

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ ЦТС В ОБЛАСТИ КОЭРЦИТИВНЫХ ПОЛЕЙ

© 2017 г. В.В. ИВАНОВ¹, Е.Н. ГОЛУБЕВА¹, О.Н. СЕРГЕЕВА^{1,3},
И.П. ПРОНИН², Г.М. НЕКРАСОВА³

¹Тверской государственный университет,

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург,

³Тверская государственная сельскохозяйственная академия

Сегнетоэлектрические материалы находят практическое применение в элементах энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических приемниках, датчиках давления и многих других технических устройствах. Сегнетоэлектрические пленки ЦТС являются на сегодняшний день наиболее значимыми функциональными материалами для микроэлектроники [1]. Возможностью применения последних в качестве элементов энергонезависимой памяти объясняется повышенное внимание к исследованию их переключательных свойств и релаксационных процессов [2-7]. Процессы переключения и усталости в пленках ЦТС состава, соответствующего области морфотропной фазовой границе (МФГ), изготовленных золь-гель методом, исследовались в работах [2,3]. По петлям диэлектрического гистерезиса и току переключения показано, что в процессах переключения сохраняется подвижность доменных границ, а наблюдаемая усталость связана с выключением части переключаемого объема за счет закрепления зародышей обратных доменов заряженными дефектами [3]. Релаксационные процессы в пленках ЦТС изучались в работах [4-6]. Авторы работы [4] с помощью АСМ-метода измеряли вольт-амперные характеристики отдельного зерна. Релаксацию тока авторы объясняют медленной перезарядкой глубоких уровней, локализованных на границах РЗТ-зерен вблизи электродов, участвующих в экранировании поляризационного заряда. В то же время авторы исключают вклад в релаксационные процессы доменного механизма, т.к. переключение сегнетоэлектрического домена в измерительной схеме составляет доли микросекунд. Поляризационный заряд меняется с внешним смещением за короткое время, в то время как для отклика ловушечного заряда на изменение поляризационного заряда требуется гораздо большее время. При исследовании низкочастотной релаксации тока методом вольт-амперных характеристик пленок ЦТС состава 52/48 для определения стационарного тока утечки и получения данных о характерных временах релаксации в таких структурах, установлено, что в пленках РЗТ существуют три процесса низкочастотной релаксации тока со значениями времен релаксации около 350, 60 и 10 с. [6]. По мнению авторов, наиболее существенный вклад в заряд релаксации оказывает медленный процесс, связанный с миграцией заряженных дефектов, например, кислородных вакансий. Релаксационный процесс со временем ~ 60 с. авторы связывают с инжекционным механизмом заполнения ловушечных уровней в запрещенной зоне сегнетоэлектрика.

В настоящей работе приводятся результаты исследования релаксационных процессов диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического тока в поликристаллических пленках системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) при их переключении под действием постоянных электрических полей.

Пленки ЦТС толщиной 1 мкм были сформированы двухстадийным (*ex-situ*) методом ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней $Pb(Ti_{0,54}Zr_{0,46})O_3 + 10\%$ мол. PbO на платинированные кремниевые и ситалловые подложки. Образцы подвер-

гались высокотемпературному отжигу на воздухе при $T_{\text{анн}} = 550-580\text{ }^{\circ}\text{C}$ для кристаллизации фазы перовскита. Верхними электродами служили платиновые контакты. Таким образом, исследуемые образцы представляли собой конденсаторные структуры.

Релаксация диэлектрической проницаемости измерялась с помощью измерителя иммитанса E7-20. Перед получением релаксационных зависимостей диэлектрической проницаемости проводилось измерение вольт-фарадных (C-V) характеристик в

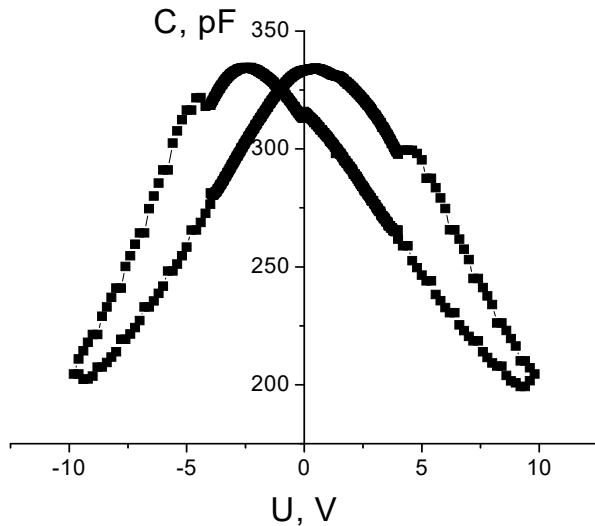


Рис. 1. Вольт-фарадная характеристика пленки ЦТС.

течении нескольких циклов. Переключение поляризации в коэрцитивном поле сопровождалось резким увеличением диэлектрической проницаемости образца (рис. 1). По максимумам реверсивных зависимостей определялись напряженности электрических полей, в которых в последующем цикле в течении 10 минут измерялась релаксация емкости (диэлектрической проницаемости) в процессе переключения пленки.

Представленные на рис. 2 релаксационные зависимости $\epsilon(t)$ для пленки ЦТС на кремниевой подложке хорошо аппроксимировались суммой трех экспонент [7], что свидетельствует о существовании 3-х времен релаксации, характеризующих различные механизмы переключения поляризации. При приложении поля, совпадающего с направлением вектора самополяризации, времена релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 соответственно равны ~ 3 , 30 и 400 с (рис. 2, а).

При приложении поля, совпадающего с направлением вектора самополяризации, времена релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 соответственно равны ~ 3 , 30 и 400 с (рис. 2, а).

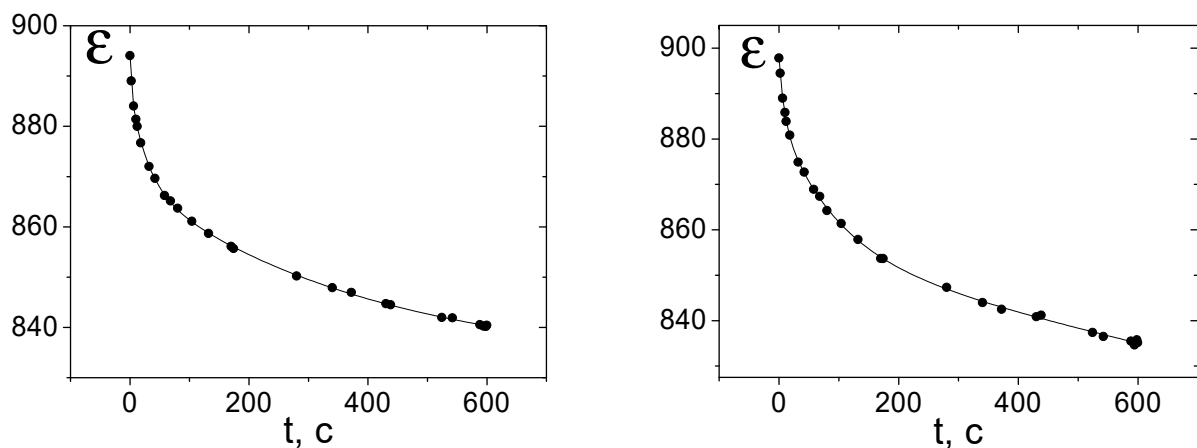


Рис. 2. Релаксационные зависимости величин диэлектрической проницаемости пленок ЦТС+ 10% мол. РbО : а – в направлении самополяризации, б – против направления самополяризации.

При приложении поля в противоположном направлении - времена релаксации соответственно равны: ~ 8 , 60 и 470 с (рис. 1, б). Как видно из приведенных релаксационных зависимостей данный процесс далек от насыщения. Аналогичным образом проходят релаксационные процессы в пленках ЦТС, сформированных на подложках из ситалла.

Релаксационные зависимости пиротока в коэрцитивных полях измерялись с использованием динамического метода исследования пироэффекта при периодическом

нагреве/охлаждении образца лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм, модулированными импульсами прямоугольной формы

На рис. 3 представлены зависимости пиротока от времени выдержки пленки в коэрцитивных полях при ее переключении. При аппроксимации данных релаксационных зависимостей суммой 3-х экспонент оказалось, что два из трех полученных значений времени релаксации совпадают, что свидетельствует по данным работы [7] о завершении высокочастотных процессов релаксации. По порядку величины времена релаксации соответствуют полученным при переключении диэлектрической проницаемости. Как и в случае воздействия поля в направлении вектора самополяризации процесс переключения и установления насыщенного значения пиротоклика происходит быстрее (рис. 3, а), чем в противоположном, (рис. 3, б).

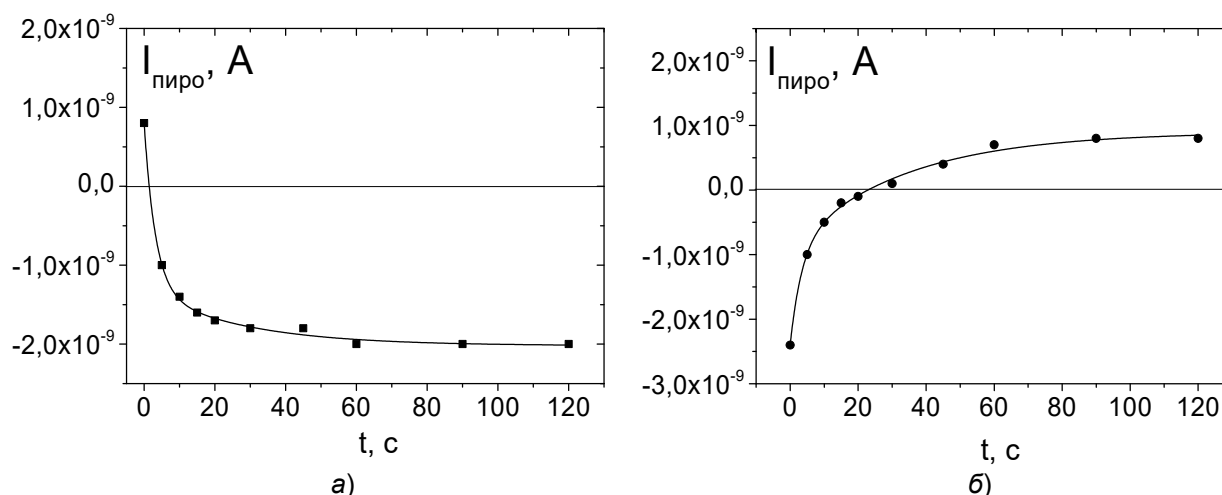


Рис. 3. Зависимость пиротоклика от времени выдержки в постоянном поле при переключении пленки ЦТС: а – в направлении самополяризации, б – против направления самополяризации.

Длинновременные релаксации в пленках ЦТС можно связать с миграцией заряженных дефектов, в том числе кислородных вакансий [6] и медленной перезарядкой глубоких уровней, локализованных на границах зерен пленки ЦТС вблизи электродов [4-6]. Быстрые релаксационные процессы, характеризующиеся временем релаксации

τ_1 порядка 3-6 сек обусловлены, на наш взгляд, доменным механизмом при квазистатическом переключении пленок в коэрцитивных полях [2,8,9]. Подтверждением этого являются скачкообразные процессы, напоминающие скачки Баркгаузена и сопровождающие релаксацию диэлектрической проницаемости на частотах 1 кГц и меньше, рис. 4, а также данные АСМ-измерений, полученные при приложении к пленке постоянных смещающих напряжений. Процесс переключения локальной области происходил в течении нескольких секунд, а наличие доменной структуры в пленках ЦТС подтверждается данными работ [10-11]. Одиночные акты переключения происходят, как указано в ра-

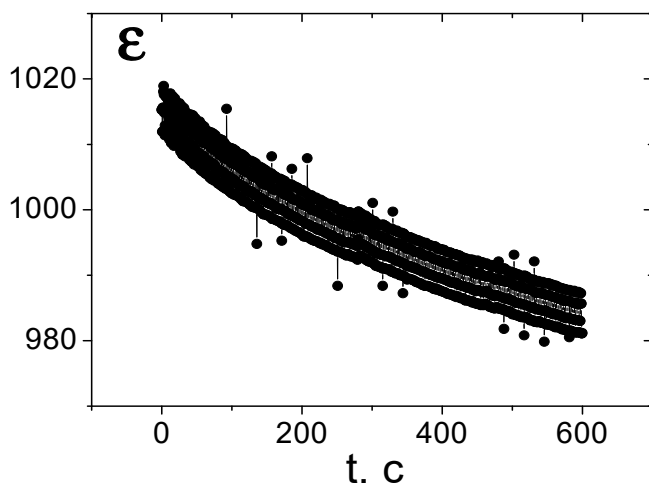


Рис. 4. Скачкообразные импульсы, сопровождающие переключение пленок ЦТС в больших измерительных полях ($E_{\dots} = 10$ кВ/см, $f = 1$ кГц).

боте [4], за микросекунды, но интегральное переключение поликристаллической дефектной пленки осуществляется гораздо медленнее, и подтверждением этому являет-

ся процесс переключения поляризации под действием постоянного смещающего поля, представленный на рис. 3. Вклад доменного механизма в процессы переключения обсуждается также в работе [9], исходя из частотных зависимостей коэрцитивного поля, и указывает на общий характер процессов переключения: зарождение и рост антипараллельных доменов в кристаллитах керамики ЦТС [8,9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С.* Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. 2011. 175 с.
2. *Сидоркин А.С., Нестеренко Л.П., Сидоркин А.А., Пахомов А.Ю., Воротников Е.В., Сенкевич С.В.* Диэлектрические и переключательные свойства пленок цирконата-титаната свинца разного процентного состава и разной толщины // *Материалы Международной научно-технической конференции Интерматик-2016, МИРЭА, Москва. 2016, часть 2, с. 86-90.*
3. *Сидоркин А.С., Нестеренко Л.П., Пахомов А.Ю.* Влияние процессов усталости на токи переключения в пленках титаната свинца и цирконата-титаната свинца // *Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 5, с. 947-949.*
4. *Гущина Е.В., Анкудинов А.В., Делимова Л.А., Юферев В.С., Грехов И.В.* Микроскопия сопротивления растекания поликристаллических и монокристаллических сегнетоэлектрических пленок // *Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 5, с. 944-947.*
5. *Делимова Л.А., Гущина Е.В., Юферев В.С., Грехов И.В.* Исследование поляризационной зависимости переходного тока в поликристаллических и эпитаксиальных тонких пленках $Pb(Zr,Ti)O_3$ // *Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 12, с. 2366.*
6. *Подгорный Ю.В., Воротилов К.А., Сигов А.С., Ланцев А.Н.* Характеризация процессов низкочастотной релаксации в тонкопленочных сегнетоэлектрических структурах // *Материалы Международной научно-технической конференции Интерматик-2016, МИРЭА, Москва. 2016, часть 2, с. 237-241.*
7. *Podgorny Yu.V., Seregin D.S., Sigov A.S., Vorotilov K.A.* Depolarization currents in thin ferroelectrics films // *Ferroelectrics.. 2012. V. 439, p. 56-61.*
8. *Рудяк В.М.* Процессы переключения нелинейных кристаллов. – М.: Наука. 1986, 243 с.
9. *Акбаева Г.М., Бородин В.З.* Особенности процессов переключения сегнетомягкой керамики на основе цирконата-титаната свинца // *Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 3, с. 501-505.*
10. *Malyshkina O.V., Barabanova E.V., Ivanova A.I., Daineko A.V., Golovnin V.A.* Structure Formation of PZT Ceramics // *Ferroelectrics. 2015. V. 47, p. 82–88.*
11. *Barabanova E.V., Malyshkina O.V., Pedko B.B., Karpenkov A.Yu., Marchenko V.A.* Topography and Domain Structure of Lead Zirconate Titanate Thin Films // *Ferroelectrics. 2015. V.477, p. 15-20.*