

Тонкопленочный конденсатор $M/\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3/M$ как поляризационно-чувствительный фотозлемент¹

© Л.А. Делимова, В.С. Юферев, И.В. Грехов, А.А. Петров*, К.А. Федоров*, В.П. Афанасьев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Исследован стационарный фототок в режиме короткого замыкания при облучении предварительно поляризованных субмикронных конденсаторов с поликристаллической пленкой $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) светом с длиной волны $\lambda > 0.4 \mu\text{m}$. Обнаружено, что структуры с разными интерфейсами M/PZT , различающиеся по величине токов утечки более чем на порядок, демонстрируют практически одинаковое значение фототока, который всегда направлен против сегнетоэлектрической поляризации пленки PZT. Хотя величина фототока определяется степенью поляризованности пленки, наблюдаемый фототок не является током деполяризации сегнетоэлектрика. Таким образом, $M/\text{PZT}/M$ конденсатор ведет себя как поляризационно-чувствительный фотозлемент. В рамках предложенной теории гетерофазной среды рассчитана зависимость фототока от величины предварительной поляризации, которая разумно согласуется с экспериментальными результатами.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-01370-а и программой РАН „Физика конденсированных сред“, проект „Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“.

PACS: 73.50.Pz, 77.22.Ej, 77.84.Dy

Интерес к фотоотклику субмикронных конденсаторных структур $M/\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT)/ M при облучении их светом видимого или УФ-диапазона связан с возможным применением этого эффекта для неразрушающего считывания информации в сегнетоэлектрической (СЭ) памяти. Предполагается, что носители, возбуждаемые светом внутри PZT, вследствие некоего фотовольтаического (ФВ) эффекта, связанного с СЭ-поляризациями, могут создавать ток в режиме короткого замыкания, который и обеспечит неразрушающее считывание информации. Однако исследования [1–8] показали, что природа фотоотклика в PZT и его зависимость от поляризации остаются противоречивыми. Первое наблюдение быстрого фотоотклика при облучении поликристаллической пленки PZT светом с длиной волны $\lambda = 532 \text{ nm}$ выявило в режиме короткого замыкания ток, направление которого совпадало с направлением СЭ-поляризации, что объяснялось пироэлектрическим эффектом [1]. Эта интерпретация была подтверждена на эпитаксиальных пленках PZT, облученных светом с $\lambda = 633 \text{ nm}$, которые показали переходный пироэлектрический и стационарный фотогальванический токи [2]. Но в отличие от [1] эти токи были направлены против электрического смещения. Токи, совпадающие, как и в [1], с направлением поляризации, наблюдались в sol-gel-осажденных пленках PZT при освещении светом с $\lambda = 350 \text{ nm}$, что приписывалось объемному ФВ-эффекту [3], и в эпитаксиальных пленках PZT, освещенных светом с $\lambda = 200–800 \text{ nm}$, что объяснялось ФВ-эффектом на барьере Шоттки [4]. Аналогичная интерпретация ФВ-эффекта на барье-

ре Шоттки использовалась для объяснения поляризационно-независимого переходного фототока, наблюдавшегося в sol-gel-пленках PZT при облучении их светом с $\lambda = 370–750 \text{ nm}$ [5]. Поляризационно-независимый фототок, наблюдавшийся при облучении светом с $\lambda = 365 \text{ nm}$ в эпитаксиальных структурах Pt/PZT/STON, связывался с $p-n$ -переходом на PZT/STON-интерфейсе [6]. В [7] было обнаружено, что фото- и пироток, наблюдавшиеся при облучении RF-осажденных пленок PZT светом с $\lambda = 630 \text{ nm}$, зависят от условий поляризации. В [8] наблюдалась деградация фотонапряжения на пленках $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ при их многоцикловом облучении светом УФ-диапазона, что связывалось с захватом фотоиндуцированных зарядов и экранированием поляризации на интерфейсах СЭ/электрод.

Ранее мы сообщали о совершенно другом взгляде на происхождение ФВ-тока в поликристаллической структуре Pt/PZT/Ir [9]. Измеряя короткозамкнутый ток при облучении этих структур светом с $\lambda > 0.4 \mu\text{m}$, мы показали, что, хотя фототок всегда направлен против СЭ-поляризации и контролируется величиной поляризации, он не является током деполяризации сегнетоэлектрика [9]. Мы объяснили этот результат, рассматривая поликристаллическую пленку как гетерофазную среду, состоящую из СЭ PZT-гранул и полупроводниковой PbO-фазы, выделяющейся на границах гранул PZT и формирующей проводящие каналы между электродами. В такой среде на интерфейсе PZT/PbO может возникнуть нескомпенсированный поляризационный заряд, создающий в PbO-канале электрическое поле, направленное против СЭ-поляризации. Это поле воздействует на но-

¹ Доклад на XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Санкт-Петербург, июнь 2008 г.)

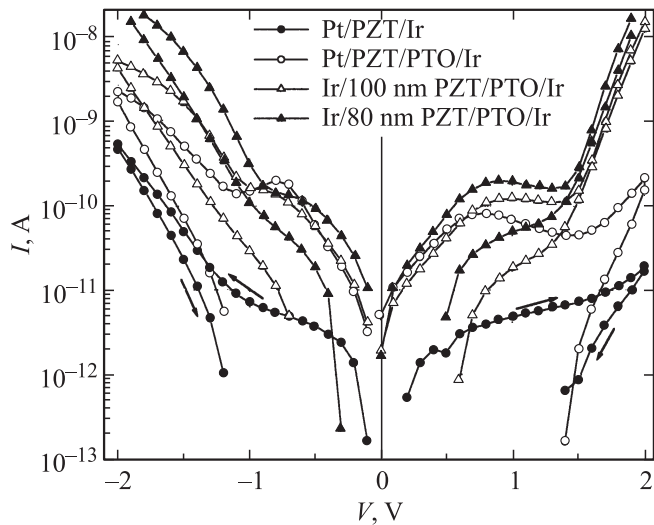


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости исследованных образцов, построенные в полулогарифмическом масштабе.

сители, фотовозбужденные в PbO-канале, стимулируя во внешней цепи ток в режиме короткого замыкания [9,10]. В настоящей работе указанный фотовольтаический эффект изучается на структурах с разными интерфейсами PZT/электрод.

Исследовались пленки PZT толщиной 80–100 nm, осажденные методом MOCVD на нижний Ir-электрод, нанесенный на Ti(10 nm)/SiO₂(200 nm)/Si-подложку при 200°C. Входное соотношение в источнике Zr:Ti = 40:60. В ряде образцов между нижним электродом и PZT использовался слой PbTiO₃ (PTO) толщиной 4 nm. Верхние Pt- или Ir-электроды диаметром 300 μm и толщиной 100 nm наносились через маску. Подобное исследование этих образцов приведено в [11–13]. Все пленки PZT имели ярко выраженную текстуру в направлении (111) и мелкодисперсную структуру, а также избыток Pb ~ 10 at.%, определенный методом ICP (Inductively Coupled Plasma technique) в изготовленных структурах. Различие интерфейсов достигалось использованием Pt или Ir в качестве верхнего электрода, а на нижнем интерфейсе — присутствием или отсутствием PTO-слоя. Вольт-амперные зависимости образцов, измеренные в режиме предварительной деполяризации с последующей подачей ступенек импульса напряжения с амплитудой 0.1 V и длительностью 5 s (измерение тока в конце ступеньки), приведены на рис. 1. Очевидно, что наблюдаемое в образцах различие токов более чем на порядок обусловлено влиянием интерфейсов. При исследовании ФВ-эффекта вначале образцы поляризовались в темноте внешним смещением $V = \pm 2$ V в течение 500 s. Затем смещение выключалось, и внешняя цепь замыкалась накоротко. Когда темновой переходной ток достигал нулевого уровня $\sim 10^{-13}$ A (предел разрешения прибора), образец освещался светом с $\lambda > 0.4 \mu\text{m}$, и в цепи наблюдался фототок короткого замыкания (КЗ), который

регистрировался с интервалом 1 s в течение 8000 s. Иногда свет выключался для контроля нулевого сигнала. Временные зависимости фототока КЗ, генерированного в структурах для двух противоположных направлений поляризации, приведены на рис. 2, *a* и *b*. Видно, что, несмотря на существенное различие в токах утечки, все образцы демонстрируют практически одинаковое значение фототока КЗ. Этот факт указывает на внутреннюю природу возникновения фототока и слабое влияние интерфейсов на его величину. Обнаружено, что направление фототока КЗ всегда противоположно направлению поляризации. Полный заряд, протекающий в цепи за 8000 s, $\sim (4-6) \cdot 10^{-8}$ C, в несколько раз больше, чем заряд остаточной СЭ-поляризации ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$ C). Это различие означает, что наблюдаемый фототок не является током деполяризации СЭ-пленки, и мы должны предположить, что структура содержит фотовольтаический элемент, ответственный за появление стационарного фототока КЗ. На рис. 3 для структур Pt/PZT/Ir

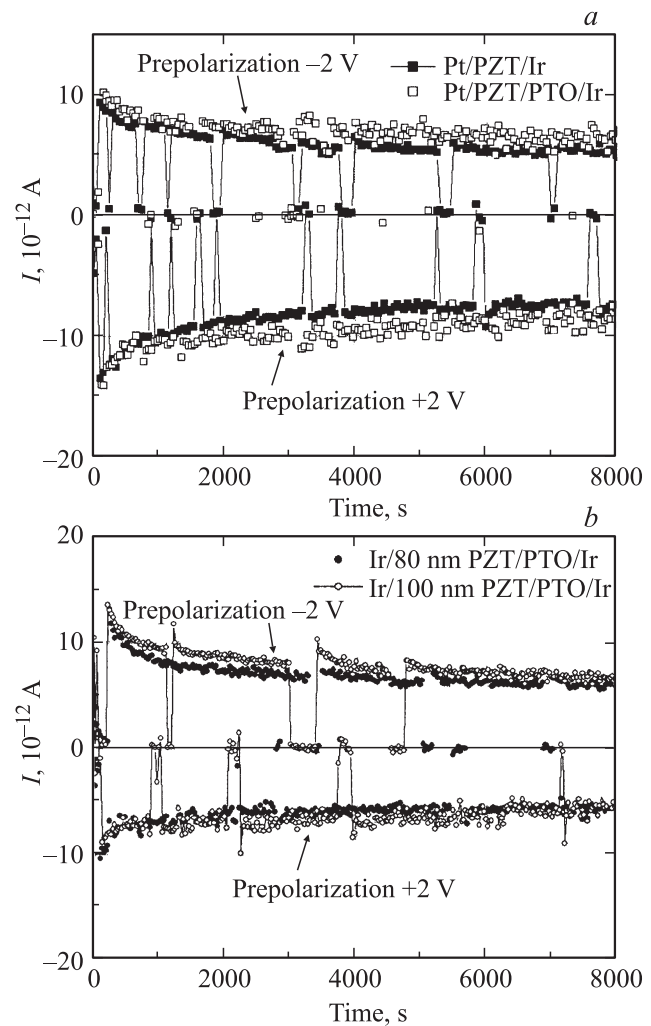


Рис. 2. Временные зависимости фототока КЗ, генерированного для двух противоположных направлений поляризации в различных структурах. *a* — Pt/PZT/Ir и Pt/PZT/PTO/Ir; *b* — Ir/PZT/PTO/Ir с толщиной PZT пленки 100 и 80 nm.

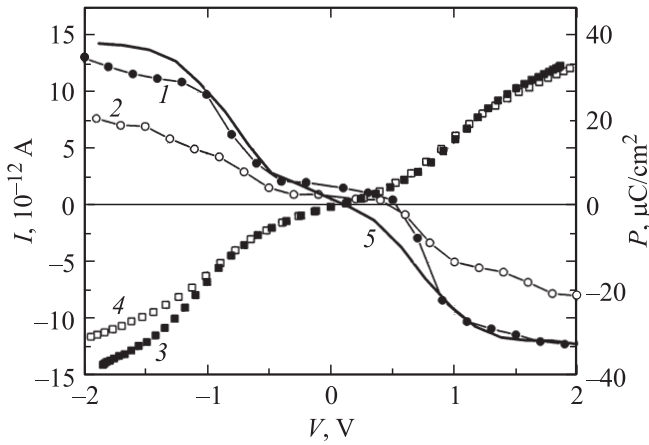


Рис. 3. Типичные зависимости фототока КЗ I (1, 2) и СЭ-поляризации P (3, 4) от внешнего смещения. 1, 3 — Pt/PZT/PbO/Ir, 2, 4 — Pt/PZT/Ir, 5 — расчетная зависимость тока для структуры Pt/PZT/PbO/Ir.

и Pt/PZT/PbO/Ir показаны типичные зависимости фототока КЗ $I(V)$ (кривые 1, 2), где V — внешнее смещение, задающее величину остаточной поляризации структуры: величина $I(V)$ измерялась при последовательном изменении полярности поляризующего смещения с одновременным уменьшением его амплитуды. Здесь же приведена зависимость СЭ-поляризации $P(V)$ (кривые 3, 4). Видно, что форма кривой $I(V)$ аналогична форме обратной зависимости $P(V)$. Этот факт указывает на то, что фототок КЗ в структурах управляется СЭ-поляризацией.

Чтобы объяснить эти результаты, мы развили модель гетерофазной среды, в которой поликристаллическая сегнетоэлектрическая пленка состоит из PZT-гранул и PbO-фазы с полупроводниковыми свойствами [9,10]. Это предположение основано на наших исследованиях, в которых было показано, что избыток Pb в мишени $Pb(Zr_{54}Ti_{46})O_3$ локализуется в пленке в виде PbO на границах зерен PZT [14]. За счет вакансий донорно-акцепторного типа PbO можно рассматривать как компенсированный, почти собственный полупроводник (ширина запрещенной зоны ~ 2.3 eV) [15], формирующий проводящий каналы. При освещении свободные носители возбуждаются равномерно в PbO, где коэффициент поглощения света $\sim 10^3$ cm $^{-1}$ [15]. Схема поперечного сечения структуры Pt/PZT/Ir, включающей половину гранулы PZT и половину канала PbO, приведена на рис. 4, а. Предполагается, что канал PbO окружает гранулу PZT со всех сторон, причем толщина и длина канала составляют $2h$ и $2d_1$ соответственно. Из-за поверхностной шероховатости пленки толщина канала у электродов увеличивается до значения на металле $2h_1$; $Z = f(x)$ описывает геометрию PZT/PbO-интерфейса. В поляризованной пленке на краях гранулы PZT должен появиться СЭ-поляризационный заряд положительного и отрицательного знаков. В области $h_1 < z < H$ при $x = \pm d$, где $2H$ — ширина гранулы, этот заряд компен-

сируется свободными носителями металла. В области $h < z < h_1$, $d_1 < x < d$, где $2d$ — толщина пленки, такой компенсации не происходит и поляризационный заряд создает электрическое поле E как внутри гранулы, так и в канале PbO. Для нахождения поля и фототока рассматривались уравнение Пуассона для потенциала ψ внутри PZT-гранулы и PbO-канала и транспортные уравнения для электронов n и дырок p в канале. Как и в работах [9,10], предполагалось, что ψ , n и p слабо меняются вдоль оси z , что позволило после интегрирования по z свести задачу к следующей системе одномерных уравнений:

$$\frac{d}{dx} \left[\epsilon_0 (\epsilon_s f + \epsilon_f (H - f)) \frac{d\psi}{dx} \right] = P \frac{df}{dx} + (H - f) \frac{dP}{dx} - (p - n)fq, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{q} f J_p \right) + f(G - R) = 0, \quad (2)$$

$$-\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{q} f J_n \right) + f(G - R) = 0. \quad (3)$$

Здесь ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_s и ϵ_f — диэлектрические постоянные PbO и PZT соответственно; $P = P_S \text{th} \left(\frac{E - E_C}{2\delta} \right)$, $\delta = E_C \left[\ln \frac{P_S + R_R}{P_S - P_R} \right]^{-1}$, E_C — коэрцитивная сила, P_S — максимальная поляризация, P_R — остаточная поляризация [16]; $f(x)$ — параболическая функция в диапазоне $d_1 < x < d$, (рис. 4, а); $J_n = -q\mu_n n \nabla \psi + kT\mu_n \nabla n$, $J_p = -q\mu_p p \nabla \psi - kT\mu_p \nabla p$ — электронная и дырочная плотности тока, где q — элементарный заряд, k — константа Больцмана. T — температура, μ_n , и μ_p — соответственно электронная и дырочная подвижности, G — скорость фотогенерации; R — скорость рекомбинации $R = \frac{pn - n_1^2}{\tau_p(n+n_1) + \tau_n(p+p_1)}$, где $n_1 = n_i \exp \left(\frac{E_i - E_f}{kT} \right)$, $p_1 = n_i \times \exp \left(\frac{E_i - E_f}{kT} \right)$, $E_i = -q\psi$, E_f — уровень ловушки, τ_n и τ_p — время жизни электронов и дырок соответственно [9]. В уравнении (1) учтено обратное влияние поля нескомпенсированного поляризационного заряда на саму поляризацию, поэтому остаточная поляризация уже не является постоянной во всем объеме гранулы, а зависит от координат [10]. Следует сказать, что предложенная одномерная модель, строго говоря, справедлива при условиях $(h_1 - h) \ll (d - d_1)$ и $H \sim h_1$, которые в нашем случае удовлетворяются далеко не всегда. Однако, как показывают приведенные далее результаты расчетов, данная модель качественно правильно описывает все основные наблюдаемые свойства рассматриваемого ФВ-эффекта. Граничные условия для уравнений (1)–(3) на интерфейсе Pt(Ir)/PZT имеют вид $x = -d$: $\psi = 0$, $J_p = -vp$, $J_n = vn$, $x = d$: $\psi = 0$, $J_p = vp$, $J_n = -vn$, где v — эффективная диффузионная скорость носителей [9]. Правая сторона (1) представляет собой заряд Q ,

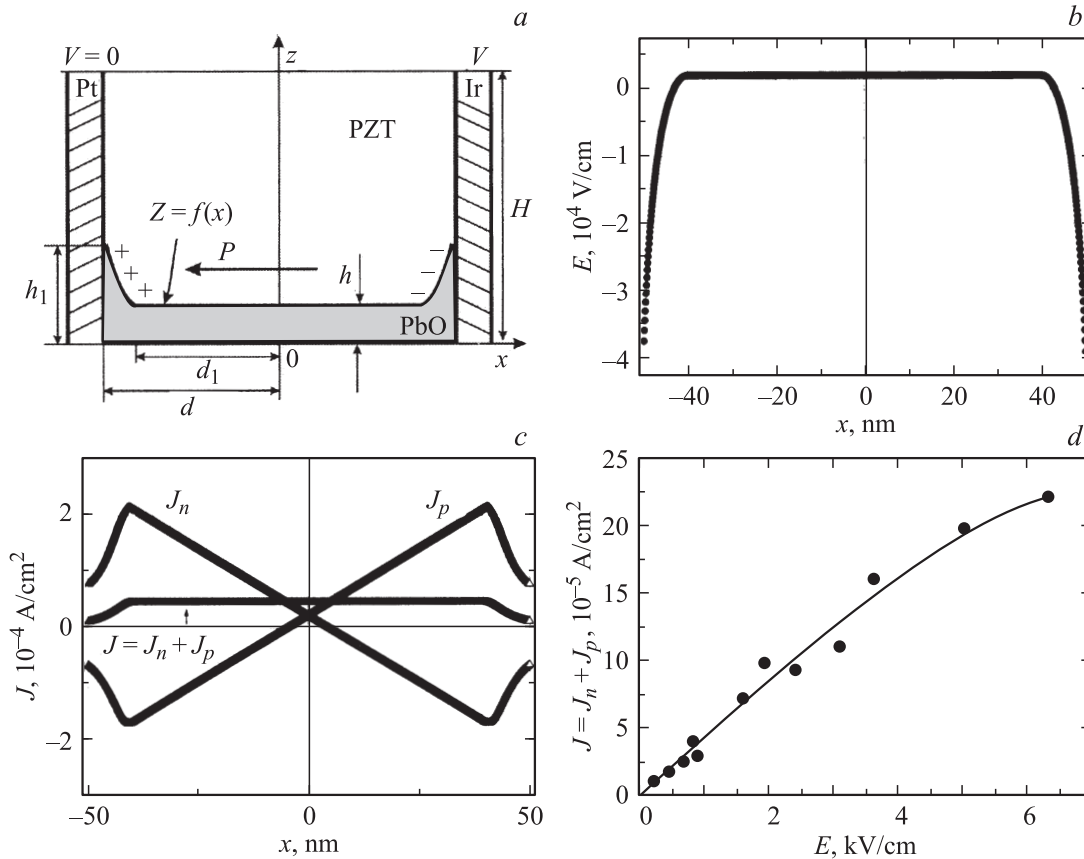


Рис. 4. а) Схема поперечного сечения структуры Pt/PZT/Ir, включающая половину гранулы PZT и половину канала PbO. б) Координатное распределение электрического поля E в канале. в) Координатное распределение плотностей электронного J_n , дырочного J_p и полного $J = J_n + J_p$ тока в канале. д) Полная плотность тока в канале как функция электрического поля. Параметры расчета приведены в тексте.

который генерирует электрическое поле E . Связь Q и E рассмотрена в [17], где показано, что при нулевом внешнем смещении поле E растет с расстояниями h_1 и $(d - d_1)$, которые определяют протяженность области некомпенсированного поляризационного заряда. На рис. 4 приведены координатные распределения поля (рис. 4, б) и токов (4, в и д) в канале, рассчитанные из уравнений (1)–(3) для следующих параметров: $d = 50$ nm, $d_1 = 40$ nm, $H = 30$ nm, $h = 2.5$ nm, $h_1 = 10$ nm, $E_C = 6.1 \cdot 10^4$ V/cm, $P_S = 34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_R = 21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\varepsilon_f = 10$, $\varepsilon_S = 20$, $\mu_n = \mu_p = 0.1$ cm²/V · s, $\tau_n = \tau_p = 10^{-6}$ s, $n_1 = p_1 = 10^{12}$ cm⁻³, $v = 10^3$ cm/s, $G = 3 \cdot 10^{20}$ cm⁻³s⁻¹. Как видно из рис. 4, б, во всем канале кроме области вблизи интерфейсов поле направлено против СЭ-поляризации, и оно вызывает дрейф электронов к Pt-верхнему и дырок к Ir-нижнему электродам. Носители пролетают канал за время $\tau_l \sim 10^{-8}$ s, не компенсируя поляризационный заряд. Около электродов носители преодолевают некоторый потенциальный барьер [9] и достигают электродов, вызывая во внешней цепи фототок $J = J_n + J_p$, направленный против СЭ-поляризации (рис. 4, в). Зависимость фототока J от

значения поля E в средней части канала, рассчитанная для разных значений d_1 и h_1 , приведена на рис. 4, д. Мы полагаем, что носители, возбуждаемые в каналах PbO на расстоянии порядка их диффузионной длины (~ 500 nm) от непрозрачного электрода, могут диффундировать к электроду и быть вовлеченными в транспорт электрическим полем. За время пролета τ_l носители успевают продиффундировать под электродом внутрь структуры на расстояние ~ 100 nm. Поэтому каналы, расположенные на периметре верхнего электрода, могут принимать участие в транспорте и вносить вклад в фототок. Их общая площадь составляет $\sim 1.3 \cdot 10^{-7}$ cm², что соответствует измеряемому фототоку $\sim 0.8 \cdot 10^{-11}$ A. На рис. 3 кривая 5 показывает зависимость фототока, рассчитанную для образца Pt/PZT/PTO/Ir по уравнениям (1)–(3) для значений поляризации, соответствующих экспериментальной кривой 3. Видно, что расчетная (5) зависимость $I(V)$ разумно согласуется с измеренной кривой (I), что указывает на правильность предложенной модели. Некоторое расхождение наблюдается в области малых поляризаций, где измеренная кривая (I) меняет знак при больших значениях поляризации, чем расчетная

кривая (5). Попытки модифицировать модель показали, что ни введение дефектного слоя около интерфейса, ни асимметричная компенсация заряда на интерфейсах не могут объяснить наблюдающегося расхождения. Можно предположить, что часть света поглощается внутри PZT-гранулы и вызывает появление небольшого тока, который в соответствии с аномальным ФВ-эффектом в сегнетоэлектриках совпадает с направлением поляризации [18] и поэтому компенсирует фототок, связанный с исследуемым ФВ-эффектом.

Таким образом, в конденсаторных структурах на основе гетерофазных пленок PZT с разными интерфейсами электрод/PZT направление и величина фототока контролируется направлением и величиной сегнетоэлектрической поляризации. Показано, что интерфейсы слабо влияют на величину фототока КЗ, что указывает на внутреннюю природу его возникновения. В рамках предложенной теории гетерофазной среды, учитывающей обратное влияние поля поляризационного заряда на величину поляризации, рассчитана зависимость фототока от величины предварительной поляризации, которая разумно согласуется с экспериментальными результатами.

Авторы благодарят Samsung Advance Institute of Technology за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] S. Thakoor. Appl. Phys. Lett. **60**, 3319 (1992).
- [2] J. Lee, S. Esayan, J. Prohaska, A. Safari. Appl. Phys. Lett. **64**, 294 (1994).
- [3] A. Kholkin, O. Boiarkine, N. Setter. Appl. Phys. Lett. **72**, 130 (1998).
- [4] L. Pintlilie, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, M. Alexe. J. Appl. Phys. **101**, 064 109 (2007).
- [5] В.К. Ярмаркин, Б.М. Гольцман, М.М. Казанин, В.В. Леманов. ФТТ **42**, 511 (2000).
- [6] Y. Watanabe, M. Okano. Appl. Phys. Lett. **78**, 1906 (2001).
- [7] А.А. Богомолов, О.Н. Сергеева, Д.А. Киселев, И.П. Пронин, В.П. Афанасьев. ФТТ **48**, 1123 (2006).
- [8] M. Qin, K. Yao, Y.C. Liang, B.K. Gan. Integr. Ferroelectrics **95**, 105 (2007).
- [9] L.A. Delimova, V.S. Yugerev, I.V. Grekhov, P.V. Afanasjev, G.P. Kramar, A.A. Petrov, V.P. Afanasjev. Appl. Phys. Lett. **91**, 112 907 (2007).
- [10] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, A.A. Petrov, P.V. Afanasjev, I.V. Grekhov. Ferroelectrics, multiferroics, and magnetoelectrics / Eds J.F. Scott, V. Gopalan, M. Okuyama, M. Bibes. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrednale, PA (2008). V. 1034E. K10-77.
- [11] L.A. Delimova, I.V. Grekhov, D.V. Mashovets, S.E. Tyaginov, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park. Appl. Phys. Lett. **87**, 192 101 (2005).
- [12] В.П. Афанасьев, П.В. Афанасьев, И.В. Грехов, Л.А. Делимова, С.-П. Ким, Ю.-М. Коо, Д.В. Машовец, А.В. Панкрашкин, Й. Парк, А.А. Петров, С. Шин. ФТТ **48**, 1130 (2006).
- [13] L.A. Delimova, I.V. Grekhov, D.V. Mashovets, I.E. Titkov, V.P. Afanasjev, P.V. Afanasjev, G.P. Kramar, A.A. Petrov. Ferroelectrics **348**, 25 (2007).

- [14] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов. Письма в ЖТФ **27**, 56 (2001).
- [15] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Энергия, Л. (1979). 142 с.
- [16] S.L. Miller, P.J. McWhorter. J. Appl. Phys. **72**, 5999 (1992).
- [17] L.A. Delimova, D.V. Mashovets, V.S. Yuferev. Integr. Ferroelectrics **102**, 1, 1 (2009).
- [18] V.M. Fridkin, A.A. Grekov, P.V. Ionov. Ferroelectrics **8**, 433 (1974).