

06,04

Исследование поляризационной зависимости переходного тока в поликристаллических и эпитаксиальных тонких пленках $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

© Л.А. Делимова, Е.В. Гущина, В.С. Юферев, И.В. Грехов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2014 г.)

С помощью измерений на постоянном токе и сканирующей микроскопии токов растекания исследована поляризационная зависимость тока в эпитаксиальных и поликристаллических с проводящими границами зерен пленках $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT). Оба метода показали одинаковые результаты в микро- и наноразмерном диапазоне. Отклик тока пленки на приложенное смещение содержит длинную релаксационную компоненту, которая зависит от скорости роста приложенного смещения и направления поляризации, демонстрируя пики тока вблизи значения коэрцитивной силы. Обнаружено, что поляризационная зависимость тока для поликристаллической и эпитаксиальной пленок оказывается принципиально различной. Ток поликристаллической пленки много больше, когда смещение направлено против поляризации, в то время как ток эпитаксиальной пленки больше, если направления смещения и поляризации совпадают. С уменьшением смещения все пленки демонстрируют гистерезис тока несегнетоэлектрического (по часовой стрелке) направления. Показано также, что поляризационная зависимость переходного тока как в поликристаллической, так и в эпитаксиальной пленке оказывается аналогичной поляризационной зависимости фотовольтаического тока в этих пленках.

Работа частично поддержана программой РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“, грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-347.2014.2. Исследования выполнены с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

1. Введение

Интерес к тонким сегнетоэлектрическим (СЭ) пленкам цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) обусловлен высокими значениями спонтанной поляризации и пьезоэлектрических коэффициентов, что делает материал привлекательным для создания целого класса устройств приема, хранения и обработки информации (энергонезависимая память, микроэлектромеханические системы и датчики, электрически перестраиваемые устройства СВЧ- и оптического диапазона частот) [1,2]. В большинстве случаев применений сегнетоэлектрики используются как конденсаторы, к которым прикладывается внешнее смещение, что неизбежно ведет к появлению токов утечки. Если в объемных сегнетоэлектриках, особенно в виде керамики, утечки обычно пренебрежимо малы, то в тонких пленках они могут превышать вклад переходного тока от изменения поляризации [3]. Такая ситуация недопустима, например, для СЭ-памяти, где считывание информации происходит по величине тока, вызванного изменением поляризации под действием смещения [4]. Для поиска путей уменьшения утечек необходимо понимать механизмы проводимости в СЭ-пленках, поэтому изучение транспорта заряда в них является активной областью исследований [3–25].

Традиционно механизмы проводимости в тонких СЭ-пленках делятся на объемные и контролируемые интерфейсом с электродом [3,5]. Первый класс включает омическую проводимость, токи, ограниченные про-

странственным зарядом [6], эмиссию Пула–Френкеля с глубоких уровней [7,8], прыжковую проводимость [8,9]. Второй класс — эмиссию Шоттки через потенциальный барьер на интерфейсе с электродом [3,5,7,10–12] и туннелирование Фаулера–Нордгейма [13,14]. Рассматриваются гибридные механизмы проводимости СЭ-пленки, комбинирующие вклад интерфейса и объема пленки [15].

В большинстве экспериментальных работ влияние поляризации на вольт-амперные зависимости пленок PZT детально не исследовалось. В перовскитных p – n -гетероструктурах на основе пленок PZT рассматривалось влияние поляризационного заряда на СЭ-интерфейсе на изгиб зон, что объясняло наблюдаемый в этих структурах гистерезис тока против часовой стрелки [16]. В работах [17,18] поляризационный заряд аппроксимировался заряженной плоскостью вблизи электродов. Корректное рассмотрение влияния поляризации на вольт-амперные характеристики выполнено в работе [19], где пленка PbTiO_3 толщиной 200 nm имела почти омический контакт с электродом $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_3$ и барьер Шоттки с Au-электродом. Самосогласованный расчет распределения поляризации, поля и потенциала в этом СЭ-диоде Шоттки позволил объяснить наблюдаемый гистерезис тока по часовой стрелке влиянием поляризационного заряда на изгиб зоны в барьере Шоттки. Значительный интерес вызвали туннельно-тонкие СЭ-переходы, для которых был предсказан туннельный электрорезистивный эффект, где переключение спонтанной поляризации модулирует высоту туннельного барьера [20].

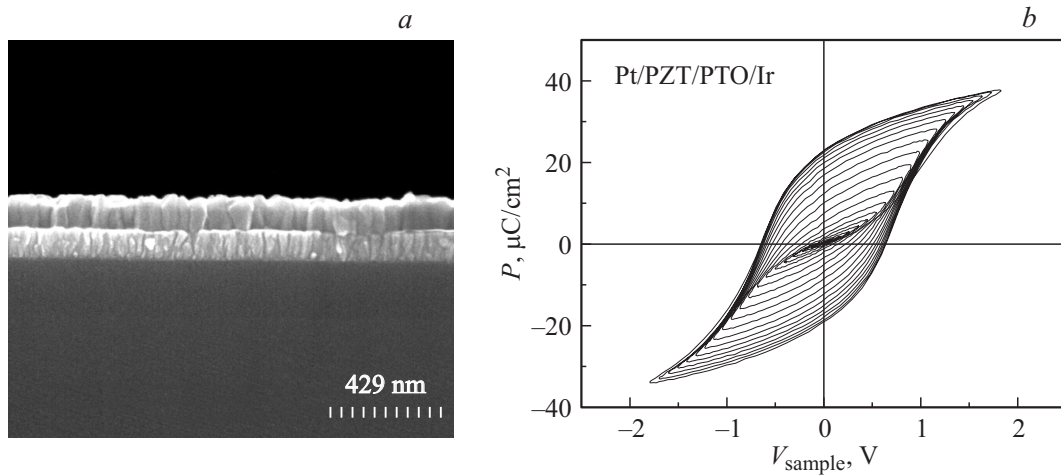


Рис. 1. Поликристаллическая пленка $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$. *a* — структура поперечного среза PZT/Ir, *b* — семейство деполаризующих гистерезисных петель.

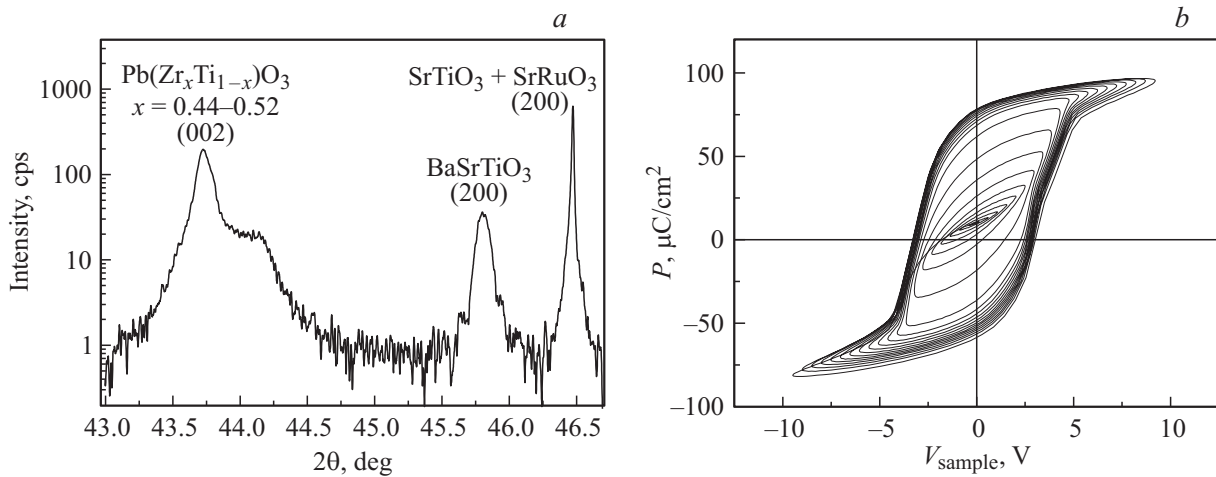


Рис. 2. Эпитаксиальная пленка $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$. *a* — рентгеновская дифрактограмма структуры $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, *b* — семейство деполаризующих гистерезисных петель, полученных при уменьшении амплитуды синусоидального напряжения от 10 В до нуля.

Методом пьезосиловой микроскопии этот эффект был успешно продемонстрирован в том числе и на пленке $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ толщиной 30 nm [21]. Есть сообщение об измерении электронной проводимости по доменной стенке в эпитаксиальной пленке PZT [22]. Однако самая большая проблема в интерпретации механизмов проводимости и вольт-амперных зависимостей пленок PZT связана с тем, что измеряемые токи, зависящие от времени T , смещения V и температуры θ , содержат сильную релаксационную компоненту и могут быть представлены в виде

$$I(T, V, \theta) = I_{\text{relax}}(T) + I_{\text{leak}}(V, \theta),$$

причем ток релаксации следует закону $I_{\text{relax}} = I_0(V, \theta)T^{-n}$ [23–25], а стационарный ток в большинстве работ объясняется эмиссией Шоттки. Поэтому корректное разделение релаксационной и

стационарной компонент тока является необходимым условием правильной интерпретации результатов эксперимента. Настоящая работа посвящена сравнительному анализу релаксационных составляющих тока в поликристаллической и эпитаксиальной пленках PZT.

2. Исследуемые образцы и методы измерения

Исследуемые пленки PZT имели состав, близкий к морфотропной границе. Поликристаллические пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ толщиной 100 nm, площадью $\sim 1 \text{ cm}^2$ с 10% избыточного свинца относительно стехиометрического состава формировались методом MOCVD на нижнем электроде Ir/Ti/SiO₂/Si [26]. Между нижним электродом и PZT наносился подслои PbTiO_3 (5 nm) для усиления текстуры пленки и укрупнения зерен

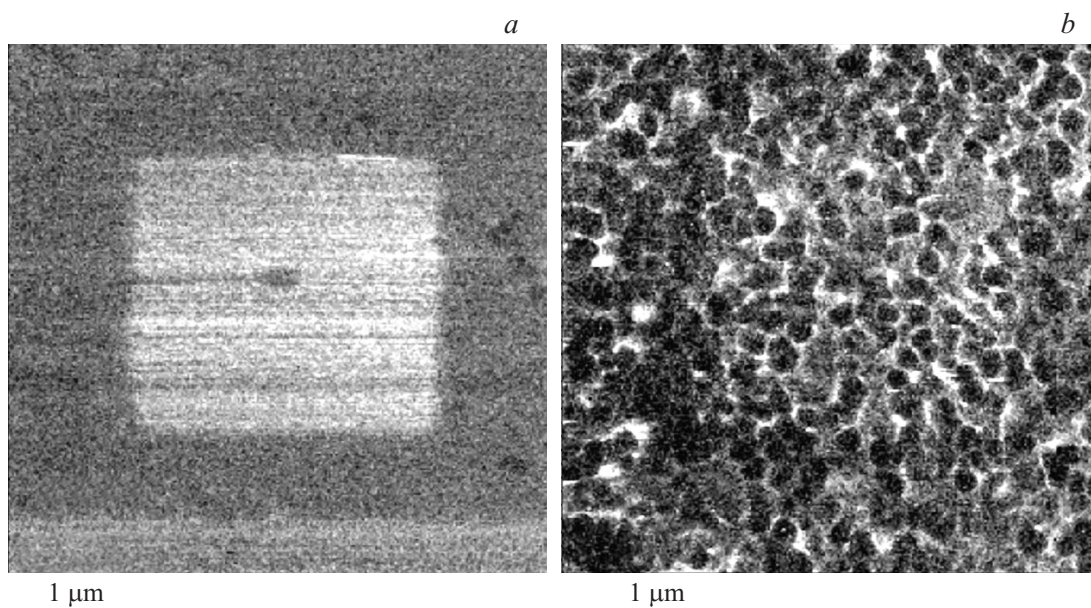


Рис. 3. Изображения токов растекания для эпитаксиальной (*a*) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ и поликристаллической $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ (*b*) пленок. Внутренние более светлые области повышенной проводимости образовались после сканирования образцов при напряжении -10 V и силе давления на зонд $\sim 1\text{ }\mu\text{N}$.

PZT. Верхние Pt-электроды диаметром $330\text{ }\mu\text{m}$ и толщиной 100 nm осаждались на поверхность PZT через маски. На рис. 1 показаны столбчатая структура зерен с текстурой в направлении (111), прорастающих на всю толщину пленки, (*a*) и семейство гистерезисных петель, измеренных при уменьшении амплитуды синусоидального напряжения от 2 V до нуля в течение 20 периодов (*b*). Эпитаксиальная пленка $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ толщиной 210 nm , ориентированная вдоль направления (001), получена методом плазменного распыления на подложку $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Площадь верхнего Pt-контакта $\sim 3.1 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2$. Как видно из рис. 2, эпитаксиальная пленка имеет некоторый градиент состава (*a*) и показывает намного бóльшие значения спонтанной поляризации, чем поликристаллическая пленка (*b*). Чтобы стереть предысторию, перед каждым измерением СЭ-пленка деполяризовалась приложением к ней синусоидального напряжения с частотой 64 Hz и амплитудой, медленно затухающей до нуля, а затем поляризовалась в определенном направлении.

Для исследования поляризационной зависимости переходного тока использовались сканирующая микроскопия токов растекания (СМТР) и измерения на постоянном токе, что позволяло проводить измерения в нано- ($\sim 10^{-12}\text{ cm}^2$) и микроразмерном ($\sim 10^{-4}\text{ cm}^2$) диапазонах площадей. Метод СМТР позволяет одновременно получить рельеф поверхности и карту локальных токов растекания пленки. Использовались жесткие ($k = 5\text{--}20\text{ N/m}$) проводящие зонды со стойким алмазным покрытием, не теряющие свои проводящие свойства вплоть до напряжений $\pm 10\text{ V}$. Пилообразное

внешнее смещение прикладывалось к пленке со скоростью $1.2\text{--}0.04\text{ V/s}$.

При измерении на постоянном токе напряжение смещения прикладывалось к структуре в виде последовательности ступенек одинаковой амплитуды и длительности, а величина тока регистрировалась с помощью прибора Keithley 6487. Это позволяло получать как зависимость тока от напряжения $I(V)$, измеряемую в момент окончания очередной ступеньки, так и зависимость тока от времени $I(T)$ для одиночной ступеньки, т.е. при фиксированной величине приложенного напряжения. Амплитуда и длительность ступенек напряжения менялись в пределах $20\text{--}500\text{ mV}$ и $0.05\text{--}100\text{ s}$ соответственно. Время переключения СЭ-доменов в PZT составляет $\sim 1\text{--}10\text{ ns}$ [24]. С учетом типичного значения емкости исследуемой СЭ-структуры ($\sim 10\text{ nF}$) и величины последовательного сопротивления цепи ($1\text{ M}\Omega$) время заряда конденсатора составляет $\sim 10\text{ ms}$. Поэтому к моменту первой регистрации тока через $0.05\text{--}0.1\text{ s}$ после приложения смещения ток, связанный как с переключением СЭ-доменов, так и с накоплением основного заряда на электродах, уже протек во внешней цепи. Таким образом, в работе изучаются переходные токи длительностью более 0.1 s .

3. Экспериментальные результаты

Проведенное нами ранее методом СМТР исследование локальной проводимости показало, что в эпитаксиальной пленке ток течет по всему объему (рис. 3, *a*), а в поликристаллической — по границам

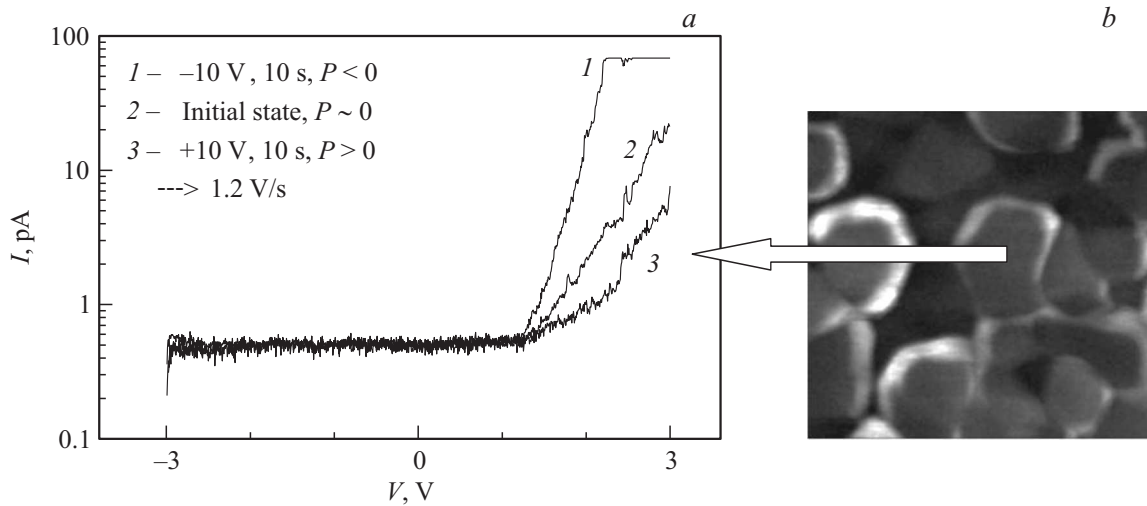


Рис. 4. Отклик тока I одного поляризованного зерна пленки PZT на смещение V для трех состояний предварительной поляризации P (a) и полученная методом атомной силовой микроскопии топография одиночных гранул поликристаллической пленки (b). Стрелкой отмечено зерно, ток которого измерялся.

зерен (рис. 3, b) [27]. Повышенная проводимость границ зерен связана с выделением на них летучего свинца в процессе формирования перовскитной структуры PZT и дальнейшего образования фазы PbO в результате послеростового отжига в атмосфере кислорода [28].

3.1. Поликристаллическая пленка PZT. Исследование методом СМТР показало, что отклик тока одного поляризованного зерна на приложенное смещение содержит длинную релаксационную компоненту, которая зависит от скорости сканирования и направления поляризации [27,29]. Как видно из рис. 4, a, ток одного поляризованного зерна больше, если направление смещения противоположно поляризации. С уменьшени-

ем смещения наблюдается гистерезис тока по часовой стрелке.

Аналогичные результаты получены на той же поликристаллической пленке PZT при измерениях на постоянном токе. На рис. 5 приведены отклики тока на последовательность ступенек смещения высотой 0.1 V и длительностью 100 s, подаваемых на положительно поляризованную структуру Pt/PZT/PTO/Ir, в диапазоне от 0.2 до $+2$ V. Значения тока приведены за вычетом утечки I_{leak} , за которую принималась величина тока, измеренного на 100 -й секунде. Действительно, как видно из кривой I на рис. 5, отклик тока на смещение 2 V к 100 -й секунде практически достигает стационарного значения: $I_{leak}(2\text{ V}) = 5$ pA. Ток, вызванный переключением поляризации, затухает за десятки миллисекунд, так что в представленных на рис. 5 результатах вклада этой самой быстрой компоненты уже нет. В релаксации переходного тока видны два режима: в диапазоне времен до ~ 20 s ток затухает примерно обратно пропорционально времени приложения смещения, а на больших временах — экспоненциально.

На рис. 6 приведены вольт-амперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir для ступенек напряжения высотой 20 mV и длительностью 1 s для противоположных направлений поляризации и смещения (кривые 1, 4), для деполяризованной пленки (кривые 2, 5) и для совпадающих направлений поляризации и смещения (кривые 3, 6). Видно, что ток больше, когда направление поляризации противоположно приложенному смещению. Положение пиков на кривых 1 и 4 коррелирует со значением коэрцитивной силы $E_C \sim 6 \cdot 10^4$ V/cm. Аналогичное поведение демонстрируют приведенные на рис. 7 вольт-амперные зависимости, полученные для ступенек длительностью 50 s и высотой 0.1 V для отрицательного (a) и положительного (b) смещения. Однако в

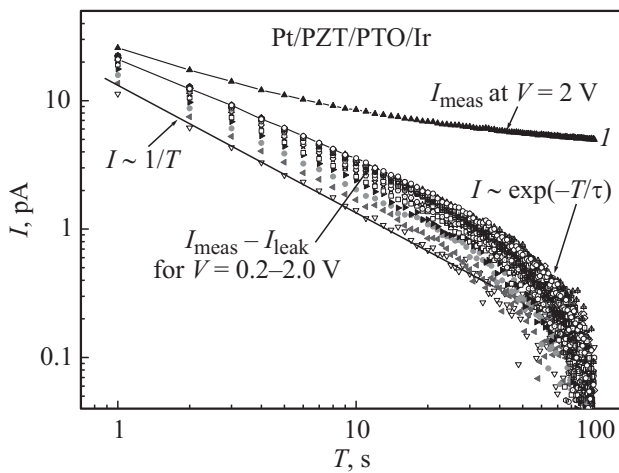


Рис. 5. Отклики тока на последовательность ступенек смещения высотой 0.1 V и длительностью 100 s, подаваемых на положительно поляризованную структуру Pt/PZT/PTO/Ir, в диапазоне напряжения от 0.2 до 2 V. I — зависимость измеренного тока от длительности ступеньки при амплитуде смещения $V = 2$ V.

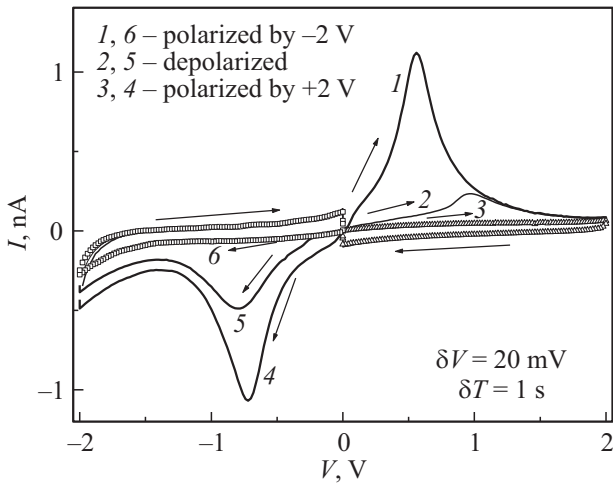


Рис. 6. Вольт-амперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir при положительном и отрицательном смещении, которое подавалось в виде последовательности ступенек высотой 20 мВ и длительностью 1 с для противоположных направлений поляризации и смещения (1, 4), для деполяризованной пленки, кривые (2, 5) и для совпадающих направлений поляризации и смещения (3, 6).

этом случае высота пиков тока оказывается существенно меньшей, что объясняется более быстрой релаксацией тока при использовании более длинных ступенек смещения. При этом уменьшение высоты пиков примерно соответствует закону $1/T$, показанному на рис. 5.

Когда прикладываемое смещение уменьшается от максимальной амплитуды до нуля, в вольт-амперных зависимостях наблюдается гистерезис тока по часовой стрелке. На рис. 6 примеры гистерезиса приведены для обеих полярностей смещения и поляризации при скорости подачи смещения $dV/dT = 0.02 \text{ V/s}$, а на рис. 8 — для разных значений dV/dT . Видно, что при уменьшении

напряжения от +2 В до 0 величина тока резко падает, достигает нуля и меняет знак при смещениях, намного превышающих значение, соответствующее коэрцитивной силе, и далее растет по абсолютной величине, имея направление, противоположное приложенному смещению. Из вставки к рис. 8 видно, что токи и вверх, и вниз идущих ветвей гистерезиса практически линейно зависят от скорости подачи смещения, что характерно для емкостного переходного тока. Таким образом, наблюдаемый гистерезис тока определяется емкостной (релаксационной) компонентой, которая контролируется спонтанной поляризацией, причем направление гистерезиса тока оказывается противоположным направлению гистерезиса поляризации.

3.2. Эпитаксиальная пленка PZT. Отклик тока эпитаксиальной пленки PZT на приложенное смещение также содержит релаксационную компоненту, которую можно описать законом $I_{\text{relax}} \sim T^{-n}$, где $n \sim 0.5-1$, как это видно из рис. 9. Измеряемый переходный ток линейно зависит от скорости подачи смещения, что указывает на его емкостную природу.

Исследование методом СМТР показало, что и в этом случае токи эпитаксиальной пленки также зависят от поляризации (рис. 10). Но в отличие от поликристаллической пленки ток эпитаксиальной пленки больше, если направления смещения и поляризации совпадают (кривая 1 на рис. 10), чем в том случае, если эти направления противоположны (кривая 2) или пленка была деполяризована (кривая 3). Это означает также, что поляризационная зависимость тока в эпитаксиальной пленке не связана с процессом переключения поляризации.

Аналогичная картина наблюдается в экспериментах на постоянном токе как при измерении в режиме вольт-амперных характеристик, так и при измерении зависимости тока от времени при различных значениях смещения. На рис. 11 приведены вольт-амперные зависимости для

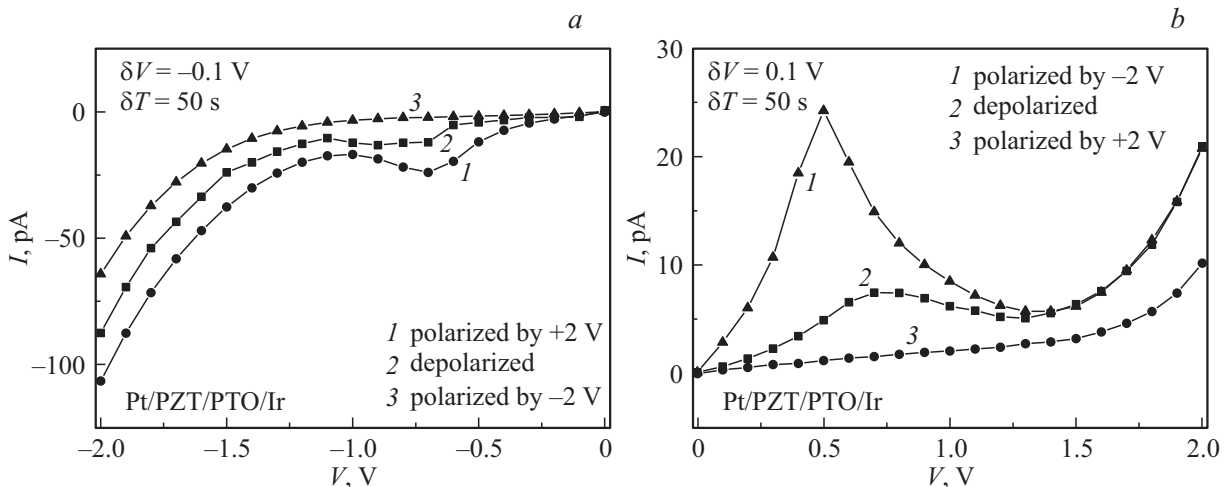


Рис. 7. Вольт-амперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir на 50-й секунде ступеньки смещения высотой 0.1 В для отрицательного (а) и положительного (б) смещения. Кривые соответствуют: 1 — противоположным направлениям поляризации и смещения, 2 — деполяризованной пленке, 3 — совпадающим направлениям поляризации и смещения.

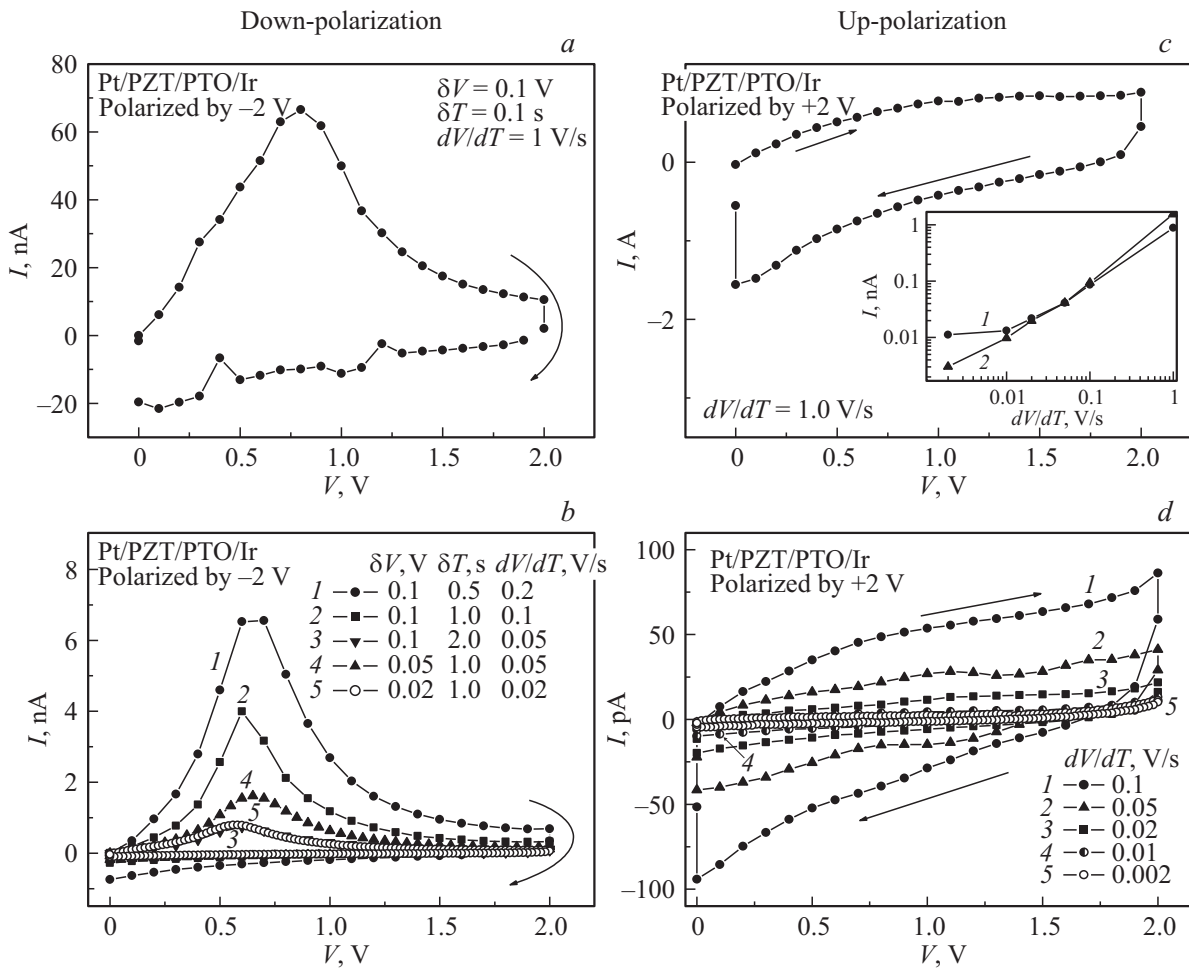


Рис. 8. Гистерезис тока, наблюдаемый при измерении структуры Pt/PZT/PTO/Ir с поляризацией вниз (*a, b*) и поляризацией вверх (*c, d*) для разной скорости подачи положительного смещения dV/dT . На вставке показаны зависимости токов от скорости подачи смещения: 1 — $I_{\text{up-going}} (V = 2) \text{ V}$, 2 — $I_{\text{down-going}} (V = 0)$.

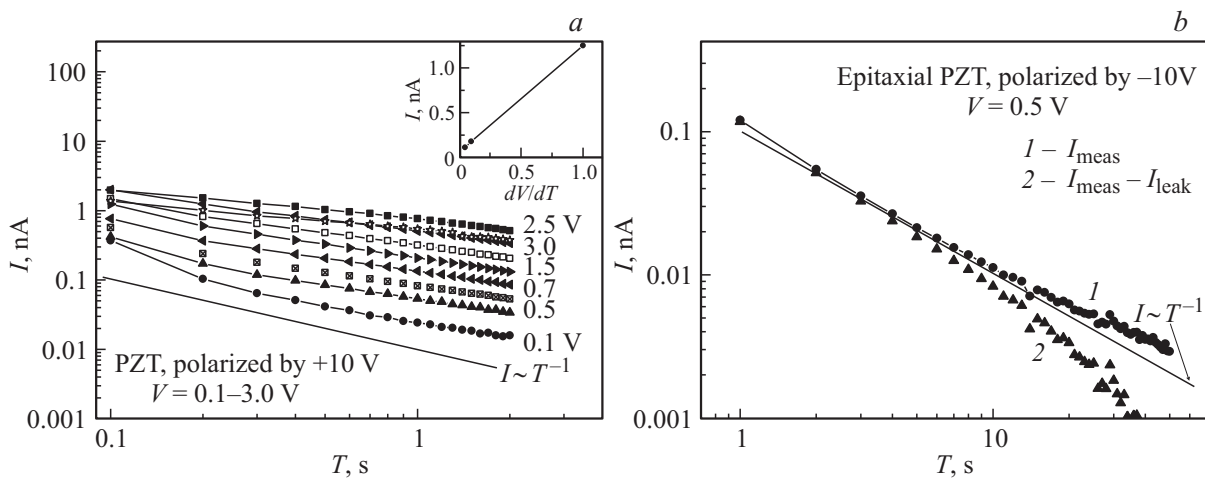


Рис. 9. Зависимости тока от времени, измеренные в эпитаксиальной пленке PZT. *a* — при предварительной положительной поляризации в диапазоне смещений 0.1–3 V, *b* — при предварительной отрицательной поляризации и смещении 0.5 V: 1 — измеренный ток, 2 — ток за вычетом утечки. На вставке показана зависимость тока от скорости подачи смещения, измеренная для $V = 1 \text{ V}$.

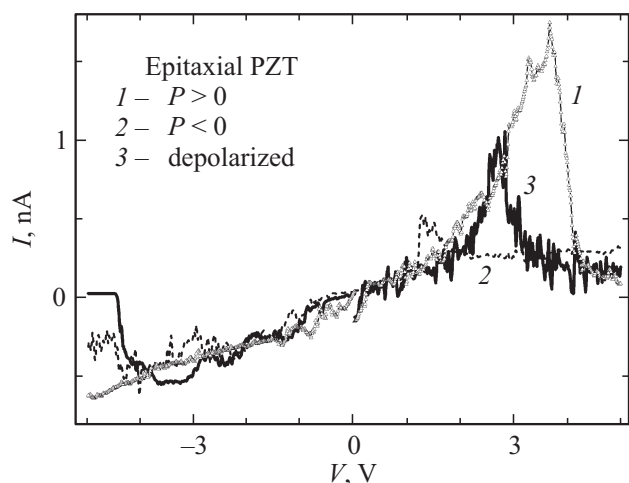


Рис. 10. Вольт-амперные зависимости эпитаксиальной пленки, измеренные методом СМТР для трех видов предварительной поляризации: 1 — положительной, 2 — отрицательной, 3 — деполаризованного состояния.

трех видов предварительной поляризации, полученные при подаче ступенек напряжения амплитудой 0.1 В и длительностью 0.2 (а), 1 (b) и 2 с (с). Видно, что для обоих направлений смещения и всех типов предварительной поляризации вольт-амперные характеристики показывают гистерезис тока по часовой стрелке. Для всех восходящих ветвей гистерезиса вблизи значений коэрцитивной силы наблюдаются широкие максимумы тока, величина которых зависит от поляризации и скорости подачи смещения. Однако, как и в случае метода СМТР, ток намного больше, если направления смещения и поляризации совпадают: кривые 2 для $V > 0$ и кривые 3 для $V < 0$. В деполаризованном состоянии прикладываемое смещение частично поляризует пленку в том же направлении, вызывая появление аналогичных максимумов тока (кривые 1), величина которых, однако, оказывается меньше. Это указывает на зависимость величины максимумов тока не только от направления поляризации, но и от ее величины. Для противоположных направлений смещения и поляризации

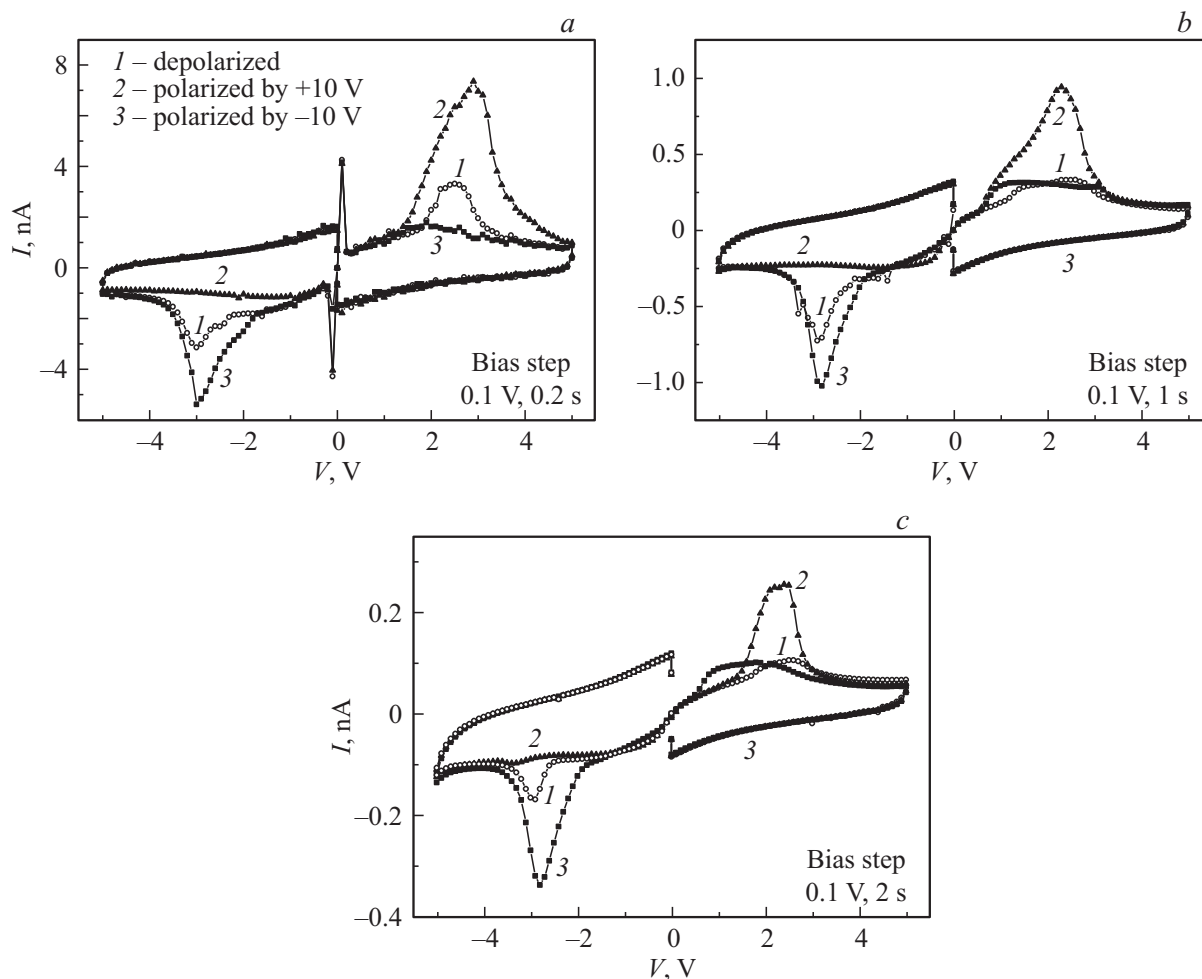


Рис. 11. Вольт-амперные зависимости эпитаксиальной пленки PZT, измеренные в конце ступенек смещения амплитудой 0.1 В и длительностью 0.2 (а), 1 (b), 2 с (с). Предварительная поляризация пленки: 1 — деполаризованное, 2 — положительная поляризация, (+10 В), 3 — отрицательная (-10 В).

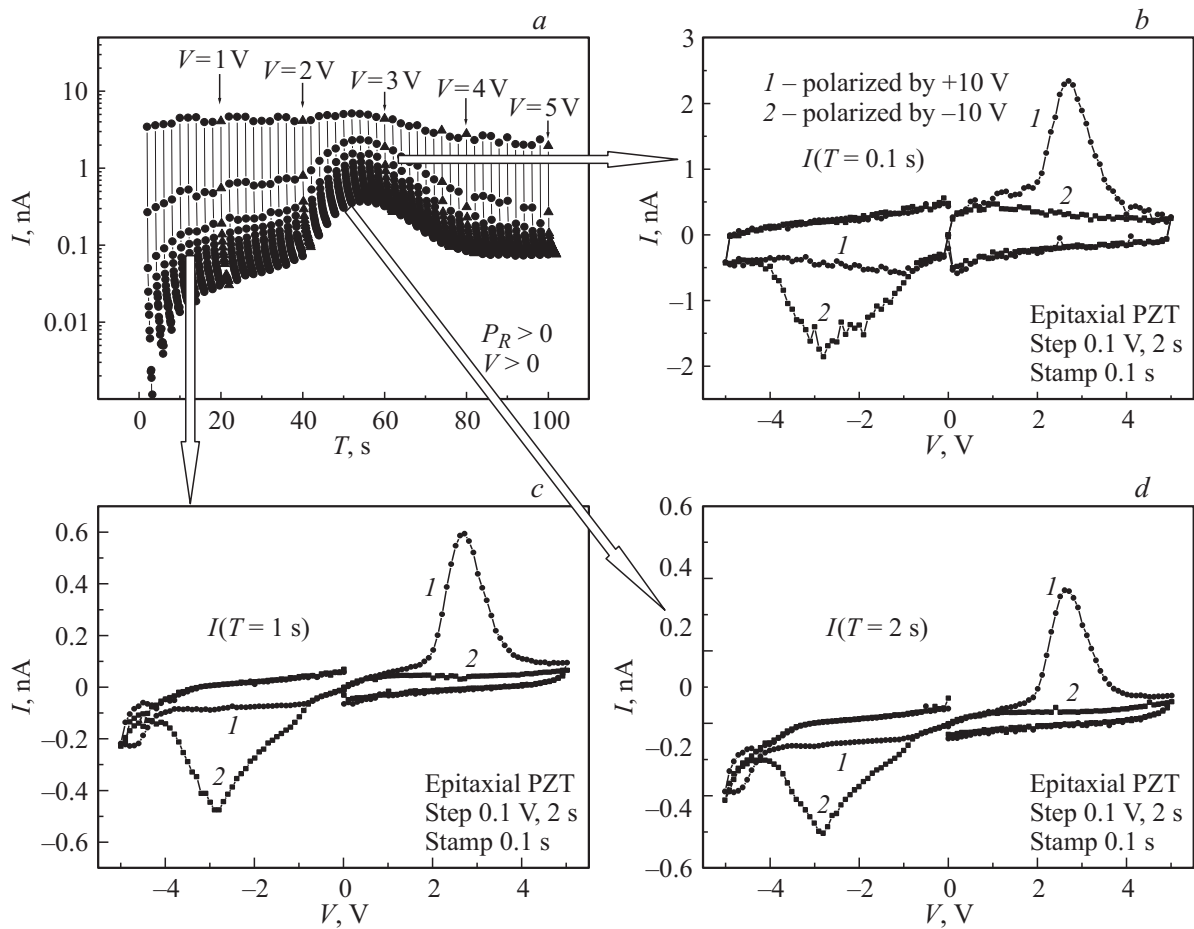


Рис. 12. Зависимости тока эпитаксиальной пленки от времени, измеренные в положительно поляризованной пленке при подаче ступенек смещения высотой 0.1V и длительностью 2s с индикацией тока через 0.1s в диапазоне смещений 0–5V (a), и зависимости тока от смещения, измеренные через 0.1 (b), 1 (c), 2s (d) от начала ступеньки для положительной (+10V) (1) и отрицательной (–10V) (2) предварительной поляризации пленки.

на рис. 11 тоже можно выделить небольшие и размытые максимумы тока (кривые 2 и 3 для $V < 0$ и $V > 0$ соответственно). Видно также, что для всех нисходящих ветвей гистерезиса поведение тока зависит только от скорости роста прикладываемого смещения и не зависит от поляризации. На рис. 12, a приведены зависимости тока от времени, измеренные при подаче на положительно поляризованную структуру последовательности ступенек напряжения высотой 0.1 V и длительностью 2 s, с регистрацией тока через 0.1 s в диапазоне смещений от 0 до 5 V. Вертикально расположенные точки, соответствующие значениям приложенного напряжения или, что то же самое, моментам регистрации тока, показывают в логарифмическом масштабе релаксацию тока пленки в течение длительности каждой ступеньки смещения. Такие измерения $I(T)$ были выполнены для всех направлений смещения и предварительной поляризации. На основе полученных данных были построены вольт-амперные характеристики для токов, измеренных через 0.1, 1, и 2 s от начала ступеньки. Результаты приведены на рис. 12, b–d, соответственно. Видно, что,

как и на рис. 11, вблизи значения коэрцитивной силы наблюдаются максимумы тока, если направления смещения и поляризации совпадают. С уменьшением смещения ток не зависит от поляризации, но зависит от скорости подачи смещения.

4. Обсуждение полученных результатов

Несмотря на то что в эпитаксиальной пленке ток течет внутри СЭ-фазы, а в поликристаллической пленке — по границам СЭ-зерен, наблюдаемый в обоих типах пленок PZT переходный ток имеет общие черты. Сюда относятся зависимость тока от скорости подачи смещения, указывающая на его емкостную природу, гистерезис тока по часовой стрелке, наличие пиков тока, зависящих от поляризации, на прямой ветви гистерезиса и отсутствие пиков и поляризационной зависимости тока на обратной ветви гистерезиса. Однако зависимость переходного тока от поляризации в этих пленках оказывается принципиально различной.

Прежде чем обсуждать причины этого различия, отметим, что поляризационная зависимость переходного тока в рассмотренных пленках PZT оказывается полностью аналогичной поляризационной зависимости фотовольтаического тока. В поликристаллических пленках с проводящими границами зерен наблюдается межзеренный фотовольтаический эффект [30], при котором фототок течет в межзеренных каналах под действием деполяризующего поля, вызванного неполной компенсацией поляризационного заряда на границах зерен. В эпитаксиальных пленках мы имеем дело с объемным фотоэффектом внутри СЭ-фазы, когда фототок вызывается асимметрией потенциала примеси, участвующей в рассеянии носителей [31,32]. В поликристаллической пленке PZT фототок направлен противоположно поляризации. И точно так же пики тока на кривых $I-V$ наблюдаются, когда поле и поляризация противоположны друг другу. С другой стороны, в эпитаксиальной пленке фототок течет в направлении поляризации. Соответственно и пики тока на кривых $I-V$ наблюдаются, если направления поля и поляризации совпадают.

Мы полагаем, что исследуемый нами переходный ток связан с перезарядкой ловушек. В поликристаллической пленке это ловушки на боковых границах зерен, образующих межзеренные каналы, по которым течет ток. Ловушки участвуют в экранировании поляризационного заряда на этих границах, и естественно ожидать, что величина заряда ловушек будет коррелировать с величиной поляризационного заряда. Приложенное смещение меняет поляризацию, а следовательно, и локальное электрическое поле, вызывая на границах зерен перезарядку ловушек. Изменение поляризационного заряда является наибольшим, когда направление поляризации противоположно направлению смещения, а величина смещения соответствует коэрцитивной силе. Соответственно и число ловушек, участвующих в перезарядке, окажется наибольшим, что должно увеличить время релаксации переходного тока и вызвать максимум на вольт-амперной характеристике.

В случае эпитаксиальной пленки переходный ток, по видимому, определяется ловушками в объеме пленки. Однако объяснить образование максимумов переходного тока в тех же терминах не удается. Явление оказывается существенно более сложным. Возможно, что оно связано с влиянием поляризации на выброс носителей с ловушек в зону. В поликристаллической пленке этот эффект не будет играть существенную роль, поскольку из-за сильно неоднородного деполяризующего поля в окрестности межзеренного канала величина поляризации в этой области значительно уменьшается [33]. Другая возможная причина связана с нетривиальным влиянием поляризации на структуру и толщину слоев объемного заряда в пленке около электродов. В качестве примера будем рассматривать пленку как полупроводник p -типа и аппроксимируем поляризационный заряд заряженной плоскостью, как это делается в работе [17]. Тогда

нетрудно показать, что даже при не очень большой величине остаточной поляризации объемный заряд вблизи электрода с отрицательным поляризационным зарядом будет состоять из двух областей: обедненной (между электродом и заряженной плоскостью) и обогащенной (между этой плоскостью и квазинейтральной частью пленки). Поэтому ясно, что без детально сформулированной модели объяснить образование максимумов переходного тока в эпитаксиальной пленке не представляется возможным. Отметим лишь следующее. Наличие объемного фотоэффекта, вызванного асимметрией потенциала примеси, участвующей в рассеянии носителей, как уже указывалось выше, означает, что рассеяние движущихся носителей в направлении поляризации оказывается меньшим, чем в противоположном направлении. Иначе говоря, подвижность носителей становится анизотропной и ее величина больше в направлении поляризации. Это должно приводить к увеличению переходного тока, когда его направление совпадает с направлением поляризации, и к уменьшению, когда оно противоположно.

Для оценки емкости структуры, связанной с ловушками, нами был измерен гистерезис тока в случае ступенек длительностью 100 с, когда к моменту подачи новой ступеньки в 0.1 V все переходные процессы, вызванные предыдущей ступенькой, уже заканчиваются. Из отклика тока на каждую ступеньку смещения был вычислен заряд $\delta Q = \int_0^{100} (I_{\text{meas}} - I_{\text{leak}}) dT$, протекающий во внешней цепи при подаче напряжения 0.1 V длительностью 100 с, и построена зависимость $\delta Q(V)$, которая представляет собой изменение с напряжением величины заряда в структуре PZT для двух ветвей гистерезиса и соответствует перезарядке некой дифференциальной емкости $C = \delta Q(V)/\delta V \sim 1$ nF, составляющей $\sim 10\%$ от емкости всей структуры. Отсюда нетрудно получить оценку плотности ловушек, участвующих в экранировании поляризационного заряда $\frac{1}{eS} \sum \delta Q \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, где e — заряд электрона, S — площадь электрода.

Наблюдаемый гистерезис тока является следствием его емкостной природы. При изменении знака приращения напряжения направление переходного тока меняется на противоположное. В результате для растущей ветви гистерезиса получаем

$$I_{\text{up-going}} = I_{\text{leak}} + \left| I_{\text{up}}^C \left(\frac{dV}{dT} \right) \right|,$$

а для падающей —

$$I_{\text{down-going}} = I_{\text{leak}} - \left| I_{\text{down}}^C \left(\frac{dV}{dT} \right) \right|,$$

где первое слагаемое есть ток утечки, а второе — собственно переходный ток. Заметим, что рассматриваемые пленки характеризуются весьма малым током утечки, который существенно меньше переходного тока. Например, в положительно поляризованной пленке при смещении 2 V ток утечки составляет 5 pA

(рис. 5), что в 200 раз меньше емкостного тока $I_C \left(\frac{\partial V}{\partial T} = 1 \right) = 1 \text{ nA}$ (рис. 8, с).

5. Заключение

Методами измерений на постоянном токе и СМТР исследованы переходные токи в эпитаксиальной и поликристаллической PZT пленках на масштабах времени 0.1–100 с. Мы полагаем, что исследуемый нами переходный ток связан с перезарядкой ловушек, локализованных на боковых границах зерен в поликристаллической пленке и внутри объема в случае эпитаксиальной пленки.

Несмотря на то что в эпитаксиальной пленке ток течет внутри СЭ-фазы, а в поликристаллической пленке ток течет по границам СЭ-зерен, наблюдаемые в обоих типах пленок PZT переходные токи имеют много общего. Это зависимость тока от скорости подачи смещения, гистерезис тока по часовой стрелке, наличие пиков тока, зависящих от поляризации, на прямой ветви гистерезиса и отсутствие пиков и поляризационной зависимости тока на обратной ветви гистерезиса. С другой стороны, поляризационные зависимости токов в этих пленках оказываются принципиально различными. Ток поликристаллической пленки много больше, когда смещение направлено против поляризации, а ток эпитаксиальной пленки больше, если направления смещения и поляризации совпадают. При этом в обоих случаях зависимость переходного тока от поляризации оказывается аналогичной поляризационной зависимости фотовольтаического тока.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрики. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, 843 (2012).
- [3] L. Pintilie. In: *Ferroelectrics — physical effects* / Ed. M. Lallart. InTech (2011). Ch. 5; <http://www.intechopen.com/articles/show/title/charge-transport-in-ferroelectric-thin-films>
- [4] J.F. Scott. *Ferroelectric memories*. Adv. Microelectron. Ser. / Eds K. Itoh, T. Sakurai. Springer-Verlag, Heidelberg–Berlin (2006). 264 p.
- [5] M. Dawber, K.M. Rabbe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [6] J.F. Scott, В.М. Melnick, С.А. Araujo, L.D. McMillan, R. Zuleeg. *Integ. Ferroelectrics* **1**, 323 (1992).
- [7] T. Mihara, H. Watanabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5664 (1995).
- [8] A. Sigov, Yu. Podgorny, K. Vorotilov, A. Vishnevskiy. *Phase Trans.* **86**, 1141 (2013).
- [9] R. Moazzami, C. Hu, W. Shepherd. *IEEE Trans. Electron Dev.* **39**, 2044 (1992).
- [10] Y.S. Yang, S.J. Lee, S.H. Kim, B.G. Chae, M.S. Jang. *J. Appl. Phys.* **84**, 5005 (1998).
- [11] A.L. Kholkin, A.K. Tagantsev, E.L. Colla, K.G. Brooks, N. Setter. *Ferroelectrics* **186**, 203 (1996).
- [12] I. Boerasu, L. Pintilie, M. Pereira, M.I. Vasilevskiy, J.M. Gomes. *J. Appl. Phys.* **93**, 4776 (2003).
- [13] Y. Watanabe. *Phys. Rev. B* **57**, R5563 (1998).
- [14] L. Stolichnov, A. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **84**, 3216 (1998).
- [15] E. Bouyssou, R. Jerisian, N. Cezac, P. Leduc, G. Guegan, C. Anceau. *Mater. Sci. Eng. B* **118**, 28 (2005).
- [16] Y. Watanabe. *Phys. Rev. B* **59**, 11 257 (1999).
- [17] L. Pintilie, I. Boerasu, M.J.M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe. *J. Appl. Phys.* **98**, 124 104 (2005).
- [18] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhum, M. Alexe. *Phys. Rev. B* **75**, 104 103 (2007).
- [19] P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, M.P.C.M. Krijn. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2107 (1994).
- [20] H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, J. Rodrigues Contreras, R. Waser. *Phys. Rev. B* **72**, 125 341 (2005).
- [21] P. Maksymovich, S. Jesse, P. Yu, R. Ramesh, A.P. Baddorf, S. Kalinin. *Science* **324**, 1421 (2009).
- [22] J. Guyonnet, I. Gaponenko, S. Gariglio, P. Paruch. arXiv: 1205.0164v1 [cond-mat.mtrl-sci] 1 May (2012).
- [23] C. Sudhama, A.C. Campbell, P.D. Maniar, R.E. Jones, R. Moazzami, C.J. Mogab, J.C. Lee. *J. C. Lee. J. Appl. Phys.* **75**, 1014 (1994).
- [24] R. Waser, M. Klee. *Integr. Ferroelectrics* **2**, 23 (1992).
- [25] X. Chen, A.I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello, K.Y. Hsieh. *Integr. Ferroelectrics* **3**, 355 (1993).
- [26] L.A. Delimova, I.V. Grekhov, D.V. Mashovets, I.E. Titkov, V.P. Afanasiev, P.V. Afanasiev, G.P. Kramar, A.A. Petrov. *Ferroelectrics* **348**, 25 (2007).
- [27] Е.В. Гущина, А.В. Анкудинов, Л.А. Делимова, В.С. Юфереv, И.В. Грехов. ФТТ **54**, 944 (2012).
- [28] K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y.K. Lee, S. Shin, Y. Park. *J. Semicond. Technol. Sci.* **2**, 205 (2002).
- [29] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, A.V. Ankudinov, E.V. Gushchina, I.V. Grekhov. *MRS Proc.* **1292**, mrsf10-1291-k03-31 (2011), doi:10.1551/opl.2011.367; http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427411003678
- [30] L.A. Delimova, V.S. Yuferev, I.V. Grekhov. *IEEE Trans. on UFFC* **58**, 2252 (2011).
- [31] A.M. Glass, D. von der Linde, D.H. Austin, T.J. Negran. *J. Electron. Mater.* **4**, 915 (1975).
- [32] В.И. Белничер, И.Ф. Канаев, В.К. Малиновский, Б.И. Стурман. *Автометрия* **4**, 23 (1976).
- [33] L.A. Delimova, V.S. Yuferev. *J. Appl. Phys.* **108**, 084 110 (2010).