перовскитовую структуру. Также в качестве возможной причины подобного поведения может быть содержание избыточного свинца в пленке, которое, как было показано на рисунке 2.1,а, минимально при данной температуре синтеза.

При повышении температуры синтеза пленок до 550 – 560 °С авторы [82] отмечают целый ряд закономерностей их формирования:

1) Появление островков «новой» фазы (фазы II перовскита) и концентрическое разрастание этих островков из центров зародышеобразования фазы I; этот процесс проиллюстрирован на рисунках 4.12 и 4.13,а.

2) Уменьшение объема пленки при переходе фаза I – фаза II, как и в случае фазового перехода пироклор – перовскит. Величина усадки пленки не превышала 7% (рисунок 4.13,б).

3) Возрастание доли объема, занимаемой новой фазой, как с ростом температуры, так и длительности отжига пленок.

4) Изменение соотношения амплитуд рефлексов (100) и (110) с ростом доли фазы II, отражающее замену поликристаллической (неориентированной) перовскитовой структуры (фазы I) на достаточно выраженную перовскитовую <110>-текстуру (рисунок 4.14).

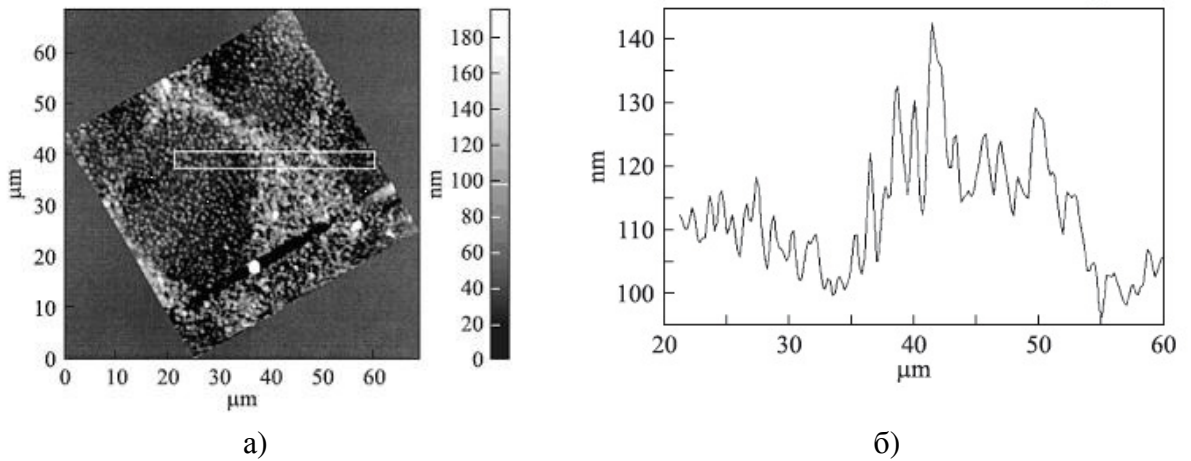


Рисунок 4.13. Изображение включений островков фазы II в перовскитовой матрице фазы I, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (а), и усредненный профиль поверхности пленки (б) [82].

5) Уменьшение шероховатости поверхности пленки от величины, не превышающей ± 15 нм для фазы I, до ± 6 нм для фазы II.

б) Формирование фазы II в виде скопления так называемых «розеток», разориентированных в плоскости подложки. Подобная структура часто встречается при двухстадийном методе приготовления тонких пленок [104, 105].

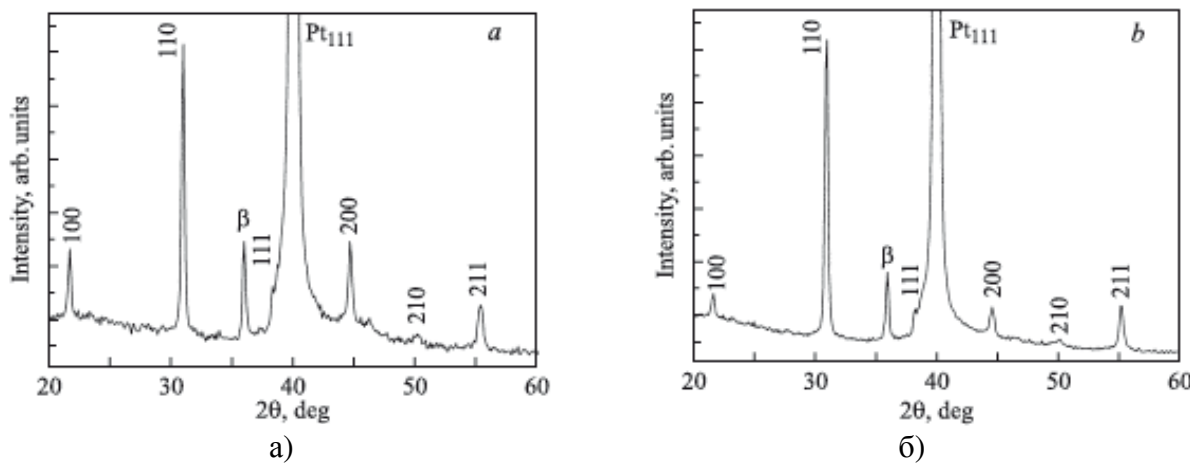


Рисунок 4.14. Дифрактограммы тонких пленок PZT(54/46), характерные для перовскитовой фазы I (а) и перовскитовой фазы II (б) [82].

Структурные изменения, которые происходят в пленках PZT(54/46) при температурах синтеза $550 - 560$ °С, не могут не отразиться на их электрофизических свойствах. Известно, что при фазовых переходах ряд физических величин испытывает аномальное поведение. Возможно, именно с

этим и связан разброс в несколько порядков значений электропроводности $\sigma_{DC}^{нач}$ для пленок с указанными температурами синтеза. Наибольший скачок величины тока происходит в пленках, синтезированных при $T_{\text{синт}} = 550 \text{ } ^\circ\text{C}$. Из экспериментальных данных также следует, что величина потенциального барьера на интерфейсе PZT(54/46)-Pt, полученная из ВФХ, максимальна при $T_{\text{синт}} = 555 \text{ } ^\circ\text{C}$

Авторами [82] также сообщается, что при температурах отжига пленок PZT(54/46) 570 – 580 $^\circ\text{C}$ наблюдается завершение фазового перехода фаза I – фаза II.

В качестве главной особенности пленки с температурой синтеза 570 $^\circ\text{C}$, которую удалось выявить из экспериментальных данных, следует отметить смену пропускного и запирающего направления тока с увеличением приложенного напряжения на вольт-амперной характеристике.

Как уже говорилось в главе 2, у исследуемых пленок PZT(54/46) содержание избыточного свинца обнаруживает экстремальную зависимость от температуры синтеза с максимумом при $T_{\text{синт}} = 550 – 560 \text{ } ^\circ\text{C}$. Также, на этот интервал температур приходится минимум поперечных размеров сферолитовых блоков, составляющих пленку [88]. С этими закономерностями коррелируют многие полученные в работе величины, которые в зависимости от температуры синтеза исследуемых пленок демонстрируют схожие зависимости с экстремумами при $T_{\text{синт}} = 550 – 555 \text{ } ^\circ\text{C}$. Это смещение вольт-фарадных характеристик по оси напряжения, величины диэлектрической проницаемости, остаточной поляризации, удельной электропроводности по переменному току и потенциальных барьеров на интерфейсе PZT(54/46)-Pt, рассчитанных из ВФХ.

4.4. Связь петель диэлектрического гистерезиса, пироотклика и барьерных явлений для пленок PZT(54/46)

Еще одной из целей данной работы являлось установление связи барьерных эффектов с униполярностью исследуемых пленок PZT(54/46). Для

определения ее направления использовался анализ экспериментально полученных вольт-фарадных характеристик, петель диэлектрического гистерезиса, а также осциллограмм пироэлектрических откликов, полученных динамическим методом [106, 107] на одних и тех же пленках PZT(54/46).

На рисунке 4.15,а представлена петля диэлектрического гистерезиса для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из рисунка, она имеет смещение влево относительно оси абсцисс, что свидетельствует о наличии внутреннего электрического поля, направленного от верхнего электрода к подложке. Форма и фаза пироэлектрического отклика, представленные на рисунке 4.15,б, свидетельствуют о направлении самополяризации от верхнего электрода к подложке. Это говорит о том, что внутренние электрические поля, определенные из анализа петель диэлектрического гистерезиса и пироэлектрического отклика, имеют одинаковое направление. Эти результаты согласуются с данными, полученными из ВФХ, которые также имеют смещение влево по оси напряжений.

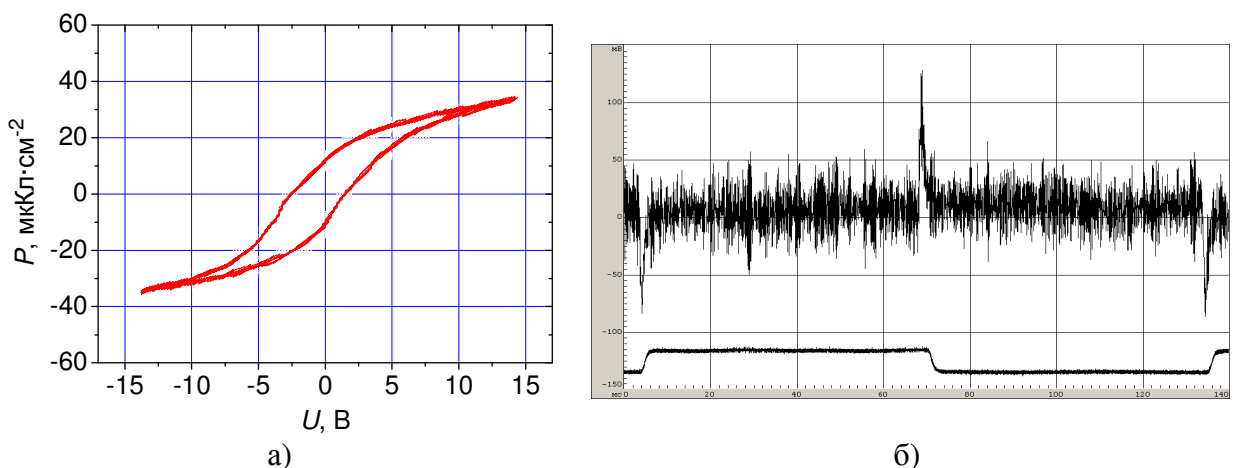


Рисунок 4.15. Осциллограммы петли диэлектрического гистерезиса (а) и формы пироэлектрического отклика (б) для пленки с температурой синтеза $540 \text{ }^\circ\text{C}$.

Как уже отмечалось, некоторые петли диэлектрического гистерезиса имеют смещение вправо по оси напряжения. На рисунке 4.16,а приведена осциллограмма петли диэлектрического гистерезиса для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 545 \text{ }^\circ\text{C}$, а на рисунке 4.16,б – пироотклика для этой же контактной площадки. Это должно свидетельствовать о самополяризации пленки,

направленной от подложки к верхнему электроду, однако вольт-фарадная характеристика в данном случае смещена влево по оси напряжения. Возможно, смещение петли диэлектрического гистерезиса в данном случае связано с переключением поляризации объемного заряда, локализованного в слоях PbO.

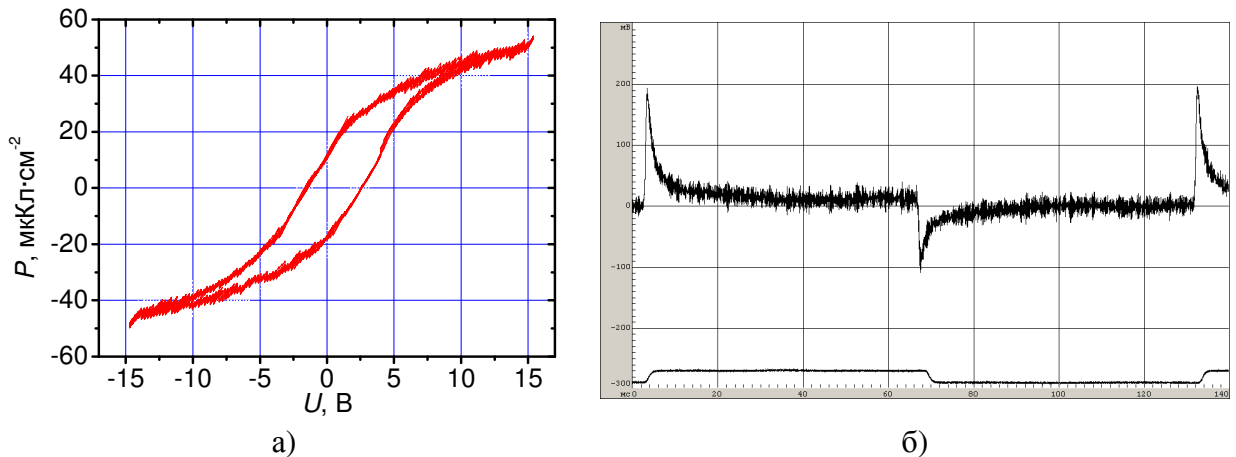


Рисунок 4.16. Осциллограммы петля диэлектрического гистерезиса (а) и пироэлектрического отклика (б) для пленки с температурой синтеза 545°С .

Дополнительным аргументом в пользу этого служит предположение, высказанное в работе [108], о том, что полученные в данном случае отклики могут иметь различную природу, в том числе и фотоэлектрическую. В качестве примера на рисунке 4.17 приведены осциллограммы электрического отклика пленок PZT(54/46), инициируемого модулированным лазерным излучением с длиной волны 6328 \AA . Как видно из рисунка 4.17,а, кинетика электрического отклика пленки с температурой синтеза 560°С характеризуется наличием «полки», которая ассоциируется авторами [108] с фотоэффектом, индуцированным асимметричными барьерами Шоттки на верхнем и нижнем электродах пленки в полупроводниковых слоях оксида свинца, локализованных в межкристаллитном пространстве перовскитовых зерен, подобно тому, как это наблюдалось в работе [79]. При другой температуре синтеза (565°С) может наблюдаться фотоэлектрический отклик, характеризующийся поведением, отличным от вышеописанного (рисунок 4.17,б). Для данного отклика характерно исчезновение «полки», но сохранение импульсного выброса тока той же полярности, который по

своему поведению (временной зависимости) аналогичен пироэлектрическому отклику. Кинетику такого фотоэлектрического отклика можно связать с дифференцированием электрического сигнала, обусловленного присутствием слоев объемного заряда в местах локализации PbO , диэлектрическим слоем $PZT(54/46)$.

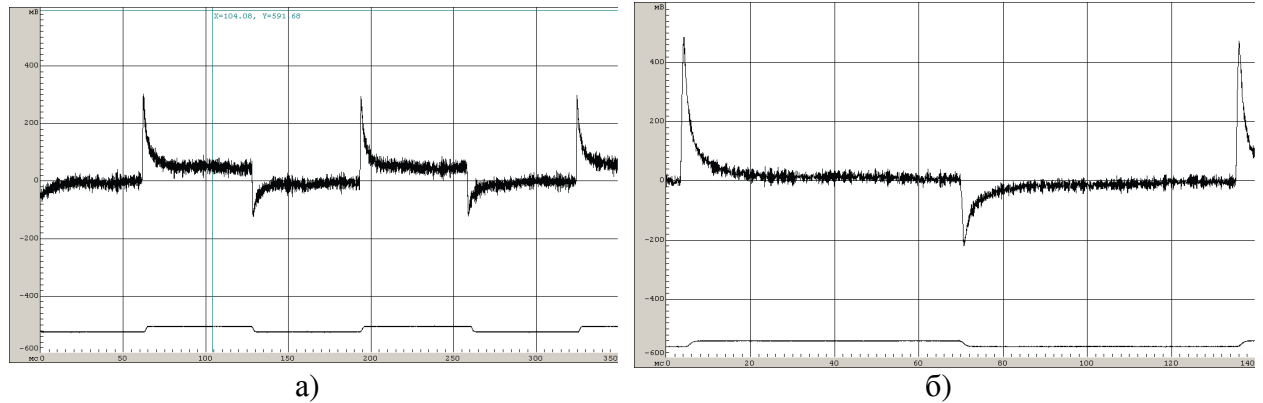


Рисунок 4.17. Осциллограммы форм пироэлектрического отклика для пленок $PZT(54/46)$ с температурами синтеза $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $565\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) [108].

Авторы [108] делают вывод, что отклики отрицательной полярности на переднем фронте теплового импульса (аналогичные приведенному на рисунке 4.15,б) относятся к истинному пироотклику и говорят о наличии макроскопической поляризации в пленке, вектор которой ориентирован от верхнего электрода к нижнему. Отклики, представленные на рисунках 4.16,б и 4.17, относятся к фотоэффекту в полупроводниковых слоях оксида свинца. Таким образом, макроскопическая униполярность в данном случае должна определяться на основе вольт-фарадной характеристики, из анализа которой следует, что самополяризация пленки направлена от верхнего электрода к нижнему.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Выполнены комплексные исследования основных электрофизических характеристик сегнетоэлектрических тонкопленочных конденсаторных структур Pt/PZT(54/46)/Pt, изготовленных двухступенчатым (ex-situ) методом с помощью ВЧ магнетронного распыления при температурах отжига 540 – 570 °С. Различными методами исследована электропроводность, определены диэлектрические характеристики, а также проанализированы явления, обусловленные наличием потенциального барьера на интерфейсе Pt-PZT в этих объектах. Проведено сравнение различных методик расчета величины потенциального барьера на интерфейсе металл-сегнетоэлектрик.

1. Установлено, что полученные вольт-амперные характеристики пленок PZT(54/46) с различными температурами синтеза носят преимущественно нелинейный и асимметричный характер. Данная асимметрия ВАХ свидетельствует о различных условиях на интерфейсах тонкопленочной структуры Pt/PZT(54/46)/Pt. Для пленок с температурами синтеза 545 – 570 °С в интервале приложенных полей от 20 до 40 кВ·см⁻¹ характерно резкое увеличение силы тока на несколько порядков, причем наибольший скачок ($\sim 10^5$ раз) наблюдается для пленок с $T_{\text{синт}} = 550$ °С.
2. Для пленок с температурой синтеза 570 °С наблюдается смена пропускного и запирающего направления тока с ростом приложенного напряжения, что связано с завершением превращения перовскит фаза I – перовскит фаза II.
3. На основе анализа вольт-амперных характеристик исследуемых структур, полученных в широком температурном интервале, выделено два доминирующих механизма проводимости: омический (до 10 кВ·см⁻¹) и эмиссия Пула-Френкеля (от 10 до 70 кВ·см⁻¹). Установлено, что с увеличением температуры (при нагревании) проводимость данных структур увеличивается, существенно не меняя вид ВАХ. Для пленок PZT(54/46) вычислены энергия активации ($E_a = 0,65 \pm 0,10$ эВ) и

подвижность носителей ($\mu = (2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

4. Исследованы временные зависимости тока утечки через структуру Pt/PZT(54/46)/Pt, которые обнаруживают начальный выброс тока с последующей его релаксацией до установившегося значения в полях до $100 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ для пленки с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{С}$ и в полях до $30 - 80 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ для пленок с другими температурами синтеза. Причем для пленки с $T_{\text{синт}} = 550 \text{ }^\circ\text{С}$ характерен наибольший разброс в значениях этих полей. При больших напряженностях электрического поля наблюдаются скачкообразные изменения тока.
5. Определены диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность пленок PZT(54/46) в переменном измерительном поле, которые обнаруживают экстремальные зависимости от температуры синтеза пленок, с минимумом, приходящимся на $550 - 555 \text{ }^\circ\text{С}$.
6. На основе вольт-фарадных характеристик определены величины полей смещения и потенциальных барьеров в исследуемых конденсаторных структурах, значения которых находятся в пределах от 30 до $50 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и от $0,2$ до $2,0 \text{ эВ}$ соответственно, причем зависимость данных величин от температуры синтеза близка к параболической с максимумом при $T_{\text{синт}} = 550 - 555 \text{ }^\circ\text{С}$.
7. На основе вольт-амперных характеристик пленок PZT(54/46) рассчитаны величины потенциальных барьеров на интерфейсе Pt-PZT, значения которых находятся в пределах от $0,1$ до $0,3 \text{ эВ}$. Для исследуемых пленок определен вклад поляризации в величину потенциального барьера на границе Pt-PZT, численно его величина составила $0,4 \text{ эВ}$.
8. На основе петель диэлектрического гистерезиса в исследуемых пленках PZT(54/46) определены величины остаточной поляризации, изменяющиеся в пределах от 4 до $20 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ с минимумом при $T_{\text{синт}} = 555 \text{ }^\circ\text{С}$, коэрцитивного поля, значения которого находятся в интервале от 25 до $60 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, а также определены внутренние поля смещения, которые достигают $10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
2. Noheda, B. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S-E. Park // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74. – № 14. – P. 2059 – 2061.
3. Noheda, B. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ / B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. E. Park, D. E. Cox, G. Shirane // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – № 13. – P. 8687 – 8695.
4. Noheda, B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross // *Physical Review B*. – 2000. – V. 63. – P. 014103.
5. Fu, H. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics / H. Fu, R. E. Cohen // *Nature*. – 2000. – V. 403. – P. 281 – 283.
6. Noheda, B. Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric $92\%\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $8\%\text{PbTiO}_3$ / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, L. E. Cross, Z. Zhong // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. – № 17. – P. 3891 – 3894.
7. Kiat, J. M. Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds / J. M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 064106.
8. Cao, H. Fragile phase stability in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ - $x\text{PbTiO}_3$ crystals: A comparison of [001] and [110] field-cooled phase diagrams / H. Cao, J. Li, D. Viehland, G. Xu // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 184110.
9. Damjanovic, D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics / D. Damjanovic // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88. – № 10. – P. 2663 – 2676.

10. Pertsev, N. A. Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films / N. A. Pertsev, V. G. Kukhar, H. Kohlstedt, R. Waser // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – P. 054107.
11. Foster, C. M. Single-crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties / C. M. Foster, G. R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr, J. Amano // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 81. – № 5. – P. 2349 – 2357.
12. Yokoyama, S. Dependence of electrical properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films on crystal orientation and $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ ratio / S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, S. Kimura // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – P. 094106.
13. Wang, J. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures / 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. Spadlin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh // *Science*. – 2003. – V. 299. – P. 1719 – 1722.
14. Li, J. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions / J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang N., B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, D. Viehland // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – № 25. – P. 5261 – 5263.
15. Yan, L. Low symmetry phase in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ epitaxial thin films with enhanced ferroelectric properties / L. Yan, J. Li, H. Cao, D. Viehland // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – P. 262905.
16. Araujo, E. B. Evidence for the monoclinic–tetragonal phase coexistence in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films / E. B. Araujo, E. C. Lima, J. D. S. Guerra, A. O. Santos, L. P. Cardoso, M. U. Kleinke // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. – P. 415203.

17. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж.-М. Трискона; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.
18. Martin, L. W. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films / L. W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh // *Materials Science and Engineering R*. – 2010. – V. 68. – P. 89 – 133.
19. Izyumskaya, N. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / N. Izyumskaya, Y.-I Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoc, H. Lee, Y.-S. Kang // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2007. – V. 32. – Issue 3 – 4. – P. 111 – 202.
20. Nam, S.-M. In situ epitaxial growth of lead zirconate titanate films by bias sputtering at high RF power / S.-M. Nam, T. Tsurumi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 43. – № 5A. – P. 2672 – 2676.
21. Okada, A. Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate–lead-titanate thin films / A. Okada // *Journal of Applied Physics*. – 1977. – V. 48. – № 7. – P. 2905 – 2909.
22. Takayama, R. Preparation of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties / R. Takayama, Y. Tomita // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – V. 65. – № 4. – P. 1666 – 1670.
23. Kang, H.-S. Effects of deposition temperature and seed layer on the optical properties of lead zirconate titanate films / H.-S. Kang, W.-J. Lee // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2002. – V. 20. – P. 1498 – 1504.
24. Zhong, C. Fabrication of PZT thin films with TiO_x buffer layers by rf magnetron sputtering / C. Zhong, J. Peng, S. Zhang, W. Zhang // *Integrated Ferroelectrics*. – 2006. – V. 80. – Issue 1. – P. 281 – 288.
25. Афанасьев, В. П. Формирование и исследование свойств пленок цирконата-титаната свинца на диэлектрических подложках с подслоем платины / В. П. Афанасьев, Е. Ю. Каптелов, Г. П. Крамар, И. П. Пронин,

- Т. А. Шаплыгина // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36. – № 6. – С. 1657 – 1665.
26. Norton, D. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials / D. Norton // Materials Science and Engineering R. – 2004. – V. 43. P. 139 – 247.
27. Schwarzkopf, J. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films / J. Schwarzkopf, R. Fornari // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2006. – V. 52. – P. 159 – 212.
28. Pintilie, L. Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films / L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – P. 124104.
29. Pintilie, L. Charge Transport in Ferroelectric Thin Films [Электронный ресурс] / L. Pintilie // In book «Ferroelectrics – Physical Effects» edited by Mickaël Lallart. – InTech, 2011. – P. 101 – 134. – Режим доступа: <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/charge-transport-in-ferroelectric-thin-films>).
30. Tagantsev, A. K. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films / A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, N. Setter, J. C. Cross, M. Tsukada // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – P. 214109.
31. Shur, V. Ya. Polarization reversal in congruent and stoichiometric lithium tantalite / V. Ya. Shur, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, V. L. Kozhevnikov, A. P. Chernykh, K. Terabe, K. Kitamura // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – № 19. – P. 3146 – 3148.
32. Lohse, O. Relaxation mechanism of ferroelectric switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films / O. Lohse, M. Grossmann, U. Boettger, D. Bolten, R. Waser // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – № 4. – P. 2332 – 2336.

33. Jiang, A. Q. Interfacial-layer modulation of domain switching current in ferroelectric thin films / A. Q. Jiang, Y. Y. Lin, T. A. Tang // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 101. – P. 104105.
34. Picinin, A. Theoretical and experimental investigations of polarization switching in ferroelectric materials / A. Picinin, M. H. Lente, J. A. Eiras, J. P. Rino // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – P. 064117.
35. Wu, A. Abnormal domain switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors / A. Wu, P. M. Vilarinho, D. Wu, A. Gruverman // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93. – P. 262906.
36. Подгорный, Ю. В. Влияние толщины сегнетоэлектрических пленок ЦТС на свойства петель диэлектрического гистерезиса / Ю. В. Подгорный, К. А. Воротилов, Д. С. Серегин, А. С. Сигов, В. В. Охупкин // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно – технической конференции «INTERMATIC – 2011», 14 – 17 ноября 2011 г., Москва. / Под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2011, часть 1. – С. 59 – 62.*
37. Podgorny, Yu. V. Effect of Sol-Gel PZT film thickness on the hysteresis properties / Yu. V. Podgorny, D. S. Seregin, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 439. – Issue 1. – P. 74 – 79.
38. Tagantsev, A. K. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films / A. K. Tagantsev, G. Gerra // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100. – P. 051607.
39. Gerra, G. Ferroelectricity in asymmetric metal-ferroelectric-metal heterostructures: a combined first-principles-phenomenological approach / G. Gerra, A. K. Tagantsev, N. Setter // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 98. – P. 207601.
40. Vorotilov, K. A. Effect of annealing conditions on alkoxy derived PZT thin films. Microstructural and CV study / K. A. Vorotilov, M. I. Yanovskaya,

- O. A. Dorokhova // *Integrated Ferroelectrics*. – 1993. – V. 3. – Issue 1. – P. 33 – 49.
41. Pintilie, L. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties / L. Pintilie, M. Alexe // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – P. 124103.
42. Zubko, P. Electrical characterization of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ capacitors / P. Zubko, D. J. Jung, J. F. Scott // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100. – P. 114113.
43. Pintilie, L. Polarization reversal and capacitance-voltage characteristic of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ layers / L. Pintilie, M. Lisca, M. Alexe // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – P. 192902.
44. Kundu, T. K. Temperature Dependence of Electrical Conduction in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films / T. K. Kundu, J. Y.-M. Lee // *Ferroelectrics*. – 2005. – V. 328. – Issue 1. – P. 53 – 58.
45. Hu, H. Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films / H. Hu, S. B. Kurpanidhi // *Journal of Materials Research*. – 1994. – V. 9. – № 6. – P. 1484 – 1498.
46. Kundu, T. K. Thickness-dependent electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors for memory device applications / T. K. Kundu, J. Y.-M. Lee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147. – Issue 1. – P. 326 – 329.
47. Waser, R. Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films / R. Waser, M. Klee // *Integrated Ferroelectrics*. – 1992. – V. 2. – Issue 1–4. – P. 23 – 40.
48. Stolichnov, I. Space-charge influenced-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films / I. Stolichnov, A. Tagantsev // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – № 6. – P. 3216 – 3225.
49. Подгорный, Ю. В. Исследование механизмов переноса заряда в тонких сегнетоэлектрических пленках / Ю. В. Подгорный, Д.С. Серегин, К. А. Воротилов // *INTERMATIC–2010 / Материалы Международной*

- научно – технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 23 – 27 ноября 2010 г., Москва. / Под ред. чл. - корр. РАН А. С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2010, часть 1. – С. 145 – 156.
50. Подгорный, Ю. В. Токи утечки в тонких сегнетоэлектрических пленках / Ю. В. Подгорный, К. А. Воротилов, А. С. Сигов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 859 – 862.
51. Подгорный, Ю. В. Моделирование вольтамперных характеристик тонкопленочных сегнетоэлектрических структур с отрицательной проводимостью / Ю. В. Подгорный, А. С. Вишневский, К. А. Воротилов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно – технической конференции «INTERMATIC – 2012», 3 – 7 декабря 2012 г., Москва. / Под ред. академика РАН А. С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2012, часть 2. – С. 35 – 45.
52. Mihara, T. Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors: Part I / T. Mihara, H. Watanabe // Japanese Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 34. – Part 1. – № 10. – P. 5664 – 5673.
53. Alkoy, E. M. Electrical properties and leakage current behavior of un-doped and Ti-doped lead zirconate thin films synthesized by sol-gel method / E. M. Alkoy, T. Shiosaki // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 4002 – 4010.
54. Waser, R. DC electrical degradation of perovskite-type titanates: I – III / R. Waser, T. Baiatu, K.-H. Hardtl // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73. – № 6. – P. 1645 – 1673.
55. Al-Shareef, H. N. Leakage and reliability characteristics of lead zirconate titanate thin-film capacitors / H. N. Al-Shareef, D. Dimos // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V. 80. – № 12. – P. 3127 – 3132.

56. Minford, W. J. Accelerated life testing and reliability of high K multilayer ceramic capacitors / W. J. Minford // IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. – 1982. – V. 5. – № 3. – P. 297 – 300.
57. Dimos, D. Integrated decoupling capacitors using $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ / D. Dimos, S. J. Lockwood, T. J. Garino, H. N. Al-Shareef, R. W. Schwartz // Materials Research Society Symposium Proceedings, Ferroelectric Thin Films V, Pittsburgh. – 1996. – V. 433. – P. 305 – 316.
58. Chen, H. M. Leakage current characteristics of Lead-Zirconate-Titanate thin film capacitors / H. M. Chen, S. W. Tsaur, J. Y.-M. Lee // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 37. – Part 1. – № 7. – P. 4056 – 4060.
59. Scott, J. F. Ferroelectric Memories / J. F. Scott. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 248 p.
60. Raymond, M. V. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics / M. V. Raymond, Smyth D. M. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1996. – V. 57. – № 10. – P. 1507 – 1511.
61. Aggarwal, S. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures / S. Aggarwal, R. Ramesh // Annual Review of Materials Science. – 1998. – V. 28. – P. 463 – 499.
62. Pronin, I. P. Self-Polarization and Migratory Polarization in Thin-Film Ferroelectric Capacitor / I. P. Pronin, E. Y. Kaptelev, E. A. Tarakanov, L. M. Sorokin, V. P. Afanasjev, A. V. Pankrashkin // Integrated Ferroelectrics. – 2002. – V. 49. – Issue 1. – P. 285 – 294.
63. Pintilie, L. Ferroelectric Schottky diode behavior from a SrRuO_3 - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -Ta structure / L. Pintilie, V. Stancu, L. Trupina, I. Pintilie // Physical Review B. – 2010. – V. 82. – P. 085319.
64. Ярмаркин, В. К. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT / В. К. Ярмаркин, Б. М. Гольцман, М. М. Казанов, В. В. Леманов // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 511 – 516.

65. Dawber, M. Calculation of Schottky barrier height of platinum/lead zirconate titanate interface / M. Dawber, J. F. Scott // *Integrated Ferroelectrics*. – 2001. – V. 38. – Issue 1 – 4. – P. 161 – 169.
66. Cowley, A. M. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems / A. M. Cowley, S. M. Sze // *Journal of Applied Physics*. – 1965. – V. 36. – № 10. – P. 3212 – 3220.
67. Robertson, J. Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalite / J. Robertson, C. W. Chen // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74. – № 8. – P. 1168 – 1170.
68. Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices* / S. M. Sze, K. K. Ng. – 3rd Edition. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. – 815 p.
69. Rhoderick, E. H. *Metal-Semiconductor Contacts* / E. H. Rhoderick, R. H. Williams. – 2nd Edition. – New York: Oxford University Press, 1988. – 252 p.
70. Tagantsev, A. K. Effect of ferroelectric polarization on current response of PZT thin films / A. K. Tagantsev, A. L. Kholkin, E. L. Colla, K. G. Brooks, N. Setter // *Integrated Ferroelectrics*. – 1995. – V. 10. – Issue 1 – 4. – P. 189 – 204.
71. Ярмаркин, В. К. О влиянии спонтанной поляризации на высоту барьера Шоттки на контакте металл-сегнетоэлектрик / В. К. Ярмаркин, С. Г. Шульман, В. В. Леманов // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 3. – С. 496 – 499.
72. Choi, T. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃ / T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiriuchin, S.-W. Cheong // *Science*. – 2009. – V. 324. – P. 63 – 66.
73. Murakami, T. The electrical conduction of metal-to-reduced BaTiO₃ single crystal contacts / T. Murakami // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1968. – V. 24. – № 2. – P. 282 – 290.
74. Barrett, N. Influence of the ferroelectric polarization on the electronic structure of BaTiO₃ thin films / N. Barrett, J. Rault, I. Krug, B. Vilquin, G. Niu,

- B. Gautier, D. Albertini, P. Lecoer, O. Renault // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – V. 42. – P. 1690 – 1694.
75. Li, D. Direct in situ determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces / D. Li, M. H. Zhao, J. Garra, A. M. Kolpak, A. M. Rappe, D. A. Bonnell, J. M. Vohs // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 473 – 477.
76. Pintilie, L. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films / L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, M. Alexe // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – P. 104103.
77. Tinte, S. Anomalous enhancement of tetragonality in PbTiO_3 induced by negative pressure / S. Tinte, K. M. Rabe, D. Vanderbilt // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 144105.
78. Juan, T. P.-C. Temperature dependence of the current conduction mechanisms in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films / T. P.-C. Juan, S.-M. Chen, J. Y.-M. Lee // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95. – № 6. – P. 3120 – 3125.
79. Гущина, Е. В. Микроскопия сопротивления растекания поликристаллических и монокристаллических сегнетоэлектрических пленок / Е. В. Гущина, А. В. Анкудинов, Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 944 – 946.
80. Петров, А. А. Гетерофазные границы в поликристаллических пленках селенида и цирконата-титаната свинца, а также структурах на их основе: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра. физ.- мат. наук: 01.04.10 / Петров Анатолий Арсеньевич. – СПб., 2008. – 34 с.
81. Пронин, И. П. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ / И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, С. В. Сенкевич, В. А. Климов, Н. В. Зайцева, Т. А. Шаплыгина, В. П. Пронин, С. А. Кукушкин // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – Вып. 1. – С. 124 – 128.

82. Кукушкин, С. А. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках / С. А. Кукушкин, И. Ю. Тентилова, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 571 – 575.
83. Тентилова, И. Ю. Особенности процесса кристаллизации тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца / И. Ю. Тентилова, С. А. Кукушкин, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин, В. Л. Уголков // Письма в Журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 37 – 43.
84. Klee, M. Structure-property relations in polycrystalline titanate thin films / M. Klee, A. de Vierman, D. J. Naylor, P. K. Larsen // Integrated Ferroelectrics. – 1994. – V. 4. – Issue 3. – P. 197 – 206.
85. Song, Z.-T. A study on abnormal electric properties of lead lanthanum titanate thin films caused by excess PbO / Z.-T. Song, W. Ren, L.-Y. Zhang, X. Yao, Ch. Lin // Thin Solid Films. – 1999. – V. 353. – P. 25 – 28.
86. Watamori, M. Ion beam analysis of PZT thin films / M. Watamori, M. Isono, H. Madono, Y. Kawano, K. Sasabe, T. Horaio, K. Oura // Applied Surface Science. – 1999. – V. 142. – P. 422 – 427.
87. Пронин, В. П. Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита / В. П. Пронин, С. В. Сенкевич, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 1. – С. 92 – 94.
88. Сенкевич, С. В. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок $Pb(Zr,Ti)O_3 + PbO$, полученных двухстадийным способом / С. В. Сенкевич, И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, О. Н. Сергеева, Н. А. Ильин, В. П. Пронин // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – Вып. 8. – С. 86 – 94.
89. Родерик, Э. Х. Контакты металл-полупроводник / Э. Х. Родерик. – Пер. с англ./ Под ред. Г. В. Степанова. – М.: Радио и связь, 1982. – 208 с.

90. Goodman, A. M. Metal–semiconductor barrier height measurement by the differential capacitance method – one carrier system / A. M. Goodman // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – V. 34. – № 2. – P. 329 – 338.
91. Khanna, S. Electrical characterization of Chromium/4H-SiC Schottky barrier diodes / S Khanna, A. Noor, S. Neeleshwar, M. S. Tyagi // *International Journal of Engineering Science and Technology*. – 2010. – V. 2. – Issue 3. – P. 220 – 226.
92. Ковалюк, З. Д. Механизмы токопереноса и фоточувствительность диодов Шоттки Zn/CuInSe₂ / З. Д. Ковалюк, О. Н. Сидор, В. В. Нетяга // *Письма в Журнал технической физики*. – 2006. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 88 – 94.
93. Stolichnov, I. Control of leakage conduction of high-fatigue-endurance film ferroelectric capacitors with electrodes / I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J. S. Cross, M. Tsukuda // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75. – P. 1790 – 1792.
94. Scott, J. F. Device models for PZT/Pt, BST/Pt, SBT/Pt, and SBT/Bi ferroelectric memories / J. F. Scott, K. Watanabe, A. J. Hartmann, R. N. Lamb // *Ferroelectrics*. – 1999. – V. 225. – Issue 1. – P. 83 – 90.
95. Jonscher, A. K. Universal relaxation law. / A. K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectric Press, 1996. – 380 p.
96. Тареев, Б. М. Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
97. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М.: Наука, 1990. – 672 с.
98. Фистуль, В. И. Введение в физику полупроводников / В. И. Фистуль. – М.: Высшая школа, 1984. – 352 с.
99. Nashimoto, K. Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived Epitaxial and Oriented Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films / K. Nashimoto, S. Nakamura // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 33. – Part 1. – № 9B. – P. 5147 – 5150.

100. Пронин, И. П. Оптический контроль однофазности тонких поликристаллических сегнетоэлектрических пленок со структурой перовскита / И. П. Пронин, Н. В. Зайцева, Е. Ю. Каптелов, В. П. Афанасьев // Известия РАН. Серия физическая. – 1997. – Т. 61. – Вып. 2. – С. 379 – 382.
101. Pintilie, L. Short-circuit photocurrent in epitaxial lead zirconate-titanate thin films / L. Pintilie, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, M. Alexe // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – P. 064109.
102. Децик, В. Н. Кинетика начальной стадии фазового перехода первого рода в тонких пленках / В. Н. Децик, Е. Ю. Каптелов, С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – Вып. 1. – С. 121 – 126.
103. Kwok, C. K. Formation kinetics of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films / C. K. Kwok, S. B. Desu // Journal of Materials Research. – 1994. – V. 9. – № 7. – P. 1728 – 1733.
104. Preston, K. D. Microstructural investigation of acetate-derived PLZT films / K. D. Preston, G. H. Haertling // Integrated Ferroelectrics. – 1992. – V. 1. – Issue 1. – P. 89 – 98.
105. Klee, M. Processing and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.2 - 0.75$) films: Comparison of metallo-organic decomposition and sol-gel processes / M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W. Brand, H. van Hal. // Journal of Applied Physics. – 1992. – V. 72. – Issue 4. – P. 1566 – 1576.
106. Сергеева, О. Н. Пироэлектрические свойства тонких пленок цирконата титаната свинца, сформированных на подложках из ситалла, кремния и стали: дис. на соискание ученой степени канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Сергеева Ольга Николаевна. – Тверь, 2006. – 138 с.
107. Солнышкин, А. В. Пироэлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах: дис. на соискание ученой степени д-ра. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Солнышкин Александр Валентинович. – Тверь, 2012. – 338 с.

108. Пронин, И. П. Аномальное поведение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок PZT с ростом температуры отжига / И. П. Пронин, С. В. Сенкевич, Е. Ю. Каптелов, О. Н. Сергеева, А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов, В. П. Пронин // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно – технической конференции «INTERMATIC – 2012», 3 – 7 декабря 2012 г., Москва. / Под ред. академика РАН А. С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2012, часть 1. – С. 49 – 53.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Каменщиков, М. В. Проводимость и вольт-амперные характеристики тонкопленочных гетероструктур на основе ЦТС / М. В. Каменщиков, А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 10. – С. 1975 – 1979.
2. Kamenshchikov, M. V. Electrical Conduction Mechanisms in PZT Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Method / M. V. Kamenshchikov, A. V. Solnyshkin, A. A. Bogomolov, I. P. Pronin // Ferroelectrics. – 2013. – V. 442. – Issue 1. – P. 101 – 106.
3. Каменщиков, М. В. Проводимость и барьерные эффекты тонкопленочных гетероструктур на основе PZT в зависимости от условий синтеза / М. В. Каменщиков, А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов, И. П. Пронин // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 8. – С. 1142 – 1144.

В других изданиях:

4. Каменщиков, М. В. Сравнительный анализ электропроводности и диэлектрических характеристик тонкопленочных структур Pt/PZT/Pt, синтезированных при различных температурах / М. В. Каменщиков, А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов, А. В. Соловьев, О. Н. Сергеева, И. П. Пронин // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно – технической конференции «INTERMATIC – 2012», 3 – 7 декабря 2012 г., Москва. / Под ред. академика РАН А. С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2012, часть 2. – С. 152 – 155.
5. Каменщиков, М. В. Влияние условий формирования перовскитовой фазы на электрофизические свойства тонкопленочных гетероструктур Pt/Pzt/Pt/TiO₂/SiO₂/Si / М. В. Каменщиков, А. В. Солнышкин, А. А. Богомолов, И. П. Пронин // Фундаментальные проблемы

радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC–2013», 2 – 6 декабря 2013 г., Москва. / Под ред. академика РАН А. С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2013, часть 1. – С. 181 –184.