

# Влияние подвижных заряженных дефектов на диэлектрическую нелинейность сегнетоэлектрических тонких пленок PZT

© Б.М. Гольцман, В.К. Ярмаркин, В.В. Леманов

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

E-mail: B.Goltsman@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 1999 г.)

Исследованы вольт-фарадные ( $C-V$ ) зависимости сегнетоэлектрических тонких пленок PZT при варьировании в широких пределах скорости изменения управляющего напряжения. Установлено, что при уменьшении скорости расстояние между максимумами  $C-V$ -зависимости уменьшается. Это обусловлено уменьшением коэрцитивного поля в результате пространственного разделения подвижных носителей заряда под действием управляющего поля и накопления заряженных дефектов в приэлектродных областях пленок. Оценены параметры (концентрация и подвижность кислородных вакансий), характеризующие процесс образования объемного заряда в пленках, согласующиеся с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-18022).

Интересным в научном и важным в практическом отношении свойством сегнетоэлектрических материалов является сильная зависимость их диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (диэлектрическая нелинейность). Исследования, посвященные анализу физической природы диэлектрической нелинейности и возможностей ее практического использования (см., например, [1]), основаны на измерениях "квазистатических"  $C-V$ -зависимостей — зависимостей емкости  $C$  сегнетоэлектрических конденсаторных структур от величины медленно изменяющегося (со скоростью менее  $1 \text{ V/s}$ ) напряжения смещения (в дальнейшем — управляющее напряжение  $V$ ). При этом емкость структур определяется при помощи переменного измерительного напряжения с относительно высокой частотой (более  $100 \text{ kHz}$ ), создающего электрическое поле малой напряженности ( $1-5 \text{ kV/cm}$ ), в то время как управляющее напряжение соответствует значительно более сильному полю (десятки-сотни  $\text{kV/cm}$ ).

$C-V$ -зависимость сегнетоэлектрических структур можно определять также путем дифференцирования петли сегнетоэлектрического гистерезиса  $P(V)$ , где  $P$  — поляризация,  $V$  — приложенное к структуре напряжение, эквивалентное управляющему напряжению при прямых измерениях  $C-V$ -зависимостей. Эта возможность следует из соотношения, определяющего относительную диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} dP/dE,$$

которое при больших значениях  $\varepsilon$ , характерных для сегнетоэлектриков, приводит к выражению

$$C(E) \sim dP/dE$$

( $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума). Отсюда следует

$$C(V) \sim dP/dV.$$

Для материалов в сегнетофазе  $C-V$ -зависимости имеют гистерезисный характер с двумя максимумами, появление которых связано с переключением поляризации. Расстояния по шкале напряжений между этими максимумами, определенные из "квазистатических"  $C-V$ -зависимостей, оказываются в  $1.5-2$  раза меньше, чем соответствующие расстояния, найденные из петель сегнетоэлектрического гистерезиса (см., например, [2,3]), измеряемых обычно при значительно более высоких скоростях изменения управляющего напряжения (более  $100 \text{ V/s}$ ). Для выяснения физической природы указанного различия нами была разработана методика определения "динамических"  $C-V$ -зависимостей путем прямого измерения емкости, отличающаяся от "квазистатической" существенно большими скоростями изменения управляющего напряжения (вплоть до  $10^4 \text{ V/s}$ ), и выполнены измерения расстояний  $\Delta V_m$  между максимумами  $C(V)$ . Полученные результаты сопоставлены со значениями  $\Delta V_m$ , найденными дифференцированием петель сегнетоэлектрического гистерезиса, при таких же скоростях изменения управляющего напряжения.

## 1. Методика измерений

Исследовались конденсаторные структуры типа "сэндвич" на основе тонких пленок PZT толщиной  $200 \text{ nm}$ . Пленки состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  были получены золь-гель-методом на поверхности платинизированных с адгезионным подслоем титана пластин  $(100)\text{Si}$ , покрытых слоем термического оксида толщиной  $500 \text{ nm}$ . Верхние никелевые электроды диаметром  $0.2 \text{ nm}$  и толщиной  $100 \text{ nm}$  были нанесены на поверхность пленки PZT методом термического испарения через маску. Подробное описание приготовления конденсаторных структур приводилось ранее [4].

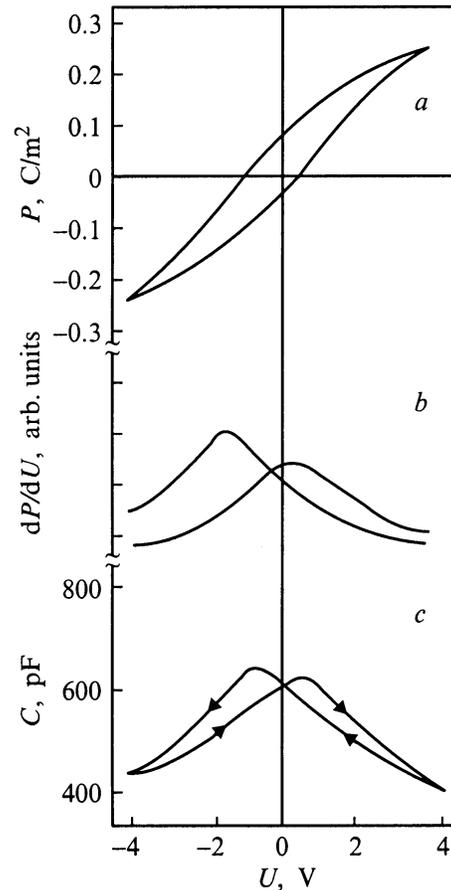
При определении "квазистатической"  $C$ - $V$ -зависимости емкость структур измерялась при напряжении 0.04 V на частоте 200 kHz и скорости изменения управляющего напряжения 0.065 V/s. Петли гистерезиса измерялись при помощи схемы Сойера-Тауера на частотах 500 Hz и 1 kHz.

Для исследования "динамической"  $C$ - $V$ -зависимости использовалось периодическое пилообразное знакопеременное управляющее напряжение  $V(t)$  с частотой 500 Hz или 1 kHz, вызывающее периодическое изменение емкости структуры  $C(t)$ . Для определения  $C(t)$  на конденсаторную структуру и соединенный с ней последовательно нагрузочный резистор подавалось измерительное напряжение с частотой 10 MHz. При этом в цепи возникал емкостной ток, модулированный в силу нелинейности структуры напряжением  $V(t)$ . На нагрузочном резисторе появлялось напряжение, пропорциональное  $C(t)$  (при условии, что величина нагрузочного резистора много меньше величины емкостного сопротивления структуры). Зависимости  $V(t)$  и  $C(t)$  регистрировались одновременно.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные для исследованных структур зависимости: петля сегнетоэлектрического гистерезиса, измеренная при частоте синусоидального напряжения 1 kHz (*a*),  $C$ - $V$ -зависимость, полученная путем дифференцирования этой петли гистерезиса (*b*), и "квазистатическая"  $C$ - $V$ -зависимость (*c*). Из рис. 1, *b* и *c* видно отмеченное ранее различие в расстояниях между максимумами  $C(V)$  по шкале напряжений при использовании указанных методов измерений. Наблюдается также некоторое смещение петли гистерезиса и  $C$ - $V$ -зависимостей в сторону отрицательных напряжений, обусловленное встроенным электрическим полем, происхождение которого обсуждалось в работе [4].

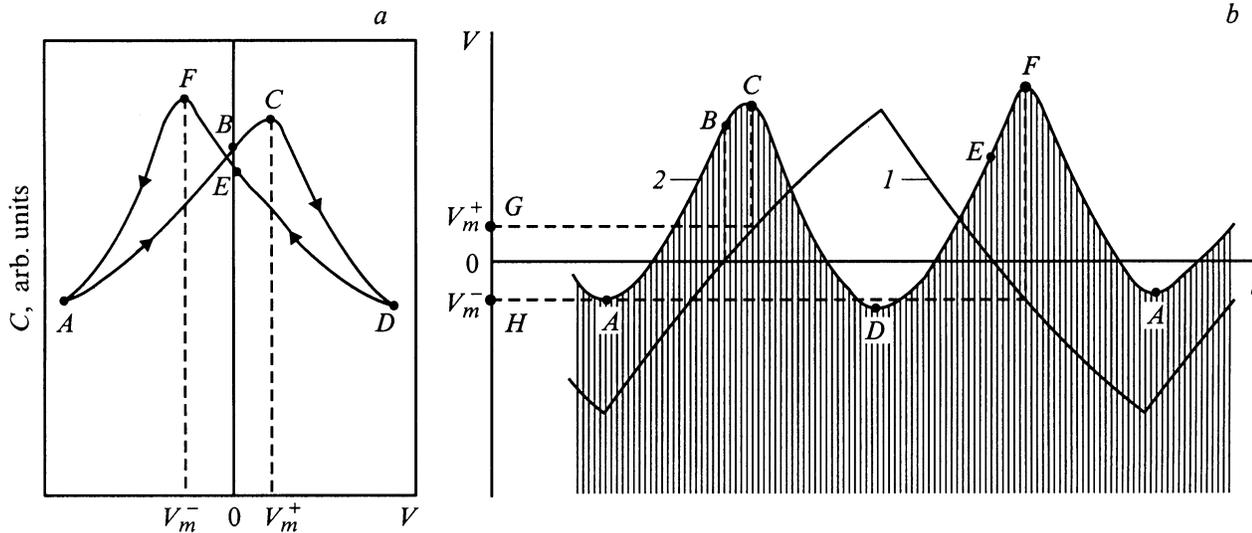
На рис. 2, иллюстрирующем "динамический" метод измерения  $C$ - $V$ -зависимостей, представлены схематическое изображение  $C$ - $V$ -зависимости исследованных конденсаторных структур и соответствующие этой зависимости временные диаграммы управляющего напряжения и огибающей модулированного напряжения на нагрузочном резисторе, наблюдаемые на экране осциллографа. Видно, что положения минимумов огибающей (точки *A* и *D*) совпадают по времени с положениями экстремумов управляющего напряжения, а максимумы огибающей (точки *C* и *F*) отстают от моментов, соответствующих нулевым значениям управляющего напряжения (точки *B* и *E*). Это отставание, как видно из рис. 2, *a* и *b*, обусловлено смещением максимумов на зависимости  $C(V)$  относительно нулевых значений напряжения (соответствующие точкам *C* и *F* напряжения  $V_m^+$  и  $V_m^-$  на рис. 2, *a* и *b*). Тот факт, что отставание максимумов не вызвано несовершенством измерительной схемы, проверялся следующим образом: при включении



**Рис. 1.** Петля гистерезиса (*a*),  $C$ - $V$ -зависимость, полученная из петли гистерезиса (*b*), и "квазистатическая"  $C$ - $V$ -зависимость (*c*) конденсаторной структуры на основе пленки PZT. Разрывы  $C$ - $V$ -зависимости на рис. 1, *b* при предельных значениях  $V$  объясняются тем, что при этих значениях поляризация не достигает насыщения, при котором производные  $dP/dV$  для верхней и нижней ветвей петли гистерезиса совпадают.

в схему вместо конденсаторных структур керамического сегнетоэлектрического конденсатора с емкостью и нелинейностью, близкими к соответствующим параметрам этих структур, и единственным максимумом  $C$ - $V$ -зависимости при нулевом управляющем напряжении максимумы совпадали с нулевыми значениями управляющего напряжения.

Таким образом, расстояние между максимумами  $C$ - $V$ -зависимости, равное  $\Delta V_m = |V_m^+| + |V_m^-|$ , может быть непосредственно определено по величине отрезка  $GH$  на оси напряжений рис. 2, *b*. Результаты измерений  $\Delta V_m$ , выполненных при различной частоте управляющего напряжения  $V(t)$ , приведены в таблице. Там же даны для сравнения значения, найденные из "квазистатической"  $C$ - $V$ -зависимости и из измерений петлей сегнетоэлектрического гистерезиса. Погрешность измерения  $\Delta V_m$  составляет приблизительно  $\pm 10\%$ . Отметим еще раз, что появление максимумов  $C$ - $V$ -зависимости и их положение по шкале  $V$  связано с переключени-



**Рис. 2.** Схематическое изображение C–V-зависимости (a); временная диаграмма управляющего напряжения (1) и огибающая напряжения на нагрузочном резисторе (2) в ”динамическом” методе определения C–V-зависимости (b). Частота изменения управляющего напряжения 1 kHz, частота измерительного напряжения 10 MHz.

ем поляризации, которое осуществляется управляющим напряжением. При этом намного меньшее по величине измерительное напряжение не влияет существенно на величину  $\Delta V_m$ .

Из приведенных в таблице данных видно, что независимо от метода определения C–V-зависимостей при увеличении скорости изменения напряжения смещения величина  $\Delta V_m$  растет. Видно и отмеченное ранее различие значений  $\Delta V_m$ , измеренных ”квазистатическим” методом и из петли гистерезиса. Из таблицы видно также, что значения  $\Delta V_m$ , измеренные ”динамическим” методом и из петли гистерезиса при одинаковых частотах, близки между собой.

Зависимость  $\Delta V_m$  от скорости изменения управляющего напряжения не может быть обусловлена конечной скоростью переключения поляризации в исследуемых конденсаторных структурах, для которых времена переключения не превышают 1 ns [5]. Наблюдаемое уменьшение  $\Delta V_m$  при снижении скорости изменения управляющего напряжения может быть объяснено перемещением в пленке под действием управляющего напряжения подвижных заряженных дефектов (например, двухзарядных кислородных вакансий [6]) и свободных носителей заряда (электронов и дырок). Это приводит (с учетом блокирующего характера металлических электродов по отношению к обмену пленки атомами кислорода с окружающей атмосферой [6]) к накоплению в приэлектродных областях объемных зарядов, что в соответствии с уравнением Максвелла

$$\text{div } D = \rho$$

( $D = \epsilon\epsilon_0 E$  — индукция,  $\rho$  — плотность объемного заряда) приводит к значительному усилению напряжен-

ности управляющего поля  $E$  в приэлектродных областях [7]. Это обстоятельство способствует образованию зародышей доменов в области объемного заряда и, поскольку энергия образования зародышей намного превышает энергию роста доменов, процесс переключения поляризации облегчается и происходит при более слабом внешнем поле [8]. В результате расстояние между максимумами C–V-зависимости уменьшается.

В пользу такого объяснения полученных экспериментальных данных может свидетельствовать представленная на рис. 3 частотная зависимость емкости структуры. Видно, что с уменьшением частоты наблюдается увеличение емкости, что может быть объяснено увеличением объемного заряда в приэлектродных областях. Аналогичные закономерности применительно к пленкам  $\text{BaTiO}_3$  получены в работе [9].

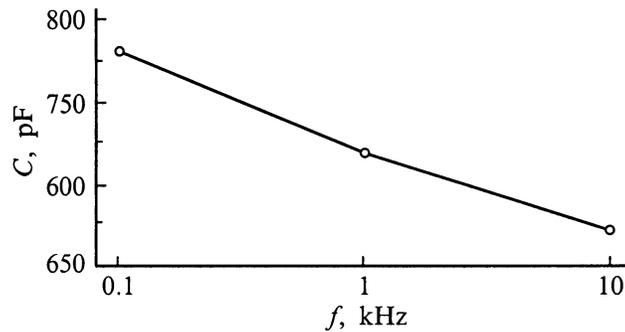
Сделаем оценки некоторых параметров, характеризующих процесс образования объемного заряда. Подвижность  $\mu$  заряженных дефектов может быть определена из соотношения

$$\mu = 2L/ET,$$

где  $L$  — расстояние, на которое перемещаются дефекты в течение одного полупериода  $T/2$  управляющего напряжения с амплитудой  $V$  под действием поля

Значения параметра  $\Delta V_m$  в вольтах, полученные из ”квазистатической” и ”динамических” C–V-зависимостей и петель гистерезиса при различных частотах управляющего напряжения

”Квазистатическая” C–V	”Динамические” C–V		Из петель гистерезиса	
	500 Hz	1000 Hz	500 Hz	1000 Hz
0.004 Hz 1.0	1.3	1.8	1.4	2.2



**Рис. 3.** Частотная зависимость емкости конденсаторной структуры на основе пленок PZT. Амплитуда измерительного напряжения 2 В.

$E = V/d$  ( $d$  — толщина пленки). Использование значений  $L \cong d = 2 \times 10^{-7}$  м,  $V = 4$  В и  $T \cong 10^{-3}$  с дает величину  $\mu \cong 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Vs, согласующуюся с данными, приведенными в работе [10] для кислородных вакансий в PZT. Полагая, что величина поляризации  $P$ , обусловленной образованием объемного заряда в приэлектродных областях, соизмерима с полной поляризацией пленки, примем  $P \cong 10^{-1}$  C/m<sup>2</sup>. Из соотношения

$$P = qNL,$$

где  $q = 3.2 \times 10^{-19}$  С — заряд кислородных вакансий, оцениваем концентрацию подвижных дефектов  $N$  порядка  $10^{24}$  м<sup>-3</sup>, что хорошо согласуется с оценками, полученными для пленок PZT из C–V-зависимости [3] и из зависимости коэрцитивного поля пленок от их толщины [8].

Таким образом, в результате пространственного разделения подвижных носителей заряда под действием управляющего поля в пленке вблизи электродов создаются области объемного заряда, характеризующиеся повышенной напряженностью электрического поля. Это поле облегчает образование зародышей доменов при переключении поляризации. В итоге снижаются коэрцитивные поля, определяющие положение максимумов C–V-зависимости, и расстояние между максимумами уменьшается.

## Список литературы

- [1] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М. (1979). 271 с.
- [2] К.А. Vorotilov, М.И. Yanovskaya, О.А. Dorokhova. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 1, 33 (1993).
- [3] С. Brennan. *Integrated Ferroelectrics* **8**, 3–4, 335 (1995).
- [4] В.К. Ярмаркин, Н.В. Зайцева, С.В. Штельмах, А.В. Моторный. *ФТТ* **37**, 2, 324 (1995).
- [5] P.K. Larsen, R. Cuppens, G.A.C.M. Spierings. *Ferroelectrics* **128**, 265 (1992).
- [6] T. Baiatu, R. Waser, K.-H. Hardtl. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 6, 1663 (1990).

- [7] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М. (1976). 408 с.
- [8] A.K. Tagantsev, Cz. Pawlaczyk, K. Brooks, N. Setter. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 1, 1 (1994).
- [9] S.-J. Lee, K.-Y. Kang, S.-K. Han. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 12, 1784 (1999).
- [10] S.D. Bernstein, T.Y. Wong, Y. Kisler, R.W. Tustison. *J. Mater. Res.* **8**, 1, 12 (1993).