

Влияние отжига на самополяризованное состояние в тонких сегнетоэлектрических пленках

© И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, В.П. Афанасьев*

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

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2001 г.)

Показано, что в результате высокотемпературной обработки самополяризованных пленок цирконата-титаната свинца, содержащих избыток оксида свинца, и продолжительной последующей выдержки при комнатной температуре происходит перераспределение зарядов в приэлектродных областях сегнетоэлектрической пленки. Такая термообработка, как правило, приводит к исчезновению самополяризованного состояния и устранению диэлектрической неоднородности. Предложена модель тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора, позволяющая описать изменение формы петель гистерезиса ($P-V$), вольтамперных характеристик ($C-V$), а также частотно-зависимого пироотклика (LIMM). В рамках модели обсуждается влияние интерфейса и межкаристаллитных границ на появление самополяризованного состояния, его изменение и исчезновение.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17-799) и грантом Министерства образования РФ (ЕОО-3.4-350).

Одним из наиболее интересных свойств тонких сегнетоэлектрических пленок является возникновение в некоторых из них самополяризованного состояния. Полярное состояние устанавливается в пленках без приложения внешнего электрического поля после их кристаллизации и перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Самополяризованное состояние может наблюдаться в сегнетоэлектрических пленках вне зависимости от их состава, кристаллической структуры и способа приготовления [1–9]. Как отмечается в [1,2], самополяризация представляет собой интерфейсный эффект. В частности, она может индуцироваться полем электронов, локализованных на поверхностных состояниях границы раздела сегнетоэлектрик–нижний электрод [3,4]. Другая распространенная точка зрения на природу самополяризованного состояния связана с механическими напряжениями в сегнетоэлектрических пленках [7]. Внутреннее электрическое поле, которое проявляется в смещении петель гистерезиса и $C-V$ -характеристик, справедливо рассматривается как атрибут самополяризации [2] и является отражением миграционной поляризации, экранирующей самополяризацию [3].

Тем не менее природа самополяризации еще далека от понимания и требует проведения дополнительных исследований. К вопросам, требующим выяснения и уточнения, можно отнести: 1) роль барьеров Шоттки на интерфейсах тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора [1]; 2) влияние кристаллической структуры пленок, например предпочтительное проявление самополяризации в тонких пленках твердых растворов цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС) с тетрагональной фазой ($x \geq 0.47$) по сравнению с составами, относящимися к ромбоэдрической фазе ($x \leq 0.47$) [1–2,10]; 3) влияние размерных эффектов

(в частности, соотношения толщины поликристаллических пленок и размера зерна) на свойства пленок; 4) причины разрушения самополяризации при отжиге пленок [1,10,11] и т.д.

В настоящей работе проведен анализ появления самополяризованного состояния, его изменения и исчезновения в пленках ЦТС, подвергавшихся термообработке.

1. Технология получения, состав и методы исследования пленок

Пленки, осажденные методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени состава $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3 + 10 \text{ mol\% PbO}$, содержали избыточное количество оксида свинца PbO , что, как известно [3,11–14], стимулирует появление самополяризованного состояния в этих пленках. Пленки толщиной $d = 0.7–1.0 \mu\text{m}$ осаждались на „холодную“ подложку (130°C), а затем подвергались термообработке при 550°C . По нашим представлениям [3], роль избытка оксида свинца в пленках ЦТС сводилась, в частности, к вытягиванию определенного количества подвижных в перовскитовой структуре атомов кислорода из перовскитовой решетки, в результате чего сегнетоэлектрический слой оказывался „легированным“ кислородными вакансиями и обладал n -типом проводимости. В качестве верхнего и нижнего электродов использовались пленки платины. Площадь конденсаторных структур определялась размером верхнего электрода, диаметр которого составлял $130 \mu\text{m}$.

Петли диэлектрического гистерезиса тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов изучались с по-

мощью модифицированной схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz, их вольт-емкостные зависимости регистрировались с использованием цифрового моста E7-12 на частоте 1 MHz, а частотно-зависимый пироотклик (LIMM) измерялся и обрабатывался по методике, подробно описанной в [15,16].

2. Экспериментальные результаты

Ранее мы показали, что самополяризованное состояние в пленках ЦТС неравномерно распределено по толщине и в большей степени локализовано в области пленки, прилегающей к нижнему электроду (кривая 1 на рис. 1) [3]. Слабо поляризованная область с противоположным направлением поляризации располагалась вблизи верхнего электрода. Такому распределению самополяризации соответствовали асимметричные петли гистерезиса (рис. 2, *a*) и вольт-емкостные характеристики (рис. 3, *a*).

Сравнение кривых распределения поляризации, полученных в результате приложения к пленке внешнего постоянного напряжения +20 или –20 V (кривые 2 и 3 на рис. 1), с кривой самополяризации (кривая 1 на рис. 1) показало, что самополяризованный объем не превышал 10–15% объема пленки. Несмотря на то что к пленке прикладывалось достаточно сильное поляризующее поле (200 kV/cm), видно, что максимум распределения поляризации остался смещенным в сторону нижнего электрода. Более сильно это смещение проявляется после воздействия положительного напряжения (кривая 2 на рис. 1).

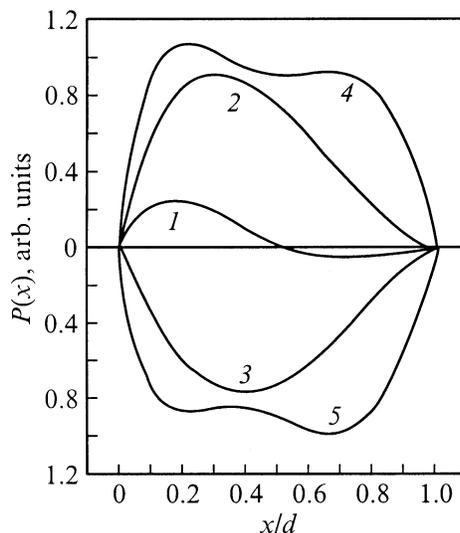


Рис. 1. Распределение поляризации в пленке ЦТС по толщине ($d = 1 \mu\text{m}$): самополяризованное состояние (1); после приложения напряжения +20 (2) и –20 V (3) в течение 30 min при комнатной температуре; после приложения к пленке напряжения +20 V (4) (или –20 V (5)) при 280°C и охлаждении в поле до комнатной температуры.

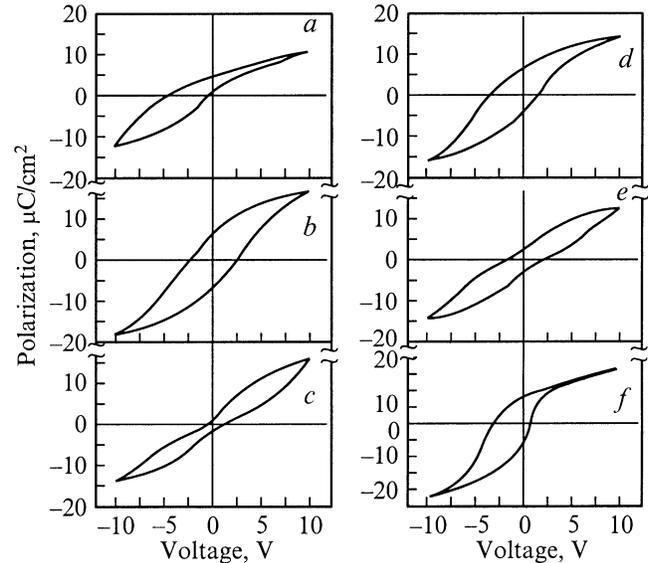


Рис. 2. Петли гистерезиса самополяризованной пленки толщиной $1 \mu\text{m}$, осажденной при температуре 130°C. *a, d, e* — до отжига, петли наблюдаются на матрице конденсаторов с вероятностью 80, 15 и 5% соответственно; *b* — сразу после отжига пленки при 300°C; *c* — после выдержки пленки в течение 14 месяцев при комнатной температуре. *f* — петля гистерезиса для самополяризованной пленки ЦТС толщиной $0.7 \mu\text{m}$, осажденной при температуре 200°C.

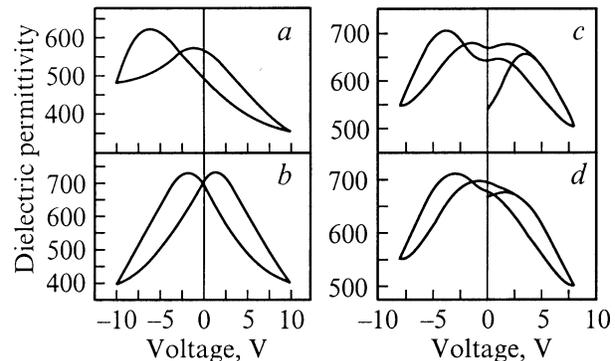


Рис. 3. C – V -кривые самополяризованной пленки ЦТС. *a* — сразу после формирования, *b* — после отжига при 300°C, *c, d* — после выдержки отожженной пленки в течение месяца на первом и втором циклах изменения смещающего напряжения соответственно.

Результаты LIMM-измерений пленок, которые подвергались поляризации напряжением +20 и –20 V при температуре 280°C и в процессе последующего охлаждения, а затем выдерживались в течение 24 h при комнатной температуре, представлены кривыми 4 и 5 на рис. 1. Видно, что степень поляризованности таких образцов существенно возрастала по сравнению с полученной при поляризации в нормальных условиях. Вблизи верхнего электрода пленки ЦТС амплитуды пироотклика были практически одинаковыми при поляризации раз-

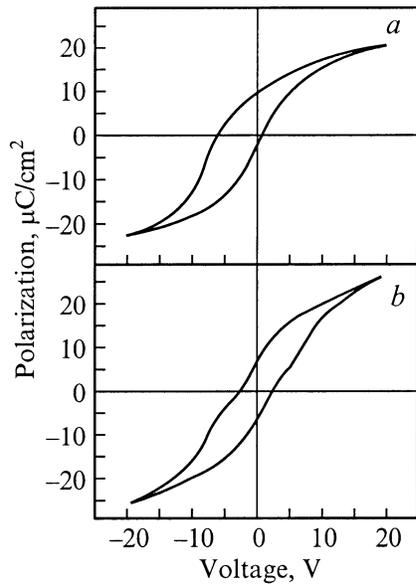


Рис. 4. Петли гистерезиса самополяризованной пленки ЦТС в сильном электрическом поле (20 V). *a* — после формирования пленки; *b* — после отжига при 300°C и длительного хранения.

нополярированными импульсами. В то же время, у нижнего электрода амплитуда положительного сигнала заметно больше, чем амплитуда отрицательного сигнала, что может быть связано с наличием остаточного объемного заряда вблизи нижнего электрода.

Термообработка самополяризованных пленок ЦТС при температурах 100 и 200°C не изменяла формы $P-V$ - и $C-V$ -характеристик. Отжиг пленок при более высокой температуре (300°C), близкой к температуре Кюри, приводил к их деполяризации, существенному изменению формы петель гистерезиса (рис. 2, *b*) и $C-V$ -характеристик (рис. 3, *b*). Петли гистерезиса и вольтемкостные характеристики принимали „нормальный“, т.е. симметричный вид. В результате долговременной выдержки таких пленок ЦТС при комнатной температуре на петлях гистерезиса наблюдались „перетяжки“ (рис. 2, *c*, выдержка $4 \cdot 10^7$ s), которые часто встречаются у поликристаллических керамических сегнетоэлектриков [17], а на $C-V$ -характеристиках появлялись дополнительные экстремумы (рис. 3, *c*).

Форма петель гистерезиса самополяризованных пленок зависела от амплитуды использованного переменного напряжения. Так, приложение переменного напряжения с амплитудой 20 V уменьшало асимметрию петель гистерезиса (рис. 4, *a*) по сравнению с формой петли при 10 V (рис. 2, *a*), однако не приводило к полному исчезновению смещающего внутреннего поля. При последовательном снятии $C-V$ -кривых для одного образца видно, что по мере увеличения числа циклов переполяризации изменяется форма $C-V$ -кривых (рис. 3, *c*), которые становятся более гладкими (рис. 3, *d*).

Эксперименты показали, что для матрицы конденсаторных структур на основе самополяризованной пленки ЦТС характерен существенный разброс диэлектрических характеристик по площади пленки (рис. 2, *a, d, e*). Так, на идентичных конденсаторных структурах наблюдалось три типа петель гистерезиса с различной степенью асимметрии: от петель с большим внутренним полем $E_{int} = 25$ kV/cm (рис. 2, *a*) до практически симметричных петель с „перетяжками“ (рис. 2, *e*). Увеличение температуры подложки с 130 до 200°C при осаждении сегнетоэлектрического слоя приводило к большей однородности диэлектрических характеристик по площади пленки, а также к росту диэлектрической проницаемости (с 450 до 750). Характерный вид петли гистерезиса для такой пленки представлен на рис. 2, *f*).

3. Обсуждение результатов

Для объяснения приведенных выше экспериментальных результатов нами предлагается модель, существо которой иллюстрируется рис. 5 и 6. В модели постулируются предположения, сделанные на основании результатов предыдущих исследований.

- 1) пленки ЦТС имеют преимущественно столбчатую структуру, характеризующуюся текстурой с определенной ориентацией, например с ориентацией $\langle 111 \rangle$ [12,18,19];
- 2) пленки обладают n -ти-

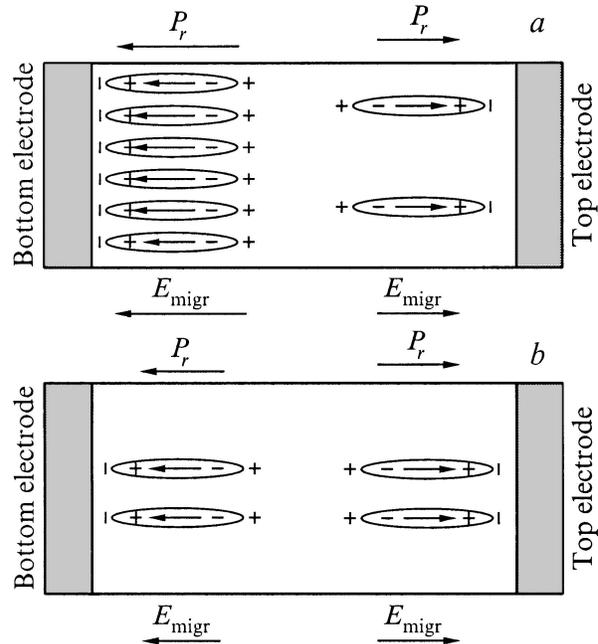


Рис. 5. Схематическое распределение поляризованного состояния (P_r — остаточная поляризация) и объемного заряда (E_{migr} — поле миграционной поляризации) на интерфейсах тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора на основе самополяризованной пленки ЦТС. *a* — после формирования пленки, *b* — после отжига и длительной выдержки при комнатной температуре.

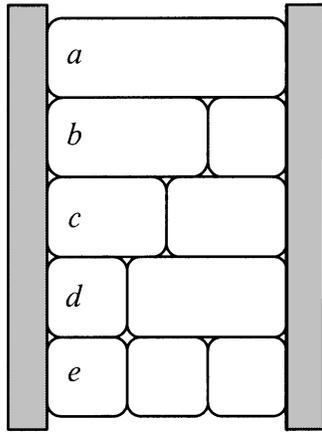


Рис. 6. Схематическое изображение пленки ЦТС с различным расположением поперечных межзеренных границ по толщине пленки.

пом электропроводности вследствие дефицита по кислороду [3,20,21]; 3) локализованные состояния распределены неравномерно по толщине пленки и имеют повышенную концентрацию на интерфейсах тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора, где накапливаются заряды [22]; 4) самополяризация экранируется миграционной поляризацией [17].

На рис. 5 схематически показано распределение самополяризованного состояния и экранирующего объемного заряда по толщине пленки ЦТС до отжига (*a*), а также распределение после отжига и длительной выдержки при комнатной температуре (*b*).

До отжига поляризованная область в пленке сосредоточена в основном вблизи нижнего интерфейса структуры (рис. 5, *a*). Это связано с тем, что кристаллизация фазы перовскита в пленке ЦТС проводилась при отсутствии верхнего электрода, а последний наносился на уже сформированную пленку при температурах подложки 100–120° [3]. Миграционная поляризация, экранирующая спонтанную поляризацию, является причиной сдвига $P-V$ - и $C-V$ -характеристик в сторону отрицательных напряжений (рис. 2, *a, f* и 3, *a*).

Для конденсаторных структур, характеризующихся асимметричной петлей гистерезиса (рис. 2, *a*), величина внутреннего поля достигает 25 kV/cm. Такое поле может быть создано зарядом электронов, локализованных на поверхностных состояниях. Плотность этого заряда по нашим оценкам составляет около $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Плотность поверхностных состояний на границе раздела в этом случае будет составлять примерно $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, что хорошо коррелирует с данными [23] и соответствует объемной плотности дефектов 10^{18} cm^{-3} .

Согласно рассматриваемой модели, в результате высокотемпературного отжига заряженные локализованные состояния на интерфейсах частично опустошаются вследствие исчезновения спонтанной поляризации, а освободившиеся заряды равномерно распределяются

по толщине пленки. При последующем охлаждении ниже температуры Кюри электроны, локализованные на приповерхностных состояниях нижнего и верхнего интерфейсов, поляризуют приэлектродные области сегнетоэлектрической пленки. Образовавшиеся полярные состояния вблизи интерфейса инициируют миграционную поляризацию, что с течением времени приводит к образованию объемных зарядов в приэлектродных областях, экранирующих спонтанную поляризацию (рис. 5, *b*). Поэтому петли гистерезиса и $C-V$ -характеристики, имеющие сразу после отжига обычный, симметричный вид (рис. 2, *b* и 3, *b*), с течением времени трансформируются и приобретают вид, приведенный на рис. 2, *c* и 3, *c*. На $P-V$ -зависимостях появляются „перетяжки“, а на $C-V$ -характеристиках — дополнительные экстремумы, которые являются отражением миграционной поляризации, экранирующей встречно поляризованные области в сегнетоэлектрической пленке вблизи электродов. Таким образом, в результате отжига и последующей выдержки пленки в нормальных условиях происходит процесс перераспределения зарядов между верхним и нижним интерфейсами и в объеме структуры. Длительность процесса накопления объемного заряда, по всей видимости, определяется низкой скоростью миграции заряженных кислородных вакансий при комнатной температуре.

Однако в рамках такого представления не удается описать причины наблюдаемой неоднородности диэлектрических параметров по площади пленки и наличие поляризованного объема на верхнем интерфейсе самополяризованной пленки. Объяснить совокупность экспериментальных результатов можно, если предположить, что в пленке присутствуют структурные нарушения, препятствующие миграции заряженных частиц между электродами тонкопленочного конденсатора.

Мы полагаем, что такими структурными нарушениями в простейшем случае могут быть поперечные межзеренные границы, параллельные плоскости конденсаторной структуры (рис. 6). Причиной образования межзеренных границ могут служить кристаллические несовершенства пленки, такие как включения инородной фазы, несоответствие параметров кристаллических решеток нижнего электрода и перовскитовой пленки, механические напряжения и т.д. В нашем случае появление поперечных границ в пленке ЦТС можно связать с наличием значительного избытка оксида свинца, который в процессе формирования перовскитовой фазы локализуется на границах кристаллитов в объеме пленки и препятствует росту перовскитовых зародышей сквозь всю ее толщину. Возможное расположение поперечных границ по толщине пленки представлено на рис. 6, *b-e*. Рассмотрим, каким образом эти границы могут видоизменять петли гистерезиса в самополяризованных сегнетоэлектрических пленках и в результате их отжига.

Если поперечных границ по толщине пленки нет (рис. 6, *a*), препятствия для миграции зарядов на ловушки нижнего интерфейса со всей толщи пленки отсутствуют. После перехода в сегнетоэлектрическую фазу

область пленки вблизи нижнего интерфейса поляризуется максимально. Такому состоянию конденсаторной структуры будет соответствовать сильно асимметричная петля гистерезиса, изображенная на рис. 2, *a* или 2, *f*.

Самополяризованный объем пленки у нижнего интерфейса уменьшается при появлении поперечной границы и образовании двухзеренной структуры (рис. 6, *b*), поскольку только часть зарядов достигает ловушек нижнего интерфейса. При движении межкристаллитной границы в сторону нижнего интерфейса эта тенденция усиливается (рис. 6, *c, d*). Если хотя бы часть зарядов из объема зерна захватывается на поверхностных ловушках, область пленки у свободной поверхности также окажется поляризованной. В этом случае асимметрия петель гистерезиса уменьшается (рис. 2, *d, e*). Если после нанесения верхнего электрода сохраняется значительный заряд на ловушках верхнего интерфейса, можно получить петлю с „перетяжкой“ (рис. 2, *e*). Увеличение числа межзеренных границ (рис. 6, *e*) ведет к симметризации петли гистерезиса, уменьшению степени поляризованности приэлектродных областей пленки ЦТС и соответственно к уменьшению и возможному исчезновению самополяризации. Поэтому форма петли гистерезиса будет определяться соотношением объемов отдельных кристаллитов и числом структурных нарушений в пределах площади конденсатора (рис. 6, *a–e*).

Высокотемпературный отжиг пленок, содержащих набор вышеперечисленных вариантов структурных нарушений, приводит к симметризации петель гистерезиса (рис. 2, *b*). В частности, в отсутствие поперечных границ часть зарядов равномерно распределяется между верхним и нижним электродами и поляризует приэлектродные области пленки. Последующая длительная выдержка таких пленок при комнатной температуре ведет к образованию экранирующего объемного заряда и, соответственно, „перетяжек“ на петлях гистерезиса (рис. 4, *b*). Вместе с тем можно полагать, что при наличии в пленке межкристаллитных границ, сдвинутых в сторону любого из электродов, в пленках может сохраняться остаточная самополяризация, как это наблюдалось в [1].

Ранее мы отмечали, что увеличение температуры подложки с 130 до 200°C приводит к устранению диэлектрической неоднородности по площади пленок и росту диэлектрической проницаемости с 450 до 750, а петли гистерезиса принимают более четко выраженный асимметричный вид (рис. 2, *f*). Эти изменения мы связываем с уменьшением содержания избыточного свинца в осажденных пленках ЦТС; подобная ситуация часто встречается при использовании вакуумных ионно-плазменных методов распыления керамических мишеней. В таких пленках вероятность появления встречно поляризованных областей сводится к минимуму, и их схематическая кристаллическая структура будет соответствовать варианту, изображенному на рис. 6, *a*.

Все вышеприведенные рассуждения сделаны в предположении, что при отжиге верхний и нижний интерфейсы тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора с точки зрения плотности состояний становятся идентичными. Однако нельзя до конца исключать, что сохраняющаяся в ряде случаев асимметрия петель гистерезиса может быть связана с различием в плотности заряженных состояний на этих интерфейсах. Поэтому необходимо проведение более детальных исследований структуры пленок ЦТС, границ раздела и их взаимосвязи с параметрами конденсаторных структур.

На основе представленных результатов можно сделать следующее заключение. Высокотемпературный отжиг самополяризованных пленок ЦТС приводит к исчезновению самополяризованного состояния и устранению диэлектрической неоднородности по площади пленки, что связано с перераспределением зарядов между верхним и нижним интерфейсами тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора.

Особенности перераспределения зарядов в пленке могут быть объяснены с помощью модели, основанной на предположении о присутствии в сегнетоэлектрической пленке межкристаллитных поперечных границ, препятствующих миграции зарядов между электродами конденсатора.

Существование поперечных межкристаллических границ в текстурированных пленках ЦТС обусловлено включениями фазы избыточного оксида свинца.

Список литературы

- [1] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. *Integr. Ferroelectrics* **22**, 525 (1998).
- [2] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W.J. Wersing. *Electroceram.* **3**, 2, 151 (1999).
- [3] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев. *ФТТ* **44**, 4, 739 (2002).
- [4] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Yu. Kaptelov, J. Graul. *J. Phys. D: Cond. Matter* **13**, 39, 8755 (2001).
- [5] D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle, R.W. Schwartz. *J. Appl. Phys.* **76**, 7, 4305 (1994).
- [6] N.F. Foster. *J. Appl. Phys.* **40**, 420 (1969).
- [7] G. Suchaneck, R. Koehler, P. Padmini, T. Sandner, J. Frey, G. Gerlach. *Surf. Coating Technol.* **116–119**, 1238 (1999).
- [8] M. Adachi, T. Matsuzaki, N. Yamada, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 550 (1987).
- [9] C.H. Choi, J. Lee. *J. Phys. IV (France)* **8**, 109 (1998).
- [10] E.G. Lee, J.K. Lee, J.-Y. Kim, J.G. Lee, H.M. Jang, S.J. Kim. *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 2025 (1999).
- [11] S. Okamura, S. Miyata, Y. Mizutani, T. Nishida, T. Shiosaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, pt I, 9B, 5364 (1999).
- [12] 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).
- [13] M. Watanori, M. Isono, H. Madono, Y. Kawano, K. Sasabe, T. Hirao, K. Oura. *Appl. Surf. Sci.* **142**, 422 (1999).

- [14] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Kakayama, A. Tomozawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pt I, 9B, 5154 (1998).
- [15] S.B. Lang. *Ferroelectrics* **106**, 269 (1990).
- [16] G. Suchaneck, Th. Sandner, R. Kohler, P. Padmini, G. Gerlach, V.P. Afanasjev, E.A. Tarakanov. *Proc. of Eleventh IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics. Montreux, Sqitzerland (1998)*. P. 187.
- [17] К. Окадзаки. *Технология керамических диэлектриков. Энергия, М. (1976)*. 336 с.
- [18] R.E. Jones. *Solid State Technol.* October, 201 (1997).
- [19] R.J. Waser. *Europhys. Ceram. Soc.* **19**, 655 (1999).
- [20] J.J. Lee, C.I. Thio, M. Bhattacharya, S.B. Desu. *Mat. Res. Symp. Proc.* **361**, 241 (1995).
- [21] V.V. Prisedsky, V.I. Shishnovsky, V.V. Klimov. *Ferroelectrics* **17**, 465 (1978).
- [22] В.П. Афанасьев, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.В. Панкрашкин, И.П. Пронин, А.В. Соснин. *Сб. докл. 12-го Междунар. симп. „Тонкие пленки в электронике“, ИПЦ „Контраст“, Харьков (2001)*. С. 195.
- [23] В.И. Димза, А.Э. Круминь. *Автометрия* **5**, 14 (1981).