

# Кинетика переключения поляризации в облученных тонких пленках PZT

© Д.К. Кузнецов, И.С. Батулин, В.Я. Шур, N. Menou\*, C. Muller\*, T. Schneller\*\*, A. Sternberg\*\*\*

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

\* L2MP-UMR CNRS 6137,  
Université du Sud Toulon Var,  
F-83957 La Garde, France

\*\* IWE Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen,  
D-52074 Aachen, Germany

\*\*\* Institute of Solid State Physics, University of Latvia,  
LV-1063 Riga, Latvia

E-mail: vladimir.shur@usu.ru

Исследовалось влияние облучения электронами, нейтронами и синхротронным излучением на циклическое переключение поляризации в тонких пленках цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT). Показано, что изменение формы токов переключения обусловлено формированием пространственно неоднородного связанного внутреннего поля с учетом ускорения объемного экранирования, вызванного облучением. Установлена корреляция между структурными изменениями и эволюцией тока переключения, измеренными как при облучении, так и после него.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-16770 и 04-02-96009-р2004урал), Рособразования (грант № 49130 программы „Развитие научного потенциала высшей школы“), CRDF BRHE и Рособразования (грант ЕК-005-XI).

PACS: 77.22.Ej, 77.55.+f, 77.84.Dy

## 1. Введение

Эффект усталости (уменьшение переключаемого заряда при длительном циклическом переключении поляризации) интенсивно изучается в сегнетоэлектрических пленках [1–5]. Недавно удалось обнаружить, что этот эффект сопровождается изменением микроструктуры [6–8]. В настоящей работе для выявления корреляции между изменениями микроструктуры и параметров переключения в сегнетоэлектрических конденсаторах использован рентгеноструктурный анализ высокого разрешения (с помощью синхротронного излучения). Изучено изменение формы тока переключения, вызванного проникающим излучением, и ее изменение при циклическом переключении.

## 2. Эксперимент

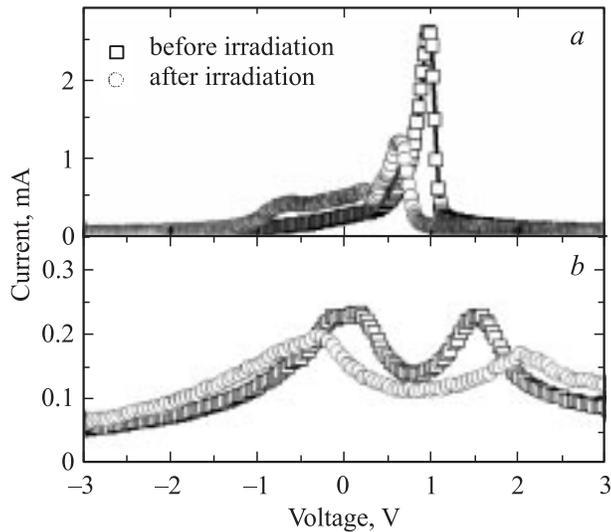
Для изучения влияния рентгеновского излучения использовались тонкие пленки  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  (PZT) толщиной 150 nm, нанесенные методом золь-гель на подложки Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [4]. Пиролиз каждого слоя проводился при 400°C, а для кристаллизации использовался быстрый термический отжиг в O<sub>2</sub> при 700°C. После напыления (с использованием маски) изолированных верхних Pt-электродов проводился заключительный отжиг в O<sub>2</sub> при 700°C. Пленки обладали выраженной текстурой [111]. Сегнетоэлектрические конденсаторы облучались и изучались с помощью рентгеновской дифракции высокого разрешения на источнике D2AM

синхротронного излучения (Гренобль, Франция) с длиной волны 0.77 Å. Рентгеновский луч фокусировался на одном конденсаторе. Наблюдались брэгговские рефлексы (100)<sub>T</sub> и (001)<sub>T</sub> тетрагональной и (100)<sub>R</sub> ромбоэдрической фазы. Измерение переключения проводилось системой Aix-ACCT TF-Analyser 2000, а также автоматизированной установкой с близкими параметрами, созданной в Уральском госуниверситете. Циклическое переключение производилось биполярными прямоугольными импульсами с частотой 5 kHz. Ток переключения регистрировался до и после облучения в треугольных импульсах поля частотой 100 Hz. Для выявления структурных изменений при циклическом переключении проводилось *in situ* измерение рентгеновской дифракции в проходящей моде в диапазоне 10.4–11.4° с шагом 0.02°.

Облучение нейтронами осуществлялось на реакторе TRIGA Mark II (Atomic Institute of Austrian Universities, Vienna, Austria) при 60°C дозой  $3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^{-2}$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ), а облучение электронами — в CIEMAT (Madrid, Spain) при 80°C дозой 38 MGy. Исследовались тонкие пленки  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  толщиной 1 μm, изготовленные методом золь-гель на подложке Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si с золотыми верхними электродами.

## 3. Рентгеновское облучение после переключения

Облучалась серия образцов, циклически переключающихся различное количество раз (от 1 до 10<sup>8</sup>) и поляризованных в одном направлении. В свежих образцах облу-



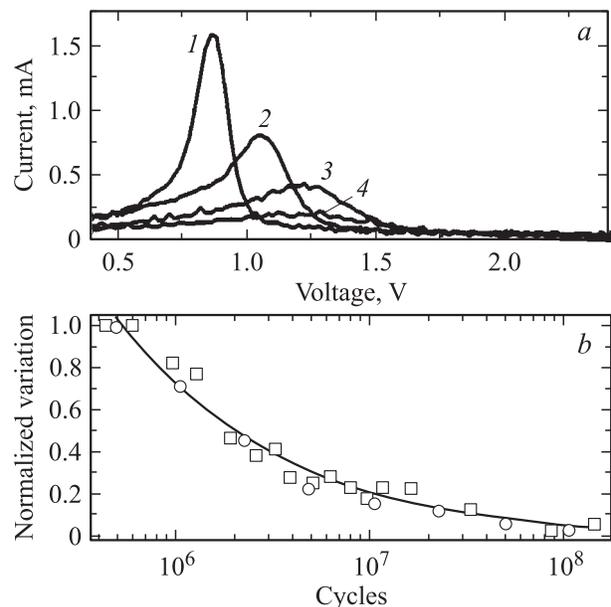
**Рис. 1.** Ток переключения до и после синхротронного рентгеновского облучения. *a* — свежий образец, *b* — после  $10^8$  циклов переключения.

чение приводило к „расщеплению тока переключения“ (формированию двух пиков), а в длительно переключавшихся образцах — к увеличению расщепления, существовавшего до облучения (смещению пиков) (рис. 1), причем конкретная форма тока и ее изменение зависели от исходного состояния доменной структуры. Такое поведение можно объяснить изменением при облучении внутреннего поля смещения  $E_b$ , стабилизирующего существующую доменную структуру. Известно, что благодаря наличию тонкого неполярного поверхностного слоя между сегнетоэлектриком и электродом в объеме после завершения внешнего экранирования существует остаточное деполяризующее поле. Объемное экранирование этого поля приводит к возникновению  $E_b$  [9]. Нами предложен метод, позволяющий связать форму тока при квазистатическом переключении с функцией распределения  $E_b$  [10]. Этот подход позволяет отнести появление двух пиков тока переключения после облучения свежих полидоменных образцов за счет разного знака  $E_b$  в различных доменах.

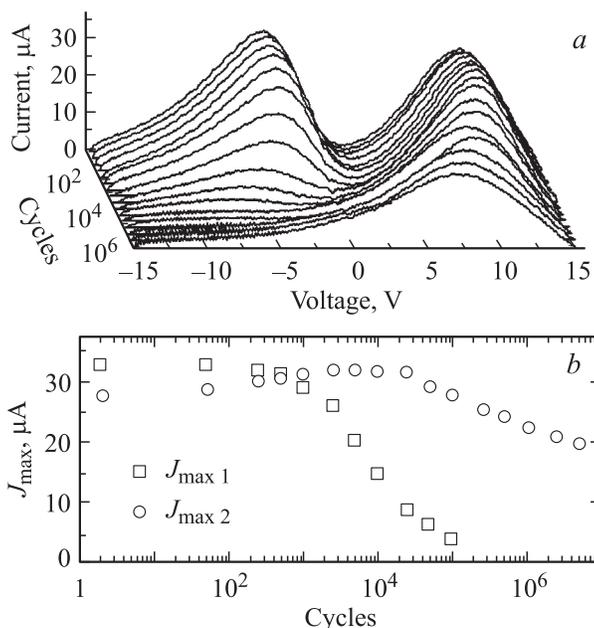
Нами было показано, что эффект усталости можно рассматривать как пространственно неоднородный кинетический эффект памяти (nonuniform kinetic imprint), приводящий к увеличению дисперсии функции распределения  $E_b$  и как следствие к появлению кинетически „замороженных“ доменов, не переключающихся в поле заданной величины [3,10]. Следовательно, наблюдаемое после переключения уширение тока вызвано изменением функции распределения  $E_b$  (рис. 1). Облучение образца после длительного переключения увеличивает  $E_b$ , что приводит к наблюдаемому смещению пиков, причем направление смещения различается для разных пиков (рис. 1, *b*). Наблюдаемое ускорение эффекта усталости обусловлено увеличением скорости экранирования, по-

скольку излучение индуцирует дополнительные свободные носителя заряда.

При циклическом переключении в процессе облучения проанализировано поведение максимального значения и полуширины тока переключения на стадии усталости [3,4] при облучении. Сильное уменьшение максимального значения и уширение тока переключения (рис. 2, *a*), а также соответствующее изменение функции распределения  $E_b$  вызваны изменением пространственного распределения параметров переключения [3]. Уменьшалась также и величина пика брэгговского отражения  $(101)_T$  (из-за большого времени, необходимого для записи  $\Theta$ - $2\Theta$ -сканов, регистрировался только один пик) (рис. 2, *b*). Следует отметить, что нормированное изменение максимума тока переключения и величины брэгговского пика хорошо аппроксимируются зависимостью  $j_{\max}(N) = j_0 + A[\exp(c/N^{0.5}) - 1]$ , полученной в рамках кинетического подхода к эффекту усталости [10] (рис. 2, *b*). Обнаруженная корреляция между относительным уменьшением максимумов брэгговского пика и тока переключения при циклическом переключении (рис. 2, *b*) является доказательством связи между структурными изменениями и эффектом усталости. Для объяснения изменения структурных параметров нами предложены две модели [11]. Согласно одной из них формирование  $E_b$  влияет на отношение параметров решетки, а пространственная неоднородность  $E_b$  приводит к неоднородному уширению и соответствующему уменьшению максимума  $(101)$  брэгговского пика [11].



**Рис. 2.** *a* — ток переключения при циклическом переключении в процессе синхротронного рентгеновского облучения после различного количества циклов переключения: 1 — 1, 2 —  $10^4$ , 3 —  $2 \cdot 10^5$ , 4 —  $2 \cdot 10^6$ ; *b* — зависимость нормированных изменений максимального значения тока переключения и интенсивности брэгговского пика  $(101)_T$  от количества циклов переключения.



**Рис. 3.** *a* — эволюция тока переключения, *b* — изменение величины различных пиков в процессе циклического переключения после облучения электронами.

Облучение нейтронами и электронами сильно изменяет форму тока переключения. Переключаемый заряд облученных образцов очень мал. В настоящей работе представлены только результаты электронного облучения, поскольку облучение нейтронами дает качественно похожие эффекты. Ток переключения после облучения содержит два разделенных пика (рис. 3, *a*). Это обусловлено объемным экранированием, вызванным облучением. При длительном циклическом переключении облученных образцов форма тока изменяется, причем поведение разных пиков существенно отличается (рис. 3, *a*). Первый пик, соответствующий обратному переключению, уменьшается и исчезает после  $10^4$  циклов переключения, а второй растет до  $10^5$  циклов переключения, а затем уменьшается существенно медленнее (рис. 3, *b*) [3]. Такая конкуренция эффектов формовки и усталости в дальнейшем будет изучена детально.

#### 4. Заключение

В работе исследовано воздействие рентгеновского синхротронного, электронного и нейтронного излучений на переключение поляризации в тонких пленках PZT. Показано, что форма тока переключения наиболее чувствительна к облучению и результат облучения существенно зависит от исходного состояния доменной структуры. Наблюдаемые эффекты отнесены за счет ускорения объемного экранирования. Измерение токов переключения после облучения позволяет не только стабилизировать исходную доменную структуру, но и получать о ней количественную информацию. Корреля-

ция между микроструктурными изменениями при циклическом переключении и эволюцией тока переключения объясняется формированием пространственно неоднородного внутреннего поля смещения. Выявленные закономерности воздействия проникающей радиации важны для применения сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти при специальных воздействиях.

#### Список литературы

- [1] A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, E.L. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **90**, 3, 1387 (2001).
- [2] J.F. Scott. *Ferroelectric Memories*. Springer, Berlin–Heidelberg (2000).
- [3] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, I.S. Baturin. *J. Appl. Phys.* **90**, 12, 6312 (2001); В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, Е.В. Николаева, Е.И. Шишкин, И.С. Батурин. *ФТТ* **44**, 11, 2049 (2002).
- [4] V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, I.S. Baturin, D. Bolten, O. Lohse, R. Waser. *MRS Sym. Proc.* **655**, CC10.8.1 (2001).
- [5] J.F. Scott, M. Dawber. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 25, 3801 (2000).
- [6] S. Kimura, K. Izumi, T. Tatsumi. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 13, 2365 (2001).
- [7] M. Liu, K.J. Hsia. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 19, 3978 (2003).
- [8] C. Thompson, A. Munkholm, S.K. Streiffer, G.B. Stephenson, K. Ghosh, J.A. Eastman, O. Auciello, G.-R. Bai, M.K. Lee, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 22, 3511 (2001).
- [9] В.М. Фридкин. *Фотосегнетоэлектрики*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [10] V.Ya. Shur, I.S. Baturin, E.I. Shishkin, M.V. Belousova. *Ferroelectrics* **291**, 27 (2003); V.Ya. Shur, I.S. Baturin, E.I. Shishkin, M.V. Belousova. *Integr. Ferr.* **53**, 379 (2003).
- [11] N. Menou, Ch. Muller, I.S. Baturin, V.Ya. Shur, J.-L. Hodeau. *J. Appl. Phys.* **97**, 064 108 (2005).