

КИНЕТИКА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

© В.Я.Шур, С.Д.Макаров, Н.Ю.Пономарев, В.В.Волегов,
Н.А.Тонкачева, Л.А.Суслов,* Н.Н.Салащенко,* Е.Б.Клюенков*

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики
при Уральском государственном университете,
620083 Екатеринбург, Россия

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603000 Нижний Новгород, Россия
(Поступила в Редакцию 3 ноября 1995 г.

В окончательной редакции 11 января 1996 г.)

Представлены результаты исследования кинетики доменов при быстром переключении в эпитаксиальных гетероструктурах PZT/YBCO. Использование оригинального метода математической обработки позволило определить из формы тока переключения особенности исходной доменной структуры, основные стадии эволюции доменов в поле и полевую зависимость кинетических параметров.

Новейшие достижения в технологии получения сегнетоэлектрических тонких пленок позволяют создавать интегральные устройства с эпитаксиальными слоями. Обычно эпитаксиальные сегнетоэлектрические пленки наносят на монокристаллические подложки с эпитаксиальным подслоем проводящего оксида в качестве нижнего электрода. Эпитаксиальные гетероструктуры демонстрируют отличные деградационные характеристики [1], и их потенциальное применение в качестве элементов энергонезависимой памяти с произвольной адресацией стимулирует детальное изучение кинетики доменной структуры при быстром переключении поляризации.

Регистрация токов переключения при воздействии прямоугольных импульсов поля является практически единственным методом экспериментального изучения быстрого переключения в тонких пленках. В результате использования разработанной нами математической обработки [2,3] из формы токовых импульсов удается определять параметры, описывающие кинетику доменов. Процесс переключения рассматривается при этом как результат зародышеобразования и димерного роста доменов в ограниченном объеме. В эпитаксиальных пленках полярные оси во всех зернах параллельны, что позволяет использовать приближение пространственно однородного электрического поля. В работе определены полевые зависимости основных кинетических параметров для эпитаксиальных пленок, нанесенных на различные подложки.

1. Эксперимент

Эпитаксиальные гетероструктуры $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ создавались лазерным напылением с использованием эксимерного лазера с длиной волны 248 нм. На ориентированные монокристаллические пластины (001)- SrTiO_3 и (110)- NdGaO_3 , нагретые до 715°C , лазерным распылением наносились эпитаксиальные слои YBCO толщиной 100–250 нм. При нанесении сегнетоэлектрических пленок подложки нагревались до 550°C при парциальном давлении кислорода 26 Па. Толщина пленок PZT составляла от 300 до 450 нм, а средний размер зерен был около 400 нм.

Для электрических измерений при помощи магнетронного напыления с использованием масок наносились верхние электроды из никеля площадью около $4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$. Слои YBCO служили нижними электродами. Суммарное сопротивление электродов не превышало 20 Ω . Структура и состав пленок и подслоев исследовались рентгеновскими методами. Полуширины линий качания для пиков (002) пленки PZT и (005) для YBCO составляли 0.5 и 0.9° соответственно, что подтверждает высокое структурное совершенство исследуемых структур.

При измерении токов переключения к сегнетоэлектрическому конденсатору прикладывалась последовательность спаренных биполярных импульсов длительностью 20 μs и частотой повторения 1 kHz. Время нарастания не превышало 10 ns для напряжений до 15 V. Ток измерялся по падению напряжения на последовательном сопротивлении 1.5 Ω . Как обычно, для получения тока переключения емкостная составляющая тока (ток во втором импульсе) вычиталась из тока, измеренного при воздействии первого импульса [4,5].

2. Описание кинетики переключения

Проведенные нами ранее эксперименты по наблюдению кинетики доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и компьютерное моделирование показали, что форма тока переключения существенно зависит от формы и размеров переключаемых объемов. Нами было предложено [2,3] теоретическое описание кинетики доменов в конечном объеме, базирующееся на двух основных идеях. Во-первых, была модифицирована классическая формула Колмогорова-Аврами (К-А) [6,7]. Во-вторых, весь процесс переключения был поделен на отдельные стадии с различной размерностью роста [3]. Эволюция доменов на каждой стадии успешно описывалась модифицированной формулой К-А с соответствующим набором кинетических параметров. Математическая обработка токов переключения в монокристаллах, керамике и тонких пленках, а также результатов компьютерных экспериментов показала, что предложенные формулы позволяют адекватно описывать процесс переключения от начала до конца. Из значений подгоночных параметров удается однозначно определять такие физически ясные кинетические характеристики, как скорость бокового движения доменных стенок, плотность доменов на единицу площади и их зависимость от времени.

Известно, что в любом сегнетоэлектрическом тонкопленочном конденсаторе наблюдается значительное самопроизвольное обратное пе-

реключение после выключения электрического поля. В результате образуется значительное количество «обратных» доменов, поляризация в которых направлена противоположно переключавшему полю. Из этого следует, что процесс переключения поляризации в поле всегда начинается с роста обратных доменов (и остаточных доменов при неполном переключении) боковым движением доменных стенок. В слабых полях этот механизм (так называемая β -модель [2,6]) преобладает в течение всего процесса переключения. С ростом поля увеличивается вклад вновь образующихся доменов (α -модель [2,6]). Таким образом, в обычных экспериментальных условиях процесс переключения в тонких пленках следует рассматривать как результат конкуренции этих механизмов ($\beta + \alpha$ -модель).

Ранее нами было показано [2,3], что форма тока переключения существенно изменяется при «анизотропном ограничении». Эта особенность может быть вызвана анизотропией скорости бокового движения доменных стенок или различием геометрических размеров переключаемого объема (например, прямоугольный объем при двумерном росте). Проанализируем возможную природу анизотропии ограничения в тонких пленках PZT. Принято считать, что переключение происходит независимо в различных зернах [8,9], но обычная форма зерен не может обеспечить анизотропии ограничения. Однако анизотропия может быть связана с особенностями исходной доменной структуры. С помощью просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что в пленках PZT она состоит из областей, занятых 180° доменами, разделенных узкими 90° доменами [9-11]. Подвижность 90° доменных стенок настолько низка, что при быстром переключении их можно считать неподвижными. Таким образом, в пленках PZT даже в зернах «изотропной формы» и при изотропной скорости бокового движения доменных стенок наблюдается независимое 180° переключение в существенно «анизотропных» областях — узких полосках.

3. Теоретический анализ

Рассмотрим кинетику доменов в пространственно однородном и не изменяющемся при переключении поле, т.е. при постоянных вероятности зародышеобразования и скорости бокового движения доменных стенок. Эти условия, конечно, существенно идеализированы, однако, как было показано нами ранее [2,3], они позволяют описывать основные особенности кинетики доменов в монокристаллах и, следовательно, могут быть использованы для эпитаксиальных пленок.

Типичные зависимости от времени скорости изменения доли объема, занятой переключенными доменами (аналог импульсов тока переключения), полученные компьютерным моделированием для β -модели в «анизотропном случае», приведены на рис. 1 (условия моделирования описаны в [2,3]). Изменение вида аппроксимационных кривых вызвано «геометрической катастрофой» (переходом от двумерного роста к одномерному). Для $\beta + \alpha$ -модели эта особенность также наблюдается, хотя и несколько менее заметна (рис. 1).

Рассмотрим этот эффект в рамках предлагаемого подхода. Зависимость от времени плотности тока переключения в сегнетоэлектри-

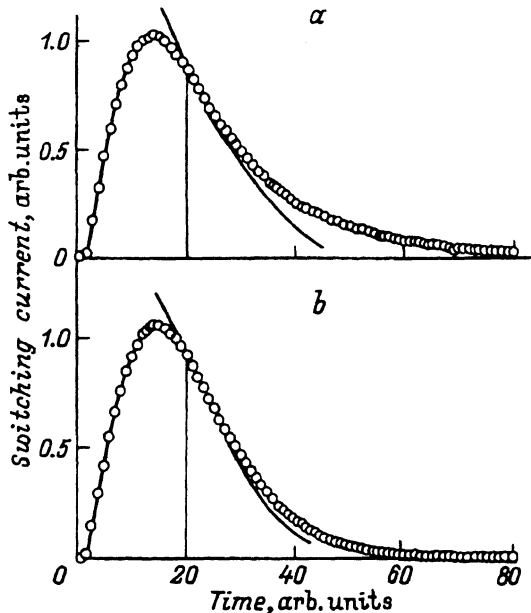


Рис. 1. Зависимости от времени тока переключения, полученные в результате компьютерного моделирования для β - (a) и $\beta + \alpha$ -моделей (b) в анизотропном случае (размеры матрицы 1000×20).

Результаты моделирования (точки) аппроксимированы формулами (1) и (4) (кривые).

в конденсаторе по определению имеет вид

$$j(t) = 2P_s \left(dq(t)/dt \right). \quad (1)$$

Для β -модели и двумерного роста в изотропном случае может быть получена следующая зависимость от времени доли объема, занятого непереключенными доменами $q(t)$ [2]:

$$q(t) = \exp \left[-(t/t_o)^2 (1 + t/t_m) \right], \quad (2)$$

где константа t_m учитывает взаимодействие растущих доменов с границами переключаемого объема.

Для анизотропного случая следует дополнительно учитывать геометрические превращения, и на различных стадиях процесса переключения зависимости $q(t)$ качественно различаются.

Для $\beta + \alpha$ -модели форма токовых импульсов зависит от отношения r между плотностями возникающих и исходных доменов

$$r = \beta^{-1} \int_0^{t_s} \alpha dt, \quad (3)$$

где β — суммарная плотность остаточных и обратных доменов на единицу площади, α — производная от плотности возникающих доменов, t_s — время переключения.

Рассмотрим β -процесс (для $r \ll 1$) при двумерном росте доменов в объеме прямоугольной формы площадью $S = AL^2$, где A — анизотропия переключаемого объема (отношение сторон прямоугольника),

$$q(t) = \begin{cases} \exp\left[-(t/t_{o1})^2(1+t/t_{m1})\right], & 0 < t < t_c, \\ \exp\left[-(t/t_{o2})(1+t/t_{m2})\right], & t_c < t < t_s, \end{cases} \quad (4)$$

где $t_c = L/v$ — время катастрофы, L — наименьший размер переключаемого объема (в пленках PZT среднее расстояние между соседними 90° доменами), v — скорость бокового движения доменных стенок, $t_{o1} = (C_1 N_o/A)^{-1/2} t_c$, $t_{o2} = (C_2 N_o/A)^{-1} t_c$, C_1, C_2 — константы формы для первой и второй стадий переключения, N_o — суммарное количество остаточных и обратных доменов, $t_{m1}^{-1} = t_m^{-1} + t_{m2}^{-1}$, $t_{m2}^{-1} = (dN/dt) N_o^{-1}$, dN/dt — скорость изменения количества доменов.

Формулы (1), (4) успешно использовались для математической обработки экспериментальных результатов в монокристаллах и тонких пленках [2,3].

Таким образом, при анизотропном ограничении размерность роста изменяется скачком при $t = t_c$. Для β -модели (при $dN/dt = 0$) эффект выражен более ярко по сравнению с $\beta + \alpha$ -моделью, поскольку в первом случае на заключительной стадии переключения (при $t > t_c$) в выражении (4) отсутствует дополнительный член, обусловленный влиянием образующихся доменов.

4. Экспериментальные результаты

Типичные импульсы токов переключения, измеренные для различных напряжений с учетом падения напряжения на последовательном сопротивлении и электродах, приведены на рис. 2. Экспериментальные результаты успешно аппроксимировались формулами (1), (4) (рис. 3), что позволяло определять полевые зависимости кинетических параметров. Полевая зависимость скорости бокового движения доменных стенок, полученная из зависимости $t_o(U)$, приведена на рис. 4. В предположении активационной зависимости скорости от поля

$$V(E) = V_m \exp(-E_{ac}/E) \quad (5)$$

определена величина поля активации $E_{ac} = 1.2 \cdot 10^6$ В/см.

Следует отметить, что приведенные формулы получены для полного переключения, тогда как из полевых зависимостей переключенного заряда видно, что в слабых полях наблюдается лишь частичная переориентация доменов. Тем не менее формулы применимы и для переключения из полидоменного состояния со значительной долей непереключенного объема. В этом случае можно рассматривать исходную доменную структуру как результат мнимой стадии переключения до приложения электрического поля.

Как было показано выше, количество остаточных доменов определяет кинетику переключения поляризации, особенно на начальной стадии процесса. С ростом поля N_o уменьшается, что приводит к ослаблению вклада β -процесса. В то же время в сильных полях появление

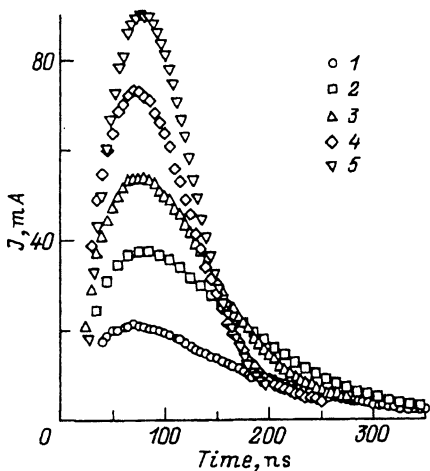


Рис. 2. Импульсы тока переключения в эпитаксиальной гетероструктуре PZT/YBCO, измеренные при различных напряжениях V . Толщина пленки PZT — 400 нм, подложка NdGaO₃. V (V): 1 — 2.6, 2 — 3.3, 3 — 3.9, 4 — 4.5, 5 — 5.2.

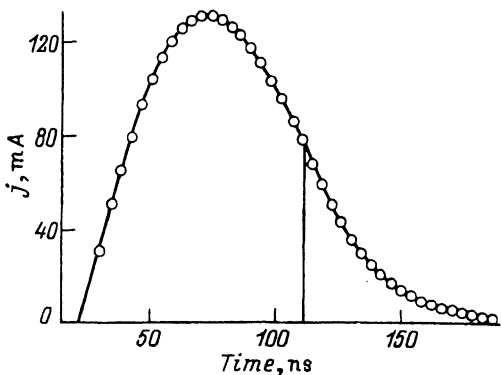


Рис. 3. Зависимость от времени тока переключения в эпитаксиальной гетероструктуре PZT/YBCO.

Толщина пленки PZT — 400 нм, подложка NdGaO₃, переключающее напряжение — 6.4 V, плотность переключаемого заряда — 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Экспериментальные точки аппроксимированы формулами (1), (4) ($\beta + \alpha$ -модель).

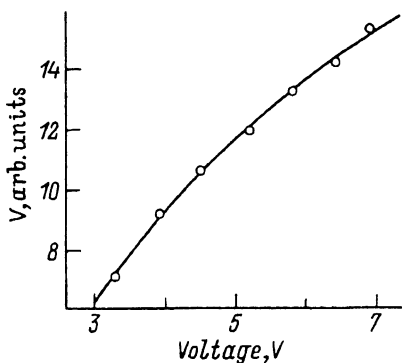


Рис. 4. Полевая зависимость скорости бокового движения доменных стенок для эпитаксиальных гетероструктур PZT/YBCO на подложке из NdGaO₃.

Экспериментальные точки аппроксимированы формулой (5).

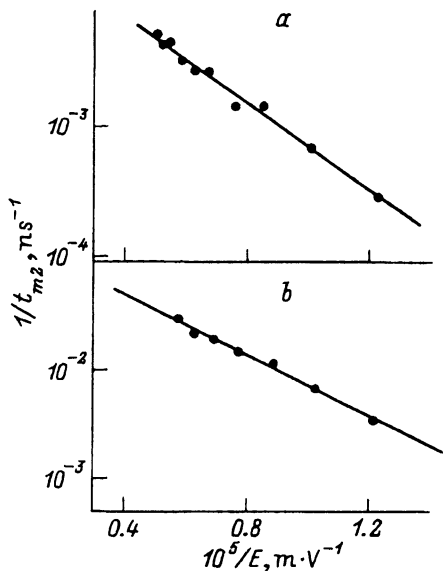


Рис. 5. Полевые зависимости $1/t_{m2}$ для эпитаксиальных гетероструктур PZT/YBCO, нанесенных на SrTiO₃ (a) и NdGaO₃ (b).

E_{ac} ($10^{-7} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$): a — 1.7, b — 1.8.

новых доменов становится более интенсивным, что увеличивает вклад α -процесса. В результате наблюдается сильное увеличение $1/t_{m1}$ и $1/t_{m2}$ с ростом поля (рис. 5).

Полевые зависимости $(dN/dt)N_0^{-1}$ существенно различаются для гетероструктур, нанесенных на различные подложки (рис. 5). Этот факт может быть объяснен в рамках нашей модели. Известно, что плотность и размеры 90° доменов в тонких пленках зависят от несоответствия параметров решетки и различия коэффициентов термического расширения подложек и пленок [1]. Для малых L («узких» независимо переключающихся полос) сильнее выражено влияние границ, и момент геометрической катастрофы (смены размерности) смещается к началу процесса переключения. Таким образом, отмеченное различие между кинетикой переключения в гетероструктурах, изготовленных на различных подложках, может быть отнесено за счет сравнительно больших средних размеров независимо переключающихся объемов (меньшей плотности 90° доменов в исходной доменной структуре) в гетероструктурах на SrTiO_3 .

Таким образом, в работе показано, что предложенная математическая обработка токов переключения, измеренных в эпитаксиальных тонких пленках в широком диапазоне полей, позволяет определить геометрию исходной доменной структуры и количественно описать ее дальнейшую эволюцию в поле. Метод может быть использован при исследовании любых интегральных устройств и позволит интерпретировать процессы старения и деградации в терминах физически ясных параметров, описывающих кинетику доменов при переключении.

Приведенные исследования выполнены при частичной поддержке Международного научного фонда (гранты № NMV000 и NMV300) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-02-2451).

Список литературы

- [1] Speck J.S., Seifert A., Pompe W., Ramesh R. J. Appl. Phys. **76**, 1, 477 (1994).
- [2] Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Makarov S.D., Volegov V.V. Integrated Ferroelectrics **5**, 4, 293 (1994).
- [3] Шур В.Я., Румянцев Е.Л., Макаров С.Д. ФТТ **37**, 6, 1687 (1995).
- [4] Dimmler K., Parris M., Butler D., Eaton S., Pouligny B., Scott J.F., Ishibashi Y. J. Appl. Phys. **61**, 12, 5467 (1985).
- [5] Scott J.F., Kammerdiner L., Parris M., Traynor S., Ottenbacher V., Shewabkeh A., Oliver W.F. J. Appl. Phys. **64**, 2, 787 (1988).
- [6] Колмогоров А.Н. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [7] Avrami M. J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **9**, 17 (1941).
- [8] Duiker H.M., Beale P.D. Phys. Rev. **B41**, 1, 490 (1990).
- [9] Klee M., Mackens U., De Veirman A. Ferroelectrics **140**, 211 (1993).
- [10] Huffman M., Zhu J., Al-Jassim M.M. Ferroelectrics **140**, 191 (1993).
- [11] Seifert A., Lange F.F., Speck J.S. J. Mater. Res. **10**, 3, 680 (1995).