

Механизмы возникновения и релаксации самопроизвольной поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках

© В.П. Афанасьев, И.П. Пронин*, А.Л. Холкин**

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

** Университет Авейро, Авейро, Португалия

E-mail: petrovich@mail.ioffe.ru

Обсуждается природа и механизмы возникновения самопроизвольной поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках в процессе формирования тонкопленочной конденсаторной структуры и ее релаксации под воздействием электрического поля, температуры и освещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-16738) и Федерального агентства по образованию РФ (проект № 75112).

PACS: 77.22.Ej, 77.84.Dy

Природа самопроизвольной макроскопической поляризации (самополяризации), которая наблюдается в ряде случаев в тонких сегнетоэлектрических пленках, до сих пор вызывает споры, и для ее объяснения предлагаются различные механизмы, связанные с действием как электрических полей, так и механических сил. Наиболее подробно эффект исследован в тонкопленочных конденсаторных структурах с сегнетоэлектрическими слоями на основе титаната свинца PbTiO_3 (PZT, PLZT и PLT), а также титаната бария BaTiO_3 .

Степень самопроизвольной поляризованности тонких пленок зависит от множества факторов, среди которых наиболее значимыми являются степень текстурированности поликристаллических пленок [1], температура формирования перовскитовой фазы [2], концентрация дефектов и вводимых в пленку примесей [3], материал подложки [4,5], различные материалы нижнего и верхнего электродов [6]. Самополяризация меняет ориентацию по мере добавления в распыляемую мишень оксида свинца [7], уменьшается с ростом толщины [8] и соотношения Zr/Ti в пленках PZT [8,9]. Высокотемпературный отжиг (выше температуры Кюри) может приводить к полному исчезновению самополяризованного состояния [8,10,11], однако, согласно [12], в пленках титаната бария отжиг не приводит к исчезновению самополяризации.

Для объяснения эффекта привлекаются представления о поляризующем воздействии объемного заряда, локализованного на нижнем интерфейсе тонкой пленки [8,13,14], поляризующем действии электрического поля барьера Шоттки, высота которого при использовании электродов из разных материалов может существенно различаться на нижнем и верхнем интерфейсах пленки [8]. Другие объяснения основаны на предположении образования неоднородного по толщине пленки объемного заряда или упорядоченного расположения дипольных моментов примесей в кристаллической решетке [15]. Действие линейных сжимающих (растягивающих) сил

на сегнетоэлектрическую пленку также может усилить (или ослабить) эффект самополяризации [5,16]. В последнее время возможной причиной самополяризации называют флексоэлектрический механизм, возникающий из-за различных коэффициентов расширения пленки и подложки и приводящий к изгибной деформации подложки с нанесенной на нее многослойной структурой [17,18].

В настоящей работе на основе проведенных экспериментов и ранее опубликованных работ обсуждаются причины, приводящие к появлению и релаксации самополяризованного состояния в тонких пленках PZT.

Тонкие пленки PZT толщиной 0.5–1 μm осаждались на подложки из ситалла и кремния ВЧ-магнетронным распылением при низкой температуре, а затем отжигались при 550°C [19]. Структурные исследования, проведенные ранее [19,20], показали, что пленки имели поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллитов 100–200 nm и выраженной $\langle 111 \rangle$ -текстурой. В качестве электродов тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора использовалась платина. Изучались пленки, распыленные из мишеней стехиометрического состава и мишеней, содержащих дополнительно 10% PbO или 3% Nb_2O_5 .

Сравнительное исследование электрофизических свойств таких пленок показало следующее.

1) Пленки, полученные распылением мишеней стехиометрического состава, не проявляли свойств, характерных для самополяризованного состояния. Петли гистерезиса и $C-V$ -характеристики имели симметричный вид. Термодеполяризационные токи, полученные на предварительно поляризованных образцах, при быстром нагреве образцов до температур, близких к температуре Кюри, соответствовали распаду макроскопического полярного состояния (рис. 1, а). Изучение локального пьезоотклика с использованием пьезоэлектрического атомно-силового микроскопа показало, что распределение пьезоотклика по площади пленки также имеет сим-

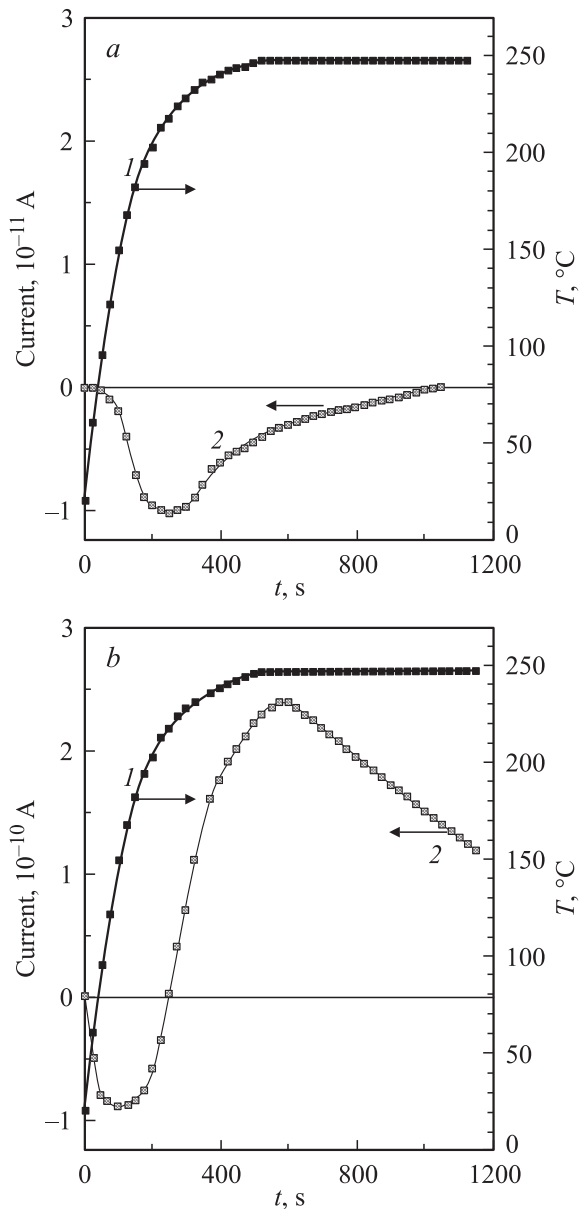


Рис. 1. Временная зависимость тока деполаризации при нагревании образца до 250°C для пленки, полученной распылением стехиометрической мишени $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ и поляризованной при $+10\text{ V}$ (а), и для пленки, полученной из мишени с 10% избытком PbO и поляризованной при $+17\text{ V}$ (б). Кривые 1 отображают процесс нагрева образцов во времени, а кривые 2 — ток.

метричный вид с максимумом распределения, соответствующим нулевому значению пьезоотклика (рис. 2, а).

2) В пленках нестехиометрического состава (с избытком PbO или Nb) петли гистерезиса (кривая 1 на рис. 3) и $C-V$ -характеристики имели асимметричный вид и были сдвинуты в сторону отрицательных напряжений. Это свидетельствует о наличии внутреннего поля, создаваемого отрицательным зарядом на нижнем интерфейсе, и вызываемого им самополяризованного состояния, вектор которого ориентирован в сторону

нижнего электрода (рис. 4, а). Такое поведение предполагает электронный тип проводимости в пленке PZT, возникающий за счет кислородных вакансий при введении в пленку избытка либо PbO , либо Nb . Распределение пьезоотклика по площади пленок, содержащих избыток оксида свинца, также асимметрично (рис. 2, б), что указывает на существование макроскопической поляризации, направленной к нижнему интерфейсу. Наряду с направлением тока, соответствующим распаду макроскопической поляризации, при высокой температуре протекал ток противоположного направления, обусловленный релаксацией отрицательного объемного заряда на нижнем интерфейсе (рис. 1, б) [21].

3) Повышение температуры подложки при осаждении пленок с 200 до 300°C из-за образования вакансий по свинцу и как следствие изменения типа проводимости с электронного на дырочный приводило к изменению направления внутреннего поля (кривая 2 на рис. 3). Таким образом, положительный заряд на ловушках нижнего интерфейса пленки PZT ориентировал вектор самополяризации в направлении верхнего электрода.

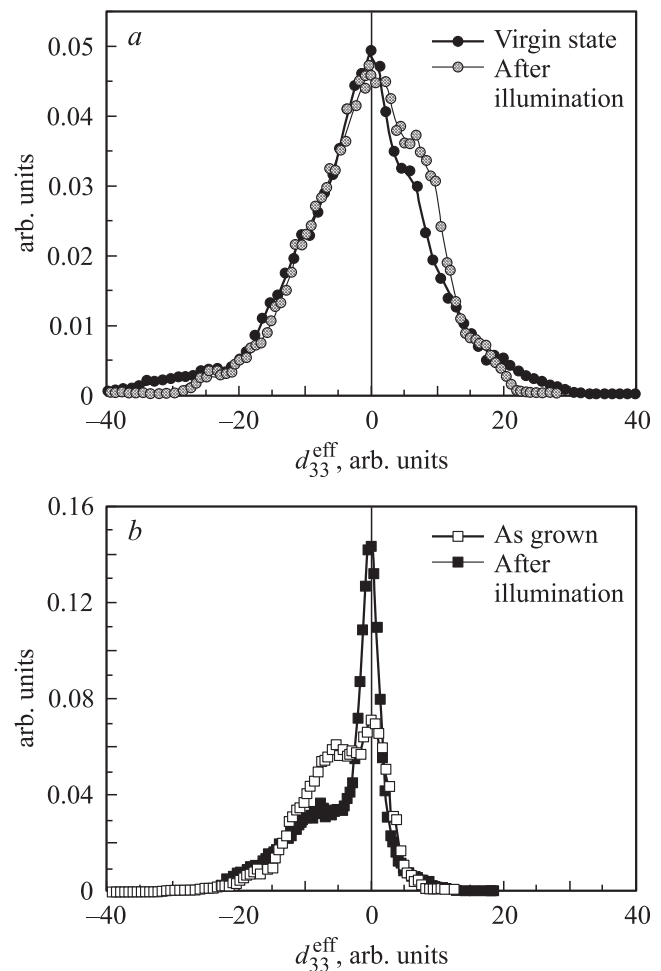


Рис. 2. Гистограммы пьезоотклика пленок, осажденных из стехиометрической мишени (а) и содержащих избыток PbO (б), до и после ультрафиолетового облучения.

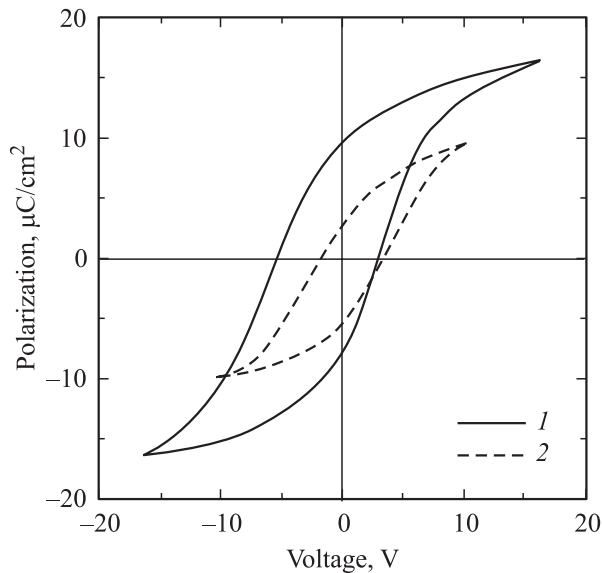


Рис. 3. Петли гистерезиса пленок PZT, полученных распылением мишени $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3 + 3\% Nb_2O_5$ при температурах подложки 200 (1) и 300°С (2).

4) Ультрафиолетовое излучение понижало степень асимметрии распределения локального пьезоотклика (рис. 2, *b*) в пленках с избытком свинца. Причины такого изменения кроются в том, что излучение в основном поглощается в приповерхностном слое пленки и часть генерированных электронов захватывается на ловушки верхнего интерфейса и создает поле, поляризующее приповерхностный слой пленки (рис. 4, *b*). Приэлектродные области пленки оказываются поляризованными навстречу друг другу, что приводит к понижению самополяризации.

5) Зависимость самополяризации от соотношения $x = Zr/(Ti + Zr)$, выявленная в пленках PZT в [9], также может быть объяснена действием электрического поля локализованных зарядов на интерфейсах (кривая 2 на рис. 5). Если предположить, что плотность ловушек на нижнем интерфейсе не зависит от состава пленок PZT, т. е. что локализованный заряд одинаков, то кривая 2 хорошо описывается в тетрагональной фазе зависимостью (кривая 3)

$$P(x)/P_{\max}(x) = [\epsilon_{th}/\epsilon(x)]^{1/2},$$

где ϵ_{th} — величина диэлектрической проницаемости, при которой самополяризация достигает насыщения $P_{\max}(x)$, $\epsilon(x)$ — кривая 1 [9,16]. Монотонное убывание самополяризации в тетрагональной фазе PZT при приближении к морфотропной фазовой границе (МРВ) определяется величиной поляризующего электрического поля на нижнем интерфейсе E_0 , пропорционального $\epsilon(x)^{-1/2}$ [16]. В ромбоэдрической фазе предлагаемая модель, казалось бы, не работает (кривые 2, 3 на рис. 5). Однако в [8] приводятся результаты исследования концентрационной зависимости в ромбоэдрической фазе, которые показали

при $x = 0.5-0.7$ рост величины самополяризации по мере удаления от МРВ, что может являться подтверждением предложенной модели.

Таким образом, формирование самополяризованного состояния в исследуемых нами пленках определяется электрическими полями вблизи интерфейсов, величина которых зависит от плотности зарядов на ловушках нижнего и верхнего интерфейсов и диэлектрической проницаемости пленки PZT, а направление — знаком носителей заряда.

6) Наблюдаемое на МРВ резкое падение (скачок) самополяризации может быть объяснено с учетом воздействия механических напряжений на пленку со стороны подложки. Анализ показал, что характер изменения самополяризации на МРВ зависит от ориентации тек-

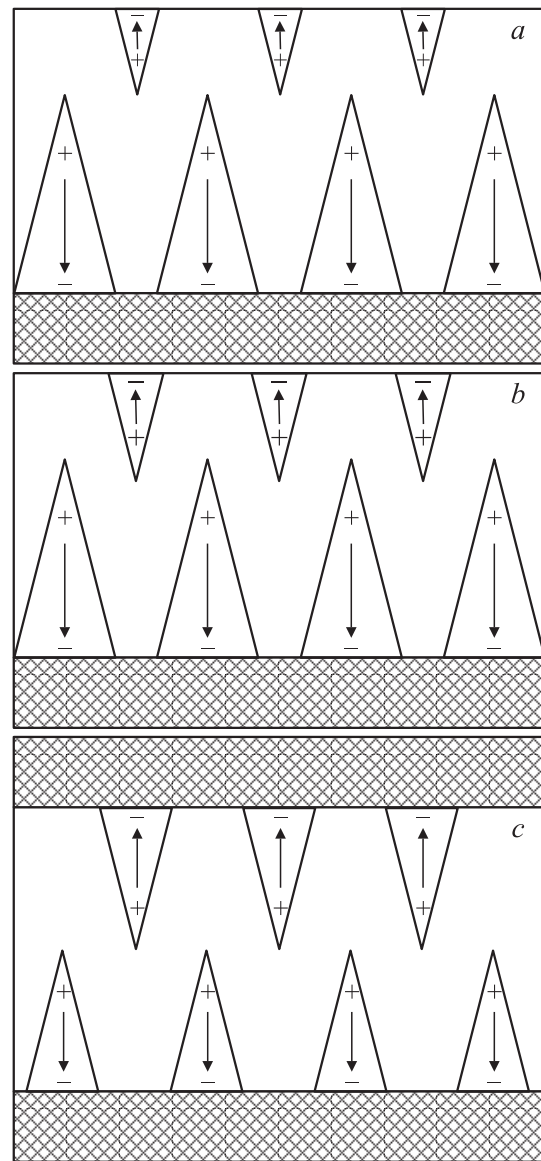


Рис. 4. Схематическая модель пленки PZT, отражающая исходное самополяризованное состояние (*a*), его изменение в результате ультрафиолетового освещения Кюри (*b*) и после отжига при температуре, близкой к температуре Кюри (*c*).

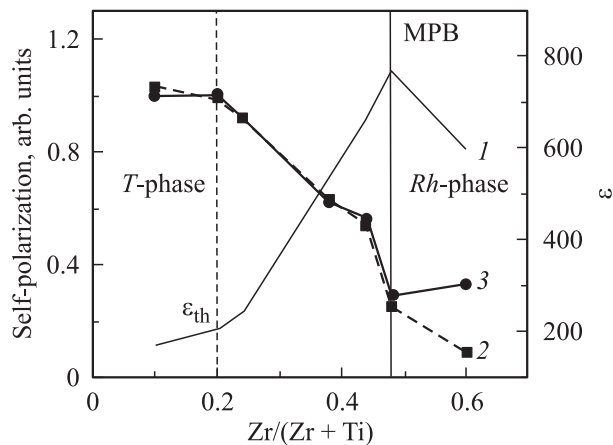


Рис. 5. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости [9] (1) и самополяризации в пленках PZT (2 — эксперимент [9], 3 — расчет).

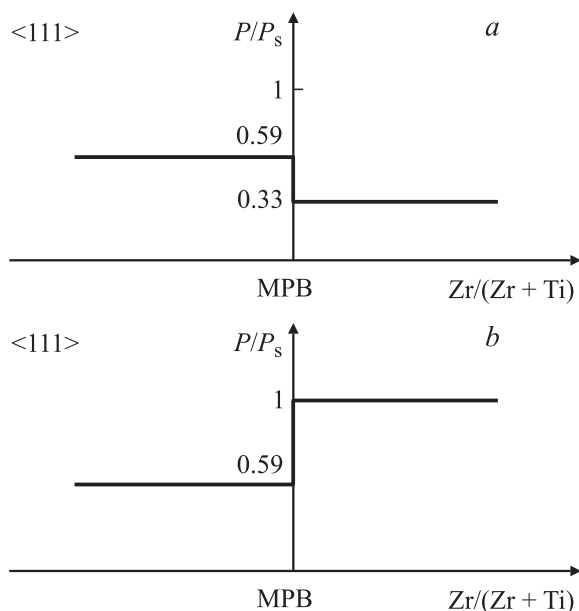


Рис. 6. Расчетная диаграмма изменения самополяризованного состояния в области MPB для $\langle 111 \rangle$ -ориентированных пленок PZT, сформированных на подложках кремния (a) и ситалла СТ-50 (b).

стированной пленки и действующих на нее растягивающих или сжимающих напряжений [16]. Диаграмма, представленная на рис. 6, a, находится в согласии с экспериментально наблюдаемым уменьшением самополяризации на MPB в $\langle 111 \rangle$ -текстурированной пленке PZT (кривая 2 на рис. 5), что связано с действием на пленку растягивающих напряжений.

Иная ситуация может иметь место на MPB при использовании ситалловой подложки, у которой величина температурного коэффициента линейного расширения больше, чем у кремния ($\alpha_{Si} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{CT} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$). Расчет показывает, что в этом

случае на пленку действуют сжимающие напряжения и величина самополяризации при переходе на ромбоэдрическую фазу должна возрасти (рис. 6, b).

Отмеченное подтверждают результаты излучения самополяризованного состояния пленок PZT, сформированных на подложках из ситалла и кремния [22].

Тем не менее в настоящее время роль механических напряжений (как линейных, так и нелинейных) в формировании самополяризованного состояния изучена недостаточно и требует проведения дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] M. Adachi, T. Matsuzaki, N. Yamada, T. Shiosaki, A. Kawabata. Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 4, 550 (1987).
- [2] H. Maiwa, N. Ishinose, K. Okazaki. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, Pt I, **9B**, 5240 (1994).
- [3] R.D. Klissurska, A.K. Tagantsev, K.G. Brooks, N. Setter. Microelectron. Eng. **29**, 271 (1995).
- [4] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, I. Ueda. J. Appl. Phys. **60**, 2914 (1986).
- [5] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami. Jpn. J. Appl. Phys. **30**, **9B**, 2145 (1991).
- [6] R. Jimenez, C. Alemany, J. Mendiola. Ferroelectrics **268**, 131 (2002).
- [7] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, Pt I, **9B**, 5154 (1998).
- [8] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. Integr. Ferroelectrics **22**, 525 (1998).
- [9] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. J. Electroceram. **3**, 2, 151 (1999).
- [10] E.G. Lee, J.S. Park, J.K. Lee, J.G. Lee. Thin Solid Films **310**, 327 (1997).
- [11] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, В.П. Афанасьев. ФТТ **44**, 9, 1659 (2002).
- [12] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, T. Kamakubo. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, Pt I, **9B**, 5846 (1997).
- [13] J. Frey, F. Schlenkerich, A. Schonecker. Integr. Ferroelectrics **35**, 195 (2001).
- [14] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Ju. Kaptelov, J. Graul. J. Phys. D: Cond. Matter **13**, 8755 (2001).
- [15] D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle, R.W. Schwartz. J. Appl. Phys. **76**, 7, 4305 (1994).
- [16] И.В. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев. ФТТ **45**, 9, 1685 (2003).
- [17] E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich. Vater. Res. Soc. Symp. Proc. **361**, 141 (1995).
- [18] A. Gruverman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, A.K. Tagantsev, J.S. Cross, M. Tsukada. Appl. Phys. Lett. **83**, 728 (2003).
- [19] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов. Письма в ЖТФ **27**, 11, 56 (2001).
- [20] V.V. Shvartsman, A.V. Pankrashkin, V.P. Afanasjev, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, A.L. Kholkin. Integr. Ferroelectrics **69**, 103 (2005).
- [21] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев. ФТТ **44**, 4, 739 (2002).
- [22] А.А. Богомолов, О.Н. Сергеева, Д.А. Киселева, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. Письма в ЖТФ **31**, 11, 42 (2005).