

# Оже-спектроскопия и свойства наноразмерных тонкопленочных структур Ir(Pt)/PZT(PZT/PT)/Ir

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

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

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

E-mail: VPAfanasyev@eltech.ru

Изучение профилей распределения элементов по толщине тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторных структур методом электронной Оже-спектроскопии позволило установить связь между элементным и фазовым составом структур и их электрофизическими свойствами. Выявлены особенности поведения подслоя титаната свинца сразу после изготовления и после старения структур. Показано, что в процессе старения изменение характеристик конденсаторных структур связано с диффузией элементов на интерфейсах и в пленке PZT на фоне значительного увеличения концентрации кислорода, в результате чего формируются оксидные слои, модифицирующие границы раздела, уменьшается плотность ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах для всех образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института передовых технологий Самсунга и Федерального агентства по образованию РФ в рамках программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2005 года (проект № 75122).

PACS: 85.50.-n, 82.80.Pv

Одним из путей повышения плотности записи информации в матрице сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) является уменьшение толщины сегнетоэлектрической пленки до наноразмерного масштаба [1–3]. При этом изменяются свойства самой сегнетоэлектрической пленки, возрастает влияние интерфейсов тонкопленочной конденсаторной структуры, изменяются условия переноса зарядов в процессе переключения остаточной поляризации и хранения информации [4,5]. Все эти изменения оказывают влияние на стабильность и надежность работы сегнетоэлектрических элементов памяти, создают проблему сохранения и надежного считывания записанной информации [6,7].

Целью настоящей работы является комплексное исследование трех видов тонкопленочных конденсаторных структур до и после искусственного старения, различающихся материалом верхнего электрода, толщиной пленки цирконата-титаната свинца (PZT), наличием или отсутствием подслоя титаната свинца (PT).

## 1. Описание образцов и методик измерения

Исследовались конденсаторные структуры Pt/PZT/Ir и Ir/PZT/PT/Ir, сформированные на подложках оксидированного кремния с адгезионным титановым подслоем (см. таблицу). Нижний Ir-электрод толщиной 100 nm осаждался на подложку при температуре 200°C. Пленки  $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$  (PZT) толщиной 100 nm (образцы A, B) и 80 nm (образец C), а также пленки титаната свинца

$PbTiO_3$  (PT) толщиной 4 nm (образцы B и C) формировались МOCVD-методом при температуре 545°C. Верхние Pt- (образец A) или Ir- (образцы B и C) электроды осаждались через маски с диаметром отверстий 0.35 mm. После изготовления структуры отжигались при 600°C в течение 1 min. Процесс искусственного старения заключался в термообработке структур при 125°C в течение 1000 h на воздухе, что соответствует десяти годам хранения при комнатной температуре.

Комплексные исследования проводились на трех видах тонкопленочных конденсаторных структур с различными интерфейсами сразу после их изготовления (A1, B1, C1 в таблице) и после проведения искусственного старения (A2, B2, C2 в таблице). Исследование электрических характеристик структур включало измерение C–V-характеристик и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 MHz, измерение петель диэлектрического гистерезиса методом Соьера–Тауэра на частоте 64 Hz. Вольт-амперные характеристики измерялись с помощью пикоамперметра Keithley 6487 в двух режимах. Напряжение подавалось ступеньками по 0.1 V с длительностью 50 ms („быстрый“ режим) или 10 s („медленный“), ток измерялся в конечный момент ступеньки. Таким образом, в первом случае кривые тока содержат компоненту, связанную с переключением сегнетоэлектрической пленки, а во втором кривые отражают токи утечки структуры.

Плотность ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах исследованных структур определялась из измерений переходного тока на основе метода, разви-

Характеристики конденсаторных структур различных видов до и после старения

Образцы структур A, B, C	Толщина пленки PZT, nm	Исходная суммарная остаточная поляризация $2P_R, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	Амплитуда Оже-сигнала $h, \text{arb. units}$	$h_{\text{aged}}/h_{\text{initial}}$ (по кислороду)	$C, \text{ nF}$ (на частоте 1 MHz при $U = 0 \text{ V}$ )	$\text{tg } \delta$ (на частоте 1 MHz при $U = 0 \text{ V}$ )	Ток утечки $I_{\text{leak}}, \text{ A}$ при $U_{\text{bias}} = +0.5 \text{ V}$ ( $-0.5 \text{ V}$ )	Плотность ловушек $N, \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ при $U_{\text{bias}} = +0.5 \text{ V}$ ( $-0.5 \text{ V}$ )
Pt/PZT/Ir A1 (после изготовления)	100	29.9	80 (O) 50 (Pb) 64 (Ti1) 30 (Zr)	1.30	8.53	0.35	$5 \cdot 10^{-13}$ ( $1.4 \cdot 10^{-12}$ )	$1.1 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +2.5 \text{ V}$ ( $1.3 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -2 \text{ V}$ )
Pt/PZT/Ir A2 (после старения)	100	—	104 (O) 52 (Pb) 66 (Ti1) 33 (Zr)		8.26	0.40	$8 \cdot 10^{-13}$ ( $2.2 \cdot 10^{-13}$ )	$0.7 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +2.5 \text{ V}$ ( $0.9 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -2 \text{ V}$ )
Ir/PZT/PT/Ir B1 (после изготовления)	100	36.8	70 (O) 59 (Pb) 59 (Ti1) 31 (Zr)	1.57	6.99	0.25	$2.9 \cdot 10^{-11}$ ( $4.5 \cdot 10^{-11}$ )	$2 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +1.5 \text{ V}$ ( $3 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -1.5 \text{ V}$ )
Ir/PZT/PT/Ir B2 (после старения)	100	—	110 (O) 62 (Pb) 70 (Ti) 31 (Zr)		6.17	0.35	$3 \cdot 10^{-11}$ ( $1.5 \cdot 10^{-11}$ )	$1.6 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +1.5 \text{ V}$ ( $1.6 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -1.5 \text{ V}$ )
Ir/PZT/PT/Ir C1 (после изготовления)	80	30.9	76 (O) 54 (Pb) 57 (Ti1) 30 (Zr)	1.18	8.78	0.33	$3 \cdot 10^{-11}$ ( $4 \cdot 10^{-11}$ )	$1.7 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +1.3 \text{ V}$ ( $1.2 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -1.2 \text{ V}$ )
Ir/PZT/PT/Ir C2 (после старения)	80	—	90 (O) 57 (Pb) 75 (Ti1) 30 (Zr)		6.98	0.45	$3.9 \cdot 10^{-11}$ ( $6 \cdot 10^{-11}$ )	$1.3 \cdot 10^{13}$ , $U_p = +1.5 \text{ V}$ ( $0.9 \cdot 10^{13}$ , $U_p = -1.5 \text{ V}$ )

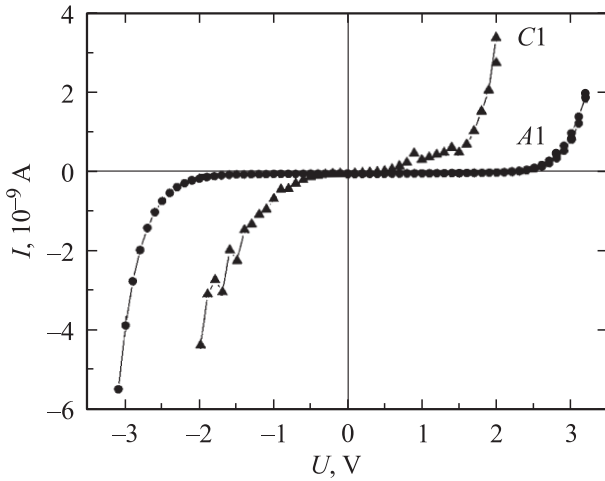
того для тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов [8]. Метод основан на перезарядке интерфейсных ловушек под действием импульса внешнего смещения, приложенного к конденсаторной структуре. Внешнее смещение сдвигает потенциал сегнетоэлектрической пленки на обратномсменном интерфейсе относительно уровня Ферми. В результате часть ловушек оказывается ниже уровня Ферми, так что носители заряда с этих ловушек эмитируются в зону и уходят из области истощения, тем самым индуцируя переходной ток во внешней цепи. При определенных условиях релаксация переходного тока позволяет определить плотность заряженных ловушек на обратномсменном интерфейсе.

Важная информация, необходимая для построения моделей старения пленок PZT, была получена на основе анализа результатов электронной Оже-спектроскопии, с помощью которой исследовались элементный и фазовый состав, а также профили распределения элементов по толщине тонкопленочных структур. Измерения проводились на спектрометре ЭСО-3 с фокусировкой пучка

электронов на площади  $\sim 5 \mu\text{m}^2$  после послыонного травления ионным зондом диаметром 1 mm с энергией ионов аргона 3 keV и током около  $3 \mu\text{A}$  [9].

## 2. Экспериментальные результаты

Результаты экспериментальных исследований конденсаторных структур приведены в таблице. Обратим внимание на то, что образцы B и C имеют большие значения остаточной поляризации. Как следует из результатов рентгено- и электронографических исследований, это может быть связано с влиянием подслоя PT на условия зарождения и роста перовскитовой фазы, которое приводит к более высокой степени текстурированности, а также большему диаметру столбчатых кристаллитов, наблюдавшихся на электронограммах поперечного сечения таких пленок PZT. Изучение влияния электродов и процесса старения на свойства структур проводилось по результатам исследований  $C-V$ -характеристик, диэлектрических потерь и вольт-амперных характеристик. Установлено, что емкость всех исследованных



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики конденсаторных структур A1 и C1, измеренные после изготовления в „медленном“ режиме (напряжение подавалось ступеньками по 0.1 V длительностью 10 s).

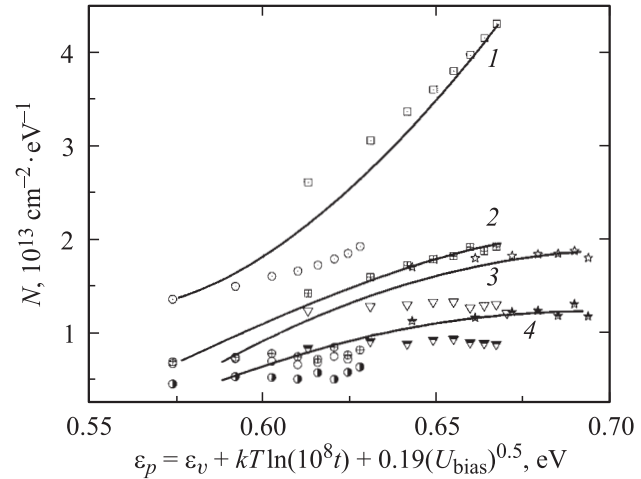
структур после старения уменьшается (см. таблицу). Для структур со слоем Pt при той же толщине пленки PZT значения емкости меньше, а токи утечки существенно возрастают (рис. 1). После старения тангенс угла диэлектрических потерь и токи утечки возрастали для всех исследованных структур (см. таблицу).

Плотности распределения ловушек на интерфейсах исследуемых структур определялись из измерений переходного тока, вызванного импульсом внешнего смещения, приложенного к предварительно поляризованному конденсатору. Для исследования верхнего и нижнего интерфейсов использовалось положительное и отрицательное смещение соответственно, амплитуда поляризующего импульса  $\sim 2$  V. Как показано в [8], предложенный метод дает завышенную оценку плотности ловушек  $N$ , поэтому значение  $N$  следует определять для небольших амплитуд зондирующего импульса  $\sim 0.25$ – $0.5$  V. На рис. 2 приведены плотности распределения ловушек на нижнем интерфейсе Ir/PZT, изготовленном как с подслоем Pt, так и без него, определенные в структурах без искусственного старения и специально состаренных. Из сравнения полученных результатов видно, что добавление подслоя Pt приводит к увеличению плотности ловушек на нижнем интерфейсе примерно в 2 раза. В результате процесса старения плотность ловушек уменьшается на обоих видах интерфейсов, тем не менее в состаренных образцах с подслоем плотность ловушек  $N$  все равно остается выше, чем в образцах без подслоя.

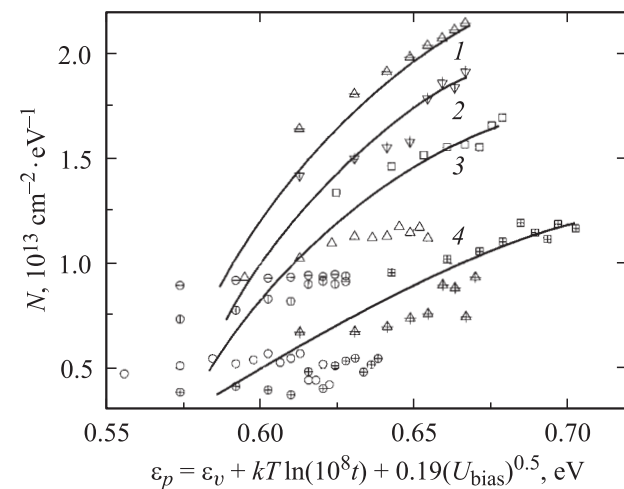
На рис. 3 приведены плотности распределения ловушек  $N$  на верхних интерфейсах Ir/PZT и Pt/PZT, определенные в структурах без искусственного старения и специально состаренных. Видно, что Pt дает меньшие значения плотности ловушек на интерфейсе, чем Ir.

Процесс старения понижает плотность ловушек для обоих материалов верхнего электрода, но Pt обеспечивает наименьшее значение  $N$ .

Для выяснения возможных причин изменения электрофизических параметров, связанных со старением структур, были проведены исследования изменения элементного состава по толщине тонкопленочных структур до и после процесса искусственного старения, включая



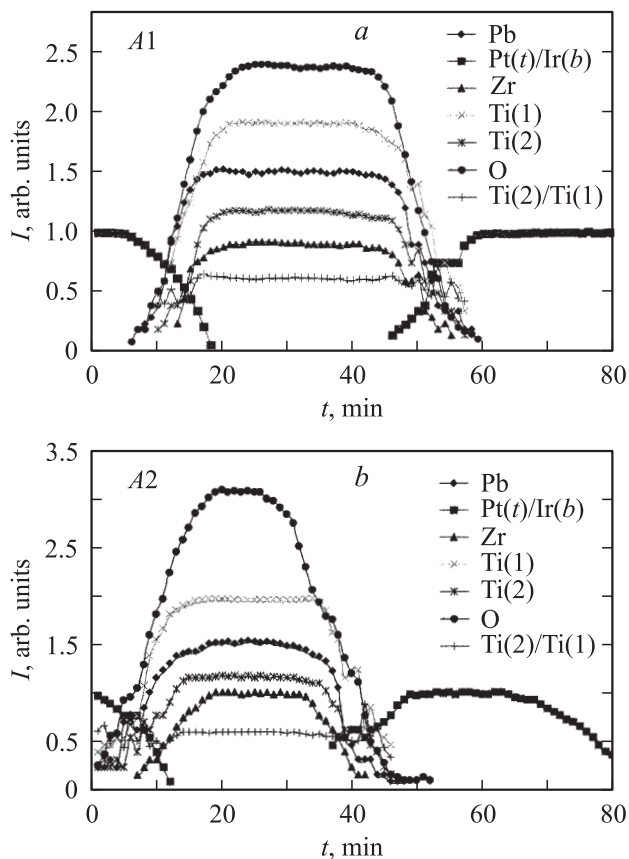
**Рис. 2.** Энергетическое распределение плотности ловушек  $N$  на нижнем Ir-электроде с подслоем Pt (образец B) и без подслоя (образец A). Метод определения  $N$  изложен в [8].  $\epsilon_p$  — энергетическое положение уровня ловушки,  $\epsilon_v$  — край валентной зоны,  $t$  — время (в s) после подачи импульса смещения,  $U_{\text{bias}}$  — амплитуда импульса. Точки — эксперимент (кружки —  $U_{\text{bias}} = 0.25$  V, прочие —  $U_{\text{bias}} = 0.5$  V). Кривые — профили распределения ловушек, усредненные по экспериментальным точкам. 1 — PZT/Pt/Ir после изготовления, 2 — PZT/Pt/Ir после старения, 3 — PZT/Ir после изготовления, 4 — PZT/Ir после старения.



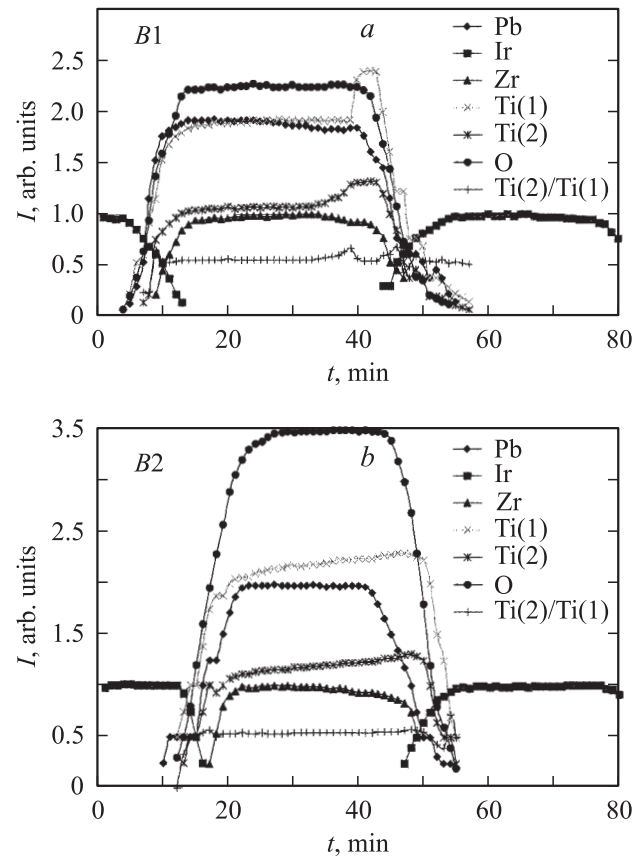
**Рис. 3.** Энергетическое распределение плотности ловушек  $N$  на верхних интерфейсах Ir/PZT и Pt/PZT. Метод определения  $N$  изложен в [8]. Символы и обозначения те же, что и для рис. 2. 1 — Ir/PZT после изготовления, 2 — Ir/PZT после старения, 3 — Pt/PZT после изготовления, 4 — Pt/PZT после старения.

все границы раздела (Pt/PZT/Ir, Ir/PZT/PT/Ir). Метод электронной Оже-спектроскопии позволяет анализировать изменение элементного и фазового состава по толщине тонкопленочной структуры. Возможные диффузионные изменения состава сложных металлооксидов могут выявляться путем детального анализа спектров и тонкой структуры Оже-пиков соответствующих элементов (например, для титана используются линии  $L_{23}M_{23}M_{23}$  и  $L_{23}M_{23}M_{45}$  в спектре Оже-электронов).

Типичные профили распределения элементов по толщине структур *A* и *B*, полученные методом электронной Оже-спектроскопии, приведены на рис. 4 и 5. Сигналы Оже-электронов в пленках PZT и PT были нормированы на приведенный к единице сигнал, соответствующий материалу нижнего электрода (иридия). Относительные значения амплитуды Оже-сигнала различных элементов, измеренные в пленке PZT на расстоянии, равноудаленном от интерфейсов, приведены в таблице. Видно, что исследованные структуры до процедуры старения характеризуются однородным распределением элементов по толщине пленки PZT и относительно „узкими“ верхним и нижним интерфейсами. Образцы с подслоем PT (рис. 5, *a*) имеют особенность в распределении элементов по глубине, связанную со значительным повышением концентрации титана и уменьшением концен-



**Рис. 4.** Профили распределения элементов по толщине конденсаторной структуры Pt/PZT/Ir (*A*) до (*a*) и после (*b*) процедуры старения.



**Рис. 5.** Профили распределения элементов по толщине конденсаторной структуры Ir/PZT/PT/Ir (*B*) до (*a*) и после (*b*) процедуры старения.

трации свинца на нижнем интерфейсе. Это позволяет предположить, что сверхтонкий слой PT ( $\sim 4$  nm) в данной системе не формируется, а представляет собой смесь металлооксидов титана и свинца с заметно продиффундировавшим иридием.

Процедура искусственного старения приводит к существенному увеличению содержания кислорода в пленке PZT (см. таблицу), „размытию“ границ раздела и образованию оксидов титана и иридия на интерфейсах пленки PZT. Особо следует отметить, что в процессе старения наблюдается диффузия титана от нижнего интерфейса в образцах с подслоем PT, что приводит к увеличению концентрации и неравномерному распределению Ti в пленке PZT. Принципиальным, на наш взгляд, является экспериментальный факт стабильности соотношения сигналов Pb, Ti и Zr по толщине слоя PZT практически во всех образцах до и после процедуры старения (см. таблицу).

### 3. Обсуждение результатов

Результаты исследования конденсаторных структур с подслоем PT показывают увеличение значения остаточной поляризации и в то же время уменьшение емкости

(диэлектрической проницаемости) и увеличение токов утечки. Анализ изменения распределения элементов по толщине в этих структурах (рис. 5) свидетельствует о том, что на нижнем интерфейсе формируется переходный слой из оксида титана, появление которого приводит к значительному уменьшению емкости конденсаторных структур с подслоем РТ. Наличие этого переходного слоя приводит к увеличению плотности ловушек на нижнем интерфейсе (рис. 2). Кроме того, в структурах с подслоем РТ наблюдается увеличение концентрации Рb в пленке PZT. Можно предположить, что свинец от нижнего интерфейса диффундирует по межзерненным границам пленки PZT, что в свою очередь может приводить к значительному увеличению токов утечки, наблюдавшемуся в слоях с подслоем РТ (рис. 1). Высказанное предположение хорошо коррелирует с экспериментальными данными по измерению токов утечки в образцах технологически содержащих избыток свинца.

В структурах с подслоем РТ уменьшение толщины пленки PZT от 100 до 80 nm приводит только к увеличению емкости, величина которой обратно пропорциональна толщине пленки. Остальные параметры структур ( $\text{tg } \delta$ , токи утечки, плотность ловушек), как и следовало ожидать, не зависят от толщины, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов измерений и расчетов (см. таблицу).

На интерфейсах с иридиевым электродом в процессе старения также образуются оксидные слои, приводящие к уменьшению емкости структур и изменению плотности ловушек. Аналогичные результаты наблюдались в работе [10], где было предложено использовать в качестве электродов оксид иридия, который, по мнению авторов, может обеспечить стабильность характеристик конденсаторных структур. Исследование верхних интерфейсов с платиновыми и иридиевыми электродами показало преимущество использования платины, обеспечивающей стабильность границы раздела (рис. 4). Кроме того, интерфейс Pt/PZT характеризуется минимальной плотностью ловушек (см. таблицу и рис. 3).

В заключение отметим, что изменение характеристик конденсаторных структур в процессе старения может быть связано с диффузией элементов на интерфейсах и в пленке PZT на фоне значительного увеличения концентрации кислорода, в результате чего формируются оксидные слои, модифицирующие границы раздела, уменьшается плотность ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах для всех образцов.

## Список литературы

- [1] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [2] J.F. Scott. *Ferroelectrics Rev.* **1**, 1, 1 (1998).
- [3] J.K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y.K. Lee, S. Shin, Y. Park. *J. Semicond. Technol. Sci.* **2**, 3, 205 (2002).

- [4] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Ju. Kaptelev, J. Graul. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 39, 8755 (2001).
- [5] А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко. *ФТТ* **45**, 10, 1875 (2003).
- [6] A.K. Tagantsev, I.A. Stolichov, E.L. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **90**, 3, 1387 (2001).
- [7] K.-W. Lee, W.-J. Lee. *Jpn. H. Appl. Phys.* **41**, Pt 1, 11B, 6718 (2002).
- [8] L. Delimova, I. Grekhov, D. Mashovets, S. Tyaginov, S. Shin, J.-M. Koо, S.-P. Kim, Y. Park. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192 101 (2005); Л. Делимова, И. Грехов, Д. Машовец, С. Шин, Ю.-М. Коо, С.-П. Ким, Я. Парк. *ФТТ* **48**, 6, 0000 (2006).
- [9] В.П. Афанасьев, С.В. Богачев, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.А. Петров, И.П. Пронин. *ЖТФ* **66**, 6, 160 (1996).
- [10] J.-G. Yoon, B.S. Kang, J.D. Kim, T.W. Noh, T.K. Song, Y.K. Lee, J.K. Lee. *Integrated Ferroelectrics* **53**, 401 (2003).