

На правах рукописи

Каменщиков Михаил Викторович

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2014

Работа выполнена на кафедре физики сегнето- и пьезоэлектриков Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тверской государственной университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, доцент
Солнышкин Александр Валентинович

Официальные оппоненты: **Солодуха Александр Майорович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет», профессор
Шерстюк Наталия Эдуардовна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики», доцент

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита диссертации состоится «19» декабря 2014 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « » 2014 г.

И.О. ученого секретаря
совета по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.263.09,
доктор химических наук, профессор

Орлов Ю.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пироэлектрических 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°С 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 $T_{\text{СИНТ}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, а для пленки с $T_{\text{СИНТ}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ характерен наибольший разброс его значений. Эти температуры соответствуют началам фазовых превращений перохлор – 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 $\sim 0,4 \text{ эВ}$.
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 $T_{\text{СИНТ}} = 550 - 555 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы по исследованию свойств пленок цирконата-титаната свинца. Обсуждается вопрос наличия моноклинной фазы в пленках PZT. Рассмотрены основные методы изготовления сегнетоэлектрических пленок. Приведены литературные данные по вольт-амперным и вольт-фарадным характеристикам, а также петлям диэлектрического гистерезиса пленок PZT в зависимости от их состава, толщины, способа изготовления и ряда других параметров. Показано различие электрофизических свойств для поликристаллических и эпитаксиальных пленок. Обсуждаются временные зависимости токов утечки через конденсаторные структуры, содержащие слои PZT, в контексте выбора оптимальных условий для исследования токов утечки и определения механизмов проводимости. Проведен обзор нескольких моделей контакта металл-сегнетоэлектрик, особое внимание уделено влиянию спонтанной поляризации на высоту потенциального барьера, образующегося на данном интерфейсе. Рассмотрены основные механизмы электропроводности, используемые для интерпретации вольт-амперных характеристик пленок PZT.

Во **второй** главе описываются объекты исследования, а также методики эксперимента и анализа полученных результатов.

Вольт-амперные характеристики регистрировались при приложении к исследуемым структурам постоянного электрического поля, изменяющегося ступенчато. 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, подключенный к данному усилителю.

Исследование процессов переключения пленок PZT(54/46) проводилось на основе анализа осциллограмм петель диэлектрического гистерезиса. Основой экспериментальной установки для получения петель диэлектрического гистерезиса является схема Сойера-Тауэра, в которой номиналы элементов подобраны для работы с тонкими пленками.

Диэлектрические характеристики и электропроводность, измеряемые при приложении к структуре переменного поля малой величины, производились с использованием измерителя иммитанса Е7-20, подключенного к компьютеру, с помощью которого производилось управление прибором и запись данных.

Описаны различные методики определения высоты потенциального барьера, которые используются в диссертации для анализа барьерных эффектов на интерфейсе PZT(54/46)-Pt.

В **третьей** главе приводятся экспериментальные результаты исследованных в работе электрофизических характеристик в зависимости от условий синтеза пленок PZT(54/46).

Для изучения механизмов проводимости и влияния условий синтеза на транспорт носителей в исследуемых структурах были получены вольт-амперные характеристики. Для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза $540\text{ }^\circ\text{C}$ наиболее типичной является ВАХ, которая в исследуемом интервале приложенных полей ($E = \pm 70\text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) носит характер, близкий к линейному (рисунок 1,а).

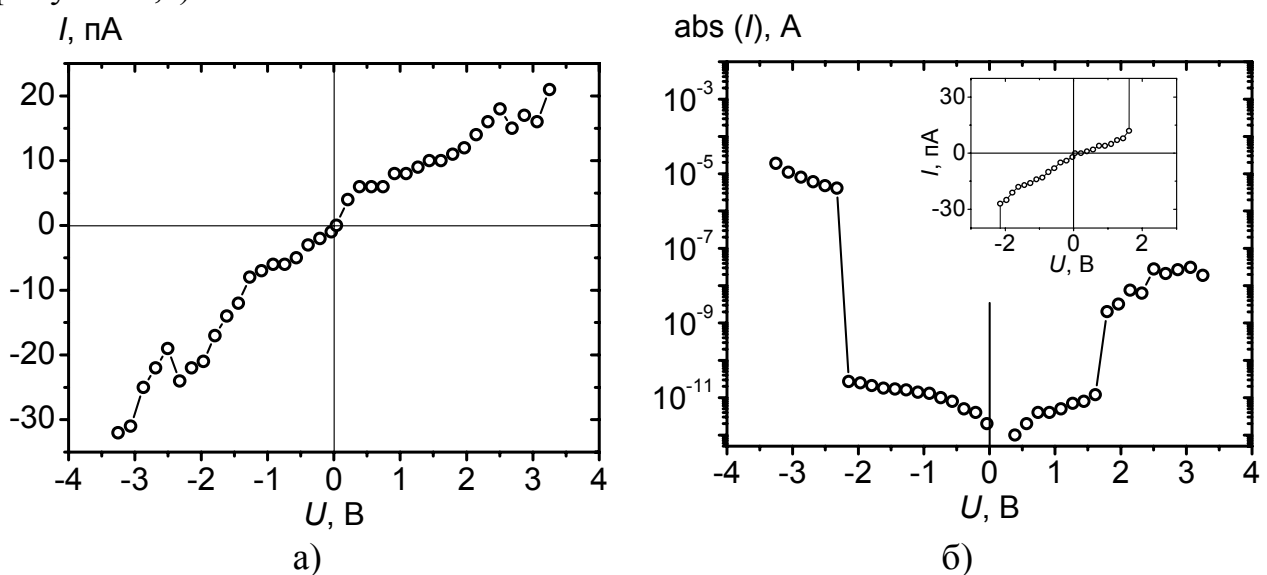


Рисунок 1. Типичный вид ВАХ для пленок PZT(54/46): (а) – в линейном масштабе для пленки с $T_{\text{синт}} = 540\text{ }^\circ\text{C}$, (б) – в полулогарифмическом и линейном масштабах для пленки с $T_{\text{синт}} = 550\text{ }^\circ\text{C}$.

Для пленок с другими температурами синтеза (545 – 570 °С) вольт-амперные характеристики демонстрируют резкое (скачкообразное) увеличение силы тока в полях от 20 до 40 кВ·см⁻¹. На рисунке 1,б приведена ВАХ для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 550$ °С, иллюстрирующая этот процесс. При этом до скачкообразного увеличения тока для всех исследуемых в работе пленок наблюдаются практически линейные зависимости силы тока от приложенного напряжения (рисунок 1,б). Следует отметить, что для пленки с температурой синтеза 550 °С, по сравнению с пленками других температур синтеза, скачок величины тока имеет наибольшую величину и достигает значения $\sim 10^5$ раз.

Для пленки с $T_{\text{синт}} = 570$ °С вольт-амперная характеристика демонстрирует интересную особенность. Приведенная на рисунке 2 ВАХ, в целом, носит диодный характер, однако при приложении поля до 50 кВ·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 тока.

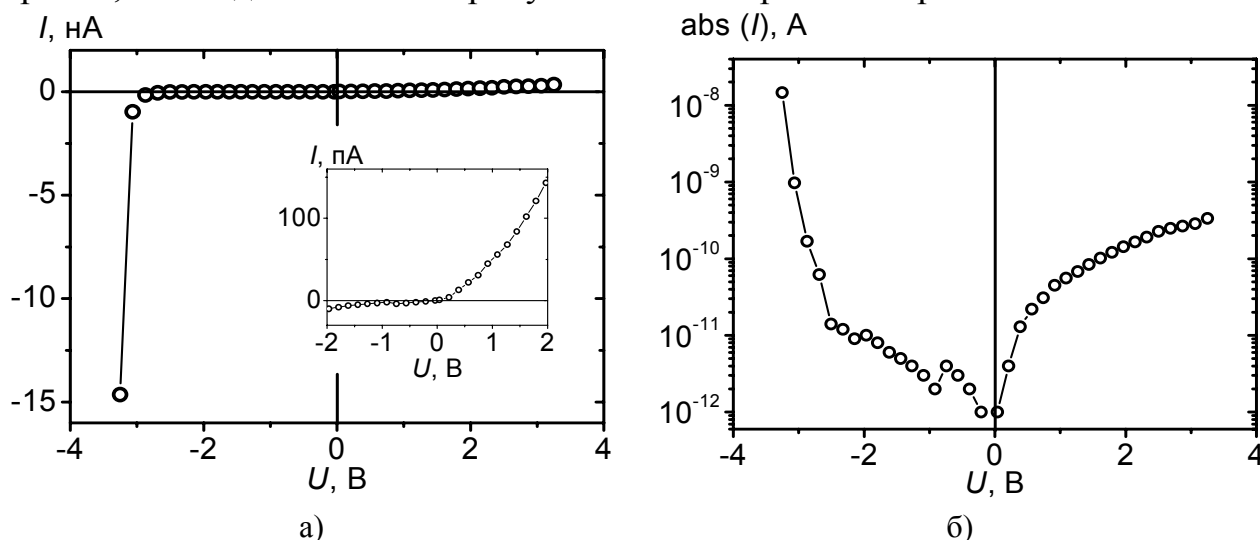


Рисунок 2. Типичный вид ВАХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 570 °С в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах.

Как уже отмечалось, начальный участок вольт-амперных характеристик носит практически линейный характер, поэтому на его основе определена электропроводность $\sigma_{DC}^{нач}$ для исследуемых пленок PZT(54/46). Основная часть полученных для $\sigma_{DC}^{нач}$ результатов находится в интервале от $4 \cdot 10^{-13}$ до $1,3 \cdot 10^{-12}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Однако при $T_{\text{синт}} = 550$ °С и 560 °С имеются контактные площадки с проводимостью, сильно отличающейся от приведенного выше значения, где величина электропроводности достигает значения $\sigma_{DC}^{нач} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

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:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}, \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана, T – температура, может быть определена энергия активации E_a . Расчет, выполненный для исследуемых пленок, дает значение энергии активации $E_a = 0,65 \pm 0,10$ эВ. Такое значение энергии активации свидетельствуют о существовании энергетических уровней в запрещенной зоне, ширина которой для пленок PZT составляет $3,2 \div 3,8$ эВ [1].

Для изучения барьерных эффектов и определения внутренних полей смещения исследуемых структур в работе проведен анализ вольт-фарадных характеристик, экспериментально полученных при комнатной температуре. На рисунке 3 представлена ВФХ пленки PZT(54/46) с температурой синтеза

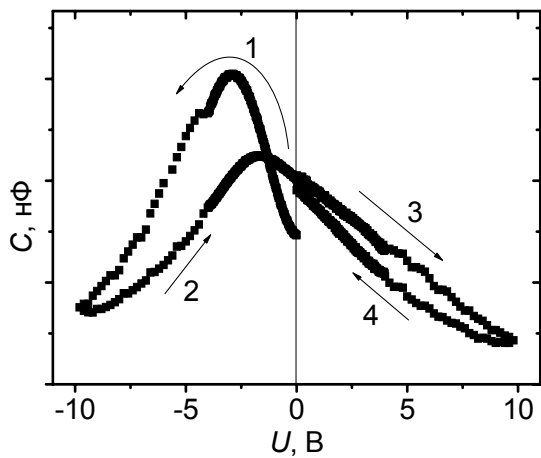


Рисунок 3. ВФХ для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 545 °С, полученная при частоте $f = 1$ кГц и амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В. Стрелками показан порядок прохождения петли.

545 °С. 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 достигает максимума значения при $T_{\text{СИНТ}} = 550$ °С.

Смещение ВФХ по оси напряжения свидетельствует о наличии в исследуемых структурах внутреннего поля. На рисунке 4,а показана зависимость смещения ВФХ пленок PZT(54/46) от температуры их синтеза. Величина смещения определялась по формуле:

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

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

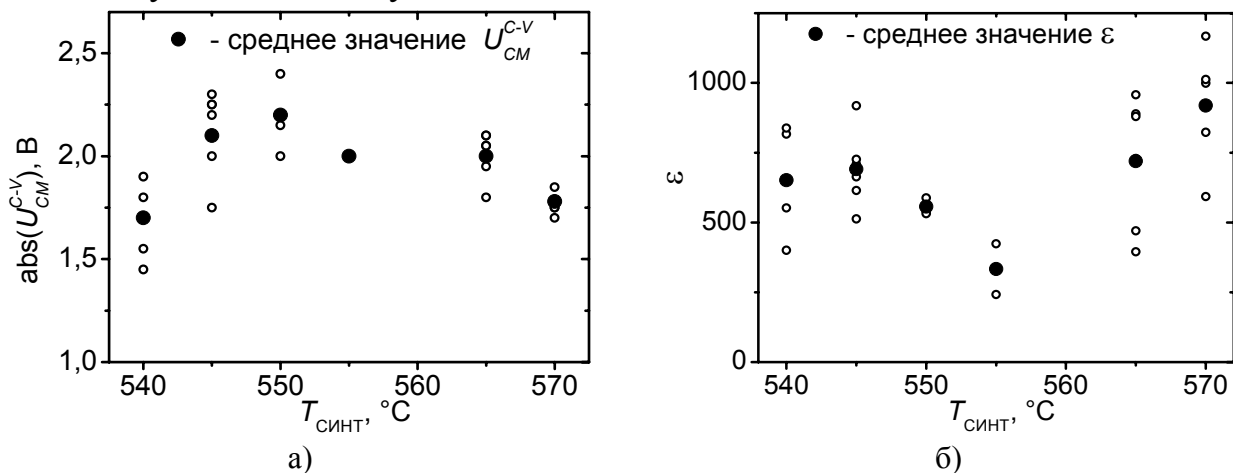


Рисунок 4. Зависимости смещения ВФХ (а) и диэлектрической проницаемости (б) от температуры синтеза пленок PZT(54/46), полученные при $f = 1$ кГц, $U_{\text{ИЗМ}} = 0,1$ В.

На основе вольт-фарадных характеристик произведен расчет величины диэлектрической проницаемости ϵ при нулевом смещающем напряжении. Полученные результаты представлены в зависимости от температуры синтеза на рисунке 4,б. Как видно из рисунка 4, зависимости величин диэлектрической проницаемости и смещения ВФХ от температуры синтеза исследуемых пленок обнаруживают экстремум при $T_{\text{синт}} = 550 - 555 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работе проведено исследование процессов переключения пленок PZT(54/46) на основе анализа осциллограмм петель диэлектрического гистерезиса (рисунок 5,а). Для большинства пленок петли диэлектрического гистерезиса смещены влево относительно нулевой точки, что свидетельствует о наличии внутреннего поля смещения, направленного от верхнего электрода к подложке. Величина этого поля достигает $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. На основе петель диэлектрического гистерезиса также определены значения остаточной поляризации (P_r) и коэрцитивного поля для исследуемых пленок. На рисунке 5,б представлен график величины остаточной поляризации в зависимости от температуры синтеза пленок PZT(54/46), который обнаруживает минимум при $T_{\text{синт}} = 555 \text{ }^\circ\text{C}$.

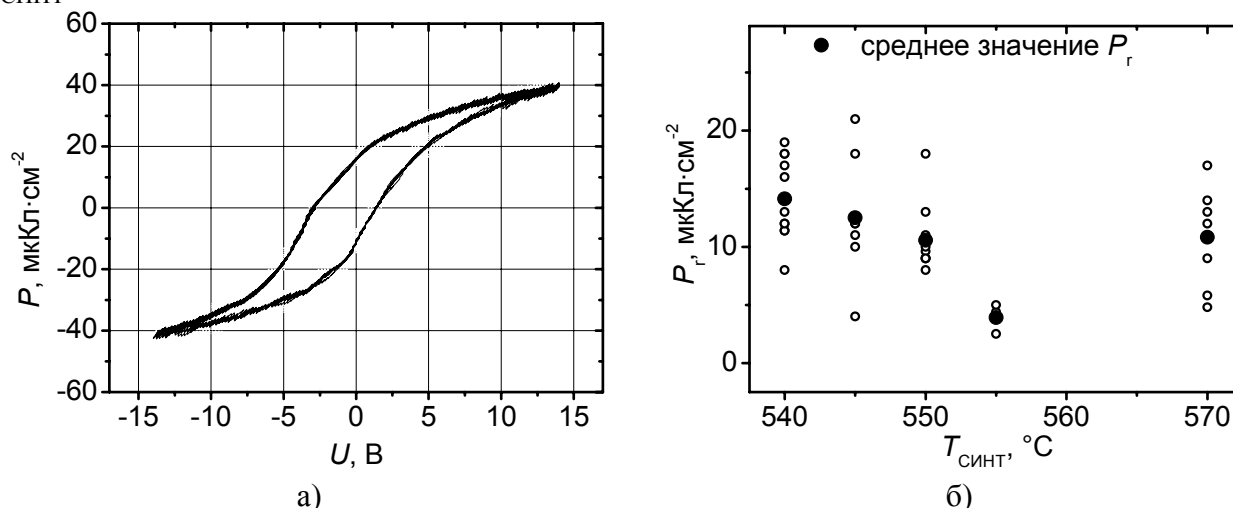


Рисунок 5. (а) – осциллограмма петли диэлектрического гистерезиса для пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, полученная при частоте $f = 70 \text{ Гц}$; (б) – значения остаточной поляризации пленок PZT(54/46) в зависимости от их температуры синтеза.

В работе экспериментально получены частотные зависимости проводимости G для исследуемых пленок PZT(54/46). Существенных различий в графиках $G(f)$ для пленок с различными температурами синтеза не наблюдается. Зависимости $G(f)$, представленные в логарифмическом масштабе, близки к линейным (рисунок 6,а). Подобное поведение описывается универсальным законом, предложенным в работе [2]. На основе экспериментальных данных по проводимости, рассчитана удельная электропроводность по переменному току (σ_{AC}) для пленок PZT(54/46).

Зависимость величины удельной электропроводности от температуры синтеза исследуемых пленок при частоте измерительного сигнала 10 кГц приведена на рисунке 6,б. Данный график демонстрирует экстремальную зависимость с минимумом при $T_{\text{синт}} = 550 - 555 \text{ }^\circ\text{C}$.

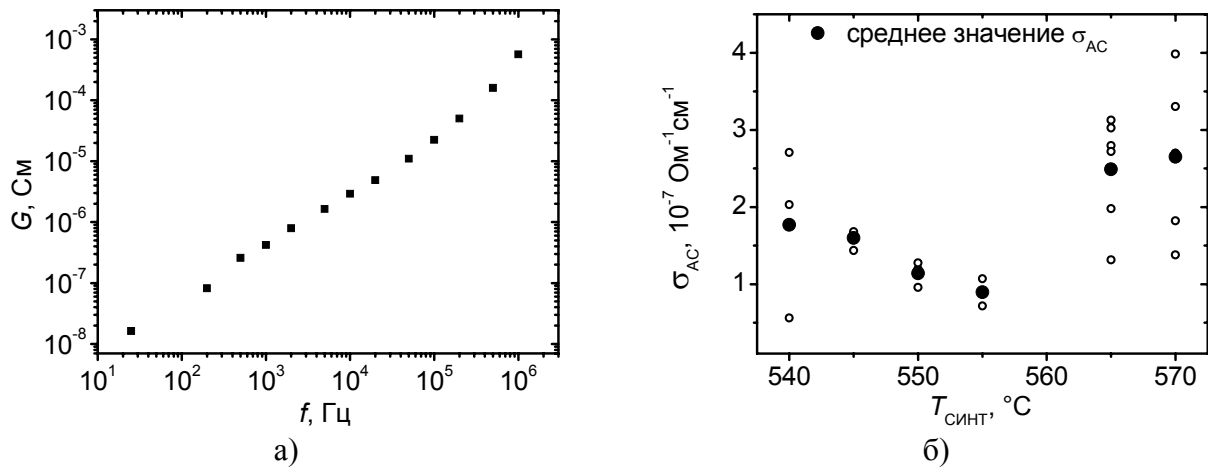


Рисунок 6. (а) – зависимость проводимости пленки PZT(54/46) с $T_{\text{синт}} = 545^{\circ}\text{C}$ от частоты измерительного сигнала, полученная при $U_{\text{изм}} = 0,1 \text{ В}$; (б) – зависимость удельной электропроводности от температуры синтеза пленок PZT(54/46), полученные при $U_{\text{изм}} = 0,1 \text{ В}$, $f = 10 \text{ кГц}$.

В работе определены зависимости токов утечки для пленок PZT(54/46) от времени в полях до $200 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (рисунок 7). Ступенчатый характер изменения внешнего поля для наглядности также приведен на рисунке 7. В области полей до $100 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (рисунок 7,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 [3]. 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 7,б) наблюдаются скачкообразные изменения тока, которые могут быть вызваны инъекцией носителей из электродов сквозь слой пространственного заряда, формирующегося при Максвелл-Вагнеровской поляризации. Второй причиной скачкообразных изменений тока могут являться процессы реполяризации в отдельных зернах поликристаллической пленки PZT(54/46).

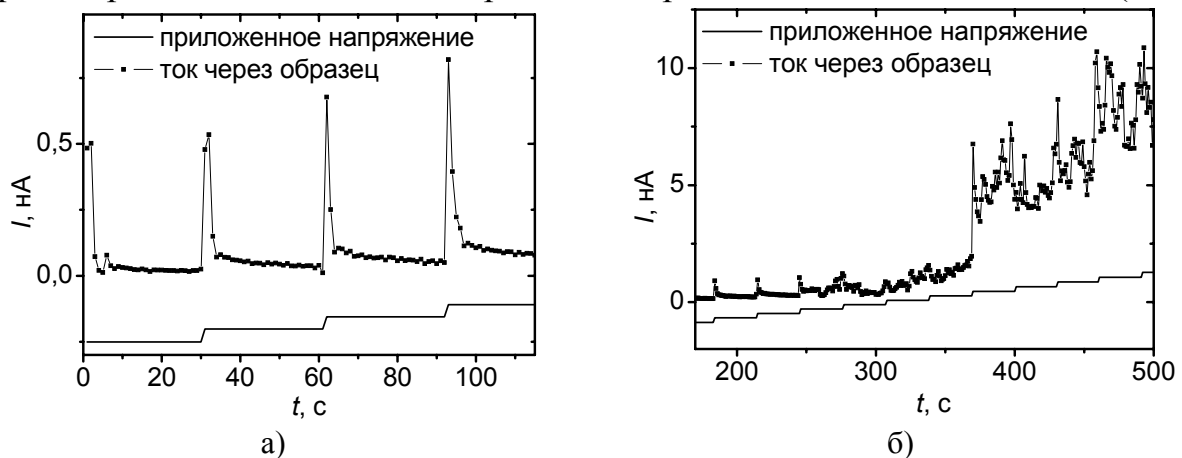


Рисунок 7. Зависимости тока утечки от времени для пленки с температурой синтеза 540°C , напряженность электрического поля увеличивается ступенями каждые 30 с на $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$: (а) – $E = 10 \div 40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, (б) – $E = 60 \div 170 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

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 $^\circ\text{C}$ существенно ниже: она изменяется в пределах от 20 до 80 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. 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 $^\circ\text{C}$.

Четвертая глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов. Выявлены основные механизмы электропроводности исследуемых структур, различными методиками определена высота потенциального барьера на интерфейсе Pt-PZT(54/46), а также проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Исследование механизмов проводимости пленок PZT(54/46) показало, что в большинстве случаев в области малых полей (до $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), а иногда и в большем диапазоне (для пленки с $T_{\text{синт}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ до $E = \pm 70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), полученные ВАХ носят характер, близкий к линейному. Такая зависимость силы тока от приложенного электрического напряжения свидетельствует о преимущественно омическом механизме проводимости. В области больших электрических полей наиболее вероятным механизмом проводимости в исследуемых структурах является эмиссия Пула-Френкеля. Это подтверждается экспериментальными результатами, полученными как при комнатной, так и при более высоких (до 150 $^\circ\text{C}$) температурах. На рисунке 8 в полулогарифмическом масштабе приведены зависимости I/U от $1/T$ (представление Пула-Френкеля) для

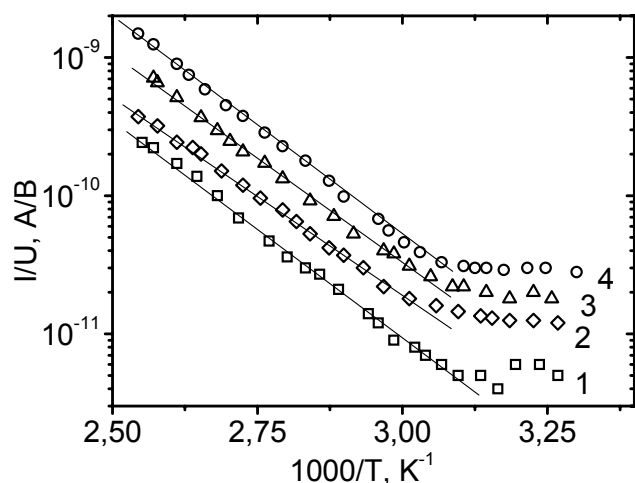


Рисунок 8. Вольт-амперная характеристика для пленки PZT(54/46) с температурой синтеза 540 $^\circ\text{C}$ в представлении Пула-Френкеля. Поле напряженностью 35 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1) и 11 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (2) направлено от верхнего электрода к подложке; поле напряженностью 11 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3) и 35 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (4) направлено от подложки к верхнему электроду.

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. Дополнительным аргументом в пользу того, что эмиссия Пула-Френкеля является доминирующим механизмом проводимости для исследуемых структур в интервале полей от 10 до 70 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, служат данные расчета величины высокочастотной диэлектрической проницаемости. Выражение для плотности тока в представлениях Пула-Френкеля имеет вид:

$$J = qN_C \mu E \exp \left\{ -\frac{q}{kT} \left(\Phi_B^0 - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \right) \right\}, \quad (3)$$

где J – плотность тока, q – заряд электрона, N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, μ – подвижность носителей, E – напряженность электрического поля, Φ_B^0 – величина потенциального барьера при нулевом поле, ϵ_r – высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная. Значение ϵ_r , рассчитанное согласно (3), приблизительно равно 5,6. Последнее значение согласуется с литературными данными [4]. 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 [5].

В работе произведен расчет величины потенциального барьера (ϕ_b) на интерфейсе Pt/PZT(54/46) различными методами. Расчет величины ϕ_b из вольт-амперных характеристик по методикам, описанным в [6, 7], не выявил однозначной закономерности от температуры синтеза пленок. Рассчитанные значения ϕ_b варьировались в пределах от 0,1 до 0,3 эВ.

Еще одним способом расчета величины потенциального барьера в работе служил метод вольт-фарадных характеристик [6]. На рисунке 9,а представлен график $1/C^2$ от величины напряжения смещения при обратном ходе для пленки с температурой синтеза 545 °С. Основным условием применимости данной полупроводниковой методики к сегнетоэлектрикам должно быть отсутствие процессов переполяризации и пробойных явлений в пленке. По этой причине выбирается то направление приложенного поля, при котором данные процессы не наблюдаются.

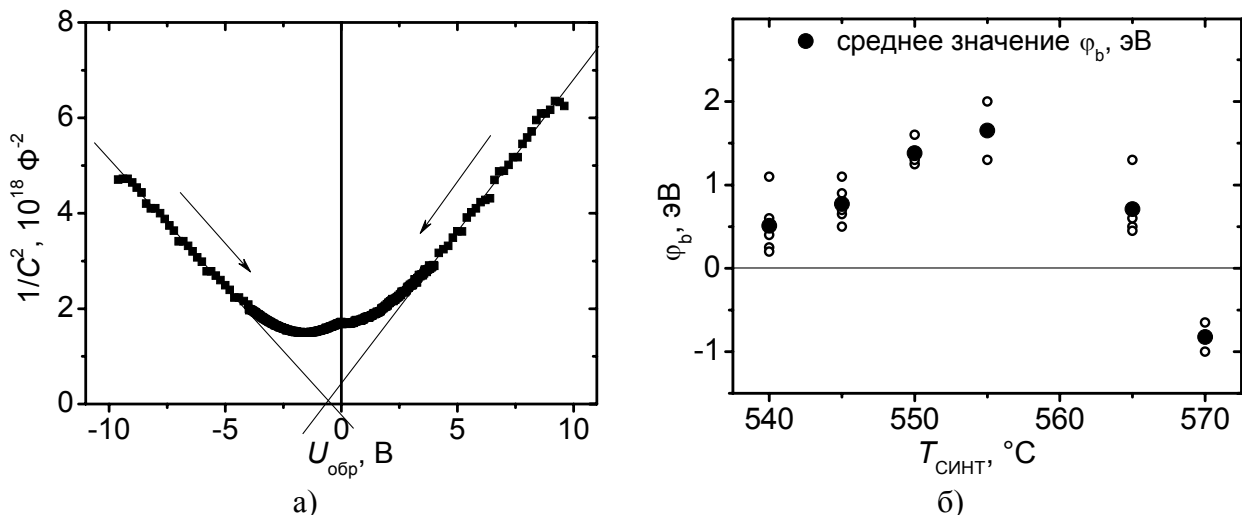


Рисунок 9. (а) – график $1/C^2$ от $U_{\text{обр}}$ для пленки с температурой синтеза 545 °С $U_{\text{изм}} = 0,1 \text{ В}$, $f = 1 \text{ кГц}$; (б) – зависимость величины ϕ_b от температуры синтеза пленок PZT(54/46). Величина ϕ_b определена на основе ВФХ, полученных при частоте $f = 1 \text{ кГц}$, амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{изм}} = 0,1 \text{ В}$. Отрицательные значения ϕ_b означают, что экстраполяция к оси абсцисс не пересекает предварительно ось ординат.

Анализируя график $1/C^2(U_{обр})$ при положительном напряжении (рисунок 9,а), 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 исчезает. Экстраполяция к оси абсцисс линейного участка графика дает величину $\Phi_b = 0,65$ эВ.

Аналогичный расчет был проведен и для пленок с другими температурами синтеза. На рисунке 9,б приведена зависимость величины потенциального барьера на интерфейсе PZT(54/46)-Pt от температуры синтеза исследуемых пленок. Данная зависимость проходит через максимум при значении температуры синтеза равном 555 °С.

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 9,б, 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 видно из представленных выше результатов, величины потенциального барьера, определенные из ВАХ и ВФХ, существенно отличаются. Это связано с тем, что при расчете из ВАХ не была учтена поляризация сегнетоэлектрика, которая вносит значительный вклад в величину потенциального барьера на интерфейсе. В работе [7] при определении величины потенциального барьера спонтанная поляризация учтена в виде дополнительного слагаемого следующим образом:

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

где P – спонтанная поляризация, ϵ_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость. Таким образом, величина потенциального барьера, определенная из вольт-амперных характеристик, на самом деле есть величина $\Phi_{B,app}^0$, представленная в уравнении (4).

На основе экспериментальных данных была рассчитана величина поляризационного слагаемого $\sqrt{qP/4\pi\epsilon_0^2\epsilon_r\epsilon_{st}}$ в уравнении (4). За значение P в данном выражении взяли величину спонтанной поляризации из литературы [8], которая для пленок PZT порядка $100 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$. Значение ϵ_r , определенное из ВАХ при различных температурах, считали равным 6, величина ϵ_{st} принята равной 200. Данные значения позволили оценить вклад в высоту потенциального барьера поляризационного слагаемого, равного приблизительно 0,4 эВ. Этим обусловлено различие в величинах потенциальных барьеров на интерфейсах PZT(54/46)-Pt.

Из представленных выше экспериментальных результатов следует, что зависимости ряда исследованных электрофизических характеристик от температуры синтеза пленок PZT(54/46) носят экстремальный характер. В качестве наиболее вероятной причины подобного поведения следует выделить наличие избыточного свинца в пленках. Авторами работы [9] на пленках PZT, идентичных исследуемым в данной работе, получена зависимость содержания свинца от температуры синтеза пленок, которая носит экстремальный характер в интервале 550 – 560 °С. Также авторами [9] сообщается, что исследуемые пленки PZT представляют собой поликристаллические сферолитовые образования, причем с увеличением количества свинца ($T_{\text{синт}} = 540 - 560$ °С) поперечный размер перовскитовых блоков уменьшается с 20 – 30 до 5 – 15 мкм. При уменьшении количества свинца в пленке ($T_{\text{синт}} > 560$ °С), размер сферолитов вновь возрастает до 20 – 30 мкм.

В интервале температур 540 – 580°С авторы [10] отмечают наличие двух фазовых переходов первого рода: от низкотемпературной фазы пирохлора 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 [10] при отжиге при температуре 540 – 550 °С. Фазовая трансформация происходила посредством образования и разрастания отдельных островков перовскитовой фазы в низкотемпературной пирохлорной матрице.

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 пирохлора, 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 минимально при данной температуре синтеза.

При повышении температуры синтеза пленок PZT(54/46) до 550 – 560 °С авторы [10] отмечают целый ряд структурных изменений, которые 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 на несколько порядков значений электропроводности $\sigma_{DC}^{нач}$ для пленок с указанными температурами синтеза. Наибольший скачок величины тока происходит в пленках, синтезированных при $T_{\text{синт}} = 550$ °С. Из экспериментальных данных также следует, что величина потенциального барьера на интерфейсе PZT(54/46)-Pt, полученная из ВФХ, максимальна при $T_{\text{синт}} = 555$ °С

Авторами [10] также сообщается, что при температурах отжига пленок PZT(54/46) 570 – 580 °С наблюдается завершение фазового перехода фаза I – фаза II. В качестве главной особенности пленки с температурой синтеза 570 °С,

которую удалось выявить из экспериментальных данных, следует отметить смену пропускного и запирающего направления тока с увеличением приложенного напряжения на вольт-амперной характеристике.

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 (~10⁵ 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 ($\mu = (2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ см²·В⁻¹·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 кВ·см⁻¹ для пленки с $T_{\text{синт}} = 540$ °С и в полях до 30 – 80 кВ·см⁻¹ для пленок с другими температурами синтеза. Причем для пленки с $T_{\text{синт}} = 550$ °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 °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 кВ·см⁻¹ и от 0,2 до 2,0 эВ соответственно, причем зависимость данных величин от температуры синтеза близка к параболической с максимумом при $T_{\text{СИНТ}} = 550 - 555$ °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 эВ. Для исследуемых пленок определен вклад поляризации в величину потенциального барьера на границе Pt-PZT, численно его величина составила 0,4 эВ.
8. На основе петель диэлектрического гистерезиса в исследуемых пленках PZT(54/46) определены величины остаточной поляризации, изменяющиеся в пределах от 4 до 20 мкКл·см⁻² с минимумом при $T_{\text{СИНТ}} = 555$ °С, коэрцитивного поля, значения которого находятся в интервале от 25 до 60 кВ·см⁻¹, а также определены внутренние поля смещения, которые достигают 10 кВ·см⁻¹.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Jonscher, A. K. Universal relaxation law. / A. K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectric Press, 1996. – 380 p.
3. Тареев, Б. М. Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
4. 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.
5. Kundu, T. K. Temperature Dependence of Electrical Conduction in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films / T. K. Kundu, J. Y.-M. Lee // *Ferroelectrics*. – 2005. – V. 328. – Issue 1. – P. 53 – 58.
6. Родерик, Э. Х. Контакты металл-полупроводник / Э. Х. Родерик. – Пер. с англ./ Под ред. Г. В. Степанова. – М.: Радио и связь, 1982. – 208 с.
7. Pintilie, L. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films / L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, M. Alexe // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – P. 104103.
8. 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.
9. Сенкевич, С. В. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок Pb(Zr,Ti)O₃ + 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.
10. Пронин, И. П. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/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.

Технический редактор А.В. Жильцов
 Подписано в печать 14.10.2014. Формат 60x84 ¹/₁₆.
 Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ № 415.
 Тверской государственный университет
 Редакционно-издательское управление
 Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
 Тел. РИУ (4822) 35-60-63.

