

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ НИЗКОЧАСТОТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

© 2016 г. Ю.В. ПОДГОРНЫЙ, К.А. ВОРОТИЛОВ, А.С. СИГОВ, А.Н. ЛАНЦЕВ

Московский технологический университет (МИРЭА)
e-mail: podgorny@mirea.ru

Введение

Сегнетоэлектрические конденсаторные структуры являются основой многих перспективных устройств микроэлектроники, в том числе энергонезависимых запоминающих устройств, пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем, датчиков и пр. [1,2]. Токи утечки в сегнетоэлектрических пленках являются важным фактором, определяющим характеристики сегнетоэлектрических устройств, а также чувствительным средством мониторинга таких параметров как концентрация и распределение дефектов, качество границы раздела электрод-пленка, транспорт носителей и пр. [2-5].

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) сегнетоэлектрических пленок обычно используют динамический или статический методы [3-4]. В первом случае на образец подается линейно изменяемое напряжение (ступенчато возрастающее в силу цифрового метода изменения напряжения) и регистрируется зависимость тока от напряжения $J(V)$. В этом случае результаты обычно сильно зависят от скорости развертки напряжения [6-8]. Кроме того, несмотря на предварительную поляризацию сегнетоэлектрической пленки, в измеряемом токе обязательно присутствует компонента тока, обусловленная восстановлением нелинейной сегнетоэлектрической поляризации с максимумом в области коэрцитивного поля. В результате, в некоторых случаях может наблюдаться участок ВАХ с кажущейся отрицательной дифференциальной проводимостью [7-9].

При статическом методе на образец подается фиксированное постоянное напряжение, а протекающий ток измеряется в виде функции времени $J(t)$. В начальный период времени в токе преобладает компонента поляризации, поэтому при каждом заданном напряжении выполняют измерения до достижения зависимостью $J(t)$ плато. В зависимости от свойств образца, температуры и напряжения время достижения стационарного тока утечки J_s может составлять десятки минут. Однако, зачастую, еще до достижения стационарного значения, наблюдается рост тока утечки вследствие деградации пленки и последующего пробоя (TDDB – time dependent dielectric breakdown) [3-5]. В подобных случаях за искомое значение стационарного тока J_s обычно принимают минимально достигнутое значение тока [3, 5], хотя данная величина больше стационарного тока не только вследствие неполной релаксации, но и из-за частичной деградации пленки при высоких напряженностях электрического поля.

Решение проблемы уменьшения времени наблюдения при использовании статического метода измерений связано с использованием корректной модели тока релаксации, в которой значение стационарного тока утечки будет определяться методом экстраполяции, что позволит предотвратить деградацию конденсаторной структуры при воздействии электрического поля.

Наиболее часто для описания релаксационных процессов при заряде-разряде конденсаторных сегнетоэлектрических структур используют эмпирическую степенную зависимость Кюри фон Швейдлер (CvS, Curie von Schweidler):

$$J = J_0 \times t^{-\gamma} + J_s, \quad (1)$$

где J_s - плотность стационарного тока утечки, J_0 - константа, γ - показатель степени, равный обычно 0.6-0.8 [3,4,7,10]. Однако анализ экспериментальных результатов с использованием уравнения (1) дает заниженные значения тока утечки, а зачастую приводит к результатам, не имеющим физического смысла (напр. отрицательные значения тока утечки [11]).

Другой возможной моделью для аппроксимации зависимости $J(t)$ является сумма экспоненциальных функций ($\Sigma \exp$) с различными временами релаксации:

$$J(t) = \sum_{i=1}^n J_{mi} \times \exp(-t/\tau_i) + J_s, \quad (2)$$

где J_{mi} – начальное значение тока, τ_i – время релаксации, J_s – плотность стационарного тока утечки.

По мнению ряда авторов, данная модель подходит для описания тока релаксации в поликристаллических пленках с внутренними границами зерен, таких как BST (титанат бария-стронция), в то время как для пленок цирконата-титаната свинца (PZT), демонстрирующего, как правило, столбчатую структуру зерен, данная модель не пригодна [5,12].

С другой стороны, модель $\Sigma \exp$ была успешно использована для моделирования процессов заряда и разряда короткозамкнутых конденсаторов на основе пленок PZT [13,14]. Токи заряда и разряда хорошо моделировались двумя или тремя экспериментальными функциями в зависимости от выбора точки начала времени наблюдения t_{st} , при $t_{st} > 20-30$ попытка использовать три экспоненциальные функции приводит к тому, что два из трех полученных значений времени релаксации совпадают [13], что свидетельствует о завершении высокочастотных процессов релаксации.

Целью настоящей работы является исследование процессов релаксации в конденсаторных структурах на основе пленок PZT различной толщины с целью установления адекватной модели для определения стационарного тока утечки и получения данных о характерных временах релаксации в таких структурах.

Методика эксперимента

В работе были исследованы пленки PZT (Zr/Ti = 48/52) толщиной от 213 до 1067 нм, сформированные методом химического осаждения из растворов [14, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Пленки наносили методом многослойного наращивания на кремниевые подложки со структурой Pt(150 нм)/TiO₂(10 нм)/SiO₂(300 нм)/Si. После нанесения каждого слоя осуществляли инфракрасную сушку и пиролиз при 150 °С и 400 °С соответственно. После осаждения всех слоев проводили кристаллизацию при температуре 650 °С в течении 20 мин. Пленки демонстрировали типичную столбчатую структуру со смешанной (111) и (100) текстурой.

Для проведения электрических измерений в качестве верхнего электрода использовали ртутный зонд с диаметром контакта 760 мкм MDC 802-150 (MDC Corp.).

Диэлектрический гистерезис $P(E)$ измеряли на частоте 100 Гц (aix ACCT Systems GmbH, TF 2000 E), зависимости $J(t)$ измеряли при помощи пикоамперметра Hewlett Packard 4140B (статический метод, время наблюдения 18 мин).

Результаты и обсуждение

Основные характеристики сегнетоэлектрического гистерезиса приведены в табл. 1, где E_c – коэрцитивное поле; P_{r+} и P_{rel+} – поляризация остаточная и поляризация после релаксации соответственно.

Таблица 1

Характеристики сегнетоэлектрического гистерезиса образцов

d	E_c^+	E_c^-	P_{r+}	P_{rel+}	P_{r-}	P_{rel-}
нм	кВ/см		мкКл/см ²			
552	57	-56	23,9	19,3	-24,3	-19,9
1165	51	-49	23,1	20,3	-22,7	-19,7
213	72	-69	24,9	19,0	-26,6	-13,1

На рис. 1, а и б представлены зависимости тока релаксации при различных значениях действующего поля в конденсаторных структурах с пленками PZT толщиной 552 и 1165 нм соответственно. Символами показаны экспериментальные, а сплошными линиями – моделирующие кривые согласно уравнению (2).

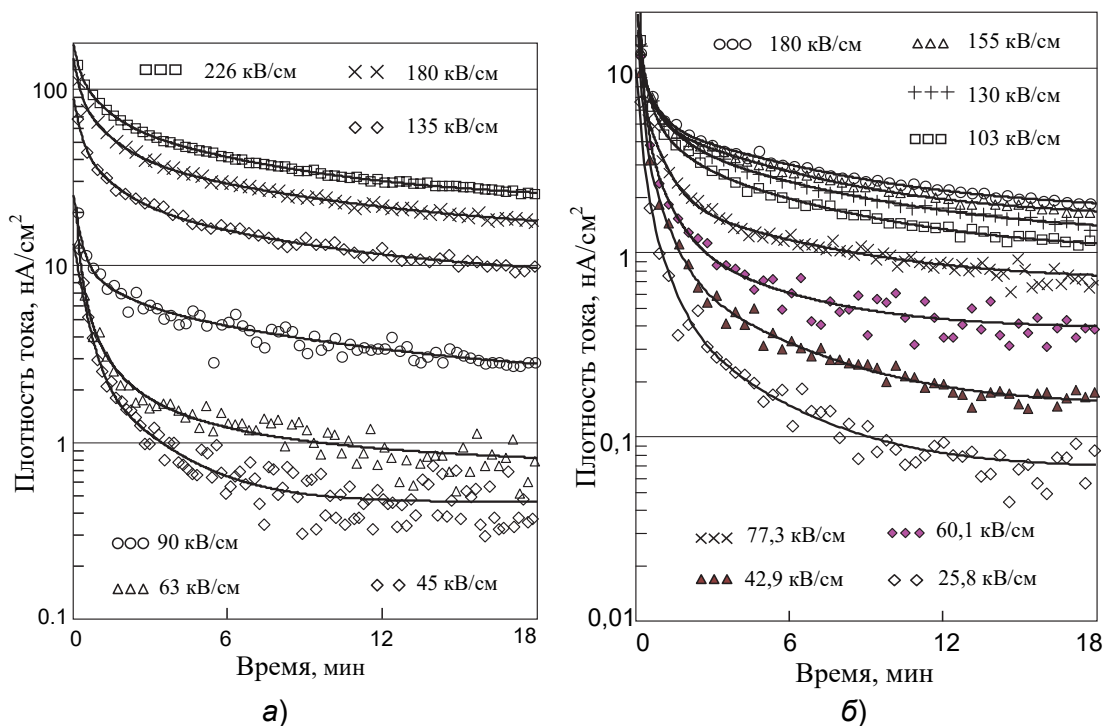


Рис. 1. Экспериментальные и моделирующие зависимости тока релаксации PZT пленок различной толщины: (а) – 552 нм; (б) – 1165 нм.

В табл. 2 приведены значения времени низкочастотной релаксации для структур с пленками PZT разной толщины. Моделирование осуществлялось суммой двух и трех экспоненциальных функций при соответствующем выборе времени начала измерений t_{st} . Максимальное время наблюдения составляло 18 минут. В табл. 2 также приведены значения времени релаксации составляющих тока разряда PZT структур в состоянии короткого замыкания [13]. Как видно времена низкочастотной релаксации имеют достаточно хорошее совпадение независимо от толщины пленок и метода измерения (заряд или разряд).

Таблица 2
Значения времени низкочастотной релаксации пленок PZT различной толщины

d нм	t_{st} с	T_1 с	T_2 с	T_3 с
В процессе заряда				
213	10-22	360	52	10
552	25-35	368	59	–
552	10-22	442	65	11
1067	25-35	365	55	–
1067	10-22	405	66	12
1165	25-35	246	54	–
1165	10-22	386	59	10,5
Среднее значение, с		367	59	11
СКО, %		17	5	
Среднее значение при разряде, с [13]				
160		335	60	-

Рассмотрим количественные зависимости компонентов низкочастотной релаксации от действующего поля. На рис. 2, а и б показаны интерполированные зависимости компонентов заряда низкочастотной релаксации с временами τ_1 и τ_2 (см. табл. 2) от величины электрического поля в пленках PZT толщиной 552 и 1067 нм.

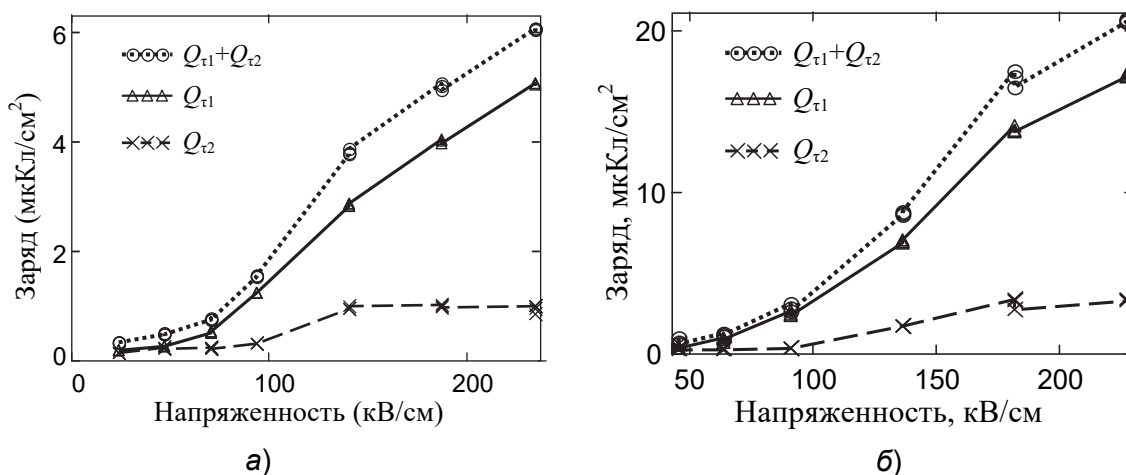


Рис. 2. Зависимости суммарного заряда низкочастотной релаксации и его компонент от величины электрического поля $Q_{\tau}(E)$ в пленках PZT толщиной 552 (а) и 1067 нм (б).

Из анализа зависимостей можно сделать следующие выводы:

- 1) Крутизна изменения заряда dQ/dE самой медленной компоненты релаксации со временем τ_1 значительно превосходит крутизну процесса, характеризуемого временем релаксации τ_2 , при этом медленная компонента релаксации дает больший вклад в суммарный заряд релаксации $Q_{\tau_1} \gg Q_{\tau_2}$.
- 2) Зависимость заряда релаксации со временем τ_2 ($Q_{\tau_2}(E)$) при напряженности поля более $\sim 150-170$ кВ/см в пленках различной толщины демонстрирует насыщение. Вероятной причиной может быть завершение процесса заряда-разряда ловушек в запрещенной зоне пленок PZT [5,12,16]. В тоже время, зависимости $Q_{\tau_1}(E)$ далеки от насыщения. Скорее всего, это связано с тем, что заряженные дефекты при перемещении, например, кислородные вакансии, концентрируясь у одного из электродов, создают внутри пленки поле, направленное навстречу внешнему. При достижении равновесия дрейф вакансий прекращается. Однако при дальнейшем увеличении внешнего поля дрейф возобновляется. Подобный процесс может протекать при межслойной поляризации на границах раздела пленки PZT с электродами.
- 3) Заряд релаксации в более тонкой пленке (552 нм) существенно выше (более чем в три раза) по сравнению с пленкой толщиной 1067 нм, что обусловлено не только ее более высокой геометрической емкостью, но и большей плотностью заряженных дефектов.

Таким образом, установлено, что в пленках PZT существуют три процесса низкочастотной релаксации со значениями времен релаксации около 350, 60 и 10 с. Наиболее существенный вклад в заряд релаксации оказывает медленный процесс, предположительно связанный с миграцией заряженных дефектов. С уменьшением толщины пленки PZT величина заряда, обусловленного данным процессом, возрастает. Процесс релаксации с характерным временем ~ 60 с вероятно связан с инжекционным механизмом заполнения ловушечных уровней в запрещенной зоне сегнетоэлектрика. Природа данных процессов требует дальнейших исследований и имеет как фундаментальное значение, так и важное прикладное для анализа механизмов релаксации в сегнетоэлектрических структурах, используемых для создания устройств микро- и наноэлектроники. Среди возможных механизмов следует упомянуть не только процессы транспорта кислородных вакансий и заполнения ловушек, но также прыжковый процесс перемещения заряда, межслойную поляризацию Максвелла-Вагнера и т. пр. [7,10,12,17-20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., Hong S., Kingon A., Kohlstedt H., Park N.Y., Stephenson G.B., Stolitchnov I., Taganstev A.K., Taylor D.V., Yamada T., Streiffer S.* Ferroelectric thin films: Review of materials, properties and applications // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P 051606-46.
2. *Scott J.F.* Applications of Modern Ferroelectrics // *Science.* 2007. V. 315, P. 954-959.
3. *Zubko P., Jung D.J., Scott J.F.* Electrical characterization of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ capacitors // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100, P. 114113-7.
4. *Dietz G.W., Schumacher M., Waser R., Streiffer S.K., Basceri C., Kingon A.I.* Leakage currents in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82, P. 2359-2364.
5. *Waser R., Klee M.* Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films // *Integr. Ferroelectr.* 1992. V.2. P. 257-274.
6. *Sigov A., Podgorny Yu., Vorotilov K., Vishnevskiy A.* Leakage currents in ferroelectrics thin films // *Phase Trans.* 2013. V. 86. P. 1141-11.
7. *Stolichnov I., Tagantsev A.* Space-charge influenced-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. P. 3216-3225.
8. *Podgorny Yu.V., Vorotilov K.A., Sigov A.S.* Leakage currents in thin ferroelectric films // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54. P. 911-914.
9. *Podgorny Y., Vorotilov K., Sigov A.* Negative differential conductivity in thin ferroelectric films // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V.105. P. 182904-1-4.
10. *Jonscher A.K.* Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press Ltd., London (1983).
11. *Podgorny Y., Vorotilov K., Sigov A.* Estimation of steady-state leakage current in polycrystalline PZT thin films // *AIP Advances.* 2016. V. 6, 095025-5.
12. *Chen X., Kingon A. I., Mantese L., Auciello O., Hsieh K.Y.* Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition // *Integr. Ferroelectr.* 1993. V. 3, P. 355-363.
13. *Podgorny Yu.V., Seregin D.S., Sigov A.S., Vorotilov K.A.* Depolarization currents in thin ferroelectric films // *Ferroelectr.* 2012. V. 439, P. 56-61.
14. *Vorotilov K., Sigov A., Seregin D., Podgorny Yu., Zhigalina O., Khmelenin D.* Crystallization behaviour of PZT in multilayer heterostructures // *Phase Transitions.* 2013. V. 86, P. 1152-1162.
15. *Kotova N.M., Vorotilov K.A., Seregin D.S., Sigov A.S.* Role of precursors in the formation of lead zirconate titanate thin films // *Inorganic Materials.* 2014. V.50 (6). P. 612-616.
16. *Van der Ziel A.* Solid State Physical Electronics (Prentice-Hall, New York, 1968), 2nd Ed., P. 266-274.
17. *Dimos D., Schwartz R.W. and Lockwood S.J.* Control of Leakage Resistance in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films by Donor Doping, // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. 77 [11] 3000-3005.
18. *Yoon S.-G., Kingon A.I., Kim S.-H.* Relaxation and leakage current characteristics of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ thin films with various Ir-based top electrodes // *J. Appl. Phys.* 2000. V.88. P. 6690-6695.
19. *Schumacher M., Dietz G. W., Waser R.* Dielectric relaxation of perovskite type oxide thin films // *Integr. Ferroelectr.* 1995. V.10. P. 231-245.
20. *Von Hippel A.R.* Dielectrics and Waves, J. Wiley & Sons, New York (1954).