

На правах рукописи

ДЕЛИМОВА Любовь Александровна

МЕЖЗЕРЕННЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
M/Pb(Zr,Ti)O₃/M

с п е ц и а л ь н о с т ь

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки **Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук**

Официальные оппоненты:

Вендик Орест Генрихович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)», профессор кафедры «Физическая электроника и технология»

Сидоров Валерий Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», профессор кафедры «Физика полупроводников и наноэлектроника»

Лушников Сергей Германович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, руководитель лаборатории «Физика сегнетоэлектричества и магнетизма»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «**Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики**» (МИРЭА)

Защита состоится « 21 » февраля 2013 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета D 002.205.02 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Л. М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стремительный прогресс информационных технологий и их мобильных приложений с доступом в Интернет предъявляет многофункциональные требования к элементам памяти и диктует необходимость в разработке единой платформы памяти, которая обладала бы положительными чертами индивидуальных видов памяти и не имела их недостатков. Идеальная память должна быть энергонезависимой, обладать высоким быстродействием, большой плотностью записи и малым энергопотреблением для портативных приборов. Сегнетоэлектрическая (СЭ) память обладает тремя из перечисленных достоинств и имеет архитектурную конфигурацию массива ячеек памяти, хорошо приспособленную для обработки данных. Поэтому она является одним из наиболее перспективных кандидатов для построения памяти, встраиваемой в полупроводниковую технологию.

Ячейка коммерческой сегнетоэлектрической памяти 1Т/1С состоит из полевого МОП транзистора и конденсатора с СЭ пленкой. Физический принцип хранения информации ячейкой заключается в длительном энергонезависимом сохранении величины остаточной поляризации СЭ пленкой. Направление вектора поляризации, соответствующее бинарному логическому состоянию «0» (положительная поляризация) или «1» (отрицательная поляризация), задается электрическим полем, приложенным к обкладкам СЭ конденсатора в процессе записи. Наличие транзистора в ячейке памяти обеспечивает доступ к конкретной ячейке для записи или считывания информации. Существенным недостатком СЭ ячейки 1Т/1С является разрушающее считывание электрическим сигналом. Наиболее распространенная технология СЭ памяти основана на классе материалов цирконата-титаната свинца $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT).

Коммерческий успех СЭ памяти определяется способностью СЭ материала пленки удерживать величину остаточной поляризации в период хранения между записью и считыванием, поскольку уменьшение (потери) поляризации могут привести к неспособности различить два логических состояния. Причины этих потерь носят фундаментальный характер и связаны с тем, что спонтанная поляризация неизбежно создает связанный поляризационный заряд на краях поляризованной СЭ пленки. Если поляризационный заряд не скомпенсирован полностью свободными носителями металлических электродов, между которыми расположена пленка, то он генерирует внутреннее электрическое деполяризующее поле, направленное против поляризации. Это поле стимулирует обратное переключение СЭ доменов, что приводит к уменьшению остаточной поляризации пленки. Еще более серьезные проблемы с потерями поляризации возникают в самой перспективной ячейке СЭ памяти – полевом СЭ транзисторе (FeFET), где информация хранится в виде остаточной поляризации СЭ затвора, а неразрушающее считывание обеспечивается модуляцией проводимости полупроводникового канала поляризационным зарядом на интерфейсе затвор/канал. В этом случае неполная компенсация поляризационного заряда необходима, чтобы создать в канале поперечное поле, модулирующее его проводимость. Но этот же поляризационный заряд создает в СЭ затворе деполяризующее поле, вызывающее потери поляризации.

Таким образом, надежность работы современной энергонезависимой СЭ памяти напрямую определяется свойствами поляризационного заряда и степенью его компенсации на интерфейсах с металлом или полупроводником в тонкопленочных СЭ структурах. Любые процессы переноса заряда через интерфейс с сегнетоэлектриком – диффузия, дрейф, перезарядка интерфейсных ловушек, а также процессы установления стационарного зарядового состояния – определяются как внешним смещением, так и внутренними электрическими полями, которые генерируются нескомпенсированным поляризационным зарядом. Поэтому исследование влияния поляризационного заряда на транспорт носителей и развитие модельных представлений о процессах возникновения и механизмах влияния деполяризующего поля, а также о возможном экранировании и степени компенсации поляризационного заряда в тонкопленочных СЭ структурах представляет как фундаментальный научный, так и практический интерес, что обеспечивает актуальность темы диссертации.

Объекты исследования это типичные для энергонезависимой СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторные структуры планарной геометрии на основе поликристаллической пленки цирконата-титаната свинца М/PZТ/М. Пленки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ толщиной 100 nm формировались на всей площади нижнего электрода $\text{Ir}/(\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si})$ методом Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition (MOCVD) с номинальным соотношением элементов $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) \sim 0.40$. Структуры различались типом интерфейсов PZТ/М: наличием или отсутствием подслоя PbTiO_3 (PTO) на нижнем электроде и типом металла, Ir или Pt, верхнего электрода диаметра 300 μm . Послеростовой отжиг в атмосфере кислорода при температуре 600⁰С завершал формирование структуры PZТ. Пленки PZТ имеют выраженную поликристаллическую структуру с текстурой вдоль направления (111), где широкие, ~ 100 nm, столбчатые зерна прорастают на всю толщину пленки. Исследование выращенных пленок методом ICP-AES показало избыточное на ~ 5 -10% относительно номинального состава содержание Pb, метод STEM-EDAX выявил повышенное содержание Pb на границах зерен относительно его содержания внутри зерна, что свидетельствует о сегрегации свинца на границах зерен. Отжиг в атмосфере кислорода стимулирует формирование на границах зерен аморфной фазы PbO [1*]. Основываясь на вышеприведенных данных, исследуемые пленки PZТ можно рассматривать как наноразмерную среду с гетерофазными границами, в которой 100-nm толщины СЭ зерна PZТ разделяются сверхтонкими, в единицы нанометров, прослойками полупроводниковой фазы PbO, создающей проводящие каналы между электродами структуры М/PZТ/М. Прямым экспериментальным подтверждением наличия в исследуемых пленках таких проводящих каналов является повышенная проводимость по границам зерен по сравнению с проводимостью самих зерен PZТ, которая наблюдалась методом микроскопии сопротивления растекания [24].

Цели и задачи работы.

Целью работы являлось исследование влияния поляризационного заряда на транспорт носителей в тонкопленочных элементах СЭ памяти на основе поликристаллической пленки цирконата-титаната свинца, а также развитие

новых модельных представлений о процессах возникновения и механизмах влияния деполяризующего поля на спонтанную поляризацию, о возможном экранировании и степени компенсации поляризационного заряда. Поскольку влияние поляризационного заряда на транспорт носителей проявляется в межзеренном фотовольтаическом (ФВ) эффекте, вольтамперных зависимостях и перезарядке уровней ловушек на интерфейсах с сегнетоэлектриком, то для достижения поставленной цели в работе решались следующие *задачи*:

1. Экспериментальное исследование межзеренного ФВ эффекта, который возникает при облучении поликристаллической пленки PZT светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца, и выяснение природы этого эффекта.
2. Разработка двумерной (2D) модели межзеренного ФВ эффекта и его моделирование с целью изучения зависимости фототока и фотоэдс от величины остаточной поляризации.
3. Экспериментальное исследование сохранения ФВ эффекта и удержания поляризации в однажды поляризованных M/PZT/M структурах в течение длительного времени без их повторной поляризации.
4. Численные исследования электрического поля и поляризации в M/PZT/M структурах с различными видами экранирующих зарядов, выполненные в рамках развитой 2D модели.
5. Экспериментальное исследование природы долговременной релаксации и гистерезиса транспортного тока в M/PZT/M конденсаторах со столбчатой структурой зерен в PZT пленке.
6. Разработка метода определения плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки и измерение плотности ловушек на интерфейсах M/PZT/M структур до и после их старения.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые экспериментально обнаружен и исследован межзеренный фотовольтаический эффект, возникающий в тонких поляризованных пленках PZT со столбчатой структурой зерен при облучении их светом, который возбуждает носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца. Движущей силой этого эффекта является деполяризующее поле в межзеренных каналах, генерированное нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах зерен PZT. Стационарный фототок межзеренного ФВ эффекта всегда противоположен направлению поляризации, а величина фототока определяется величиной межзеренного нескомпенсированного поляризационного заряда. Влияние барьеров на контакте является вторичным и определяет величину фототока только в диапазоне остаточной поляризации, близкой к нулю.
2. Впервые разработана 2D модель межзеренного ФВ эффекта, учитывающая взаимное влияние поля и поляризации друг на друга и неоднородное распределение поляризации в зерне, вызванное деполяризующим полем. Модель хорошо описывает экспериментальные

зависимости фототока и фотоэдс от величины остаточной поляризации в пленке.

3. Впервые показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для экспериментального изучения деполяризующего поля, удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда на границах зерен с течением времени. Показано что в однажды поляризованных М/PZT/М структурах остаточная поляризация сохраняется в зерне в присутствии деполяризующего поля как минимум в течение полутора лет хранения без повторной поляризации структур, а поляризационный заряд на границах зерен в этот период хранения не скомпенсирован.
4. Проведены численные исследования электрического поля и поляризации в М/PZT/М структурах с различными видами экранирующих зарядов в рамках развитой 2D модели. Впервые показано, что в исследуемых М/PZT/М структурах в условиях короткого замыкания полная компенсация поляризационного заряда фотовозбужденными носителями невозможна, что согласуется с экспериментальным результатом.
5. Показано, что величину и направление встроенного поля в межзеренном канале поликристаллических PZT пленок со столбчатой структурой зерен можно определить из измерений фотоэдс межзеренного ФВ эффекта в условиях нулевой поляризации с чувствительностью порядка милливольт.
6. Впервые показано, что транспортный ток в поликристаллических конденсаторах М/PZT/М со столбчатой структурой зерен в PZT пленке зависит от поляризации и скорости роста прикладываемого смещения на временах, намного превышающих время релаксации, вызванное переключением СЭ доменов. Дано качественное объяснение природы наблюдаемой релаксации тока по закону Curie-von-Schweidler.
7. Впервые показано, что гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, наблюдаемый в PZT пленках со столбчатой структурой зерен, можно объяснить релаксацией заряда ловушек на границах зерен, экранирующих поляризационный заряд.
8. Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки, с двумя барьерами Шоттки, из измерений переходного тока в М/PZT/М структурах, в котором впервые учитывается увеличение вероятности эмиссии носителя с уровня ловушки за счет эффекта Пула-Френкеля.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Экспериментально выделен, исследован и объяснен межзеренный ФВ эффект, который возникает при облучении М/PZT/М конденсаторов со столбчатой структурой зерен в PZT пленке светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца.
2. Показано, что межзеренный ФВ эффект является эффективным средством для экспериментального изучения деполяризующего поля, удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда на границах зерен с течением времени.

3. Показано, что в исследуемых короткозамкнутых М/PZT/М структурах с гетерофазными межзеренными границами в пленке PZT полная компенсация поляризационного заряда фотовозбужденными носителями невозможна.
4. Показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для неразрушающего считывания информации в сегнетоэлектрической ячейке памяти 1Т/1С на основе тонкопленочных структур М/PZT/М с гетерофазными межзеренными границами. На основе проведенных исследований получены патент РФ на полезную модель № 71023 «Сегнетоэлектрическое устройство с оптическим считыванием» и патент РФ на изобретение № 2338284 «Сегнетоэлектрический элемент для запоминающего устройства с оптическим считыванием информации».
5. Предложен метод определения встроенного поля в межзеренном канале поликристаллических PZT пленок со столбчатой структурой зерен из измерений фотоэдс межзеренного ФВ эффекта в условиях нулевой остаточной поляризации с чувствительностью порядка милливольт, что более чем на порядок превышает чувствительность стандартных методов измерения из асимметрии петель гистерезиса и C-V характеристик.
6. Показано, что в структурах СЭ полевого транзистора, использующего в качестве затвора пленки PZT со столбчатой структурой зерен, возможен гистерезис проводимости канала не сегнетоэлектрического направления.
7. Используя развитый метод измерения плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки, найдены и проанализированы значения плотности ловушек на интерфейсах исследуемых структур до и после их искусственного старения.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При облучении тонкой поляризованной пленки PZT со столбчатой структурой зерен светом, возбуждающим носители в межзеренных прослойках, содержащих оксид свинца, наблюдается межзеренный фотовольтаический эффект. Движущей силой этого эффекта является деполяризующее поле, которое генерирует нескомпенсированный поляризационный заряд, локализованный на границах зерен вблизи электродов. Стационарный фототок межзеренного ФВ эффекта всегда противоположен направлению поляризации, а величина фототока определяется величиной этого заряда. Влияние несимметричных барьеров на контактах определяет величину фототока только в диапазоне остаточной поляризации, близкой к нулю.
2. Измерения долговременной релаксации фототока короткого замыкания в однажды поляризованных Pt/PZT/Ir структурах показали, что после полутора лет хранения без повторной поляризации фототок уменьшился не более чем на 10% или 50% в отрицательно или положительно поляризованных структурах, соответственно. Это свидетельствует о том, что вызванное поляризационным зарядом деполяризующее поле не приводит к заметной деградации остаточной поляризации в зерне и не уничтожает поляризацию вблизи границы зерна.

3. Разработанная двумерная модель межзеренного ФВ эффекта позволяет получать результаты, которые хорошо описывают экспериментальные зависимости фототока и фотоздс от величины остаточной поляризации в пленке.
4. Численные исследования электрического поля и поляризации в М/PZТ/М структурах с различными видами экранирующих зарядов показывают, что поляризационный заряд на границах зерен, а, следовательно, и деполяризующее поле в таких структурах, не могут быть полностью скомпенсированы фотовозбужденными носителями в режиме протекания тока, что согласуется с экспериментальным результатом.
5. Транспортный ток в конденсаторах М/PZТ/М со столбчатой структурой зерен в PZТ пленке зависит от поляризации и скорости роста прикладываемого смещения на временах, намного превышающих время релаксации, вызванное переключением СЭ доменов. Вольтамперные характеристики таких конденсаторов демонстрируют гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, что можно объяснить релаксацией заряда ловушек, участвующих в экранировании поляризационного заряда на границах зерен.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

XVII - XIX Всероссийские конференции по физике сегнетоэлектриков ВКС, Пенза 2005, Санкт-Петербург 2008, Москва 2010; VII-VIII Russian-CIS-Baltic-Japanese Symposium on Ferroelectricity "RCBJSF", Санкт-Петербург, Россия, 2002, Tsukuba, Japan, 2006; X International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" Санкт-Петербург, Россия, 2002; International Conference on Superlattices, Nano-Structures and Nano-Devices "ICSNN-02" Toulouse, France, 2002; X European Meeting on Ferroelectricity "EMF 2003", Cambridge, UK, 2003; International Conference "MRS Fall Meeting", Boston, USA, 2004, 2005, 2006, 2007, 2009, 2010, 2011; XVII Уральская Международная Зимняя Школа по Физике Полупроводников, Екатеринбург, Россия, 2008; International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies "FM&NT", Riga, Latvia, 2008, 2009; International Conference on Large area Organic and Printed Electronics "LOPE-C 2009", Frankfurt, Germany, 2009; XIX International Symposium on the Applications of Ferroelectrics "ISAF-EKAPD 2010", Edinburg, UK, 2010; а также на семинарах в Техническом Университете г. Дрездена, Германия, 2008, в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН на семинарах и конкурсах лучших работ в 2006, 2008.

Публикации. По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 27 научных работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных в действующем перечне ВАК РФ, в том числе 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка литературы из 173 наименований и изложена на 206 страницах машинописного текста, включая 86 рисунков с общим количеством фрагментов 138 и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены причины повышенного интереса к энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти как одной из наиболее перспективных кандидатов для построения единой платформы памяти, а также фундаментальные проблемы, определяющие надежность работы и коммерческий успех сегнетоэлектрической памяти. Обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов и приведены научные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведено описание исследуемых образцов. Объектом исследования в диссертации являются типичные для СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторные структуры на основе поликристаллической пленки PZT со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами. Исследовались четыре вида M/PZT/M структур, которые имели одинаковую PZT пленку, толщиной 100 nm, но различались по типу интерфейсов с верхним и нижним электродом. В § 1.1 приведены основные характеристики технологии изготовления M/PZT/M структур методом MOCVD. В § 1.2 описаны результаты исследования изготовленных PZT пленок методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), SEM микроскопии, рентгено-структурного анализа, ICP-AES и STEM-EDAX. В § 1.3 на основе анализа полученных результатов показано, что исследуемые поликристаллические PZT пленки можно рассматривать как наноразмерную среду с гетерофазными границами, в которой 100-nm-толщины сегнетоэлектрические зерна PZT разделяются сверхтонкими, в единицы нанометров, прослойками полупроводниковой фазы PbO, создающими проводящие каналы между электродами.

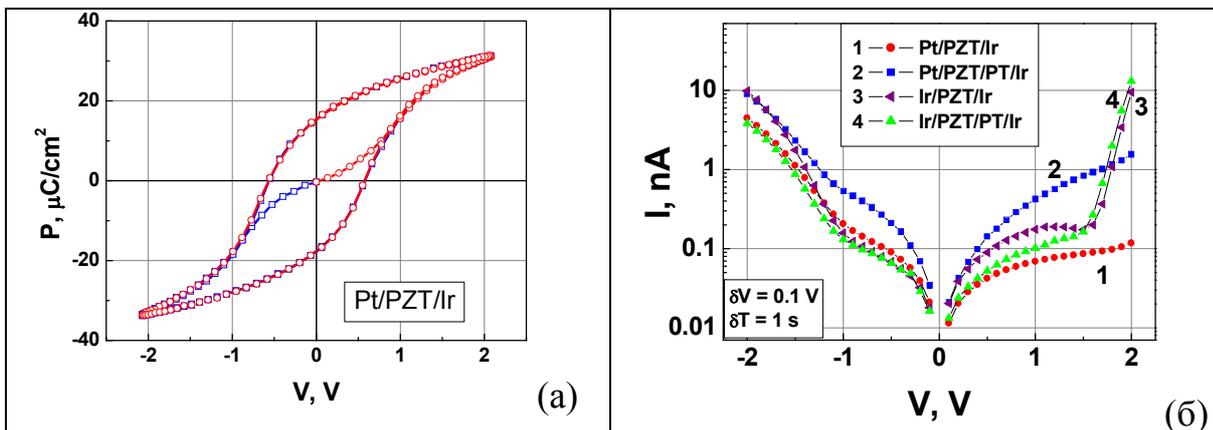


Рис.1. (а) Петли сегнетоэлектрического гистерезиса структуры Pt/PZT/Ir; (б) вольтамперные характеристики предварительно поляризованных структур, направления смещения и поляризации совпадают.

В § 1.4 приведены электрические характеристики структур, демонстрирующие и хорошие сегнетоэлектрические свойства, Рис. 1 (а), и заметные токи утечки, Рис. 1 (б). Результаты исследований, представленные в главе 1, опубликованы в работах [10, 11, 13, 14, 19, 23-25].

В главе 2 описаны экспериментальные методы исследований тонкопленочных конденсаторных структур М/PZТ/М, проводимых в настоящей работе. Усовершенствованный нами метод измерения гистерезисных петель Сойера-Тауэра, позволяющий исключить вклад токов утечки в измеряемую поляризацию СЭ конденсаторов и определить положение нулевой точки на ординате гистерезисной петли рассмотрен в § 2.1. Особенности измерения вольтамперных зависимостей, переходных токов СЭ конденсаторов и фотовольтаического эффекта рассмотрены § 2.2, § 2.3 и § 2.4, соответственно.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию фотоотклика М/PZТ/М структур, интерес к которому связан с его возможным применением для неразрушающего считывания информации в ячейке СЭ памяти 1Т/1С.

В § 3.1 дан литературный обзор работ, посвященных исследованию фотоотклика конденсаторных структур М/PZТ/М при облучении их светом ближнего ультрафиолета (УФ) с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны PZТ. В 1970х годах был открыт объемный ФВ эффект в нецентросимметричных кристаллах, который наблюдался при облучении УФ в однородных монокристаллических сегнетоэлектриках [2*] и в керамике, в том числе PZТ керамике [3*]. В объемном ФВ эффекте при фотовозбуждении носителей внутри сегнетоэлектрической фазы стационарный фототок всегда генерируется в направлении спонтанной поляризации P [2*]. Что касается тонких PZТ пленок, то двадцатилетние исследования фотоотклика и его зависимости от поляризации дают противоречивые результаты. Измеряемый в разных работах фототок короткозамкнутой цепи I_{ph} или совпадает с направлением P , или противоположен, или не зависит от P . В разных работах одинаковое поведение $I_{ph}(P)$ интерпретируется неоднозначно, объемным ФВ эффектом, или пьезоэлектрическим эффектом, или ФВ эффектом на $p-n$ переходе, возникающем в приповерхностном слое из-за дефицита кислорода, или полем барьера Шоттки.

В § 3.2 приведены результаты измерений фотоотклика исследуемых М/PZТ/М структур. Анализ этих результатов указывает на то, что мы наблюдаем ФВ эффект, который ранее не был описан в литературе.

В § 3.2.1. исследовалась зависимость фототока от направления P . Перед каждым измерением структура деполяризовалась, чтобы стереть предысторию, затем поляризовалась импульсом смещения V определенной полярности и величины. В стационарном режиме нулевого темнового тока поляризованный конденсатор освещался светом с энергией кванта, меньшей, чем ширина запрещенной зоны PZТ, ~ 3.4 eV, но большей, чем ширина запрещенной зоны PbO, ~ 2 eV. Во время освещения во внешней цепи наблюдался фототок, который, в противоположность объемному ФВ эффекту, всегда направлен против остаточной поляризации P_R , как это видно на Рис. 2.

Если ток, направленный против поляризации, возникает в результате переключения СЭ доменов, которое вызывается деполяризующим полем в пленке, то полный заряд, протекший во внешней цепи во время наблюдения, не должен превышать величины заряда остаточной поляризации $Q_R = P_R \cdot S \sim 20$ nC.

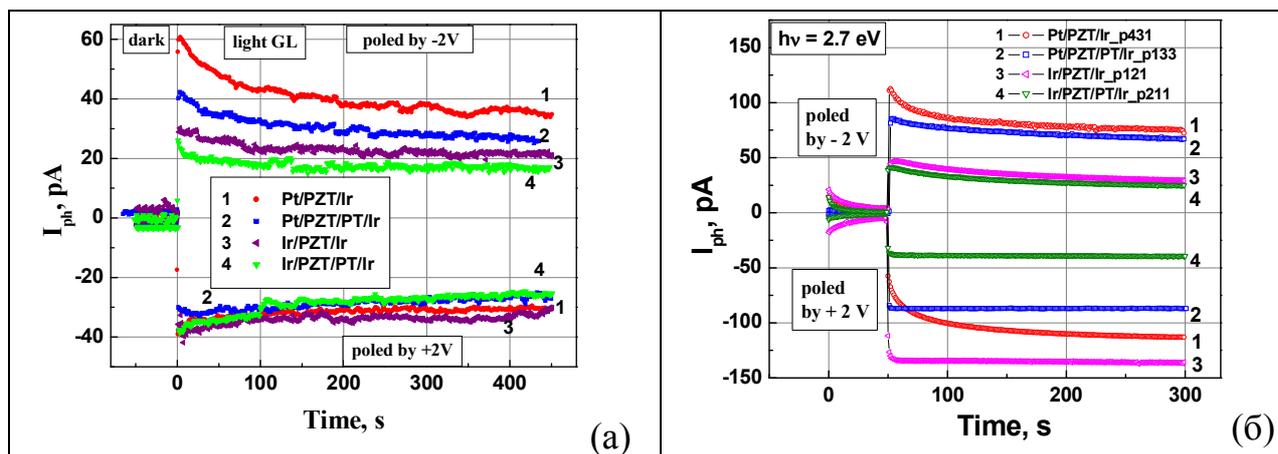


Рис.2. Зависимости I_{ph} от времени освещения (а) галогеновой лампой в диапазоне энергий 1.9-3 eV с плотностью накачки $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ и (б) светодиодом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные в разных структурах при двух противоположных направлениях P_R .

На Рис. 3 видно, что интегральный заряд, протекший за 2000 с во внешней цепи, составляет величину $Q \sim 60-80$ пС, что много больше, чем Q_R . Эта разница зарядов означает, что измеряемый фототок не связан с деполяризацией пленки и указывает на наличие в измеряемой структуре фотовольтаического элемента.

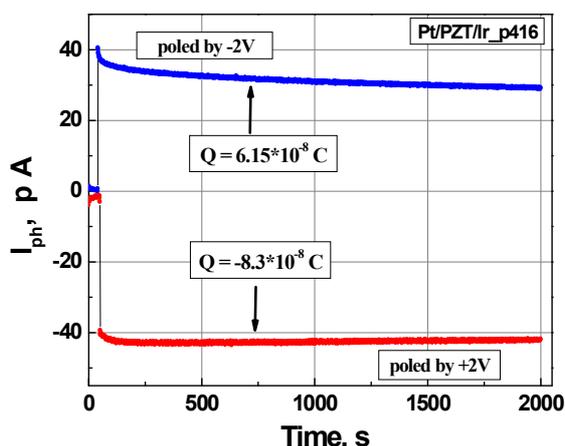


Рис. 3. Зависимости I_{ph} от времени освещения структуры Pt/PZT/Ir светом с энергией кванта 2.7 eV, плотностью накачки $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при двух направлениях P_R .

Однако в разных структурах величина I_{ph} может заметно отличаться при одинаковом значении P_R , и I_{ph} меняет знак не при нулевом значении P_R .

В § 3.2.3 приведена спектральная зависимость фототока, измеренного при освещении структур светом с длинами волн в диапазоне 630-405 nm и одинаковой интенсивностью падающих квантов света. Показано, что энергетический порог появления фототока, ~ 2 eV, согласуется с шириной запрещенной зоны PbO.

Таким образом, показано экспериментально, что при облучении исследуемых M/PZT/M структур светом, возбуждающим носители на границах зерен, наблюдается ток фотовольтаической природы, направление и величина которого, контролируется направлением и величиной остаточной поляризации.

Но этот ток не может протекать внутри зерен PZT, так как в этом случае, в соответствии с объемным ФВ эффектом [2*], направление поляризации и тока должны совпадать, что противоречит нашему экспериментальному результату.

Результаты исследований, представленные в главе 3, опубликованы в работах [14,16,18, 19, 22, 25].

В Главе 4 приводится 2D модель наблюдаемого ФВ эффекта.

В § 4.1 изложена концепция ФВ эффекта, иллюстрируемая на Рис. 5.

Рассматривая пленки PZT как наноразмерную гетерофазную среду,

мы объясняем наблюдаемый фототок присутствием встроенного электрического поля E , генерируемого как внутри PZT зерна, так и в межзеренном канале остаточным (нескомпенсированным) поляризационным зарядом ρ , возникающим на границах зерен вблизи электродов. Известно, что

существование такого заряда возможно, если собственных носителей заряда в межзеренном канале будет недостаточно для его компенсации. Как будет показано в дальнейшем (§ 7.2.1), именно эта ситуация и реализуется в нашем случае. Внутри зерна поле E приводит к уменьшению поляризации в области, примыкающей к границе зерна, и по этой причине является деполяризующим, а внутри канала указанное поле вызывает появление фототока. При облучении структуры поле E действует на фотовозбужденные в межзеренном канале носители, стимулируя их дрейф к разным электродам и инициируя во внешней цепи ток, противоположный P_R .

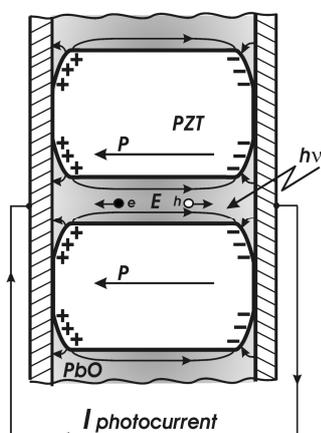


Рис. 5. Схема M/PZT/M структуры

учитывается взаимное влияние деполяризующего поля и поляризации и неоднородное распределение P_R внутри зерна, вызванное деполяризующим полем E .

В § 4.2 формулируется 2D модель межзеренного ФВ эффекта. На Рис. 6 дана схема поперечного сечения Pt/PZT/Ir структуры, содержащая половину ширины PZT зерна, половину ширины PbO канала и интерфейсную границу PZT/PbO. Когда положительное смещение V прикладывается к нижнему Ir электроду, в координатной системе Рис. 6 поляризация P оказывается

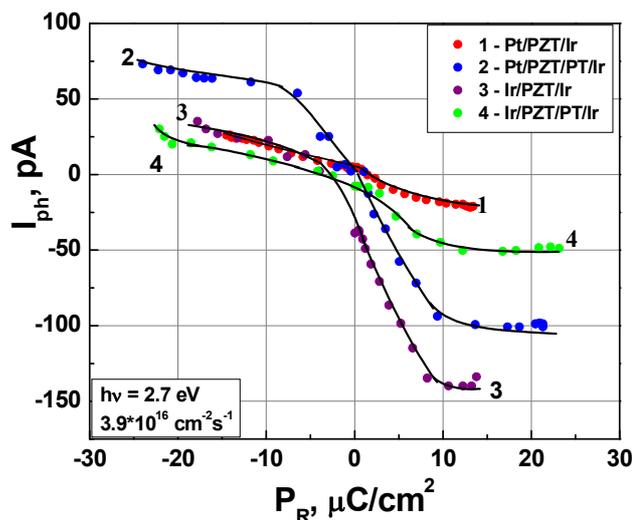


Рис.4. Зависимости $I_{ph}(P_R)$, измеренные при освещении исследуемых структур светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

отрицательной. При этом положительный и отрицательный поляризационные заряды $\rho = -\text{div}P$ возникают на левом и правом краю PZT зерна, соответственно. После выключения смещения в зерне сохраняется остаточная поляризация P_R .

В отсутствие дефектного слоя между металлом и зерном, ρ может быть

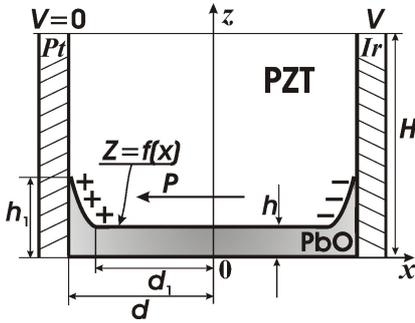


Рис. 6. Сечение Pt/PZT/Ir структуры.

скомпенсирован свободными носителями металла в области $h_1 < z < H$ при $x = \pm d$, где зерно и металл находятся в прямом контакте; здесь $2H$ это ширина зерно, $2d$ – толщина пленки. В области $h < z < h_1$, $d_1 < x < d$, где нет прямого контакта зерно с металлом, примыкающий к PbO каналу заряд ρ полностью не скомпенсирован. Это и есть тот некомпенсированный заряд, который генерирует поле E как в PbO канале, где E – это движущая сила фототока, так и внутри PZT зерно, где E – это деполяризующее поле.

В § 4.2.1 рассматривается проводимость зерно PZT и полупроводникового канала PbO. Показано, что расположенное между встречно включенными барьерами Шоттки 100-нм-зерно PZT оказывается полностью истощенным. В модели полагается, что внутри PZT собственных свободных носителей нет, а неравновесные носители возбуждаются светом только внутри фазы PbO, которая сверхтонким слоем окутывает каждое зерно PZT, образуя каналы между внешними электродами. За ширину канала PbO принимается размер двойной толщины доменной стенки PZT ~ 5 нм [4*]. Фаза PbO на границах PZT зерно формируется бесконтрольно с вакансиями в подрешетках свинца и кислорода, что с большой вероятностью обеспечивает прыжковый механизм проводимости в канале. В модели мы рассматриваем канал PbO как полупроводник n -типа с плотностью доноров N_D , концентрацией собственных носителей $n_i \sim 10^5 \text{ см}^{-3}$, подвижностью электронов и дырок $\mu_n = \mu_p = 0.1 \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, временем жизни носителей $\tau_n = \tau_p = 10^{-6} \text{ s}$, и диэлектрической постоянной ~ 10 [5*].

В § 4.2.2 дается описание уравнений модели межзеренного ФВ эффекта. Модель содержит уравнение Пуассона (1), описывающее электростатический потенциал ψ в PZT зерно и PbO канале, и транспортные уравнения для электронной, n , (2) и дырочной, p , (3) плотностей в канале.

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{D}) = (p + N_D - n - N_A)q \quad (1)$$

$$\mathbf{D} = \begin{cases} -\varepsilon_f \nabla \psi + \mathbf{P} / \varepsilon_0 & \text{в PZT зерно,} \\ -\varepsilon_s \nabla \psi & \text{в PbO канале,} \end{cases}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_n + q(G - R) = 0, \quad (2)$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_p + q(G - R) = 0. \quad (3)$$

Здесь ε_f , ε_s , ε_0 – диэлектрические константы PZT, PbO и вакуума, соответственно; q – элементарный заряд; G , R – скорость фотогенерации и рекомбинации носителей по механизму Шокли-Рида, соответственно.

$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n \bar{\nabla}\psi + kT\mu_n \bar{\nabla}n$ и $\mathbf{J}_p = -q\mu_p p \bar{\nabla}\psi - kT\mu_p \bar{\nabla}p$ - плотности электронного и дырочного токов. В качестве граничных условий на интерфейсе PZT/PbO используется (а) непрерывность потенциала и нормальной компоненты вектора смещения $(\varepsilon_0 \varepsilon_f \mathbf{E}_f + \mathbf{P}) \cdot \mathbf{n} = \varepsilon_0 \varepsilon_s \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{n}$, где \mathbf{E} - это электрическое поле и \mathbf{n} - это внешняя нормаль к интерфейсу и (б) условие непроницаемости для носителей $\mathbf{J}_n \cdot \mathbf{n} = 0$ и $\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{n} = 0$. Потенциал электрода на интерфейсе считается заданным и равным нулю или внешнему смещению.

В § 4.2.3 рассмотрены граничные условия для тока на интерфейсе PbO/M. Для их нахождения использовался подход Crowell и Sze для барьера Шоттки, в котором носители из полупроводника пересекают максимум потенциальной энергии в направлении металла [6*]. Показано, что плотность тока на границе канала с металлом пропорциональна плотности носителей на границе, а коэффициентом пропорциональности служит диффузионная скорость v : $x = -d$, $J_{px} = -q \cdot v \cdot p$, $J_{nx} = q \cdot v \cdot (n+n_0)$, при $x = d$, $J_{px} = q \cdot v \cdot p$, $J_{nx} = -q \cdot v \cdot (n+n_0)$. Здесь $v = 4$ cm/s, $n_0 = 10^4$ cm⁻³ - плотность электронов, найденная из термоэмиссионной модели для барьера Шоттки высотой ~ 1 eV. Влияние барьеров Шоттки Pt/PbO и PbO/Ir рассматривается в модели через n_0 . Значение n_0 много меньше плотности фотовозбужденных носителей, поэтому изменение n_0 , связанное с разницей в высоте барьеров Шоттки, ~ 0.07 eV, незначительно влияет на фототок.

В § 4.2.4 рассмотрена зависимость поляризации P от электрического поля, являющаяся ключевым моментом в самосогласованном решении уравнений (1)-(3). Поляризация направлена вдоль оси- x и зависит от x -компоненты электрического поля в зерне. Однако, когда к пленке прикладывается поляризующее смещение V , распределение поля внутри зерна оказывается неоднородным. Следовательно, при изменении внешнего смещения поляризация в разных точках зерна будет меняться неодинаково. Мы использовали феноменологический подход [7*], согласно которому в точках, локализованных внутри зерна, P следует насыщенной гистерезисной петле:

$$P_d^+(E) = P_s \tanh[(E - E_c)/2\delta], \quad P_d^- = -P_d^+(-E), \quad (4)$$

где плюс (+) и минус (-) в верхнем индексе означает ветвь поляризации для нарастающего и ниспадающего изменения поля, соответственно,

$$\delta = E_c \left[\ln \frac{P_s + P_R}{P_s - P_R} \right]^{-1}, \quad E_c - \text{коэрцитивное поле, } P_s - \text{максимальная поляризация и } P_R$$

- поляризация при $E = 0$. В точках вблизи границ зерен деполяризующее поле не позволяет поляризации достичь насыщенных значений. Поэтому, поляризация вблизи границ зерен следует своим собственным внутренним (минорным) гистерезисным петлям, которые можно найти из условий $dP^\pm / dE = dP_d^\pm / dE$. Отсюда можно показать, что P зависит от поля как:

$$P(E) = (P_d^+(E) + P_d^-(E))/2, \quad (5)$$

когда смещение V прикладывается к деполяризованной структуре, и:

$$P^\pm(E) = P_d^\pm(E) + P_s (\tanh[(E^0 \pm E_c)/2\delta] - \tanh[(E^0 \mp E_c)/2\delta])/2, \quad (6)$$

когда поляризующее смещение выключено. Здесь, $E^0(x,z)$ - это распределение поля, которое формируется в пленке, когда V прикладывается к структуре.

Вычисления в модели выполняются в 2 степени. Сначала мы полагаем, что к структуре М/PZТ/М приложено поляризующее смещение V , и находим распределение поляризации $P(x,z)$ и электрического поля $E^0(x,z)$, используя Ур. (1), (4) и (5). Затем мы считаем, что смещение выключено, и находим распределение P_R в зерне из Ур. (1), (4), и (6). Самосогласованное решение Ур. (1)-(3) дает распределение носителей заряда и фототок.

В § 4.3 описано моделирование межзеренного ФВ эффекта в рамках развитой 2D модели. При вычислении параметры зерна PZТ выбирались из данных исследований PZТ пленки методами SEM, TEM, ЭОС и электрических измерений: $d = 50$ nm, $d_1 = 40$ nm, $h = 2,5$ nm, $h_1 = 10$ nm, $H = 30$ nm, $P_S = 32$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_R = 20$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, и $E_C = 5.5 \cdot 10^4$ V/cm, $\varepsilon_f = 10$.

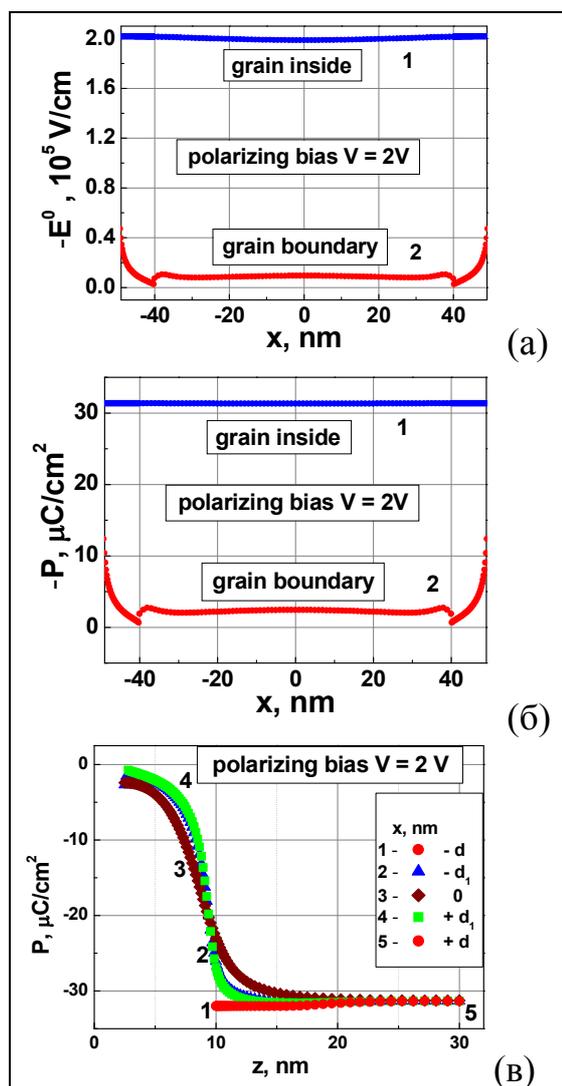


Рис. 7. Pt/PZT/Ir структура под смещением $V = 2$ V; зависимости (а) $E^0(x)$, (б) $P(x)$, (в) $P(z)$.

В § 4.3.1 рассмотрена поляризация Pt/PZT/Ir структуры внешним смещением. Вычисления $E(x)$ и $P(x)$, выполненные в предположении минорных гистерезисных петель, действительно показывают малые значения P вблизи границ зерен. На Рис. 7 (а)-(в) приведены результаты вычисления E и P для случая, когда поляризующее смещение $V = 2$ V приложено к Ir электроду.

Зависимость x -компоненты поля, E^0 , вдоль зерна показывает, что поляризующее поле отрицательное, его величина хорошо коррелирует со значением смещения, $-E^0 \sim 2 \cdot 10^5$ V/cm, кривая 1, Рис. 7 (а). Поле на границе зерна, кривая 2, Рис. 7 (а), остается отрицательным, но его величина, $-E^0 \sim 9 \cdot 10^3$ V/cm, понижена до значения, меньше величины коэрцитивной силы для насыщенной петли. Поэтому поляризация внутри зерна соответствует своей максимальной величине, -32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, кривая 1, Рис. 7 (б), в то время как на границе зерна P гораздо меньше, -2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, кривая 2, Рис. 7 (б). Аналогичное поведение $P(z)$ наблюдается и поперек зерна. Вблизи границы зерна, $h < z < h_1$, где существует деполяризующее поле, величина P мала и восстанавливается к максимальному значению при $z > h_1$, как это видно на Рис. 7 (в). Там, где деполяризующего поля нет, $x =$

$\pm d$, $z \geq h_1$, P сразу достигает максимального значения. Результаты расчетов показывают, что вблизи границ зерен, где существует деполяризующее поле, поляризация «недополяризована» и не достигает максимальных значений.

В § 4.3.2 рассмотрена поляризованная Pt/PZT/Ir структура в условиях короткого замыкания внешней цепи. На Рис. 8 для отрицательно поляризованной структуры показано, что вдоль всего межзеренного канала существует положительное электрическое поле $E_{ch} \sim 2 \text{ kV/cm}$, и только вблизи электродов поле отрицательное.

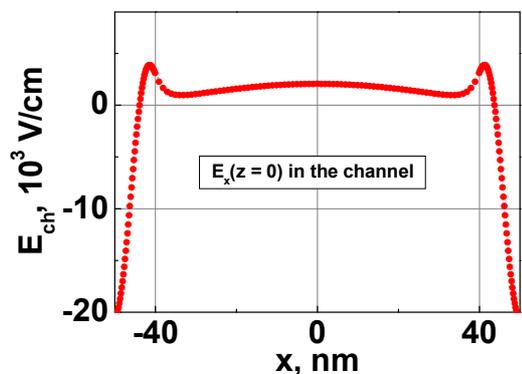


Рис.8. Распределение вдоль канала электрического поля $E_{ch}(x, z = 0)$.

В § 4.3.3 рассмотрено возбуждение неравновесных носителей в канале при облучении поляризованной короткозамкнутой Pt/PZT/Ir структуры светом с энергией кванта $2 \text{ eV} < h\nu < 3.4 \text{ eV}$. Носители возбуждаются равномерно по всей длине канала, которая много меньше глубины проникновения света в РbO. Деполяризующее поле в канале разделяет носители, стимулирует их дрейф к разным электродам, где они преодолевают потенциальный барьер и уносятся во внешнюю цепь, образуя фототок,

показанный на Рис. 9. В центре канала основной вклад в фототок дает дрейфовая компонента, а около электродов - диффузионная. Падение значений плотностей тока у электродов связано с увеличением ширины канала в этой области. Численные исследования показали почти линейную зависимость фототока от деполяризующего поля в диапазоне $P_R \leq 20 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$. Поэтому, наблюдаемая на Рис. 4 разница в величине фототока, измеренного в разных структурах при одинаковом значении P_R , обусловлена тем, что в разных структурах поляризационный заряд компенсирован неодинаково. Следовательно, в ФВ эффекте величина фототока зависит от величины нескомпенсированного поляризационного заряда, максимальное значение которого определяется остаточной поляризацией.

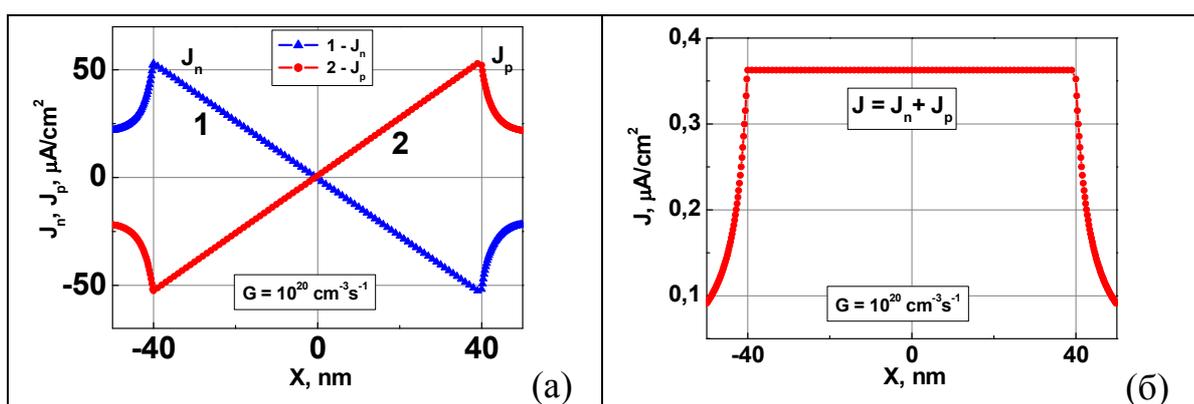


Рис. 9. Распределение вдоль канала плотности (а) электронного J_n , кривая 1, дырочного J_p , кривая 2, и (б) полного тока J носителей, возбуждаемых со скоростью $G \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

В § 4.3.4 проводится сравнение измеренной и рассчитанной зависимости фототока от P_R . Единственным фактическим параметром подгонки при вычислении $I(P_R)$ является полная площадь межзеренных каналов,

участвующих в транспорте фотовозбужденных носителей. Хорошее согласие между измеренной и рассчитанной зависимостью подтверждает идею о том, что деполяризующее поле в межзеренных каналах является движущей силой наблюдаемого ФВ эффекта. При измерении фототока носители возбуждаются равномерно по всей длине в каналах, расположенных под освещенной поверхностью пленки. Однако верхний электрод толщиной в 100 nm является

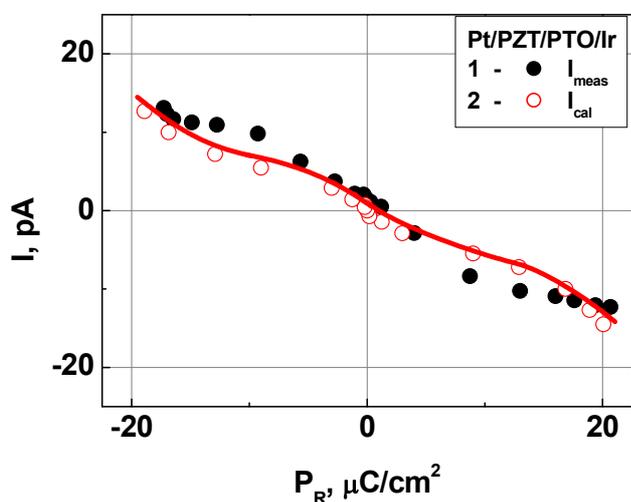


Рис. 10. Зависимости $I(P_R)$: 1- измеренные при облучении поляризованной Pt/PZT/PtO/Ir структуры галогеновой лампой, 2 - рассчитанные в 2D модели.

непрозрачным. Поэтому фототок создается теми носителями, которые могут достигнуть верхнего электрода и участвовать в транспорте по каналам либо под действием диффузии с их диффузионной длины, либо под действием неоднородного электрического поля, которое образуется вблизи края верхнего электрода, поскольку его площадь существенно меньше площади нижнего электрода. В этом случае мы измеряем краевой эффект, пропорциональный периметру контакта. Только локализованные вблизи периметра верхнего электрода каналы, могут давать вклад в

фототок. Их полная площадь составляет $\sim 1\%$ от площади электрода.

Чтобы оценить вклад в фототок неоднородного электрического поля, возникающего у края верхнего электрода, была исследована структура Pt/PZT(115nm)/Ir как с непрозрачным электродом радиуса $R_1 = 165 \mu\text{m}$, так и с полупрозрачным электродом радиуса $R_2 = 750 \mu\text{m}$, толщиной 10 nm. Для полупрозрачного электрода носители возбуждаются в межзеренных каналах, как под электродом, так и в прилегающей области. Если фототок полупрозрачного электрода задается латеральным, неоднородным полем, то значение тока должно возрасти пропорционально периметру контакта.

На Рис. 11 показаны зависимости фототока $I_{\text{ph}}(T)$ от времени освещения Pt/PZT(115nm)/Ir структуры светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренного через (а) непрозрачный и (б) полупрозрачный Pt верхний электрод. Видно, что стационарные значения I_{ph} в случае полупрозрачного электрода оказываются в 100 раз больше, чем для непрозрачного, то есть ток вырос главным образом пропорционально площади контакта, а не его периметру. Кроме того, из-за большего диаметра полупрозрачного контакта вклад латерального поля оказывается меньше.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемых пленках фототок короткого замыкания контролируется межзеренным нескомпенсированным поляризационным зарядом, а неоднородность поля вблизи непрозрачного контакта является лишь дополнительным фактором.

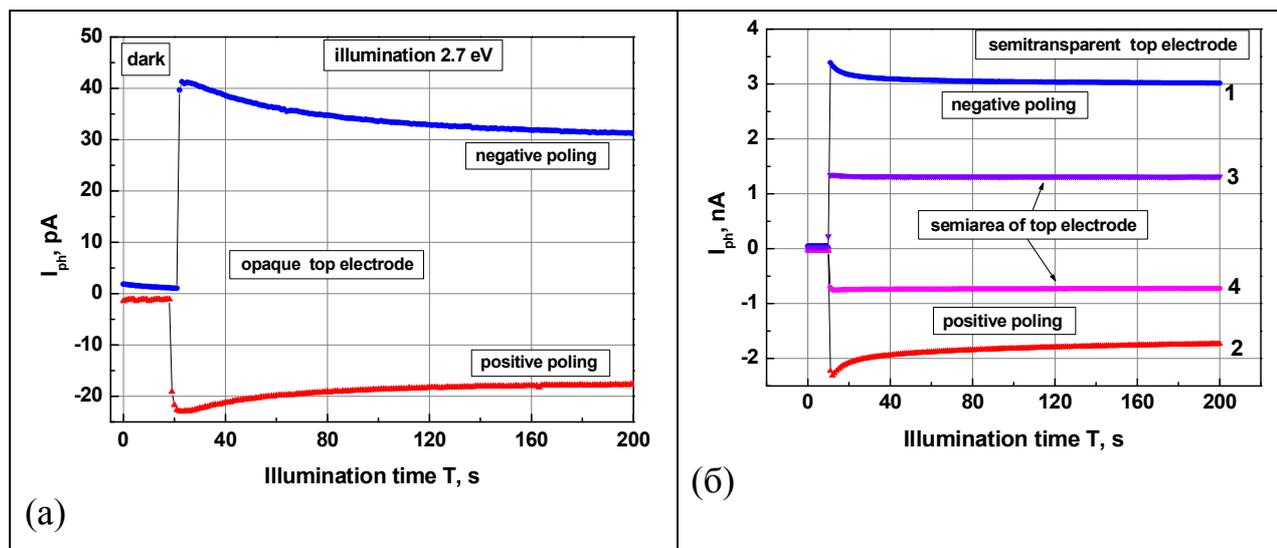


Рис. 11. Зависимость $I_{ph}(T)$ структуры Pt/PZT/Ir с (а) непрозрачным и (б) полупрозрачным верхним электродом; Кривые 1,2 - освещена вся поверхность электрода, 3,4 –половина поверхности электрода.

Результаты исследований, представленные в главе 4, опубликованы в работах [7, 9, 13, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 25].

В Главе 5 приведены экспериментальные результаты измерения фотоэдс межзеренного ФВ эффекта.

В § 5.1 дается литературный обзор исследования фотоэдс при облучении PZT пленок светом УФ диапазона. Измерение фотоэдс в неполяризованных M/PZT/M конденсаторах указывает на существование в структурах встроенных полей, не связанных со спонтанной поляризацией. Причиной таких полей могут быть заряды, локализованные на структурных неоднородностях, формирующие локальные pn переходы и несимметричные барьеры Шоттки. Характерные значения встроенного барьера составляют доли вольта и вольты, а встроенные поля $\sim 10\text{--}100\text{ kV/cm}$, что приближается к значениям коэрцитивной силы PZT, поэтому они могут влиять на надежность работы элементов памяти, и их изучение представляет интерес.

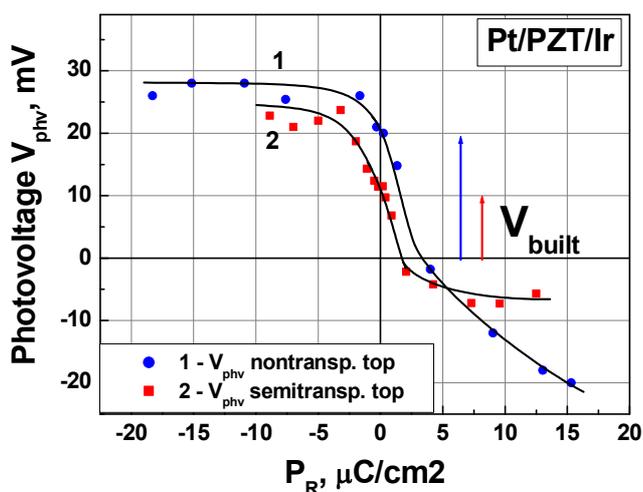


Рис.12. Зависимости $V_{phv}(P_R)$.

В § 5.2 приведены результаты измерения фотоэдс межзеренного ФВ эффекта, которые проводились методом компенсации фототока встречным транспортным током: за значение фотоэдс принималось взятое с обратным знаком значение внешнего компенсирующего смещения, при котором ток через структуру равнялся нулю. Шаговое изменение смещения в 0.2 mV позволяет измерять значение фотоэдс с точностью порядка 1 mV .

Зависимости фотоэдс $V_{\text{phv}}(P_R)$ межзеренного ФВ эффекта, измеренные в одной и той же структуре Pt/PZT(115nm)/Ir для непрозрачного, кривая 1, и полупрозрачного, кривая 2, верхнего электрода, показаны на Рис. 12. Знак фотоэдс противоположен знаку P_R , а величина фотоэдс пропорциональна P_R и выходит на насыщение при больших значениях P_R . Для непрозрачного электрода фотоэдс больше, чем для полупрозрачного, что можно связать с вкладом краевого, неоднородного электрического поля вблизи периметра электрода. Поэтому, корректное измерение фотоэдс в межзеренных каналах возможно только с полупрозрачным электродом.

Фотоэдс, измеренная при $P_R = 0$, $V_{\text{phv}} = 10$ mV, соответствует встроенному барьеру в межзеренном канале, который генерирует внутреннее поле $\sim 10^3$ V/cm, что много меньше коэрцитивного поля $E_C = 45$ kV/cm, и это поле направлено от нижнего электрода к верхнему. С учетом $V_{\text{phv}}(0) = 10$ mV, с ростом поляризации величина фотоэдс растет до насыщенных значений +13 mV и -16 mV при отрицательной и положительной P_R , соответственно. Насыщенное значение фотоэдс в поляризованной пленке соответствует средней величине поля в канале $E \sim 1.5$ kV/cm, что хорошо согласуется с рассчитанным в § 4.3.2 значением $E = 2$ kV/cm.

Таким образом, измеренная зависимость $V_{\text{phv}}(P_R)$ разумно согласуется с развитой нами моделью межзеренного ФВ эффекта для PZT пленок. Величина и направление фотоэдс задается деполяризующим полем, которое генерируется нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах PZT зерен. Фотоэдс, измеренная при нулевой поляризации, характеризует встроенное поле канала, не связанное с поляризацией. В § 5.3 обсуждается предложенный метод измерения встроенного поля в межзеренных каналах M/PZT/M структур. Результаты исследований, представленные в главе 5, опубликованы в работах [21, 22].

В **Главе 6** приведены результаты экспериментального исследования сохранения фотовольтаического эффекта и удержания поляризации в однажды поляризованных M/PZT/M структурах в течение длительного времени без их повторной поляризации.

В § 6.1 дано описание важнейшей характеристики надежности работы элемента СЭ памяти, называемой “Retention”, то есть способности пленки удерживать значение P_R в период ожидания между записью и считыванием, и рассмотрены методы измерения потерь поляризации во время хранения.

В § 6.2 приведен литературный обзор работ по исследованию удержания P_R в PZT пленках. Анализ литературных данных показывает, что основной причиной потерь поляризации в период хранения поляризованных M/PZT/M конденсаторов считается обратное переключение поляризации, вызванное деполяризующим полем.

В § 6.3 приведены результаты экспериментального исследования удержания P_R и компенсации поляризационного заряда в M/PZT/M структурах.

В § 6.3.1 показано, что возникновение межзеренного ФВ эффекта указывает на наличие в пленке нескомпенсированного поляризационного заряда ρ , а, следовательно, и остаточной поляризации. Поэтому межзеренный

ФВ эффект можно использовать для изучения удержания остаточной поляризации и компенсации ρ на границах зерен с течением времени.

В § 6.3.2 приведены результаты экспериментального исследования долговременной релаксации фототока короткого замыкания в исследуемых М/PZТ/М структурах. Идея эксперимента состояла в том, чтобы однажды поляризованный СЭ конденсатор облучать светом через разные промежутки времени хранения (сделано 20 измерений) и контролировать протекающий в короткозамкнутой цепи фототок, наблюдение которого является экспериментальным свидетельством существования в пленке деполяризующего поля. На Рис. 13 приведены зависимости I_{ph} от времени освещения светом галогеновой лампы, измеренные в (а) положительно и (б) отрицательно поляризованной структуре Pt/PZТ/Ir, сразу после ее поляризации, кривая 1, и после ее хранения в течение полутора лет без повторной поляризации, кривые 2-4. Стационарное значение фототока за 1.5 года хранения уменьшилось на 50% и 10% в положительно и отрицательно поляризованной структуре, соответственно.

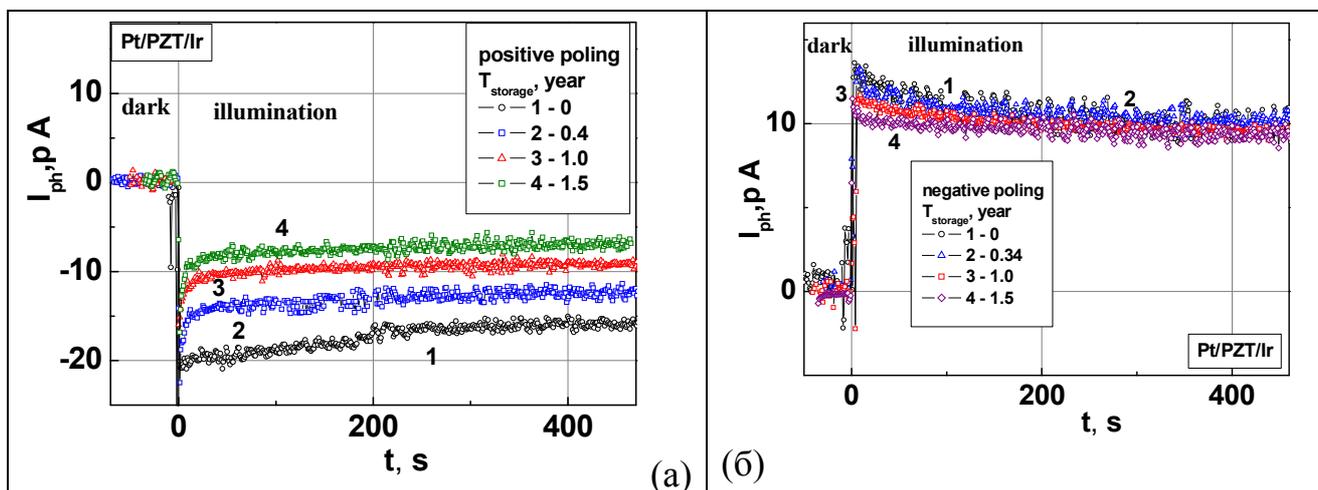


Рис.13. Зависимости $I_{ph}(t)$, измеренные в (а) положительно, (б) отрицательно поляризованной структуре Pt/PZТ/Ir в период полутора лет ее хранения без повторной поляризации.

Наблюдение фототока через полтора года хранения после поляризации структуры означает, что генерированное поляризационным зарядом деполяризующее поле не исчезло в структуре за это время, поляризационный заряд ρ не был скомпенсирован, и остаточная поляризация в зерне также сохранялась. Последнее подтверждают прямые измерения потерь остаточной поляризации, $\pm 2P_R$, в период хранения 10^3 часов.

Чтобы исследовать возможность компенсации поляризационного заряда фотовозбужденными носителями, поляризованная структура Pt/PZТ/Ir облучалась светом с энергией кванта 2.7 eV в условиях разомкнутой внешней цепи в течение времени вплоть до 68 часов. Однако, после такого облучения при замыкании накоротко внешней цепи, фототок всегда наблюдался, указывая на то, что ρ не скомпенсирован.

Таким образом, результаты исследований долговременной релаксации фототока, долговременное облучение поляризованных структур в режиме разомкнутой цепи и прямые измерения потерь поляризации со временем хранения свидетельствуют о том, что в исследуемых Pt/PZT/Ir конденсаторах поляризационный заряд оказывается нескомпенсированным, по меньшей мере, в течение полутора лет хранения.

В § 6.3.3 обсуждается релаксация фототока в исследуемых M/PZT/M структурах. Можно выделить три вида релаксации, наблюдаемой в эксперименте. Уменьшение фототока в процессе облучения структур, которое наблюдается при любом направлении поляризации, представлено на Рис. 2 (а) и Рис. 13. Релаксация фототока в процессе облучения структур, зависящая от направления поляризации, наблюдается на Рис. 2 (б) и Рис. 3. В период долговременного хранения поляризованной структуры в темноте стационарные значения фототока уменьшаются со временем хранения не одинаково для положительно и отрицательно поляризованной структуры, как видно на Рис. 13(а) и Рис. 13(б).

Результаты полученных в главе 6 исследований изложены в работах [11,22,25].

В Главе 7 приведены результаты численного исследования компенсации поляризационного заряда на границах зерен в исследуемых M/PZT/M структурах.

В § 7.1 дан литературный обзор работ, посвященных экранированию поляризационного заряда в сегнетоэлектриках. Показано, что развитая нами 2D модель межзеренного ФВ эффекта, которая рассматривает двумерную задачу координатного распределения в СЭ зерне и полупроводниковом канале электростатического потенциала, электрического поля, поляризации с учетом обратного влияния поля на поляризацию, а также распределение носителей и токов в канале, вполне соответствует современному уровню решения подобных задач, но, кроме того модель учитывает и вызванное деполяризующим полем неоднородное распределение поляризации в зерне.

В § 7.2 выполнено численное исследование компенсации поляризационного заряда на границах зерен PZT. В основу этого исследования положена идея о том, что полностью скомпенсированный заряд ρ не создает электрического поля. Поэтому, включая в рассмотрение разные виды экранирующих зарядов, мы изучаем возможность исчезновения электрического поля в канале. В качестве компенсирующих зарядов рассматриваются собственные носители (электроны) канала, ионизованные доноры в канале, ионизованные акцепторы в зерне, фотовозбужденные носители в канале. Расчет сделан для отрицательной поляризации в пленке $P_R = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

В § 7.2.1 показано, что ионизованные доноры в сверхтонком канале фактически формируют заряженную плоскость, в которой плотность собственных электронов уменьшается на много порядков величины, так что они не способны компенсировать поляризационный заряд на границах зерен.

В § 7.2.2 рассмотрено экранирование поляризационного заряда ионизованными донорами в канале и акцепторами в зерне. Показано, что присутствие заряженных доноров в канале и акцепторов в зерне не приводит к

исчезновению электрического поля в канале. Заряженные примеси плотностью до $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ фактически не изменяют величину и направление поля в средней части канала, Рис. 14 (а). Они усиливают E_x около одного из электродов, в зависимости от знака примеси, и понижают E_x около другого электрода, где поле может поменять знак при достаточно высокой плотности примеси, что коррелирует с поведением электростатического потенциала на Рис. 14 (б). Видно, что заряженные примеси увеличивают потенциальный барьер вблизи электродов, но не могут подавить электрическое поле в средней части канала, указывая на то, что поляризационный заряд полностью не скомпенсирован.

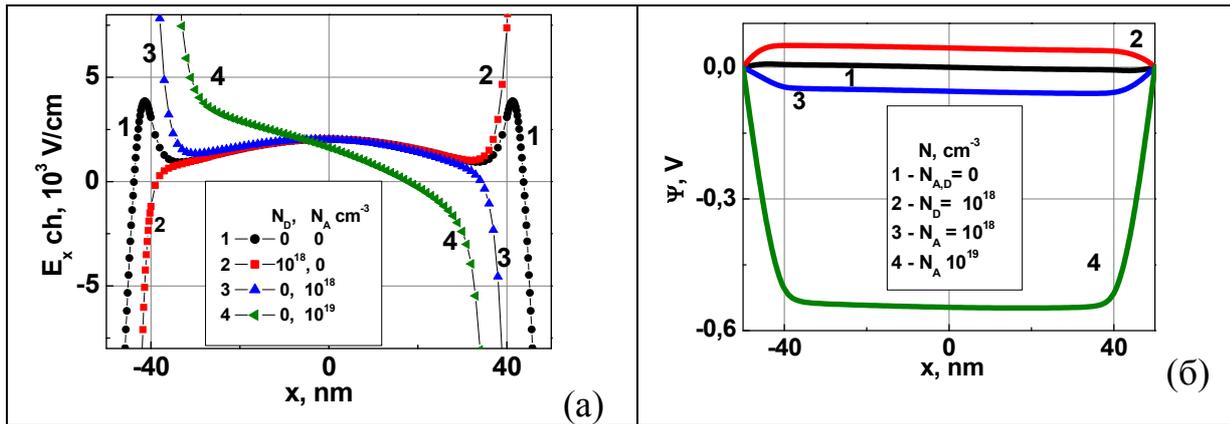


Рис.14. Координатные зависимости вдоль канала (а) x -компоненты электрического поля в канале E_x и (б) потенциала ψ , рассчитанные при $z = 0$ для плотности доноров N_D , акцепторов N_A в cm^{-3} : 1- $N_D = 0$, $N_A = 0$; 2- $N_D = 10^{18}$, $N_A = 0$; 3- $N_D = 0$, $N_A = 10^{18}$; 4- $N_D = 0$, $N_A = 10^{19}$.

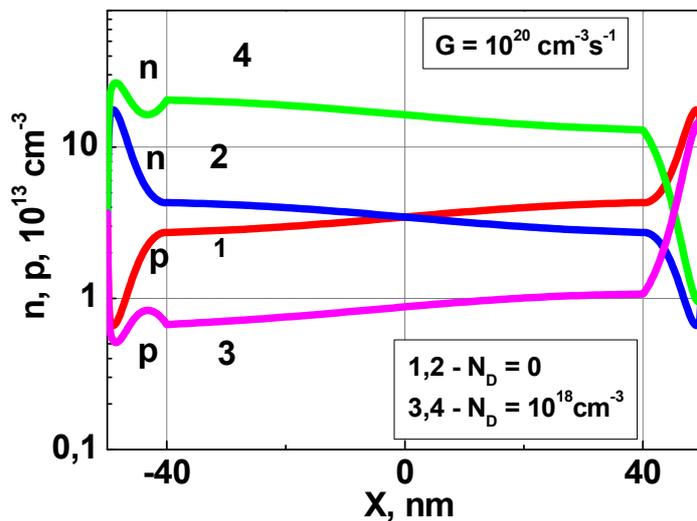


Рис. 15. Профили плотностей дырок p и электронов n на интерфейсе зерно/канал.

В § 7.2.3 рассмотрена возможность экранирования поляризационного заряда фотовозбужденными носителями. Показано, что возбуждение в канале носителей со скоростью $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ не изменяет распределения электрического поля в канале. Причину этого поясняет координатное распределение на Рис. 15, где приведены профили плотности фотовозбужденных носителей

на интерфейсе PZT/PbO вдоль канала, рассчитанные для плотности доноров $N_D = 0$ (кривые 1, 2) и $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (кривые 3, 4). В отсутствие

доноров носители формируют пики электронов и дырок, симметрично локализованные вблизи поляризационного заряда. Присутствие доноров снимает симметрию, но пики носителей сохраняются. Показано, что полный

заряд фотовозбужденных носителей в канале остается на 3-4 порядка меньше величины поляризационного заряда на интерфейсе. Возбужденные носители не могут компенсировать поляризационный заряд полностью, поскольку они уносятся из канала фототоком, текущим во внешней, короткозамкнутой цепи. Более того, в исследуемых структурах, где СЭ зерна разделяются сверхтонкими полупроводниковыми каналами, полная компенсация межзеренного поляризационного заряда фотовозбужденными носителями в условиях протекания тока невозможна в принципе, поскольку такая компенсация должна привести к исчезновению деполяризующего поля, которое, разделяя носители, и обеспечивает формирование компенсирующего объемного заряда носителей. Поэтому этот ФВ эффект очень стабильный.

В § 7.3 рассмотрены аспекты применения межзеренного ФВ эффекта. Показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для неразрушающего считывания информации в ячейке СЭ памяти 1Т/1С, в качестве нового экспериментального метода изучения поведения деполяризующего поля, удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда со временем. Также, ФВ эффект можно использовать как метод измерения встроенного поля в межзеренных каналах поликристаллических PZT пленок с чувствительностью, более чем на порядок превышающей чувствительность методов измерения встроенных полей из асимметрии петель гистерезиса или C-V характеристик.

Результаты полученных в главе 7 исследований опубликованы в работах [21 22, 25, 26, 27].

В Главе 8 рассмотрено влияние поляризационного заряда на вольтамперные зависимости исследуемых М/PZТ/М структур.

В § 8.1 дан литературный обзор работ, посвященных транспорту заряда в тонких PZT пленках. Токи утечки в тонких пленках могут превышать вклад переходного тока от изменения поляризации, что недопустимо для СЭ памяти, где считывание информации происходит по величине тока, вызванного изменением поляризации под действием смещения. Способы уменьшения токов утечки могут быть найдены только в том случае, если механизмы проводимости в пленках поняты правильно. Поэтому транспорт заряда в пленках это очень активная область исследований. Механизмы проводимости принято делить на те, что контролируются объемом и интерфейсом. Главная проблема в интерпретации механизмов проводимости PZT пленок связана с сильной релаксационной компонентой измеряемых токов, которая следует закону Curie-von-Schweidler $I_{relax} = I_0(V) \cdot t^{-n}$, где $n \sim 0.3-1.0$ [8*]. Стационарная компонента тока в большинстве работ контролируется эмиссией Шоттки.

В § 8.2 представлены результаты измерений вольтамперных зависимостей исследуемых М/PZТ/М структур. Измерения сопротивления растекания контактным методом АСМ в исследуемых PZT пленках показывают повышенную проводимость по границам зерен по сравнению с проводимостью внутри зерна [24]. Мы считаем, что ток в исследуемых структурах под действием внешнего постоянного смещения течет по межзеренным каналам.

В § 8.2.1 рассмотрены поляризационная и релаксационная зависимости

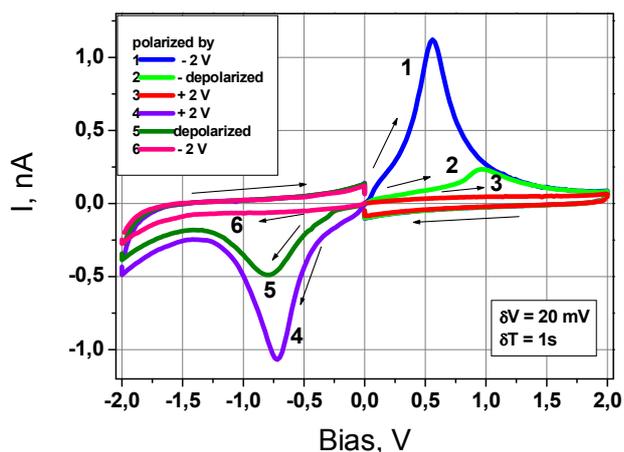


Рис. 16. Вольтамперные зависимости, измеренные в Pt/PZT/PTO/Ir при подаче ступенек смещения 20 mV, 1s.

транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах. Внешнее смещение подается на структуру в виде последовательности ступенек одинаковой амплитуды и длительности, изменяющихся в широких пределах $\delta V = 20 - 100$ mV, $\delta T = 0.05 - 100$ s. Ток измерялся в конце ступени. Показано, что отклик тока на внешнее смещение содержит переходную компоненту, которая описывается законом Curie-von-Schweidler с постоянной $n \sim 1$. На Рис. 16 показаны вольтамперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir для разных направлений поляризации и

смещения, которое подавалось ступеньками высотой 20 mV и длительностью 1 s. Видно, что ток больше, когда направления P_R и V противоположны, кривые 1,4 по сравнению с токами деполаризованных пленок, кривые 2,5, или при совпадении направлений P и V , кривые 3,6. Аналогичные результаты получены и при подаче ступенек высотой 0.1 V и измерении тока на 50й секунде. Удивительно, что зависимость тока от поляризации наблюдается на временах, намного порядков превышающих как время переключения СЭ доменов, $\sim 1 - 10$ ns, так и вызванное переключением СЭ доменов время релаксации внешней цепи, $\sim 1 - 10$ ms. Измерения, сделанные в широком диапазоне длительности ступенек показали, что, начиная с $dV/dT > 0.01$ V/s, ток фактически пропорционален скорости подачи смещения, что характерно для емкостной компоненты тока.

Аналогичные результаты получены при исследовании этой же структуры методом микроскопии сопротивления растекания с кантилевером в качестве верхнего электрода [23]. Таким образом, отклик транспортного тока пленки (зерна) на смещение содержит медленную компоненту, которая зависит от направления поляризации и скорости роста прикладываемого смещения. Это означает, что транспортный ток в исследуемых конденсаторах проявляет переходные черты емкостного тока, контролируемого спонтанной поляризацией, на временах, намного превышающих время релаксации, вызванное переключением СЭ доменов.

В § 8.2.2 приведены результаты исследования гистерезиса транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах. Когда смещение прикладывается к структуре от нуля до максимальной амплитуды, затем обратно в ноль, в вольтамперных зависимостях наблюдается гистерезис тока по часовой стрелке. Примеры гистерезиса видны на Рис. 16 для обеих полярностей смещения и поляризации при $dV/dT = 0.02$. Амплитуда гистерезиса зависит от поляризации. На Рис. 17 показаны гистерезисы тока, снятые при разных значениях dV/dT для положительно поляризованной структуры. При уменьшении смещения от +2V

до 0 величина тока резко падает, достигает нуля, меняет знак при значениях смещения, намного превышающих величину, соответствующую коэрцитивной силе, и далее ток растет по величине, имея направление, противоположное смещению. Показано, что амплитуда гистерезиса зависит от dV/dT .

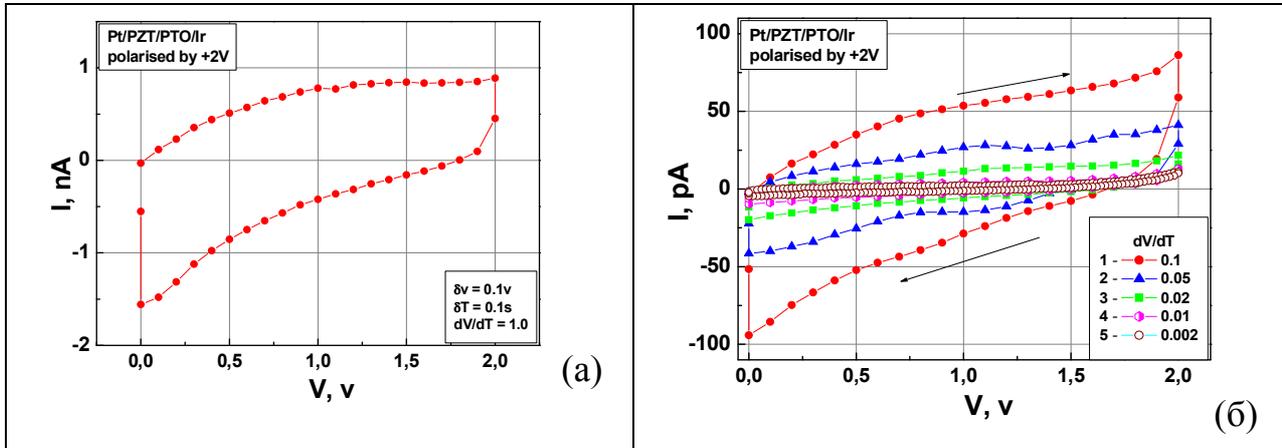


Рис. 17. Гистерезис транспортного тока, наблюдаемый при измерении положительно поляризованной структуры Pt/PZT/PTO/Ir со скоростью подачи положительного смещения dV/dT : (а) 1, (б) 0,1 - 0,002.

То есть, гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления также демонстрирует черты переходного емкостного тока, контролируемого спонтанной поляризацией.

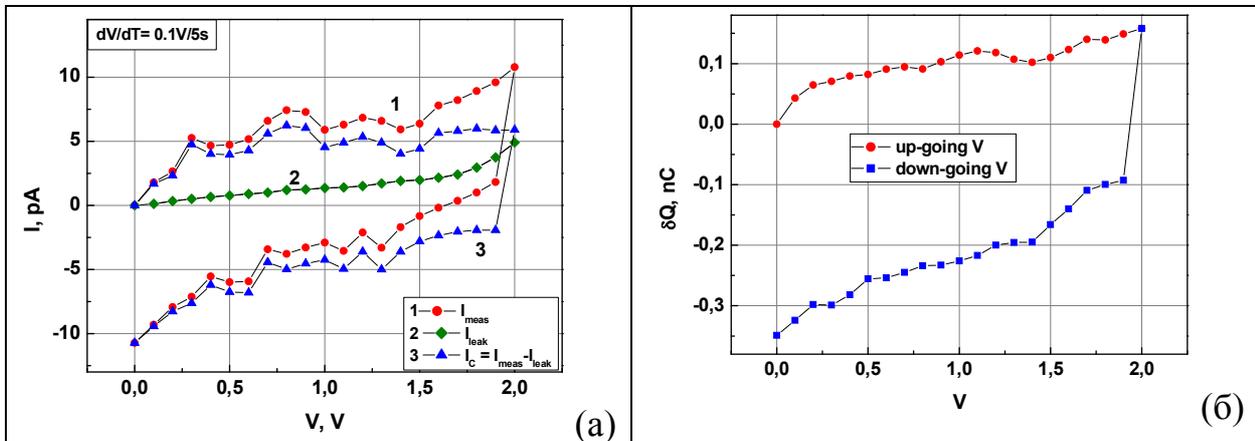


Рис. 18. Измеренные в Pt/PZT/PTO/Ir структуре зависимости от смещения V для вверх и вниз идущей петли (а) транспортного тока, утечки и емкостного тока; (б) заряда δQ , протекшего во внешней цепи при подаче на структуру смещения в 0.1 V длительностью 100 s.

При измерении тока со ступенькой смещения 0.1 V длительностью 100s все переходные процессы завершаются к моменту подачи новой ступеньки. На Рис. 18 показаны измеренные со ступеньками смещения в 0.1 V, 100 s зависимости от V (а) тока I_m , измеренного на 5й секунде ступеньки, кривая 1, тока утечки I_L , кривая 2, емкостного тока $I_C = I_m - I_L$, кривая 3; (б) заряда $\delta Q = \int_0^{100} I_C dt$ протекшего во внешней цепи при подаче ступеньки смещения в 0.1 V и 100 s, для вверх и вниз идущей петли смещения. Поскольку время релаксации цепи, связанное с

переключением СЭ доменов, составляет 10 ms, то в измеряемом через 1s токе и в δQ уже нет вклада от переключения доменов. Зависимость $\delta Q(V)$ представляет собой изменение дифференциальной емкости структуры, вызванное смещением в 0.1 V, причем емкость демонстрирует гистерезис не сегнетоэлектрического направления, как и зависимость тока $I_C(V)$. Полагаем, что изменение емкости и гистерезис транспортного тока вызваны релаксацией заряда ловушек на границах зерен под действием смещения. Причем, вклад в релаксацию дают два механизма, в которых эмиссия носителей с уровня ловушки либо не зависит от поляризации, как на интерфейсе PZT/M, где ρ скомпенсирован, либо пропорциональна $\frac{\partial P}{\partial E}$, как на интерфейсе PZT/PbO. В первом случае дифференциальная емкость растет со смещением, что наблюдается на вверх идущей петле Рис. 18 (б), во втором емкость растет при приближении V к нулю, что наблюдается на вниз идущей петле Рис. 18 (б).

Показана корреляция в оценке интерфейсных ловушек, участвующих в экранировании поляризационного заряда, и найденных из релаксации транспортного тока и фотовольтаического тока.

В § 8.2.3 обсуждается вопрос о гистерезисе проводимости канала СЭ полевого транзистора. Исследования показали, что в поликристаллических пленках PZT со столбчатой структурой зерен вклад в транспортный ток дают утечка и емкостная компонента, которая обусловлена перезарядкой ловушек на границах зерен, экранирующих поляризационный заряд, что вызывает гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления. Использование таких пленок в качестве затвора в структуре СЭ полевого транзистора может при определенных обстоятельствах вызвать модуляцию проводимости канала не сегнетоэлектрического направления.

Результаты исследований, полученных в главе 8, опубликованы в работах [1-5, 8, 15, 20, 23, 24].

Глава 9 посвящена измерению плотности ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры M/PZT/M.

В § 9.1 дан литературный обзор исследований природы и характеристик уровней ловушек на СЭ интерфейсах, как в объемном, так и в тонкопленочном материале PZT. Обоснована потребность в коррекции используемых методов исследования для случая полного истощения сегнетоэлектрической пленки, расположенной между электродами.

В § 9.2 рассмотрена модель развитого нами метода переходного тока для однородной истощенной СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки, который позволяет определить плотность ловушек на верхнем и нижнем интерфейсе M/PZT/M структуры. За основу взят метод переходного тока Симмонса-Уэя [9*], развитый для толстого полупроводника с одним барьером Шоттки и омическим контактом, в котором смещение сдвигает поверхностный потенциал пленки относительно уровня Ферми. В результате часть уровней ловушек оказывается выше уровня Ферми, так что электроны с этих уровней эмитируются в зону проводимости и уносятся из области истощения электрическим полем, вызывая переходной ток во внешней цепи.

Чтобы найти взаимосвязь между интерфейсными ловушками и переходным током, в § 9.2.1 развита модель, описывающая координатную зависимость потенциала $\psi(x)$, электрического поля $E(x)$ и поляризации $P(x)$ от смещения V внутри тонкой СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки. В модели рассматривается одномерное уравнение Пуассона для потенциала электрического поля с учетом взаимного влияния поля и поляризации, СЭ пленка считается однородной и монокристаллической. Показано, что пленка PZT толщиной 100 nm полностью истощена электрическим полем встречно включенных барьеров Шоттки. Показано, что условие $V \gg \frac{qN \cdot d^2}{2\varepsilon_o\varepsilon_f}$ определяет

диапазон смещений и параметров пленки, позволяющих получить аналитическое решение уравнения Пуассона

$$E(x,V) = -\frac{qN}{\varepsilon_o\varepsilon_f}x + \frac{qN \cdot d}{2\varepsilon_o\varepsilon_f} + \frac{V}{d}, \quad \psi(x,V) = \frac{qN}{2\varepsilon_o\varepsilon_f}x^2 + \frac{V}{d}x - \frac{qN \cdot d}{2\varepsilon_o\varepsilon_f}x + \psi_1. \quad (7)$$

Здесь N – плотность ионизированной примеси в пленке. Для рассматриваемых пленок PZT уравнение (7) применимо при $V > 0.1$ V. Показано, что приложенное к М/PZТ/М структуре внешнее смещение $V = V_1 + V_2$ падает в основном на том контакте (V_1), который для данной полярности и типа проводимости является смещенным в обратном направлении. Это напряжение сдвигает поверхностный потенциал обратно смещенного контакта относительно уровня Ферми, что задает энергетический интервал $\delta\varepsilon = qV_1$ и, соответственно, число уровней, участвующих в перезарядке ловушек.

В § 9.2.2 рассмотрена модель переходного тока в тонкопленочной М/PZТ/М структуре. Показано, что переходной ток, протекающий через М/PZТ/М структуру при подаче ступеньки смещения, содержит фактически две компоненты, соответствующие перезарядке СЭ емкости и перезарядке ловушек на обратно смещенном интерфейсе. Эти компоненты имеют разные времена спада, так что для исследуемых образцов и параметров цепи для времен $t > 0.2$ s, переходной ток можно приписать перезарядке ловушек. В [9*] показано, что скорость изменения заряда ловушек пропорциональна скорости эмиссии электронов с уровней интерфейсных ловушек

$$\dot{\sigma}_t = -q \cdot \dot{n}_t = -q \int_{\varepsilon_f}^{\varepsilon_c} N_t(\varepsilon) \cdot e_n \cdot \exp(-e_n t) d\varepsilon, \quad \text{где коэффициент эмиссии электронов с}$$

уровня ловушки $e_n = v \cdot \sigma_n \cdot N_C \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT}\right) \equiv v \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT}\right)$. Здесь, v – тепловая скорость электрона в зоне проводимости, σ_n – сечение захвата электрона на уровень ловушки, N_C – плотность состояний электронов в зоне, v – вероятность ионизации центра захвата, k – постоянная Больцмана, T – температура. Интегрирование ведется по всем занятым поверхностным состояниям в запрещенной зоне выше уровня Ферми. Переходной ток

$$I_{tc} = \dot{\sigma}_t \cdot A \cong \frac{qkTA}{t} N_t(\varepsilon), \quad (8)$$

где A – площадь интерфейса, $N_t(\varepsilon)$ – плотность ловушек на уровне ε , который соответствует энергии наиболее заполненного состояния ловушки в момент

времени t и определяется с точностью $2kT$ [9*] как $\varepsilon = \varepsilon_C - kT \ln(v \cdot t)$. Отсчет ε идет от дна зоны проводимости ε_C . Для PZT величина $v \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$, если $\sigma_n \sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [10*].

Мы исследуем эмиссию носителей с глубоких уровней в присутствии электрического поля, поэтому следует учесть эффект Пула-Френкеля, который является доминирующим механизмом увеличения вероятности ионизации притягивающих кулоновских центров электрическим полем, когда выброс определяется надбарьерной эмиссией. В электрическом поле барьер ионизации в направлении, противоположном приложенному электрическому полю, уменьшается на величину энергии Пула-Френкеля ε_{PF} [11*]. В результате вероятность тепловой эмиссии в присутствии электрического поля увеличивается $v \sim \exp(\frac{\varepsilon_{PF}}{kT})$, так что энергия наиболее заполненного состояния в момент времени t имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_C - kT \cdot \ln(v \cdot t) + \varepsilon_{PF}. \quad (9)$$

Эффект Пула-Френкеля имеет место в относительно слабых полях, когда понижение барьера не превосходит масштаба кулоновских энергий, что для исследуемых М/PZТ/М структур соответствует диапазону смещений $V < 1.5 \text{ V}$.

В § 9.3 приведены результаты измерений плотности ловушек на интерфейсах PZТ/М, где поляризационный заряд скомпенсирован носителями электрода. Как показали исследования структур методом ЭОС [11], пленки PZТ были изготовлены с недостатком кислорода, поэтому имеют n -тип проводимости. В этом случае положительное смещение на нижнем электроде структуры переводит верхний электрод в состояние обратного смещения, а нижний электрод оказывается обратно смещенным при отрицательном смещении. При измерении переходного тока структура сначала поляризовалась импульсом смещения с амплитудой $+2.5 \text{ V}$ и -2 V длительностью 200 s . Затем к ней прикладывалась последовательность зондирующих импульсов с 200 s длительностью одинакового направления, совпадающего с поляризующим смещением, и с амплитудой $V_{\text{Bias}} = 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25 \text{ V}$. Для каждого зондирующего импульса измерялась релаксация тока $I_m(t)$ и определялся ток утечки I_L как стационарное значение тока в конце импульса, интервалы между импульсами составляли 200 s . Подставляя в уравнение (10) измеренные зависимости $I_m(V, t)$, можно определить профиль плотности ловушек на единицу энергии и площади на обратно смещенном интерфейсе структуры:

$$N_t(\varepsilon) = \frac{(I_m(V, t) - I_L) \cdot t}{qkTA}, \quad (10)$$

$$\varepsilon - \varepsilon_C = 0.026 \cdot \ln(10^9 \cdot t) + 0.36\sqrt{V}.$$

С помощью развитого метода были найдены профили распределения плотности ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах исследуемых структур сразу после их изготовления и после искусственного старения. Оно заключалось в выдержке структур при температуре 125°C в течение 10^3 часов на воздухе, что соответствует 10 годам хранения при комнатной температуре.

На Рис. 19 показано распределение плотности ловушек (а) на верхнем Pt/PZT и (б) нижнем PZT/Ir интерфейсе структуры Pt/PZT/Ir после ее изготовления, кривая 1, и после искусственного старения, кривая 2. Старение понижает N_t в 1.3 и 1.6 раз на верхнем и нижнем интерфейсе, соответственно. Как видно на Рис. 20, добавление подслоя PTO не ухудшает N_t верхнего Pt/PZT интерфейса структуры Pt/PZT/PTO/Ir, но увеличивает N_t на нижнем PZT/PTO/Ir интерфейсе в 1.8 раза. Старение также уменьшает N_t верхнего и нижнего интерфейса на 50% и 30%, соответственно.

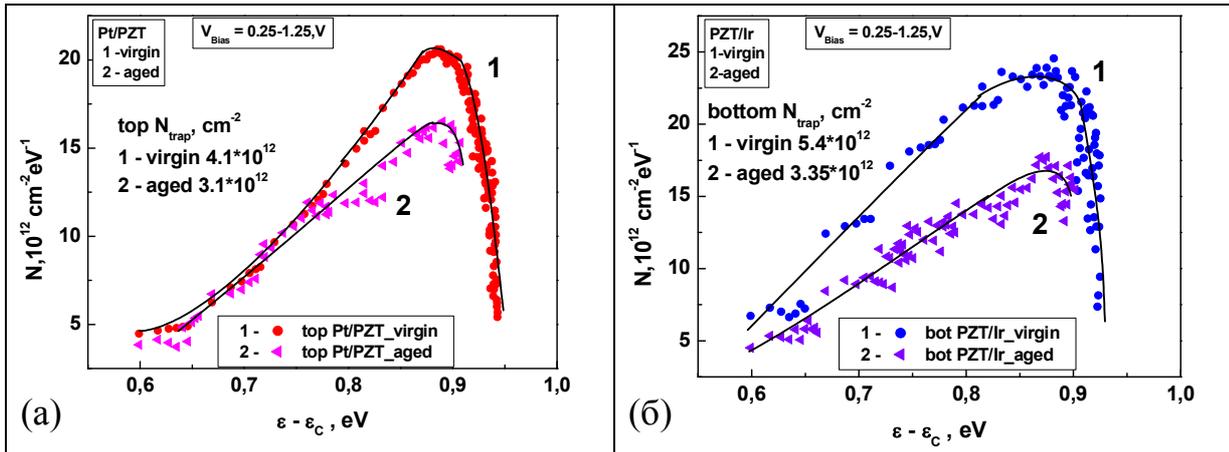


Рис. 19. Распределение плотности ловушек (а) на верхнем Pt/PZT и (б) нижнем PZT/Ir интерфейсе структуры Pt/PZT/Ir: 1 - после ее изготовления, 2 - после старения.

Показано, что сочетание подслоя PTO на нижнем электроде и верхнего Ir электрода увеличивает N_t на обоих интерфейсах структуры Ir/PZT/PTO/Ir. Хотя старение уменьшает плотность ловушек обоих интерфейсов, но величина N_t все равно остается выше, чем в структурах с Pt электродом, который стабилен и не образует химических соединений.

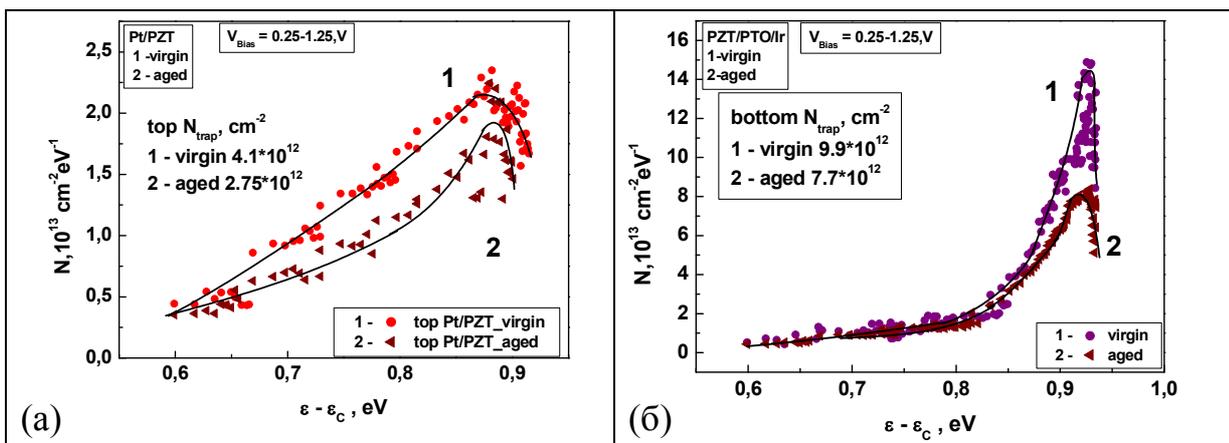


Рис. 20. Распределение плотности ловушек (а) на верхнем Pt/PZT и (б) нижнем PZT/PTO/Ir интерфейсе структуры Pt/PZT/PTO/Ir: 1 - после ее изготовления, 2 - после старения.

Во всех структурах наблюдается, во-первых, уменьшение плотности ловушек при старении, во-вторых, N_t на нижних интерфейсах выше, чем на

верхних, особенно при наличии подслоя РТО. Согласно данным ЭОС [11,14], в образцах с подслоем на нижнем электроде вместо фазы PbTiO_3 формируется смесь оксидов Ti и Pb с продиффундировавшим из электрода Ir . Мы полагаем, что центрами захвата носителей являются дефекты, связанные с оксидами нестехиометрического состава IrO_x , TiO_x , PbO_x , в том числе вакансии в подрешетках кислорода [12*]. Плотность этих дефектов на интерфейсах уменьшается при старении за счет окисления, а также диффузии Pb и Ti по границам зерен к верхнему электроду и Ti внутрь зерна. В рамках развитой модели значения N_t определены для интерфейсов зерно/электрод, PZT/М, но можно полагать, что характер поведения N_t сохранится и для интерфейса зерно/канал, PZT/ PbO . Определенные значения плотности ловушек $N_t \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ можно считать нижним пределом. Плотность ловушек в межзеренных каналах, по-видимому, выше, поскольку кислородные вакансии и атомы Pb , Ti диффундируют по границам зерен.

Результаты исследований главы 9 опубликованы в работах [6, 7, 9-15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты.

1. Экспериментально обнаружен и исследован межзеренный фотовольтаический эффект, возникающий при облучении тонких пленок PZT со столбчатой структурой зерен светом, который возбуждает носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца. Движущей силой этого эффекта является деполяризующее поле в межзеренных каналах, генерированное нескомпенсированным поляризационным зарядом, локализованным на границах зерен PZT. Стационарный фототок этого эффекта всегда противоположен направлению поляризации, а его величина определяется величиной межзеренного заряда. Влияние барьеров на контакте является вторичным и определяет величину фототока только в диапазоне остаточной поляризации, близкой к нулю.
2. Впервые разработана модель межзеренного ФВ эффекта, которая учитывает взаимное влияние электрического поля и поляризации друг на друга, а также неоднородное распределение поляризации в зерне, вызванное деполяризующим полем. Модель хорошо описывает экспериментальные зависимости фототока и фотоэдс от величины остаточной поляризации в пленке.
3. Показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для экспериментального изучения деполяризующего поля, а также удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда на границах зерен с течением времени. Экспериментально показано, что в однажды поляризованных М/PZT/М структурах остаточная поляризация сохраняется в зерне в присутствии деполяризующего поля как минимум в течение полутора лет хранения без повторной поляризации структур. Это указывает на то, что вызванное поляризационным зарядом

деполяризующее поле не приводит к заметной деградации остаточной поляризации в зерне и не уничтожает поляризацию вблизи границы зерна.

4. Проведены численные исследования электрического поля и поляризации в М/PZТ/М структурах с различными видами экранирующих зарядов, выполненные в рамках развитой 2D модели. Показано, что в исследуемых короткозамкнутых структурах с гетерофазными межзеренными границами полная компенсация поляризационного заряда фотовозбужденными носителями невозможна, что согласуется с экспериментальными результатами.
5. Показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для неразрушающего считывания информации в сегнетоэлектрической ячейке памяти 1Т/1С на основе тонкопленочных структур М/PZТ/М с гетерофазными межзеренными границами. На основе проведенных исследований получены патент РФ на полезную модель № 71023 «Сегнетоэлектрическое устройство с оптическим считыванием» и патент РФ на изобретение № 2338284 «Сегнетоэлектрический элемент для запоминающего устройства с оптическим считыванием информации».
6. Показано, что транспортный ток в поликристаллических конденсаторах М/PZТ/М со столбчатой структурой зерен в PZТ пленке зависит от поляризации и скорости роста прикладываемого смещения на временах, намного превышающих время релаксации, вызванное переключением СЭ доменов. Дано качественное объяснение природы наблюдаемой в структурах релаксации тока по закону Curie-von-Schweidler.
7. Впервые показано, что гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, наблюдаемый в вольтамперных зависимостях тонких PZТ пленок со столбчатой структурой зерен, можно объяснить релаксацией заряда ловушек, участвующих в экранировании поляризационного заряда на границах зерен. Показано, что использование указанных пленок в качестве затвора СЭ полевого транзистора может при определенных условиях вызывать гистерезис проводимости канала не сегнетоэлектрического направления.
8. Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки, в котором учитывается увеличение вероятности эмиссии носителя с центра захвата за счет эффекта Пула-Френкеля. С помощью метода найдены и проанализированы плотности ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах для всех исследуемых структур сразу после их изготовления и после искусственного старения.

Следует заметить, что модель межзеренного ФВ эффекта, развитая для свинцовосодержащих пленок PZТ, может быть использована и для других тонкопленочных сегнетоэлектрических структур, где ориентированные сегнетоэлектрические зерна разделяются тонкими полупроводниковыми межзеренными каналами, причем толщина канала должна быть много меньше его длины и толщины сегнетоэлектрического зерна.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1]. И. А. Веселовский, И. В. Грехов, Л. А. Делимова, И. А. Линийчук, Глубокая модуляция проводимости в перовскитном сегнетоэлектрическом полевом транзисторе // *Письма в ЖТФ*, **27**, 17-19 (2001).
- [2]. I. V. Grekhov, L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, D. V. Mashovets, I. A. Veselovsky, Strongly modulated conductivity in Ag/PLZT/LSCO field-effect transistor // *Integrated Ferroelectrics*, **43**, 101-113 (2002).
- [3]. I. V. Grekhov, L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, D. V. Mashovets, I. A. Veselovsky, Strongly modulated conduction in Ag/PLZT/LSCO field-effect transistor // In: *Proc. of 10th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, St.Petersburg, Russia, June 17-21, 354-356 (2002).
- [4]. I. V. Grekhov, L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, D. V. Mashovets, I. A. Veselovsky, Strongly modulated conduction in Ag/PLZT/LSCO field-effect transistor // *Ferroelectrics*, **286**, 237-244 (2003).
- [5]. I. V. Grekhov, L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, D. V. Mashovets, I. A. Veselovsky, Deep modulation of conductance in Ag/PLZT/LSCO field-effect transistor // *Physica E*, **17**, 640-642 (2003).
- [6]. L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, D. V. Mashovets, I. E. Titkov, I. V. Grekhov, Effect of the deep center recharge on the process of ferroelectric switching in Au/PLZT/LSCO structures // *Integrated Ferroelectrics*, **62**, 23-28 (2004).
- [7]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park, Thin ferroelectric film between double Schottky barriers // In: *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, A. Claverie, D. Tsoukalas, T.-J. King, J. M. Slaughter (eds.) MRS Symp. Proc. **830**, pp.183-188, Warrendale, PA (2005).
- [8]. И. Е. Титков, И. П. Пронин, Д. В. Машовец, Л. А. Делимова, И. А. Линийчук, И. В. Грехов, Сегнетоэлектрический полевой транзистор на основе гетероструктуры $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3/SnO_2$ // *ФТП*, **39**(7), 890-894 (2005).
- [9]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, S. Tyaginov, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park, Transient-current measurement of the trap charge density at interfaces of a thin-film metal/ferroelectric/metal structure // *Appl. Phys. Lett.*, **87**, Nov.17, 192101 (2005).
- [10]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, S. Shin, J.-M. Koo, S.-P. Kim, Y. Park, Trap Charge Density at Interfaces of MOCVD Pt(Ir)/PZT/Ir(Ti/SiO₂/Si) Structure // In: *Ferroelectric Thin Films XIII*, R. Ramesh, J.-P. Maria, M. Alexe, V. Joshi (eds.) MRS Symp. Proc. **902E**, T10-27-6, Warrendale, PA (2006).
- [11]. В. П. Афанасьев, П. В. Афанасьев, И. В. Грехов, Л. А. Делимова, С.-П. Ким, Ю.-М. Коо, Д. В. Машовец, А. В. Панкрашкин, Я. Парк, А. А. Петров, С. Шин, Оже-спектроскопия и свойства наноразмерных тонкопленочных структур Ir(Pt)/PZT(PZT/PTO)/Ir // *ФТТ*, **48**(6), 1130-1134 (2006).
- [12]. Л. А. Делимова, И. В. Грехов, Д. В. Машовец, С. Шин, Ю.-М. Коо, С.-П. Ким, Я. Парк, Метод определения заряда ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл // *ФТТ*, **48**(6), 1111-1114 (2006).

- [13]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, I. E. Titkov, V. P. Afanasjev, P. V. Afanasjev, G. P. Kramar, A. A. Petrov, Effect of Interfaces on the Properties of Polycrystalline Thin-Film PZT Ferroelectric Capacitors // In: *Ferroelectrics and Multiferroics*, V. Gopalan, J.-P. Maria, M. Fiebig, C.-W. Nan (eds.) MRS Symp. Proc. **966E**, T13-2-6, Warrendale, PA (2007).
- [14]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, I. E. Titkov, V. P. Afanasiev, P. V. Afanasiev, G. P. Kramar, A. A. Petrov, Ageing of thin-film capacitors based on PZT // *Ferroelectrics*, **348**, 25-32 (2007).
- [15]. I. E. Titkov, I. P. Pronin, L. A. Delimova, I. A. Liniichuk, I. V. Grekhov, Ferroelectric field-effect transistor based on transparent oxides // *Thin Solid Films*, **515**, 8748-8751 (2007).
- [16]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, I. V. Grekhov, P. V. Afanasjev, G. P. Kramar, A. A. Petrov, V. P. Afanasjev, Origin of photoresponse in heterophase ferroelectric Pt/Pb(ZrTi)O₃/Ir capacitors // *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112905 (2007).
- [17]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, A. A. Petrov, V. P. Afanasjev, I. V. Grekhov, Self-consistent calculation of the photocurrent in polycrystalline polarized PZT films // In: *Ferroelectrics, Multiferroics, and Magnetoelectrics*, J. F. Scott, V. Gopalan, M. Okuyama, M. Bibes (eds.) MRS Symp. Proc. **1034E**, K10-77-6, Warrendale, PA (2008).
- [18]. L. A. Delimova, D. V. Mashovets, V. S. Yuferev, Photovoltaic effect based on polarization charge in polycrystalline Pb(ZrTi)O₃ film // *Integrated Ferroelectrics*, **102**, 37-43 (2008).
- [19]. Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов, А. А. Петров, К. А. Федоров, В. П. Афанасьев, Тонкопленочный конденсатор М/РЗТ/М как поляризационно-чувствительный фотоэлемент // *ФТТ*, **51**(6), 1149-1153 (2009).
- [20]. И. Е. Титков, И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, Л. А. Делимова, И. А. Линийчук, И. В. Грехов, Нормальный и аномальный гистерезис проводимости в канале прозрачного сегнетоэлектрического транзистора // *ФТТ* **51**(6), 1448-1450 (2009).
- [21]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, Effect of depolarizing field and charged dopants on polarization in polycrystalline Pb(ZrTi)O₃ films // *Integrated Ferroelectrics*, **108**, 116-124 (2009).
- [22]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, High retention of the polarization and depolarization field in polycrystalline metal/Pb(ZrTi)O₃/metal capacitors // *J. of Appl. Phys.*, **108**(8), 084110 (2010).
- [23]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, A. V. Ankudinov, E. V. Gushchina, I. V. Grekhov, Polarization Dependence and Relaxation of the Current in Polycrystalline Ferroelectric Pb(ZrTi)O₃ Film // In: *MRS Proceedings*, 1292, mrsf10-1292-k03-31-6 doi:10.1557/opl.2011.367 (2011).
- http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427411003678
- [24]. Е. В. Гущина, А. В. Анкудинов, Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов, Микроскопия сопротивления растекания поликристаллических и монокристаллических сегнетоэлектрических пленок // *ФТТ*, **54**(5), 944-946 (2012).

- [25]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev, I. V. Grekhov, High retention of the polarization in polycrystalline M/PZT/M capacitors in the presence of the depolarization field near grain boundaries // *IEEE Transactions on UFFC*, **58**, 2252-2258 (2011).
- [26]. Афанасьев В. П., Афанасьев П. В., Грехов И. В., Делимова Л. А., Крамар Г. П., Машовец Д. В., Петров А. А. (2007) Сегнетоэлектрическое устройство с оптическим считыванием: Патент РФ на полезную модель №71023. Опубликовано 20.02.2008, Б.И. № 5.
- [27]. Афанасьев В. П., Афанасьев П. В., Грехов И. В., Делимова Л. А., Крамар Г. П., Машовец Д. В., Петров А. А. (2007) Сегнетоэлектрический элемент для запоминающего устройства с оптическим считыванием информации: Патент РФ на изобретение № 2338284. Опубликовано 10.11.2008, Б.И. № 31.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1*]. J. K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y. K. Lee, S. Shin, and Y. Park, Metal-organic chemical vapor deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films for high-density ferroelectric random access memory application // *Journal of Semiconductor Technology and Science*, **2**, 205-212 (2002).
- [2*]. В. М. Фридкин, Объемный фотовольтаический эффект в нецентросимметричных кристаллах // *Кристаллография*, **46**, 722-726 (2001).
- [3*]. S.-Y. Chu, Z. Ye and K. Uchino, Photovoltaic effect for the linearly polarized light in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics // *Smart Mater. Struct.*, **3**, 114-117 (1994).
- [4*]. B. J. Rodrigues, S. Jesse, A. P. Baddorf, S. Kalinin, High resolution electromechanical imaging of ferroelectric materials in a liquid environment by piezoresponse force microscopy // *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 237602-4 (2006).
- [5*]. В. А. Извозчиков, О. А. Тимофеев // Фотопроводящие окислы свинца в электронике. 1979, Л.: Энергия, с. 142.
- [6*]. C. R. Crowell and S. M. Sze, Current transport in metal-semiconductor barriers // *Solid-State Electronics*, **9**, 1035-1048 (1966).
- [7*]. Lue H. T., Wu C. J., Tseng T. Y, Device modeling of ferroelectric memory field-effect transistor for the application of ferroelectric random access memory // *IEEE Transactions on UFFC*, **50**, 5-14 (2003).
- [8*]. R. Waser, M. Klee, Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films // *Integrated Ferroelectrics*, **2**, 23-40 (1992).
- [9*]. J. G. Simmons, L. S. Wei, Theory of transient emission current in MOS devices and the direct determination interface trap parameters // *Solid State Electronics*, **17**, 117-124 (1974).
- [10*]. Hong-min Chen, Joseph Ya-min Lee, Electron trapping process in ferroelectric lead-zirconate-titanate thin-film capacitors // *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 309-311 (1998).
- [11*]. С. Д. Ганичев, И. Н. Ясиевич, В. Преттл, Ионизация глубоких примесных центров дальним инфракрасным излучением // *ФТТ*, **39**, 1905-1932 (1997).
- [12*]. T. Kala, Electronic properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ solid solution // *Phase Transitions*, **36**, 65-88 (1991).