

## Метод определения заряда ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл

© Л. Делимова, И. Грехов, Д. Машовец, С. Шин\*, Ю.-М. Коо\*, С.-П. Ким\*, Я. Парк\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт передовых технологий Самсунга,  
Суон 440-600, Корея

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах металл/сегнетоэлектрик полностью истощенной сегнетоэлектрической пленки с двумя барьерами Шоттки. Метод основан на перезарядке ловушек, индуцированной импульсом внешнего смещения. Определен диапазон смещений и параметров структуры металл/сегнетоэлектрик/металл, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона. С помощью этого метода из измерений переходного тока определена плотность заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) конденсаторов. Величина интерфейсного заряда, оцененная из плотности ловушек, оказалась значительно меньше остаточной поляризации PZT пленки. Наблюдаемое соответствие между симметрией интерфейсных зарядов ловушек и симметрией гистерезисных петель и токов переключения указывает на объективность оценки плотности ловушек, определяемой с помощью развитого метода.

Работа была поддержана Samsung Advanced Institute of Technology, программами Фундаментальных исследований Президиума РАН „Незкоразмерные квантовые структуры“, РАН „Физика конденсированных сред“ и грантом РФФИ-НШ № 758.2003.2.

PACS: 77.22.-d, 77.55.+f, 77.84.Dy, 73.20.At

Ловушки, расположенные на интерфейсах металл/сегнетоэлектрик (М/С), в значительной степени определяют свойства тонкопленочного сегнетоэлектрического (СЭ) конденсатора. Интерфейсный заряд, связанный с зарядкой и перезарядкой этих ловушек, компенсирует или маскирует действительную величину поляризации СЭ пленки. Поэтому способность оценивать величину заряда ловушек на интерфейсах изготовленной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл (М/С/М) чрезвычайно важна. Наиболее широко в М/С/М структурах применяется PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (PZT). Исследование ловушек как в объемном [1–3], так и в тонкопленочном [4–10] PZT проводилось разными методами, но все они применялись к достаточно толстым СЭ пленкам. Повышение плотности записи памяти стимулирует понижение толщины СЭ пленки до величин, меньших области истощения, индуцированной барьером Шоттки (БШ). Иными словами, М/С/М представляет собой истощенную СЭ пленку между встречно-включенными БШ, поэтому возникает потребность в коррекции используемых методов. Мы разработали метод оценки плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя БШ.

Метод основан на перезарядке интерфейсных ловушек под действием импульса внешнего смещения, приложенного к структуре М/С/М. Смещение сдвигает поверхностный потенциал СЭ пленки относительно уровня Ферми. В результате часть ловушек оказывается ниже уровня Ферми, так что дырки с этих ловушек эмитируются в валентную зону и выносятся из области истощения электрическим полем, вызывая переходный ток во внешней цепи. Чтобы найти взаимосвязь между ин-

терфейсными ловушками и переходным током в М/С/М, мы развили модель [11], описывающую координатную зависимость электрического поля  $E(x)$ , потенциала  $\Psi(x)$  и поляризации  $P(x)$  от смещения и предыстории тонкой СЭ пленки с двумя БШ

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_0 + \frac{\partial P}{\partial E}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -E(x), \quad (2)$$

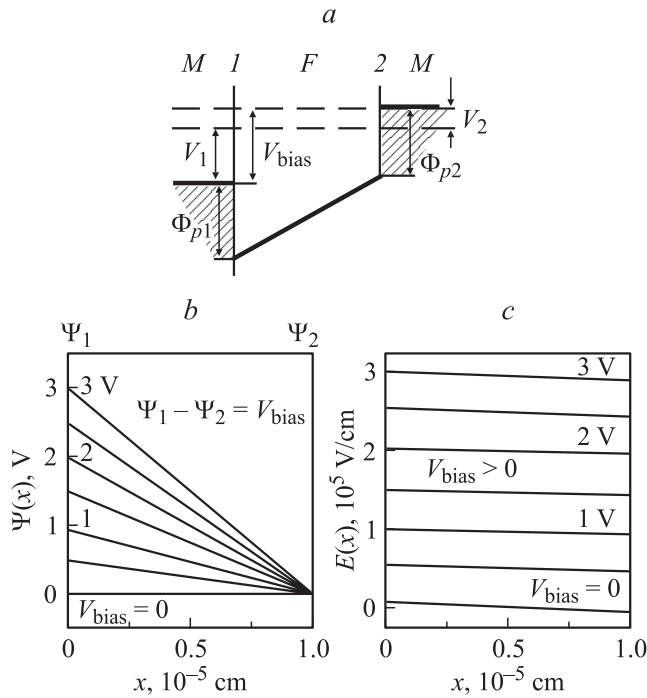
$$\frac{\partial P}{\partial x} = \rho \left( \frac{\epsilon_f - 1}{\epsilon_f} \right), \quad \epsilon_f = 1 + \epsilon_0^{-1} \frac{\partial P}{\partial E}. \quad (3)$$

Здесь  $\rho$  — плотность пространственного заряда,  $\epsilon_f$  — диэлектрическая постоянная СЭ,  $\epsilon_0$  — проницаемость вакуума. Уравнения (1)–(3) можно решить самосогласованно. Граничные условия на интерфейсах М/С,  $x = 0$  и  $x = d$ , где  $d$  — толщина СЭ пленки, задаются через поверхностный потенциал. Выбираем  $P(E)$  в виде вверх ( $P^+$ ) и вниз ( $P^-$ ) идущих ветвей петли гистерезиса [12]

$$P^\pm(E) = \pm P_S \times \operatorname{tg} h \left[ \frac{\pm E - E_C}{2\delta} \right],$$

$$\delta = E_C \left[ \ln \frac{P_S + P_R}{P_S - P_R} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Здесь  $P_S$  — поляризация насыщения,  $P_R$  — остаточная поляризация,  $E_C$  — коэрцитивное поле. Для вычислений полагаем  $P_S = 36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_R = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_C = 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ ,  $d = 100 \text{ nm}$ , потенциал БШ  $\Phi_{B1} = \Phi_{B2} = 1 \text{ V}$ ,  $\rho = qN$ , где  $q$  — элементарный заряд и  $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**Рис. 1.** Структура М/РЗТ/М при положительном смещении, приложенном к контакту 1 относительно контакта 2. *a* — зонная диаграмма; распределения: *b* — потенциала  $\Psi(x)$  и *c* — электрического поля  $E(x)$  вдоль СЭ пленки при изменении  $V_{\text{bias}}$  через 0.5 V.

Известно, что РЗТ, изготовленный с избытком кислорода, можно рассматривать как *p*-полупроводник, у которого подвижность дырок очень мала,  $\mu(600^\circ\text{C}) \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  и транспорт осуществляется посредством механизма полярона малого радиуса [1] через мелкие центры  $\text{Pb}^{3+}$  [2], расположенные прямо над валентной зоной. Обмен дырок происходит между уровнями интерфейсных ловушек и поляронной зоной с плотностью локализованных состояний  $N \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [1]. Поскольку плотность дырок в РЗТ-пленках  $N \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [13], поляронную зону можно рассматривать как слабо заселенную и считать, что носители в ней подчиняются статистике Больцмана [14]. Вычисления при нулевом смещении показали, что электрические поля, индуцированные в СЭ пленке встречно-включенными БШ, компенсируют друг друга в большой степени. В результате потенциал вдоль пленки фактически не меняется (рис. 1, *b* и *c*,  $V = 0$ ). Смещение  $V = V_1 + V_2$ , приложенное к контакту 1 относительно контакта 2, сдвигает потенциал первого БШ на  $V_1$  в обратном направлении и второго БШ на  $V_2$  в прямом направлении (рис. 1, *a*). Соотношение между  $V_1$  и  $V_2$  контролируется током утечки через структуру [15], который одновременно является обратно-смещенным током  $J_{\text{rev1}}$  одного и прямо-смещенным током  $J_{f2}$  другого перехода. Равенство  $J_{\text{rev1}} = J_{f2}$  возможно, только если  $V_1 \gg V_2$ . Смещение задает изменения поверхностного потенциала:  $\Psi_1 = V_1$  и  $\Psi_2 = V_2$ , при этом

$\Psi_1 - \Psi_2 = V_1 - (-V_2) = V$ . Результаты интегрирования (рис. 1, *c*) показывают, что хотя  $E$  зависит от  $V$ , но меняется вдоль СЭ пленки очень слабо. Пренебрегая зависимостью  $E(x)$  вдоль пленки, уравнения (1)–(2) можно решить аналитически

$$E(x, V) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_f} x + \frac{\rho \cdot d}{2\varepsilon_0 \varepsilon_f} + \frac{V}{d},$$

$$\Psi(x, V) = \frac{\rho}{2\varepsilon_0 \varepsilon_f} x^2 + \frac{V}{d} x - \frac{\rho \cdot d}{2\varepsilon_0 \varepsilon_f} x + \Psi_1. \quad (5)$$

Действительно, зависимостью  $E(x)$  можно пренебречь, если  $V \gg \frac{\rho \cdot d^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_f}$ . Это условие определяет диапазон смещений и параметров СЭ пленки, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона. Для рассматриваемых конденсаторов это условие имеет вид  $V > 0.25 \text{ V}$ . Из рис. 1, *b* видно, что смещение фактически задает изменение поверхностного потенциала  $\Psi_s$  обратно-смещенного интерфейса, т.е. контролирует число ловушек на нем, участвующих в перезарядке. Исследуемый энергетический зазор  $\delta\varepsilon = qV_1$  не должен превышать половину запрещенной зоны, т.е. для РЗТ  $\delta\varepsilon_{\text{max}} \sim 1.75 \text{ eV}$  [16].

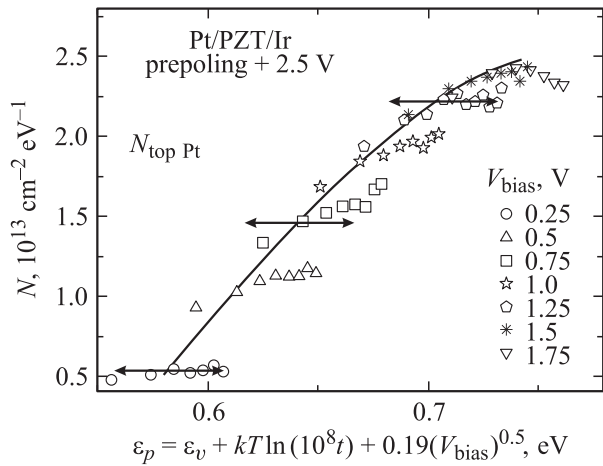
Ток, протекающий через структуру М/С/М при подаче ступеньки смещения, включает компоненты переходного тока  $J_{tc}$  и утечки. Переходный ток представляет собой скорость изменения полного заряда структуры, который включает заряды верхнего  $\sigma_{\text{top}}$  и нижнего  $\sigma_{\text{bot}}$  электродов, заряд ионизированных акцепторов в СЭ пленке  $Q_{sch}$ , заряд ловушек на верхнем ( $x = 0$ )  $\sigma_{t1}$  и нижнем ( $x = d$ )  $\sigma_{t2}$  интерфейсах

$$J_{tc} = \dot{\sigma}_{\text{top}} + \dot{\sigma}_{\text{bot}} + \dot{Q}_{sch} + \dot{\sigma}_{t1} + \dot{\sigma}_{t2}. \quad (6)$$

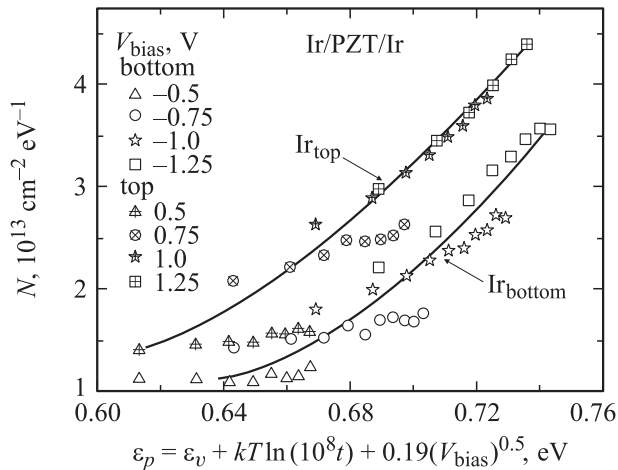
В полностью истощенной пленке ширина области объемного заряда не меняется со смещением, поэтому  $\dot{Q}_{sch} = 0$ . Как показано выше, при любой полярности смещения  $J_{tc}$  содержит информацию о перезарядке ловушек только на обратно-смещенном интерфейсе. Изменение заряда на электродах создает ток перезарядки емкости  $I_c$ . Поэтому ток  $J_{tc}$  имеет две компоненты перезарядки емкости и перезарядки ловушек  $\dot{\sigma}_i$

$$J_{tc} = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \Big|_{x=0} - \frac{\partial P}{\partial E} \Big|_{x=d} \right) \frac{1}{d} \frac{\partial V}{\partial t} + \dot{\sigma}_i, \quad (7)$$

которые могут быть разделены, поскольку имеют разные времена спада. Для используемых параметров цепи и исследуемых образцов время спада  $I_c$  равно  $\tau \sim 10 \text{ ms}$ , так что за  $0.2 \text{ s}$   $I_c$  падает до величины технического нуля ( $10^{-13} \text{ A}$ ). Для времен  $t > 0.2 \text{ s}$  переходной ток можно приписать перезарядке ловушек, которая длится десятки секунд. Аналогичный процесс рассматривался в [17] для структуры металл/окисел/полупроводник с одним БШ. Было показано, что скорость изменения заряда ловушек



**Рис. 2.** Распределение плотности ловушек на интерфейсе Pt/PZT, предварительная поляризация структуры: +2.5 V,  $\nu = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Точки — экспериментальные данные, кривая — профиль плотности ловушек (стрелки указывают диапазон точности,  $2kT$ , с которым определяется  $\epsilon_p$ ).



**Рис. 3.** Распределение плотности ловушек на интерфейсах Ir/PZT и PZT/Ir,  $\nu = 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

равна скорости эмиссии дырок с ловушек, которая находится интегрированием по свободным поверхностным состояниям в запрещенной зоне. Используя этот подход, можно записать для переходного тока в нашем случае

$$I_{tc} = \dot{\sigma}_t \cdot A \cong \frac{qkTA}{t} N_t(\epsilon_p), \quad (8)$$

где  $A$  — площадь интерфейса,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $N_t(\epsilon_p)$  — плотность ловушек на уровне  $\epsilon_p = \epsilon_v + kT \ln(\nu \cdot t)$ , который соответствует энергии наиболее заполненного состояния ловушки в момент времени  $t$  и определяется с точностью  $2kT$  [17]. Отсчет  $\epsilon_p$  идет от края запрещенной зоны  $\epsilon_v$ ,  $\nu$  — вероятность ионизации центра ловушки, в полупроводниках  $\nu \sim 10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . С учетом эффекта Пула–Френкеля  $\nu$  возрастает за счет понижения на  $\epsilon_{PF}$  энергии ионизации

центра в электрическом поле [18], так что для центра с зарядом  $Z = 1$  и  $\epsilon_f = 20$  имеем

$$\epsilon_p = \epsilon_v + kT \cdot \ln(\nu \cdot t) + \epsilon_{PF} = \epsilon_v + kT \cdot \ln(\nu \cdot t) + 0.19\sqrt{V_{bias}}. \quad (9)$$

Фактически  $\nu$  является параметром подгонки, поэтому для корректирования энергетического спектра ловушек нужны дополнительные сведения. Следуя уравнениям (8)–(9), из измерений переходного тока в тонкой структуре M/C/M можно определить плотность ловушек на обратно-смещенном интерфейсе.

Плотность ловушек на интерфейсах Pt(Ir)/PZT(100 nm)/Ir(Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) конденсаторов определялась из спада переходного тока, вызванного импульсом смещения  $V_{bias}$  в 200 s, приложенным к предварительно поляризованной структуре,  $V_{poling} \gg V_{bias}$ . Для вычислений  $N_t(\epsilon_p)$  по формулам (8)–(9) из измеренного тока вычитался ток утечки, определяемый как ток насыщения на конце зондирующего импульса. На рис. 2 показано распределение  $N_t(\epsilon_p)$  на верхнем Pt/PZT интерфейсе. Наблюдающийся рост  $N_t$  со смещением нельзя объяснить профилем распределения ловушек по координате пленки, так как ширина области истощения не меняется с величиной  $V_{bias}$ . Мы не можем однозначно приписать этот рост действительно энергетическому профилю  $N_t(\epsilon_p)$  или неучтенному в модели туннелированию носителей из металла.

Полагаем, что модель дает завышенное значение плотности ловушек, поэтому оценку  $N$  надо брать из измерений, сделанных при малых величинах  $V_{bias}$ . Полный заряд ловушек, найденный для  $\delta\epsilon \sim 1.75 \text{ eV}$ , составляет  $Q_{top} \sim 1.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  на верхнем Pt/PZT и  $Q_{bot} \sim 2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  на нижнем PZT/Ir интерфейсах, что много меньше  $P_R \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  для PZT. Такая малая разница в значениях  $Q_{top}$  и  $Q_{bot}$  не приводит к заметному встроенному полю, что согласуется с симметричными вольт-фарадными  $C-V$ - и вольт-амперными  $I-V$ -зависимостями для данного образца. На рис. 3 приведены распределения  $N_t(\epsilon_p)$  для верхнего и нижнего интерфейсов Ir/PZT/Ir-конденсатора. Разница заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах составляет  $\delta Q_{trap} \sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . В  $C-V$ - и  $I-V$ -зависимостях структуры Ir/PZT/Ir отчетливо определяется асимметрия напряжения в 0.1 V, что свидетельствует о наличии встроенного поля  $E_{built} \sim 10^4 \text{ V}/\text{cm}$ . Заряд, соответствующий такому значению  $E_{built}$ , согласуется с направлением и величиной  $\delta Q_{trap}$ , найденными из данных рис. 3. Таким образом, наблюдаемое соответствие между симметрией интерфейсных зарядов ловушек и симметрией гистерезисных петель и токов переключения указывает на объективность оценки плотности ловушек, определяемой с помощью развитого метода.

## Список литературы

- [1] V.V. Prisedsky, V.I. Shishkovsky, V.V. Klimov. *Ferroelectrics* **17**, 465 (1978).
- [2] J. Robertson, William L. Warren, Bruce A. Tuttle, Duane Dimos, Donald M. Smyth. *Appl. Phys. Lett.* **63**, *11*, 1519 (1993).
- [3] M.V. Raymond, D.M. Smyth. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 145 (1994).
- [4] Z. Wu, M. Sayer. *IEEE Proc. of the Eighth Inter. Sym. on the Application of Ferroelectrics*. Greenville, SC (1992). P. 244.
- [5] P.F. Baude, C. Ye, D.L. Polla. *Appl. Phys. Lett.* **64**, *20*, 2670 (1994).
- [6] T. Mihara, H. Watanabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Part I, *10*, 5664 (1995).
- [7] H.-M. Chen, J.-M. Lan, J.-L. Chen, J.Y.-M. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **69**, *12*, 1743 (1996).
- [8] T. Nishida, M. Matsuoka, S. Okamura, T. Shiosaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, Part I, *9B*, 5947 (2003).
- [9] L. Delimova, I. Liniichuk, D. Mashovets, I. Titkov, I. Grekhov. *Proc. 10th EMF*. Cambridge, U.K. *J. Conf. Abs.* **8**, 113 (2003).
- [10] Л.С. Берман, И.Е. Титков. *ФТП* **38**, *6*, 710 (2004).
- [11] L. Delimova, I. Grekhov, D. Mashovets, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park. *Proc of MRS2004 Fall Meeting*. Boston **830**, 183 (2004).
- [12] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dressendorfer. *J. Appl. Phys.* **68**, *12*, 6463 (1990).
- [13] Yukio Watanabe. *Phys. Rev. B* **57**, R5563 (1998-II).
- [14] И.Г. Ланг, Ю.А. Фирсов. *ФТТ* **5**, *10*, 2799 (1963).
- [15] S.M. Sze, D.J. Coleman, jr, A. Loya. *Sol. Stat. Electron.* **14**, *12-C*, 1209 (1971).
- [16] J.F. Scott. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Part 1, *4B*, 2272 (1999).
- [17] J.G. Simmons, L.S. Wei. *Sol. Stat. Electron.* **17**, *13*, 117 (1974).
- [18] С.Д. Ганичев, И.Н. Ясневич, В. Преттл. *ФТТ* **39**, *11*, 1905 (1997).