

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

ДЕЛИМОВА Любовь Александровна

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

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2012

Оглавление

	Стр.
Введение.....	7
Глава 1. Описание исследуемых образцов.....	25
§ 1.1 Технологические характеристики исследуемых М/PZТ/М структур	25
§ 1.2. Характеристика изготовленных PZТ пленок.....	27
§ 1.3. Исследуемые PZТ пленки как наноструктурированная среда.....	32
§ 1.4. Электрические характеристики изготовленных М/PZТ/М структур.....	32
Заключение к главе 1	34
Глава 2. Экспериментальные методы исследования образцов.....	35
Введение.....	35
§ 2.1 Метод измерения гистерезисных петель Соьера-Тауэра.....	36
§ 2.2 Измерение вольтамперных зависимостей СЭ конденсаторов.....	39
§ 2.3 Измерение токов заряда/разряда СЭ конденсаторов от времени.....	40
§ 2.4 Измерение фототока в СЭ конденсаторах.....	41
Заключение к главе 2.....	45
Глава 3. Измерение фотоотклика в М/PZТ/М структурах.....	46
§ 3.1 Литературный обзор работ по измерению фотоотклика PZТ пленок.....	46
§ 3.2 Измерение фотоотклика в М/PZТ/М структурах.....	49
3.2.1 Зависимость фототока от направления поляризации.....	49

3.2.2	Зависимость фототока от величины поляризации.....	54
3.2.3	Спектральная зависимость фототока.....	60
	Заключение к главе 3.....	61
Глава 4. Двумерная модель межзеренного фотовольтаического		
	эффекта в М/PZT/М структурах.....	63
§ 4.1	Концепция наблюдаемого в М/PZT/М структурах ФВ эффекта.....	63
§ 4.2	Двумерная модель межзеренного ФВ эффекта в М/PZT/М структурах.....	65
4.2.1	Проводимость сегнетоэлектрического PZT и полупроводникового PbO.....	66
4.2.2.	Описание уравнений модели межзеренного ФВ эффекта.....	69
4.2.3	Граничные условия по току на интерфейсе канал/электрод....	70
4.2.4	Зависимость поляризации от электрического поля.....	71
§ 4.3	Моделирование межзеренного фотовольтаического эффекта.....	73
4.3.1	Поляризация Pt/PZT/Ir структуры внешним смещением.....	74
4.3.2	Поляризованная Pt/PZT/Ir структура в условиях короткого замыкания.....	76
4.3.3	Облучение светом поляризованной короткозамкнутой Pt/PZT/Ir структуры.....	79
4.3.4	Сравнение измеренной и рассчитанной зависимостей фототока от величины остаточной поляризации.....	82
	Заключение к главе 4.....	85
Глава 5. Исследование фотоэдс межзеренного фотовольтаического эффекта в М/PZT/М структурах.....		
	87	87
§ 5.1	Литературный обзор работ по исследованию фотоэдс при облучении PZT пленок светом УФ диапазона.....	87
§ 5.2	Измерение фотоэдс межзеренного фотовольтаического эффекта.....	91

§ 5.3 Метод измерения встроенного поля в межзеренных каналах М/PZT/М структур.....	96
Заключение к главе 5.....	98
Глава 6. Экспериментальное исследование сохранения фотовольтаического эффекта и удержания поляризации со временем в однажды поляризованных М/PZT/М структурах.....	
§ 6.1 Введение.....	99
§ 6.2 Литературный обзор работ по исследованию удержания поляризации в PZT пленках.....	103
§ 6.3 Экспериментальное исследование удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда в исследуемых М/PZT/М структурах.....	107
6.3.1 Введение.....	107
6.3.2 Экспериментальное исследование долговременной релаксации фототока короткого замыкания в исследуемых М/PZT/М структурах.....	108
6.3.3 Релаксация фототока короткого замыкания в исследуемых М/PZT/М структурах.....	113
Заключение к главе 6.....	117
Глава 7. Численное исследование компенсации поляризационного заряда на границах зерен в исследуемых М/PZT/М структурах.....	
§ 7.1 Литературный обзор работ по экранированию поляризационного заряда в сегнетоэлектриках.....	118
§ 7.2 Численное исследование компенсации поляризационного заряда на границах зерен в исследуемых М/PZT/М структурах	121
7.2.1 Экранирование поляризационного заряда собственными носителями канала.....	122

7.2.2 Экранирование поляризационного заряда ионизованными примесями.....	123
7.2.3 Экранирование поляризационного заряда фотовозбужденными носителями.....	125
§ 7.3 Применение межзеренного фотовольтаического эффекта.....	128
Заключение к главе 7.....	129
Глава 8. Влияние поляризационного заряда на вольтамперные зависимости исследуемых М/PZТ/М структур.....	130
§ 8.1 Литературный обзор работ по измерениям токов утечки в тонких PZТ пленках.....	131
§ 8.2 Измерение вольтамперных зависимостей исследуемых М/PZТ/М структур.....	136
8.2.1 Поляризационная и релаксационная зависимость транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах.....	136
8.2.2 Гистерезис транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах.....	143
8.2.3 К вопросу о гистерезисе проводимости канала СЭ полевого транзистора.....	150
Заключение к главе 8.....	153
Глава 9. Метод измерения плотности ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры М/PZТ/М.....	155
§ 9.1. Введение.....	155
§ 9.2. Модель метода переходного тока для однородной истощенной СЭ пленки, расположенной между встречно включенными барьерами Шоттки.....	157
9.2.1 Пленка PZТ между встречно включенными барьерами Шоттки.....	157
9.2.2. Модель переходного тока в тонкопленочной М/PZТ/М структуре.....	161

§ 9.3 Определение плотности ловушек из измерений переходного тока в M/PZT/M структуре.....	164
Заключение к главе 9.....	174
Заключение.....	175
Публикации по теме диссертации.....	180
Литература.....	185

Введение

Поликристаллическая пленка цирконата-титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), расположенная между металлическими электродами (М), является основным элементом энергонезависимой сегнетоэлектрической (СЭ) памяти. Идея использования СЭ материалов в качестве элементов памяти известна с 1950-х годов. Но только прогресс в развитии тонкопленочных технологий, позволивший изготовление тонких СЭ пленок высокого качества, обеспечил возможность использования сегнетоэлектриков как элементов памяти.

Коммерческая сегнетоэлектрическая память FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) была создана в конце 90х, в виде 1Т/1С структур, состоящих из полевого МОП транзистора (Т) и конденсатора с СЭ пленкой (С) [1]. Физический принцип хранения информации ячейкой FRAM заключается в длительном энергонезависимом сохранении величины остаточной поляризации СЭ пленкой. Направление вектора поляризации, соответствующее бинарному состоянию «0» (положительная поляризация) или «1» (отрицательная поляризация), задается электрическим полем, приложенным к обкладкам конденсатора М/PZТ/М в процессе записи. Наличие транзистора в ячейке памяти необходимо, чтобы обеспечить доступ к конкретной ячейке для записи или считывания информации. Наиболее распространенная технология СЭ памяти основана на классе перовскитных материалов твердых растворов цирконата-титаната свинца. При приложении положительного (отрицательного) смещения центральный атом ячейки Ti/Zr перемещается вверх (вниз) от своего симметричного положения, тем самым, вызывая поляризованное состояние всей ячейки в целом. Это состояние не исчезает после снятия смещения, что и обеспечивает энергонезависимость

СЭ памяти. Другими достоинствами FRAM являются одинаково быстрое для записи и считывания время доступа со скоростью 1.6 Gbit/s, низкое энергопотребление в состоянии без нагрузки за счет малых токов, $< 10 \mu\text{A}$, и напряжений $< 2 \text{ V}$, и большое число циклов перезаписи $\sim 10^{15}$ [2].

Существенным недостатком СЭ ячейки 1Т/1С является разрушающее считывание электрическим сигналом: записанная информация определяется по величине тока, протекающего через конденсатор при приложении к нему положительного смещения. Ток будет гораздо больше в том случае, когда направления смещения и поляризации противоположны. При этом операция чтения электрическим сигналом сопровождается разрушением записанной поляризации, и после нее требуется снова приложить напряжение к СЭ конденсатору, чтобы восстановить поляризацию. Такое разрушающее считывание и последующее восстановление является одним из источников деградации СЭ памяти, называемой усталостью (*Fatigue*) - уменьшение остаточной поляризации под действием указанных биполярных циклов напряжения. По сравнению с энергонезависимой кремниевой Flash памятью, FRAM – более быстрая, экономичная и износостойкая память, но более дорогая. Низкие коэрцитивные поля, большая остаточная поляризация и высокое быстродействие делают FRAM привлекательной по сравнению с энергонезависимой магнитной MRAM (Magnetron Random Access Memory) и резистивной RRAM (Resist Random Access Memory) памятью. В то же время, FRAM уступает в плотности записи энергозависимой DRAM (Dynamic Random Access Memory).

В настоящее время стремительный прогресс информационных технологий и их мобильных приложений, таких как персональные цифровые помощники, мобильные телефоны с цифровыми камерами, смартфоны, смартпады с доступом в Интернет и ручные персональные компьютеры, предъявляет многофункциональные требования к элементам памяти. Поэтому возникает необходимость в разработке единой платформы памяти, которая обладала бы положительными чертами индивидуальных видов

памяти и не имела их недостатков [2,3]. Такая идеальная память должна быть энергонезависимой, обладать высоким быстродействием, большой плотностью записи и малым энергопотреблением для портативных приборов. FRAM обладает тремя из перечисленных достоинств и, безусловно, является одним из перспективных кандидатов для построения идеальной памяти, встраиваемой в полупроводниковую технологию. Здесь важно еще одно ее достоинство: архитектурная конфигурация массива ячеек FRAM аналогична обычному массиву ячеек, поэтому хорошо приспособлена для обработки данных.

Между тем, уже сейчас FRAM имеет свой устойчивый рынок сбыта, охватывающий ее применение в автоэлектронике, приборах учета расхода ресурсов (счетчики электроэнергии, воды, параметров потока нефте- и газопроводов), вычислительной и офисной технике и в бытовых электронных приборах. Развивается применение FRAM в телекоммуникациях, связи, промышленной автоматике, науке и медицине. В этих применениях FRAM выполняет функции хранения конфигурационных данных, настроек, виртуальных адресов, учета расхода ресурса, количества копий, некоторые другие функции, общими свойствами которых является необходимость не столько в большом объеме памяти, сколько в быстрой, частой записи и надежном и энергонезависимом хранении.

Альтернативой ячейке памяти 1Т/1С является сегнетоэлектрическая память на одном полевом транзисторе, Ferroelectric Field Effect Transistor (FeFET), в котором в качестве подзатворного диэлектрика выступает сегнетоэлектрик. В такой структуре информация хранится в виде остаточной поляризации СЭ затвора, а неразрушающее считывание обеспечивается контролем проводимости полупроводникового канала. Поляризационный заряд на границе затвор/канал создает в канале поперечное электрическое поле, направление которого задается СЭ поляризацией, что и обеспечивает модуляцию проводимости канала транзистора в зависимости от направления поляризации. Это поле существует в полупроводнике даже при нулевом

потенциале на затворе. Операция чтения состоит в приложении импульса напряжения между истоком и стоком канала и определении величины протекающего тока в канале при нулевом напряжении на затворе. Величина этого тока зависит от направления поляризации, которая в процессе считывания сохраняется неизменной.

Преимущества памяти FeFET перед 1Т/1С очевидны: неразрушающее считывание электрическим сигналом и увеличение плотности записи за счет уменьшения числа элементов в одной ячейке. Однако, несмотря на усилия многих исследователей [4-12] до сих пор создать коммерческую память FeFET не удается. Основная причина неудачи состоит в чрезвычайно малом времени удержания остаточной поляризации в сегнетоэлектрике в период ожидания между записью и считыванием. Эти потери поляризации во время хранения, которые называются термином *Retention loss*, могут привести к невозможности различить два логических состояния. Если в 1Т/1С ячейке время удержания поляризации составляет годы, то в FeFET ячейке оно составляет часы [11], дни [7,9,10]. Лучший результат [10] - отношение токов канала во включенном и выключенном состоянии FeFET, измеренное через 5 недель после записи, составляет $2 \cdot 10^5$. И хотя экстраполяция этого отношения к 10 годам хранения указывает на большую величину, 10^4 , до сих пор нет сообщений ни об измеренных значениях тока для большего, чем 5 недель периода хранения, ни о создании коммерческого FeFET. Поэтому потери поляризации в период ожидания являются важнейшей проблемой надежности, которая определяет коммерческий успех СЭ памяти. Причины, вызывающие эти потери, носят фундаментальный характер.

Дело в том, что спонтанная поляризация P неизбежно создает связанный поляризационный заряд $\rho = -divP$ на краях поляризованной СЭ пленки. Если поляризационный заряд не скомпенсирован полностью свободными носителями электродов, между которыми расположена пленка, то поляризационный заряд генерирует внутреннее электрическое поле, направленное против поляризации. Это поле стимулирует обратное

переключение СЭ доменов, что приводит к отрицательному эффекту деполяризации пленки, поэтому поле называется деполяризующим. Чтобы предотвратить деполяризацию, поляризационный заряд должен быть скомпенсирован или экранирован другими зарядами.

Экранирование поляризационного заряда интенсивно исследовалось. В наиболее известных работах эффективность экранирования рассматривалась для однородно поляризованной СЭ пленки, расположенной между металлическими электродами [13], в СЭ монокристалле на границе с вакуумом [14], металлом [15] и полупроводником [16], в СЭ гранулах внутри полупроводниковой матрицы [17], в СЭ монокристаллической пленке между металлическим и полупроводниковым электродами, а также экранирование с участием фотовозбужденных носителей [18], в транзисторной структуре с монокристаллическим сегнетоэлектриком [19]. В большинстве этих работ [13-17,19] не учитывалось взаимное влияние деполяризующего поля и поляризации друг на друга. Полученная в этих условиях оценка деполяризующего поля, $\sim 10^7$ - 10^8 V/cm [16,19], намного превышает величину коэрцитивной силы для перовскитных сегнетоэлектриков, $\sim 10^5$ V/cm, что делает оценку бесполезной, поскольку такое большое поле должно вызвать обратное переключение поляризации и, соответственно, уменьшить само деполяризующее поле. Используемые в СЭ памяти поликристаллические пленки PZT, поставляют дополнительный источник поляризационного заряда, связанный с границами СЭ зерен.

Интенсивные исследования потерь поляризации в Pt/PZT/Pt конденсаторах в период хранения показали, что основной причиной потерь является обратное переключение поляризации, вызванное деполяризующим полем [20-24]. Причем в поликристаллических пленках PZT потери поляризации связаны с границами зерен [23,24]. Для объяснения потерь поляризации в СЭ конденсаторах были предложены модели переключения поляризации, управляемого деполяризующим полем [25-26].

Еще более серьезные проблемы с потерями поляризации возникают в ячейке полевого транзистора FeFET. Связанный поляризационный заряд на границе затвор/канал не может и не должен быть скомпенсирован, так как он предназначен для генерации в канале поперечного электрического поля, что и обеспечивает модуляцию проводимости канала. Однако, этот же нескомпенсированный поляризационный заряд приводит к появлению в затворе деполяризующего поля, которое вызывает уменьшение остаточной поляризации. Таким образом, существование поляризационного заряда, или деполяризующего поля, с одной стороны оказывается необходимым условием работы памяти FeFET, с другой стороны, является одной из причин плохого удержания поляризации в период хранения. Второй причиной, ответственной за малое время удержания поляризации в FeFET, считается компенсация поляризационного заряда, которая осуществляется зарядами токов утечки затвора [27,28] или зарядами ловушек на интерфейсе затвор/канал [29-31].

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, процессы установления стационарного зарядового состояния – будут определяться как внешним смещением, так и внутренними электрическими полями, генерированными нескомпенсированной частью поляризационного заряда. 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.

Объектами исследования в диссертационной работе являются типичные для СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторные структуры планарной геометрии на основе поликристаллической пленки PZT со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами. Исследовались четыре вида структур M/PZT/M, которые имели одинаковую, изготовленную МОСVD методом PZT пленку, толщиной 100 nm, но различались по типу интерфейсов с верхним и нижним электродом. Как показали исследования, выращенные поликристаллические PZT пленки можно рассматривать как наноразмерную среду с гетерофазными границами, в которой 100-nm-толщины сегнетоэлектрические зерна PZT разделяются сверхтонкими прослойками полупроводниковой фазы PbO, создающими проводящие каналы между электродами.

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 ловушек на интерфейсах с сегнетоэлектриком, то для достижения поставленной цели в **работе решались следующие три блока задач**, связанные с этими эффектами:

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 фотовольтаического эффекта и удержания поляризации в однажды поляризованных М/PZТ/М структурах в течение длительного времени без их повторной поляризации.
4. Численные исследования электрического поля и поляризации в М/PZТ/М структурах с различными видами экранирующих зарядов, выполненные в рамках развитой 2D модели.
5. Экспериментальное исследование природы долговременной релаксации и гистерезиса транспортного тока в М/PZТ/М конденсаторах со столбчатой структурой зерен в PZТ пленке.
6. Разработка метода определения плотности ловушек на интерфейсах истощенной СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки и измерение плотности ловушек на интерфейсах М/PZТ/М структур до и после их старения.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые экспериментально обнаружен и исследован межзеренный фотовольтаический эффект, возникающий в тонких поляризованных пленках PZТ 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 PZТ. 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/PZТ/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/PZТ/М структурах с различными видами экранирующих зарядов в рамках развитой 2D модели. Впервые показано, что в исследуемых М/PZТ/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 PZТ 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/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 релаксации тока по закону Curie-von-Schweidler.
7. Впервые показано, что гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, наблюдаемый в PZТ 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/PZТ/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/PZТ/М конденсаторов со столбчатой структурой зерен в PZТ 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/PZТ/М структурах с гетерофазными межзеренными границами в пленке PZТ 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/PZТ/М с гетерофазными межзеренными границами. На основе проведенных исследований межзеренного ФВ эффекта 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 PZТ 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 PZТ со столбчатой структурой зерен, возможен гистерезис проводимости канала не сегнетоэлектрического направления.
7. Используя разработанный 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

Положение 1. При облучении тонкой поляризованной пленки PZT со столбчатой структурой зерен светом, возбуждающим носители в межзеренных прослойках, содержащих оксид свинца, наблюдается межзеренный фотовольтаический эффект.

1.1 Движущей силой этого эффекта является деполяризующее поле, которое генерирует нескомпенсированный поляризационный заряд, локализованный на границах зерен вблизи электродов.

1.2 Стационарный фототок межзеренного ФВ эффекта всегда противоположен направлению поляризации, а величина фототока определяется величиной этого заряда.

1.3 Влияние несимметричных барьеров на контактах определяет величину фототока только в диапазоне остаточной поляризации, близкой к нулю.

Положение 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.

Положение 3. Разработанная двумерная модель межзеренного ФВ эффекта позволяет получать результаты, которые хорошо описывают экспериментальные зависимости фототока и фотоэдс от величины остаточной поляризации в пленке.

Положение 4. Численные исследования электрического поля и поляризации в M/PZT/M 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.

Положение 5. Транспортный ток в конденсаторах M/PZT/M 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. 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.

Достоверность и надежность результатов

Основные положения и выводы диссертации надежно обоснованы тщательно проведенными экспериментальными исследованиями. Численные исследования, проведенные в рамках развитой 2D модели межзеренного ФВ эффекта, подтверждают полученные экспериментальные результаты. Большое внимание в работе уделено сопоставлению полученных результатов с исследованиями других авторов. Результаты работы опубликованы в авторитетных рецензируемых российских и международных журналах, докладывались на ведущих международных и российских конференциях по проблемам сегнетоэлектрических и полупроводниковых материалов.

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”, Edinburgh, 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.

Личный вклад автора

Экспериментальная часть работы, включая планирование, разработку методики и проведение измерений, выполнена автором лично. Основные физические модели, связанные с исследуемыми эффектами, предложены автором. Автор принимал активное участие в проведении численных исследований. Вклад автора в написание статей и подготовку докладов на конференции был определяющим.

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 и списка цитируемой литературы из 173 наименований. Общий объем диссертации составляет 206 страниц, включая 86 рисунков с общим количеством фрагментов 138 и три таблицы.

В главе 1 приведено описание исследуемых образцов, которые являются типичными для СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторными структурами на основе поликристаллической пленки PZT со столбчатой структурой зерен. Показано, что исследуемые PZT пленки можно рассматривать как наноразмерную гетерофазную среду, в которой 100-нм-толщины сегнетоэлектрические зерна PZT разделяются сверхтонкими, в единицы нанометров, прослойками полупроводниковой фазы PbO, создающими проводящие каналы между электродами.

В главе 2 приведено описание и особенности экспериментальных методик, используемых для исследования важнейших характеристик сегнетоэлектрических конденсаторов М/PZT/М. Сюда относятся: метод Сойера-Тауэра измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса, метод измерения на постоянном токе вольт-амперных зависимостей СЭ конденсаторов, переходных токов заряда/разряда СЭ конденсаторов и измерения фотовольтаического эффекта.

Главы 3 - 7 посвящены исследованию межзеренного фотовольтаического эффекта, что обеспечивает решение первых четырех из поставленных в работе задач.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию фотоотклика М/PZT/М структур, интерес к которому связан с его возможным применением для неразрушающего считывания информации в ячейке СЭ памяти 1Т/1С. Показано экспериментально, что при облучении исследуемых М/PZT/М структур светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах поликристаллической пленки, 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, открытым в сегнетоэлектриках, направление поляризации и тока должны совпадать, что противоречит нашему экспериментальному результату.

В главе 4 дано описание развитой двумерной модели межзеренного фотовольтаического эффекта, наблюдаемого в исследуемых M/PZT/M конденсаторах. В этой модели учитывается взаимное влияние поляризации и деполяризующего поля друг на друга, а также неоднородное распределение поляризации внутри зерна, вызванное влиянием деполяризующего поля. Модель позволяет найти координатные распределения электростатического потенциала, электрического поля и поляризации внутри зерна и в канале, поляризационного заряда на границе зерна, плотности носителей заряда и плотности токов, текущих в канале. Показано, что моделирование в рамках развитой 2D модели ФВ эффекта способно объяснить возникновение фототока при облучении поляризованной и замкнутой накоротко конденсаторной структуры M/PZT/M. Хорошее согласие между рассчитанной и измеренной зависимостью фототока от остаточной поляризации пленки подтверждает положенную в основу развитой модели идею о том, что движущей силой наблюдаемого ФВ эффекта является деполяризующее поле, генерированное межзеренным нескомпенсированным поляризационным зарядом.

В главе 5 приведены результаты измерения фотоэдс межзеренного ФВ эффекта, показывающие, что измеренная зависимость фотоэдс от остаточной поляризации разумно согласуется с развитой нами моделью межзеренного фотовольтаического эффекта для поликристаллических PZT пленок. Показано, что величину и направление встроенного поля в межзеренном канале поликристаллических PZT пленок можно определить из измерений фотоэдс при нулевой поляризации с чувствительностью порядка милливольт,

что более чем на порядок превышает чувствительность методов измерения из асимметрии петель гистерезиса или $C-V$ характеристик.

В главе 6 приведены результаты экспериментального исследования сохранения ФВ эффекта и удержания поляризации в однажды поляризованных M/PZT/M структурах. Измерения долговременной релаксации фототока короткого замыкания в однажды поляризованных Pt/PZT/Ir структурах а также прямые измерения потерь поляризации свидетельствуют о том, что в исследуемых Pt/PZT/Ir конденсаторах поляризационный заряд оказывается некомпенсированным по меньшей мере в течение полутора лет хранения и в этот же период несмотря на наличие деполяризующего поля остаточная поляризация в зерне сохраняется практически неизменной.

В главе 7 приведены численные исследования возможной компенсации поляризационного заряда разными видами экранирующих зарядов, выполненные в рамках развитой 2D модели межзеренного ФВ эффекта. Показано, что в PZT пленках со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами полная компенсация поляризационного заряда фотовозбужденными носителями в режиме протекания тока невозможна, что согласуется с экспериментальным результатом.

В главе 8 приведены результаты измерений вольтамперных зависимостей M/PZT/M структур. Показано, что транспортный ток в исследуемых конденсаторах проявляет черты переходного емкостного тока, контролируемого спонтанной поляризацией, на временах, намного превышающих время релаксации внешней цепи, вызванное переключением сегнетоэлектрических доменов. Показано, что наблюдаемый в вольтамперных зависимостях M/PZT/M структур гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления можно объяснить перезарядкой интерфейсных ловушек, экранирующих поляризационный заряд на границах зерен.

В главе 9 дано описание метода измерения плотности ловушек на интерфейсе металл/сегнетоэлектрик, разработанного для полностью истощенной СЭ пленки, расположенной между встречно включенными барьерами Шоттки. В методе учитывается увеличение вероятности эмиссии носителя с уровня ловушки в электрическом поле за счет эффекта Пула-Френкеля. С помощью развитого метода из измерений переходного тока определены и проанализированы плотности ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах исследуемых конденсаторов до и после искусственного старения структур.

В Заключении сформулированы основные результаты диссертации.

Глава 1. Описание исследуемых образцов

Аннотация

В главе 1 приведено описание конденсаторных структур М/PZТ/М и результаты исследования изготовленных PZТ пленок методами рентгеноструктурного анализа, электронной Оже-спектроскопии, SEM, TEM, ICP-AES, STEM-EDAX, а также типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса и вольтамперные характеристики изготовленных структур.

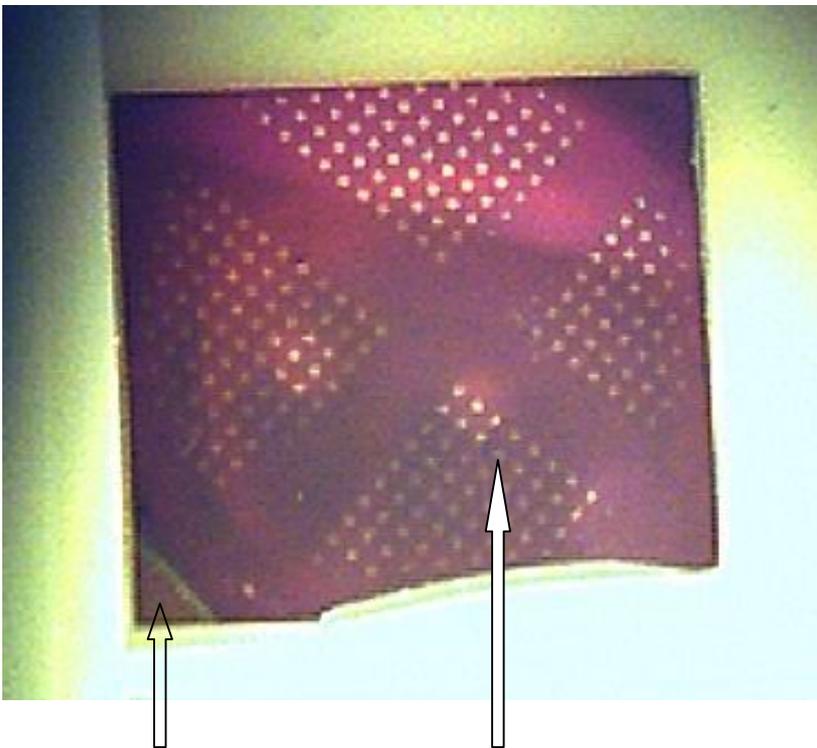
Публикации к главе 1: [A10,A11,A13,A14,A19,A23,A24,A25]

§ 1.1. Технологические характеристики исследуемых М/PZТ/М структур

В работе исследовались типичные для энергонезависимой СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторные структуры планарной геометрии на основе поликристаллической пленки цирконата титаната свинца, изготовленные в институте передовых технологий фирмы Самсунг (Samsung Advanced Institute of Technology, SAIT). Нижний Iг электрод толщиной 100 nm осаждался методом магнетронного распыления на подложку Ti(5nm)/SiO₂(200nm)/Si площадью ~1 см² при температуре 200⁰ С. Пленки Pb(Zr,Ti)O₃ (PZТ) толщиной 100 nm формировались на нижнем электроде методом Metal-Organic Chemical-Vapor Deposition (MOCVD) из паров металлоорганических соединений. Нанесение пленок PZТ производилось в CVD-реакторе Nexcap-2000. Исходные компоненты растворялись в октане и подавались на испаритель с температурой 645⁰С, откуда в потоке 20 vol.%Ar + 80 vol.%O₂ поступали в реактор. Температура подложки во время синтеза поддерживалась равной 545⁰С. Номинальное соотношение элементов в источниках составляло Pb/(Zr+Ti) ~0.925 или 1.0, а также Zr/(Zr+Ti) ~0.40, что соответствует составу тетрагональной кристаллической решетки вблизи

морфотропной границы твердого раствора PZT [32]. В ряде образцов с целью улучшения условий формирования перовскитной структуры PZT на нижний электрод осаждался тонкий, 4-5 nm, затравочный слой титаната свинца PbTiO_3 (PTO) с содержанием свинца $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Ti}) = 1.25$. Верхние Pt или Ir электроды толщиной 100 nm и диаметром ~ 300 nm распрылялись через маски при комнатной температуре. Короткий послеростовой отжиг в атмосфере кислорода с подъемом температуры до 600°C в течение 15 секунд, выдержкой при этой температуре в течение минуты и быстрым охлаждением до комнатной температуры завершал формирование перовскитной структуры PZT.

Вид сверху изготовленной Pt/PZT/PTO/Ir структуры показан на Рис. 1.1. Нижний Ir электрод выведен в левом нижнем углу прямоугольной подложки. Пленка PZT покрывает всю поверхность подложки. Верхние Pt электроды нанесены на пленку через маски.



Нижний Ir электрод

Верхний Pt электрод

Рис. 1.1. Вид сверху подложки с конденсаторными структурами Pt/PZT/PTO/Ir.

На подложке сформировано 4 квадранта конденсаторных структур. Номер исследуемой структуры (point) содержит 3 цифры: номер квадранта, номер строки в квадранте и номер столбца в квадранте, нумерация строк и столбцов от центра подложки к периферии. Для проведения электрических измерений на нижний и верхний электроды под микроскопом опускались зонды, которые представляют собой золотые проволочки диаметром 20 μm .

§ 1.2. Характеристика изготовленных PZT пленок

Исследования элементного состава методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) [A11,A14] показали, что изготовленные структуры характеризуются однородным распределением элементов по толщине PZT пленки и относительно «узкими», 5-10 nm, верхним и нижним интерфейсами. Образцы с подслоем PTO имеют особенность в распределении элементов по глубине, связанную со значительным повышением вблизи нижнего электрода содержания Ti, который находится в подрешетке TiO₂, а не в подрешетке PZT, а также с уменьшением содержания Pb. Это позволяет предположить, что вместо подслоя PTO в системе формируется смесь оксидов Ti и Pb, причем Pb диффундирует по границам зерен вглубь от интерфейса [A11,A14].

Полученные в SAIT данные сканирующей электронной микроскопии SEM (вид сверху и поперечное сечение) приведены на Рисунках 1.2 и 1.3 для PZT пленок, выращенных без PTO подслоя и с подслоем, соответственно. В обоих случаях пленки демонстрируют ярко выраженную поликристаллическую структуру (вид сверху), которая образует широкие столбчатые зерна, проросшие на всю толщину пленки (поперечное сечение). Действительно, выращенные на подслое зерна PZT имеют больший размер (~100-200 nm), чем те, что выращены непосредственно на нижнем электроде (~30-90 nm). Верхний электрод покрывает собой $\sim 10^7$ зерен.

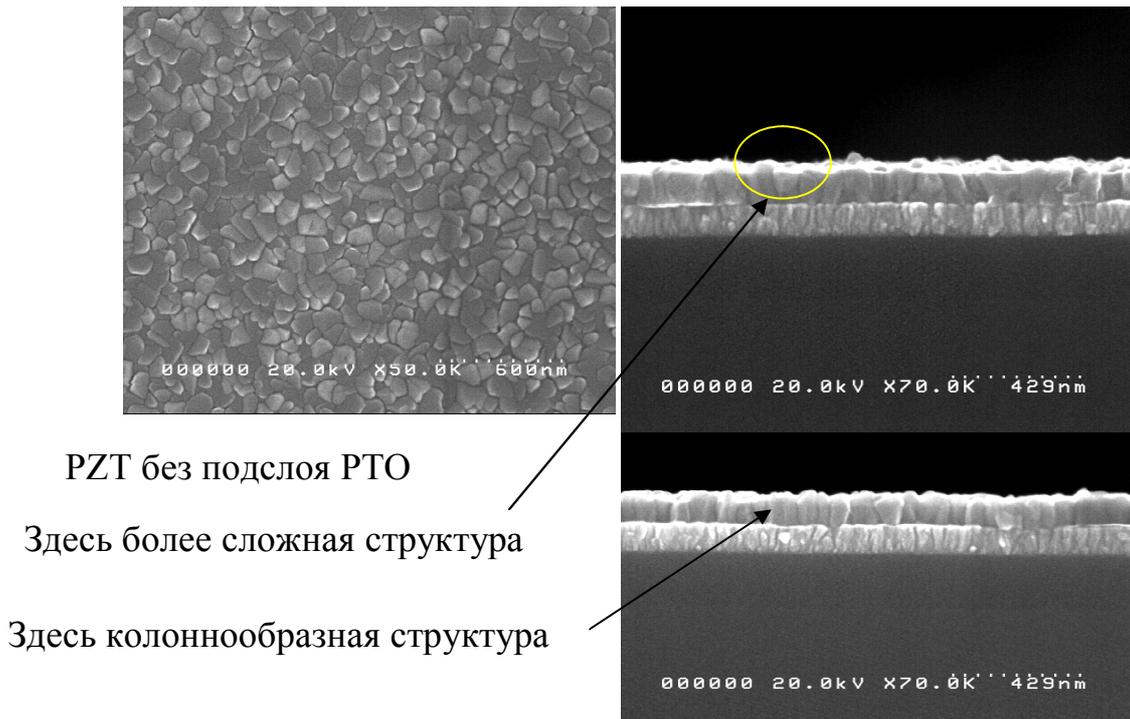


Рис. 1.2. Изображения SEM для пленки PZT, выращенной без подслоя PTO, вид сверху и поперечное сечение. Овалом выделен более сложный участок структуры. Данные SAIT.

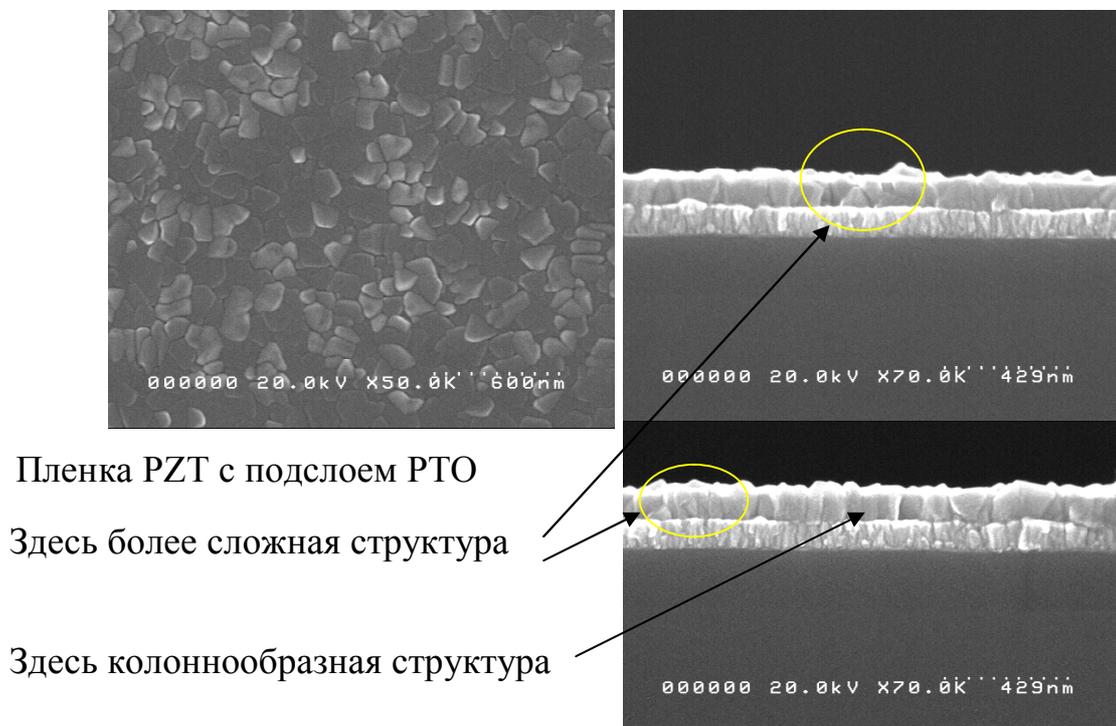


Рис. 1.3. Изображения SEM для пленки PZT, выращенной с подслоем PTO, вид сверху и поперечное сечение. Овалом выделен более сложный участок структуры. Данные SAIT.

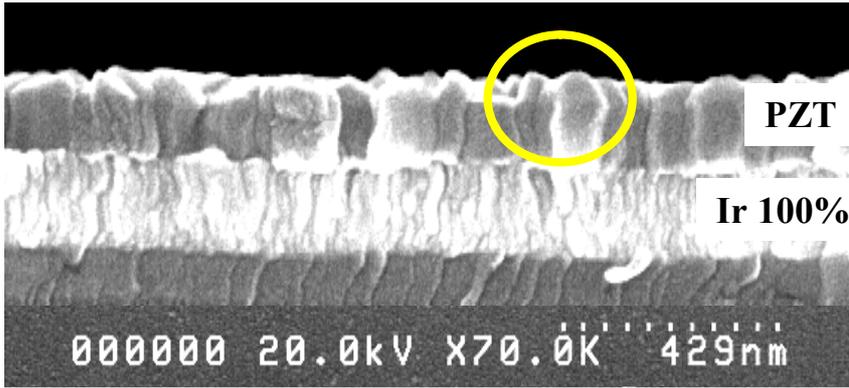


Рис. 1.4. Поперечное сечение структуры PZT/Ir. Пирамидальные вершины гранул PZT формируют шероховатость пленки. Данные SAIT.

Как видно из данных SEM, приведенных на Рис. 1.4, пирамидальные верхушки зерен PZT формируют шероховатость пленки, средняя величина которой составляет ~ 7 nm для PZT без подслоя (данные SAIT).

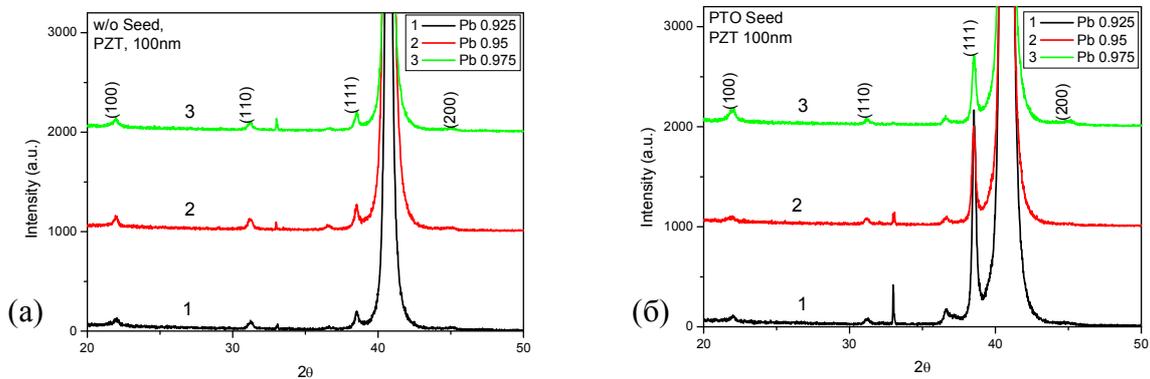


Рис. 1.5. Рентгеновские дифрактограммы пленок PZT, выращенных (а) без PTO подслоя и (б) с PTO подслоем для разного содержания Pb. Данные SAIT.

На Рис. 1.5 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок PZT, выращенных без PTO подслоя (а) и с подслоем (б) и с разным номинальным содержанием Pb (данные SAIT). Интенсивность пиков указывает на преимущественную ориентацию (111) выращенных зерен PZT. Видно, что подслоем PTO действительно усиливает ориентацию (111) зерен, причем интенсивность пика (111) растет с уменьшением содержания свинца. Таким

образом, тетрагональный состав PZT вблизи морфотропной границы имеет преимущественную ориентацию зерен (111), характерную для ромбоэдрической структуры. Такой прием в технологии позволяет получить в PZT высокие значения остаточной поляризации, характерные для ромбоэдрического состава, низкие коэрцитивные поля, характерные для тетрагонального состава, и высокие значения диэлектрической постоянной вблизи морфотропной границы [32].

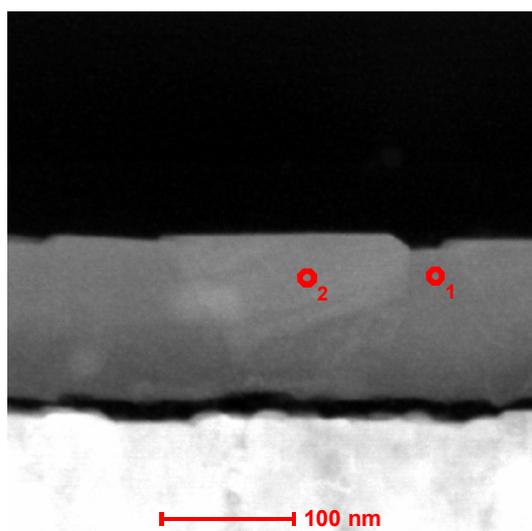
Состав изготовленных пленок был исследован с помощью метода Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), который выявил во всех структурах избыточное, на ~5-10%, содержание свинца относительно номинального состава, данные SAIT приведены в Таблице 1.1. Поскольку окись свинца является летучим компонентом и может удаляться в процессе формирования PZT, то обычно содержание свинца в источник закладывается с учетом его летучести. В то же время, стехиометрия пленки может самокорректироваться, поглощая PbO из атмосферы реактора [32,33].

Таблица 1.1. Соотношение элементов PZT в номинальной формуле и изготовленной пленке.

структура	Zr:Ti номинальный	Zr:Ti в пленке	Pb номинальный	Pb в пленке	прирост Pb в пленке
Pt/PZT/Ir	40:60	39.9:60.1	0.925	1.027	11%
Pt/PZT/PTO/Ir	37:63	36.9:63.1	0.925	0.97	5%
Ir/PZT/Ir	40:60	39.9:60.1	0.925	1.027	11%
Ir/PZT/PTO/Ir	37:63	36.9:63.1	0.925	0.97	5%
Pt/PZT/Ir	45:55	38.5:61.5	1.0	1.098	9.8%

Исследование выращенных PZT пленок методом STEM-EDAX выявили повышенное содержание Pb на границах зерен по отношению к его содержанию внутри зерна. На Рис. 1.6 показано ТЕМ изображение поперечного сечения зерен PZT, выращенных на Ir. Точки O₁ и O₂ находятся на границе зерна и внутри зерна, соответственно. В таблицах 1 и 2 на Рис. 1.6 приведены весовые и атомные пропорции элементов PZT, найденные в этих точках из анализа результатов, полученных с использованием метода STEM-

EDAX. Как видно из сравнения атомных процентов элементов в точке O_2 , содержание Pb внутри зерна на $\sim 1\%$ меньше, чем суммарное содержания Zr и Ti. В то же время на границе зерна в точке O_1 содержание Pb превышает суммарное содержание Zr и Ti на 6.5%, что в ~ 4 раза больше погрешности измерений. Эти данные свидетельствуют о сегрегации свинца на границах зерен в процессе формирования перовскитной структуры PZT.



1

Element	Weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor
O(K)	10.729	52.626	0.512	0.514	1.980
Ti(K)	6.179	10.123	0.318	0.985	1.299
Zr(K)	11.999	10.323	0.683	0.999	3.927
Pb(L)	71.092	26.926	1.711	0.753	6.527

2

Element	Weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor
O(K)	11.550	52.650	0.488	0.514	1.980
Ti(K)	8.526	12.981	0.317	0.985	1.299
Zr(K)	13.937	11.143	0.679	0.999	3.927
Pb(L)	65.985	23.225	1.575	0.753	6.527

Рис. 1.6. ТЕМ изображение поперечного сечения зерен PZT, выращенных на Ir. Точки O_1 и O_2 находятся на границе зерна и внутри зерна, соответственно. В таблицах 1 и 2 приведены весовые и атомные пропорции элементов PZT, измеренные в точках 1 и 2. Данные SAIT.

Как показано в работе [34], проводимый в методе MOCVD послеростовой отжиг в атмосфере кислорода стимулирует формирование на границах зерен фазы PbO, что согласуется с результатами других исследований. Так в работе [35] показано, что в магнетронных пленках PZT микронной толщины избыток свинца локализуется в виде аморфного оксида свинца на межзеренных границах и интерфейсах с электродами. Исследование вторичных фаз на поверхности 200-nm-PZT слоев, изготовленных по методу MOCVD, указывает на наличие обогащенной Pb аморфной фазы, которая приписывается PbO [36]. При исследовании влияния

размера зерна на деградацию магнетронных конденсаторов Pt/PLZT/Pt сделан вывод о наличии на поверхности зерен аморфного слоя PbO [37].

§ 1.3. Исследуемые PZT пленки как наноструктурированная среда

Основываясь на вышеприведенных данных, исследуемые поликристаллические 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. В пленках 100-nm толщины эта аморфная фаза, даже не будучи сплошной, способна создать проводящие каналы между электродами структуры. Прямым экспериментальным подтверждением наличия таких проводящих каналов являются результаты исследования микроскопии сопротивления растекания с помощью контактного метода АСМ, который позволяет одновременно получить и карту локальных токов растекания пленки, и рельеф поверхности. Показано, что в исследуемых нами пленках PZT проводимость по границам зерен выше, чем проводимость самих зерен [A23,A24]. Этот результат согласуется с данными работы [38], где показано, что токи растекания в MOCVD пленках PZT текут по границам зерен. На наличие межзеренных каналов указывают также большие значения диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta \sim 0.3$, [A14] и токов утечки [A11,A13,A14,A19,A25], наблюдаемые в исследуемых структурах.

§ 1.4. Электрические характеристики изготовленных M/PZT/M структур

Ниже приведены типичные характеристики исследуемых сегнетоэлектрических конденсаторов. На Рис. 1.7 показаны петли сегнетоэлектрического гистерезиса, измеренные на структурах без подслоя

(а) Pt/PZT/Ir и с подслоем (б) Ir/PZT/PTO/Ir, используя метод, описанный в Главе 2 [A10,A13].

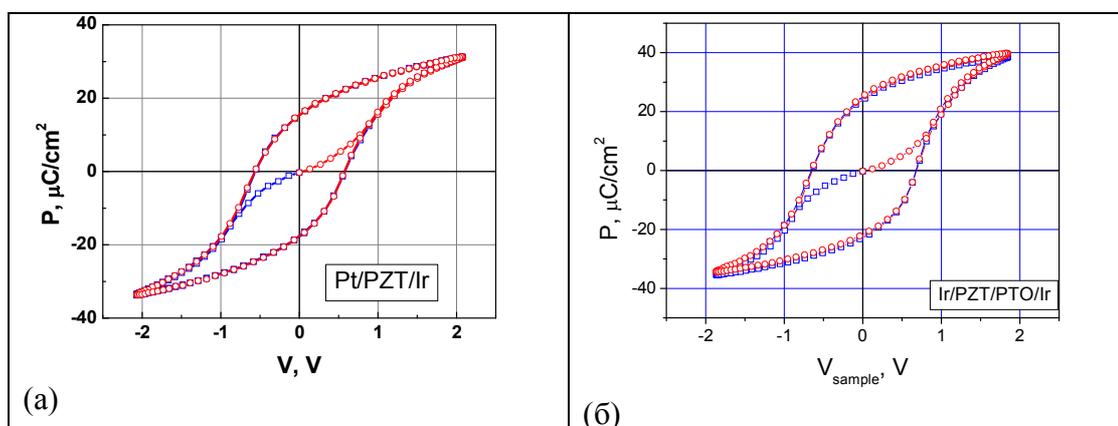


Рис. 1.7. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса, измеренные на структуре (а) Pt/PZT/Ir и (б) Ir/PZT/PTO/Ir.

На Рис. 1.8. приведены вольтамперные зависимости исследуемых структур с разными интерфейсами.

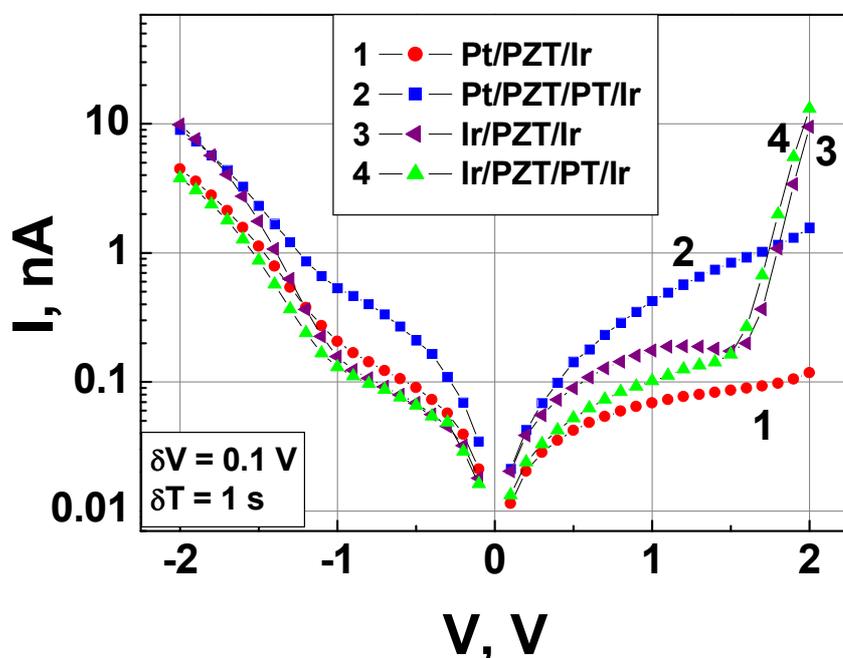


Рис.1.8. Вольтамперные зависимости, измеренные в предварительно поляризованных конденсаторах М/РZТ/М; при измерении тока направление смещения совпадало с направлением поляризации.

Смещение на структуру подавалось на нижний электрод в виде последовательности ступенек с амплитудой $\delta V = 0.1 \text{ V}$ и длительностью $\delta t = 1 \text{ s}$. Измерение тока происходит в конце ступени. Видно, что значения токов в разных структурах могут отличаться на порядки величины, что обусловлено вкладом интерфейсов PZT/M [A11,A14,A19,A24,A25].

Заключение к главе 1

В главе 1 показано, что исследуемые поликристаллические PZT пленки со столбчатой структурой зерен 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. Исследуемые структуры демонстрируют как хорошие сегнетоэлектрические свойства, так и заметные токи утечек.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования образцов

Аннотация

В главе 2 описаны экспериментальные методы исследований тонкопленочных конденсаторных структур М/PZТ/М, проводимых в настоящей работе.

Введение

Важнейшими характеристиками исследуемых тонкопленочных конденсаторов с СЭ пленкой М/PZТ/М являются:

- Петли сегнетоэлектрического гистерезиса
- Вольтамперные зависимости на постоянном токе
- Переходные токи заряда/разряда СЭ емкости

Для изучения этих характеристик были разработаны и введены в действие следующие экспериментальные методики:

- (1) Исследование сегнетоэлектрического гистерезиса по методу Сойера-Тауэра (Sawyer-Tower). Установка собрана на основе контроллера National Instruments (NI) 6014 DAQ, программное обеспечение написано в среде LabView.
- (2, 3) Исследование электрических свойств СЭ конденсаторов в пикоамперном диапазоне постоянного тока. Установка собрана на основе прибора Keithley 6487, который является одновременно и источником постоянного напряжения и пикоамперметром. Программное обеспечение для двух типов измерений создано в среде LabView.

Во всех электрических измерениях верхний электрод структуры М/PZТ/М заземлялся, и внешнее смещение подавалось на нижний электрод.

§ 2.1. Метод измерения гистерезисных петель Сойера-Тауэра

Метод Сойера-Тауэра позволяет измерять зависимость спонтанной поляризации СЭ пленки P от внешнего смещения V , прикладываемого к конденсаторной структуре [39]. Принципиальная схема измерений показана на Рис. 2.1. Внешнее синусоидальное напряжение частоты f (от единиц герц до килогерц) подается на последовательно соединенные образец и эталонный конденсатор, емкость которого C_{et} много больше емкости образца C_S . Эталонный конденсатор интегрирует заряд протекающего тока, так что измеряемое на нем напряжение V_1 в любой момент времени t прямо пропорционально заряду, накопленному в емкостях C_S и C_{et} :

$$Q = V_1 \cdot C_{et} = V_S \cdot C_S = (V - V_1) \cdot C_S$$

Спонтанная поляризация PZT пленки определяется как:

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{V_1 \cdot C_{et}}{S},$$

где S – площадь конденсатора. Зависимость спонтанной поляризации от напряжения на образце $P(V_S)$ в координатах X-Y имеет вид гистерезисной петли. В измерительной схеме амплитуда V изменяется в пределах ± 10 V, типичные значения емкости образцов ~ 10 nF, и $C_{et} = 220$ nF.

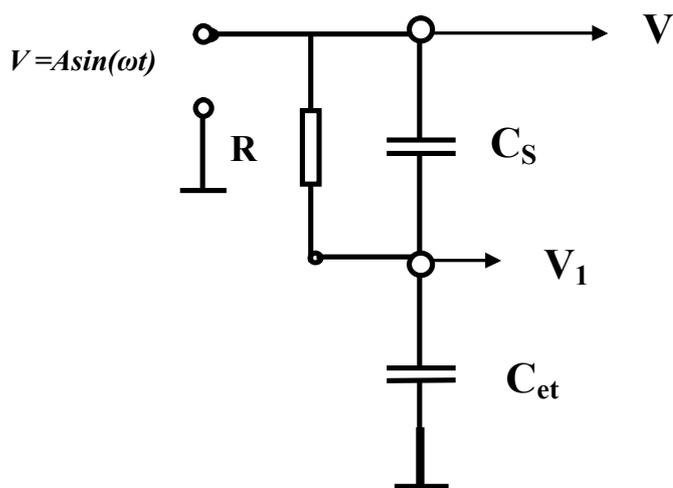


Рис. 2.1. Схема измерений сегнетоэлектрического гистерезиса по методу Сойера-Тауэра.

Отличительной чертой нашей установки является предварительный, обязательный разряд эталонного конденсатора (обнуление остаточного напряжения). Этот прием позволяет значительно уменьшить принципиальный недостаток любой интегрирующей схемы, который заключается в дрейфе нуля. Для наших образцов токи утечки в рабочем диапазоне смещений $V \sim 2-3 V$ могут быть заметными и, более того, нелинейными и несимметричными относительно прикладываемого смещения. Когда непрерывное синусоидальное смещение прикладывается к структуре, несимметричные токи утечки заряжают эталонный конденсатор, и статическое напряжение, накапливаемое за счет утечек, записывается измеряющей системой. Знак и величина этого напряжения определяется асимметрией нелинейной утечки. В этом случае однозначное определение нулевой точки на ординате записываемой петли СЭ гистерезиса становится проблематично. Для преодоления этой проблемы мы ввели два дополнительных пункта в измерительную схему и процедуру.

1. Синусоидальное напряжение на аналоговый выход NI 6014 DAQ генерируется в однократных циклах; каждый цикл включает в себя ограниченное число синусоидальных полупериодов, обычно 2 или 3.
2. Перед каждым измерением остаточное напряжение на эталонном конденсаторе и образце принудительно уменьшается до нуля. Для этого в измерительную схему вводятся два герконовых реле, которые управляются сигналами от аналогового выхода NI 6014 DAQ. Образец и эталонный конденсатор заземляются между циклами измерений. Такие усовершенствования в схеме сделали возможным однозначное наблюдение асимметрии в СЭ гистерезисных петлях.

Стандартная измерительная процедура, используемая для изучения СЭ гистерезисных петель, включает следующую последовательность действий.

- а) Предварительная деполяризация образца. Для этого к образцу прикладывается синусоидальное напряжение, амплитуда которого сначала возрастает от нуля до некоторой предельной величины, много большей

значения коэрцитивной силы, но достаточно малой, чтобы не вызывать резкого роста утечек, затем за 20-30 периодов амплитуда уменьшается до нуля. Для частоты $f = 64$ Hz, время деполяризации составляет доли секунды. На Рис. 2.2. показаны наблюдаемые на мониторе синусоидальные затухающие напряжения V и V_1 , и соответствующее им семейство деполяризующих гистерезисных петель.

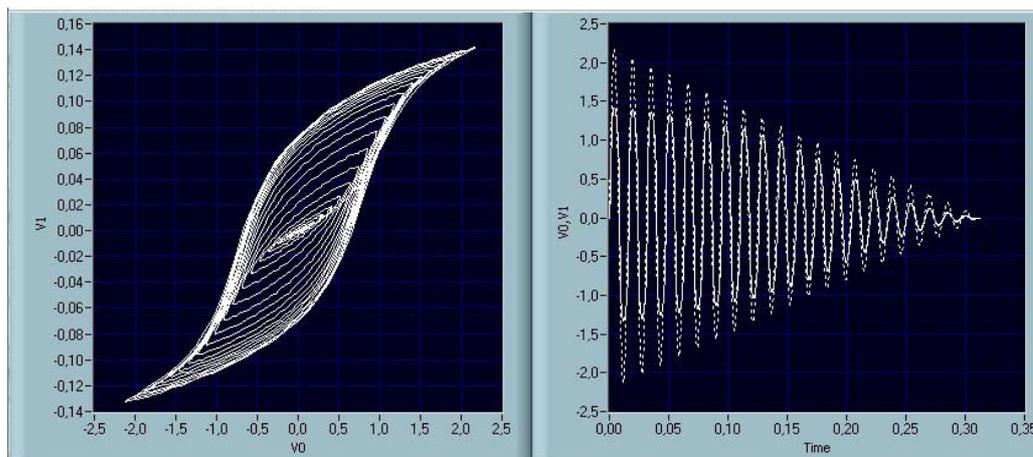


Рис. 2.2. Изображения на мониторе в процессе деполяризации структуры: затухающие напряжения V и V_1 , и соответствующее им семейство деполяризующих гистерезисных петель.

б) Измерение. Синусоидальное напряжение прикладывается к образцу в течение трех полупериодов. Амплитуда и полярность первого полупериода выбирается оператором. Напряжения на образце и эталонном конденсаторе записываются с аналогового входа NI 6014 DAQ для последующего сохранения в файл (для 64 Hz, обычно записываются 100 точек на период синусоиды). Полученные кривые изображаются на мониторе компьютера и записываются в файл.

Воспроизводимость экспериментальных данных, полученных с помощью разработанной процедуры, продемонстрирована на Рис. 2.3 на примере структуры Pt/PZT/PTO/Ir. Записанные петли практически не зависят от последовательности измерений с меньшей и большей амплитудой напряжения, от полярности первого полупериода и частоты сигнала. В

измеренные этим методом гистерезисные петли вклад токов утечки практически исключен.

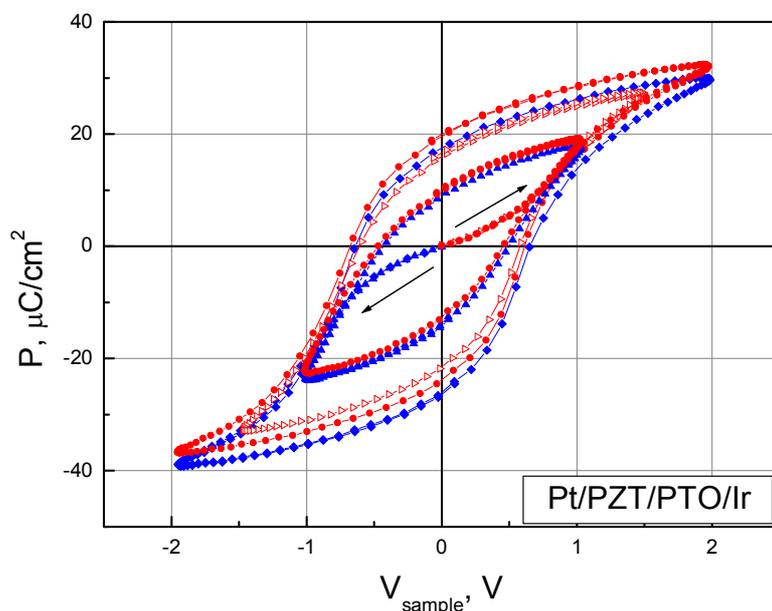


Рис. 2.3. Семейство петель сегнетоэлектрического гистерезиса структуры Pt/PZT/PTO/Ir, измеренные по методу трех-полупериодной синусоиды. Амплитуды внешнего смещения $V = \pm 1.1 \text{ V}$; $+1.6 \text{ V}$; $\pm 2.1 \text{ V}$.

§ 2.2. Измерение вольтамперных зависимостей СЭ конденсаторов

Установка для измерения вольтамперных зависимостей СЭ конденсаторов, приведенная на Рис. 2.4 (а), собрана на основе прибора Keithley 6487, который является одновременно и источником постоянного напряжения, обеспечивающего диапазон $\pm (200 \text{ } \mu\text{V} - 10 \text{ V})$, и пикоамперметром с диапазоном измерения тока $\pm (0.1 \text{ pA} - 10 \mu\text{A})$. Напряжение подается на структуру в виде последовательности ступенек одинаковой высоты и длительности, см. Рис. 2.4 (б), измерение тока происходит в конце каждой ступени, то есть, в момент, предшествующий подаче следующей ступени. Амплитуда δV и длительность δt ступеней может варьироваться в широких пределах: $\delta V = 0.001 - 10 \text{ V}$, $\delta t = 0.05 - 10 \text{ s}$.

Полученные данные изображаются на мониторе компьютера в реальном времени и записываются в файл.

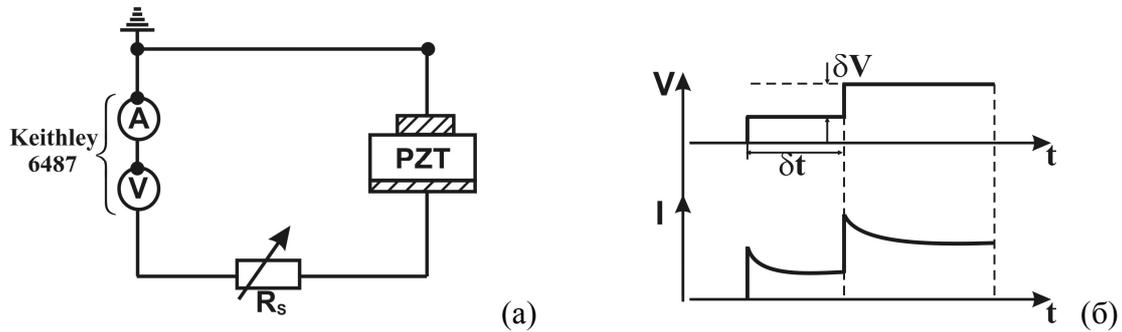


Рис. 2.4. (а) Принципиальная схема для измерения вольтамперных зависимостей СЭ конденсаторов, R_s – последовательное сопротивление внешней цепи, меняется в пределах 0.1-10 МΩ; (б) пример последовательности ступенек напряжения одинаковой высоты δV и длительности δt , прикладываемые к СЭ конденсатору, и отклик тока $I(t)$ структуры на эти ступеньки напряжения.

§ 2.3. Измерение токов заряда/разряда СЭ конденсаторов от времени

Переходные токи заряда/разряда СЭ конденсаторов регистрируются также с помощью источника напряжения и пикоамперметра Keithley 6487. Стандартная процедура включает приложение к образцу длительной ступеньки смещения и измерение тока в течение продолжительного времени с выбранным временным интервалом регистрации тока – timestamp, T_t . Амплитуда и длительность ступенек может варьироваться в широких пределах. Значение T_t выбирается из двух противоречивых требований: необходимо записывать начальную стадию переходного процесса с наибольшей скоростью и в то же время медленные изменения малых токов с наибольшей точностью. Технические параметры Keithley 6487 определяют длительность внутренних стробов, в течение которой открыт вход прибора. Эта длительность определяется как число периодов линейного тока (Number of

periods of linear current) $NPLC = 0.01-10$, так что для 50-Hz сети (которая используется в качестве таймера), она соответствует интервалу $0.2 \text{ ms}—200 \text{ ms}$. Наибольшая скорость измерения, которую обеспечивает Keithley 6487, это 800 точек в секунду. Более медленная скорость входа (большое NPLC) соответствует более медленному интегрированию входного сигнала, что уменьшает входной шум. В настоящей конфигурации измерительной схемы разумный уровень шума достигается для длительности строба $\geq 20 \text{ ms}$, $NPLC \geq 1$. В этом случае экспериментальные точки записываются с интервалом времени $T_t \geq 50 \text{ ms}$.

Для защиты образца и прибора от пробоя, в схему последовательно с образцом включается резистор с сопротивлением $\sim \text{M}\Omega$. При типичной емкости исследуемых конденсаторов $\sim 10 \text{ nF}$, постоянная времени измерительной схемы $\tau \geq 10 \text{ ms}$, что значительно превышает время переключения СЭ доменов. Но если мы хотим измерять токи утечки, то уменьшение начального пика переходного тока на 3-4 порядка величины от значений $\sim \mu\text{A}$ до значений токов утечки $\sim 0.1-1 \text{ nA}$ будет происходить за $\sim 10\tau = 100 \text{ ms}$, поэтому временной интервал регистрации тока T_t должен быть не менее 100 ms .

Выбор амплитуды и длительности ступенек и значения T_t определяется поставленной в процессе исследований задачей.

§ 2.4. Измерение фототока в СЭ конденсаторах

При исследовании фотовольтаического эффекта измерение фототока осуществляется при облучении предварительно поляризованной, а затем замкнутой накоротко структуры М/PZТ/М светом определенной длины волны. Принципиальная схема измерения фототоков показана на Рис. 2.5. Сначала к деполяризованному образцу «в темноте» (до фотовозбуждения носителей) прикладывается поляризующий импульс внешнего смещения определенной полярности длительностью от 10 до 200 с с амплитудой $\pm (2-3)$

V , которая много больше значения коэзитивной силы, но достаточно мала, чтобы не вызывать резкого роста утечек. На Рис. 2.5 эта ситуация соответствует коммутации ключа “Step 1”. Когда импульс выключается, внешняя цепь оказывается замкнутой накоротко, что соответствует коммутации ключа “Step 2”, и во внешней цепи протекает переходной «темновой» ток. Когда переходной ток уменьшается до нулевого значения измерительной схемы, $\sim 10^{-13}$ А, поверхность структуры освещается источником света, и во внешней цепи наблюдается фототок.

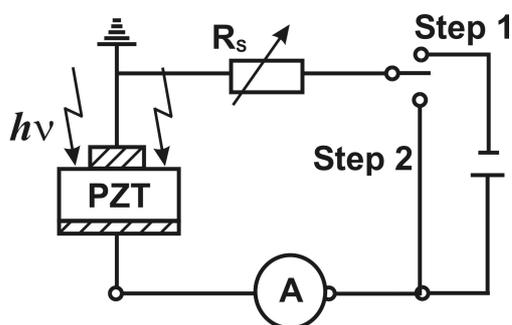


Рис. 2.5. Принципиальная схема измерения фотовольтаического тока в СЭ конденсаторе.

В эксперименте использовались несколько источников света.

1). Галогеновая лампа (GL) мощностью 20 W со стеклянным фильтром, обрезающим длины волн короче 400 nm, расположенная на расстоянии 6 см над образцом (см. Рис. 2.6).

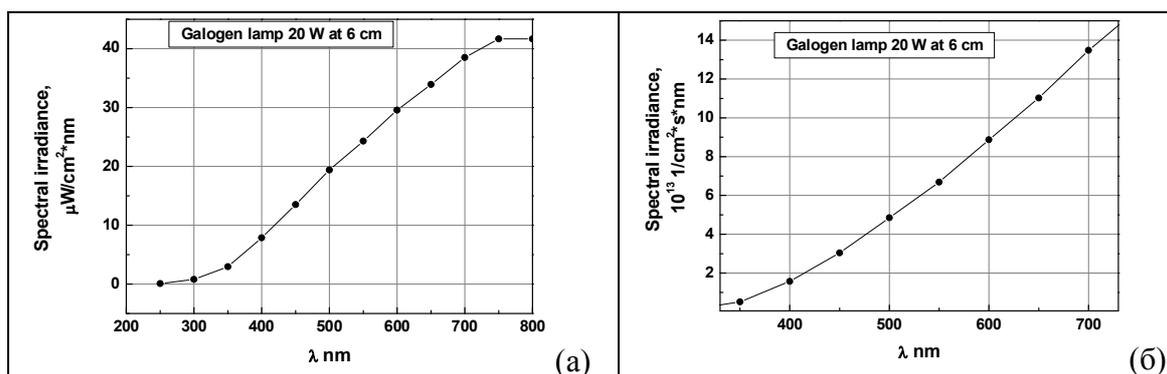


Рис. 2.6. Спектральные зависимости интенсивности падающего излучения галогеновой лампы мощностью 20 W, находящейся на расстоянии 6 см от образца, построенные в единицах: (а) мощности, $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$, и (б) плотности падающих фотонов, $1/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm}$.

На Рис. 2.7 показана спектральная зависимость коэффициента поглощения света в тонкой пленке PbO. Используя зависимости, представленные на Рис. 2.6 (б) и Рис. 2.7, можно показать, что галогеновая лампа в диапазоне энергии падающих фотонов 1.9 – 3 eV обеспечивает плотность накачки $\sim 10^{16}$ photons/cm²s.

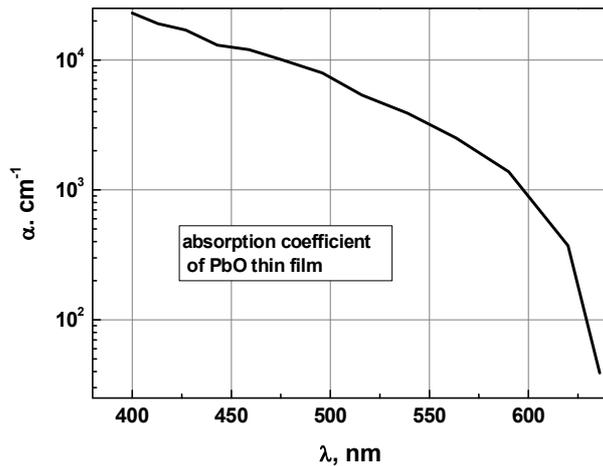


Рис. 2.7. Спектральная зависимость коэффициента поглощения света в тонкой пленке PbO.

2). Светодиод Deep Blue (DB) фирмы CREE с длиной волны 456.8 nm, $h\nu = 2.71$ eV. Спектральная зависимость светодиода приведена на Рис. 2.8.

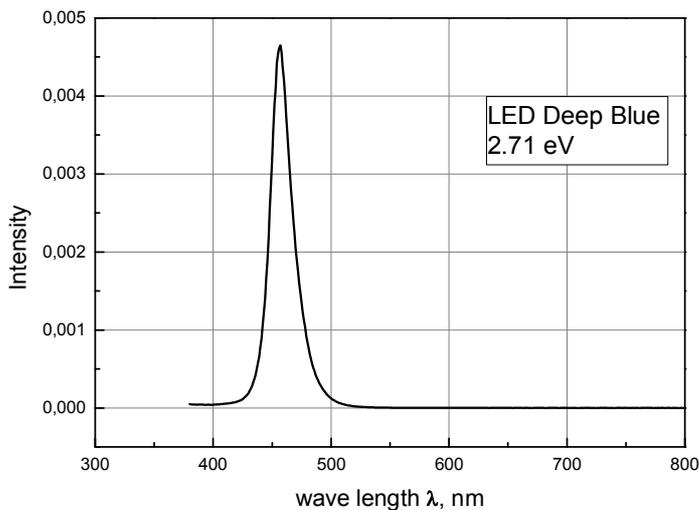


Рис. 2.8. Спектральная зависимость светодиода Deep Blue фирмы Cree.

Значения светового потока, мощности и плотности накачки диода, расположенного на расстоянии 2 см от образца и дающего пятно в плоскости образца диаметром 3 см, при разных значениях тока питания приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Значения светового потока, мощности и плотности накачки диода DB, расположенного на расстоянии 2 см от образца, при разных значениях тока питания.

Ток питания, mA	Световой поток, lm	Мощность, mW	Плотность накачки, photons/cm ² s
60	2.5	49	$1.6 \cdot 10^{16}$
80	3.2	66	$2.15 \cdot 10^{16}$
100	4.0	82	$2.67 \cdot 10^{16}$
120	4.8	98	$3.19 \cdot 10^{16}$
150	6.0	121	$3.94 \cdot 10^{16}$

3). Светодиоды ARL5213 фирмы ARLight с длиной волны максимума излучения 400 nm, 460 nm, 515 nm и 630 nm. Спектральные характеристики излучения светодиодов приведены на Рис. 2.9.

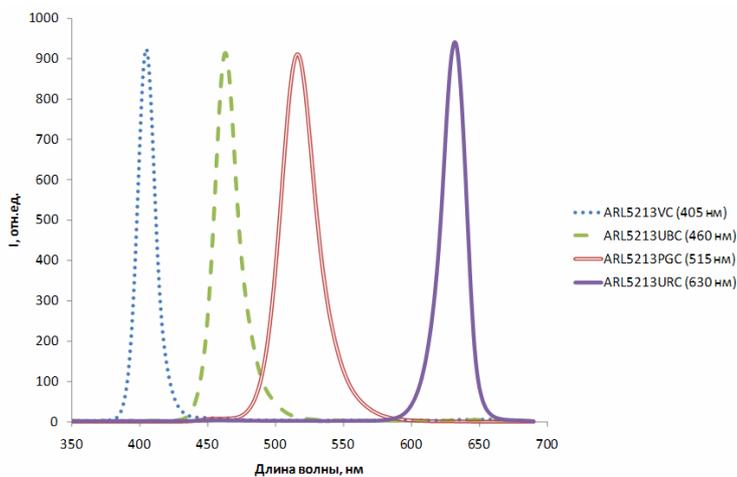


Рис. 2.9. Спектральные зависимости светодиодов ARL с длинами волн 405 nm, 460 nm, 515 nm, и 630 nm.

Излучение подводилось к образцам посредством стеклянного волоконно-оптического жгута длиной 1.5 м и диаметром 3 мм, расстояние от выходного торца жгута до объекта было постоянным и составляло 7 мм.

На Рис. 2.10 показаны зависимости плотности накачки от тока питания для светодиодов ARL5213 с разной длиной волны.

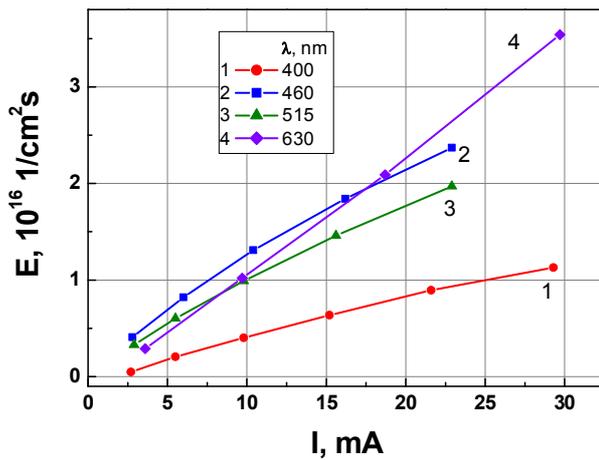


Рис. 2.10. Зависимость плотности

накачки от тока питания

светодиодов: 1 - ARL5213VC

(400nm), 2 - ARL5213UBC (460nm),

3 - ARL5213PGC (515nm),

4 - ARL5213URC (630nm).

Заключение к главе 2

В главе 2 описаны экспериментальные методы исследований тонкопленочных конденсаторных структур M/PZT/M, проводимых в настоящей работе. Сюда относятся усовершенствованный нами метод измерения гистерезисных петель, который позволяет минимизировать вклад токов утечки в измеряемую поляризацию СЭ конденсаторов и определить положение нулевой точки на ординате гистерезисной петли, а также методы измерения вольтамперных зависимостей, токов заряда/разряда СЭ конденсаторов от времени и фотовольтаического эффекта.

Глава 3. Измерение фотоотклика в М/PZT/М структурах

Аннотация

В главе 3 вначале дан литературный обзор работ, посвященных измерению фотоотклика в тонких PZT пленках, затем приведено описание экспериментальных исследований фотоотклика изучаемых М/PZT/М структур. Показано, что при облучении этих структур светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, во внешней короткозамкнутой цепи наблюдается фототок, который свидетельствует о наличии фотовольтаического элемента внутри этой структуры. Показано, что величина и направление этого фототока определяется величиной и направлением остаточной поляризации. Однако, этот ток не может течь внутри зерна PZT, поскольку в этом случае, согласно объемному фотовольтаическому эффекту, наблюдаемому в сегнетоэлектриках, его направление должно совпадать с направлением поляризации, что противоречит нашему экспериментальному результату.

Публикации к главе 3: [A14,A16,A18,A19,A22,A25]

§ 3.1. Литературный обзор работ по измерению фотоотклика PZT пленок

Интерес к фотоотклику конденсаторных структур М/PZT/М при облучении их светом видимого или УФ диапазона обусловлен его возможным применением для неразрушающего считывания информации в СЭ памяти. Если возбуждаемые светом внутри PZT (ширина запрещенной зоны ~ 3.4 eV [40]) носители, могут создавать ток I в режиме короткого замыкания, который зависит от поляризации P , то этот ток можно использовать для неразрушающего считывания информации. Поиск такой

зависимости $I(P)$ и является предметом исследования фотоотклика в сегнетоэлектрическом материале PZT.

Прежде всего, еще в середине 1970х годов в нецентросимметричных кристаллах был открыт так называемый объемный (или аномальный) фотовольтаический (ФВ) эффект, который наблюдался при однородном облучении ближним ультрафиолетом в однородных монокристаллических пирозлектриках и сегнетоэлектриках [41-47], в том числе в PZT керамике [44,45]. Как показано в обзоре [48], этот объемный ФВ эффект является одним из механизмов фотогальванического эффекта в средах без центра инверсии – возникновения постоянного электрического тока в однородных кристаллах под действием однородного освещения. Его происхождение связывают с асимметрией элементарных электронных процессов, в частности рассеяния носителей на потенциале, не обладающем центральной симметрией [48]. Важно, что в объемном фотовольтаическом эффекте **стационарный фототок и фотонапряжение наблюдаются только в направлении спонтанной поляризации** кристалла и исчезают в параэлектрической области; величина фотонапряжения пропорциональна длине кристалла в направлении поляризации [46].

Что касается тонких пленок, то проведенные к настоящему времени исследования природы фотоотклика в пленках PZT и его зависимости от поляризации дают противоречивые результаты [49-62].

Первое наблюдение быстрого фотоотклика при облучении поликристаллической пленки PZT с полупрозрачным верхним электродом светом с длиной волны $\lambda = 532$ nm выявило ток в режиме короткого замыкания, чье направление совпадало с направлением СЭ поляризации, что объяснялось пирозлектрическим эффектом [49,50]. Эта интерпретация была подтверждена на эпитаксиальных PZT пленках с непрозрачным верхним электродом, облученных светом с $\lambda = 633$ nm, которые показали переходной пирозлектрический и стационарный фотогальванический токи [51], но, в отличие от [49], эти токи были направлены против поляризации. Токи,

совпадающие с направлением поляризации, как и в [49], наблюдались в осажденных методом sol-gel пленках PZT при освещении светом с $\lambda = 350$ nm через полупрозрачный верхний электрод, что приписывалось объемному ФВ эффекту [52,53]. Однако токи, измеренные в этой же структуре через непрозрачный электрод, не зависели от поляризации и объяснялись ФВ эффектом на *p-n* переходе, возникающем в приповерхностном слое из-за дефицита кислорода [53]. Аналогичный, поляризационно-независимый фототок наблюдался при облучении эпитаксиальных Pt/PZT/Nb-doped SrTiO₃(STON) структур светом с $\lambda = 365$ nm и также связывался с *p-n* переходом на PZT/STON интерфейсе [54]. А поляризационно-независимый переходной фототок, наблюдавшийся в sol-gel пленках PZT при облучении их светом с $\lambda = 370-750$ nm, объяснялся разделением неравновесных носителей полем барьера Шоттки, примыкающего к нижнему электроду [55]. Совпадающие с направлением поляризации фототоки, наблюдавшиеся при облучении УФ пленок PLZT толщиной 4 μ m с прозрачным верхним электродом [56], а также фототоки, наблюдавшиеся при облучении магнетронных PZT пленок светом с $\lambda = 630$ nm [57], объяснялись объемным ФВ эффектом, как и в [52]. С другой стороны, также совпадающие с направлением поляризации фототоки, наблюдавшиеся в эпитаксиальных пленках PZT с полупрозрачным верхним электродом, освещенных светом с $\lambda = 200-800$ nm [58], а также при облучении УФ в поликристаллических и эпитаксиальных PLZT пленках [59,60], объяснялись ФВ эффектом на барьере Шоттки. Совпадающие с направлением поляризации фототоки, наблюдавшиеся при облучении УФ поликристаллических sol-gel PZT пленок с толщинами 270-540 nm, объяснялись взаимным вкладом, как объемного ФВ эффекта, так и встроенного поля барьера Шоттки [61]. Но аналогичная интерпретация ФВ эффекта на барьере Шоттки, который наблюдался при облучении sol-gel Pt/PZT/Pt структур светом с $\lambda = 350-450$ nm, использовалась для объяснения стационарного тока, направленного против поляризации [62,63].

Ниже мы покажем, что в исследуемых нами структурах мы наблюдали фотовольтаический эффект, который ранее не был описан в литературе.

§ 3.2. Измерение фотоотклика в М/PZТ/М структурах

§ 3.2.1. Зависимость фототока от направления поляризации

Наши измерения были организованы следующим образом. Сначала, чтобы стереть предысторию, исследуемая структура деполяризовалась по методу Сойера-Тауэра, как это показано на Рис. 2.2 главы 2. Типичные семейства деполярирующих гистерезисных петель для исследуемых структур приведены на Рис. 3.1 [A25].

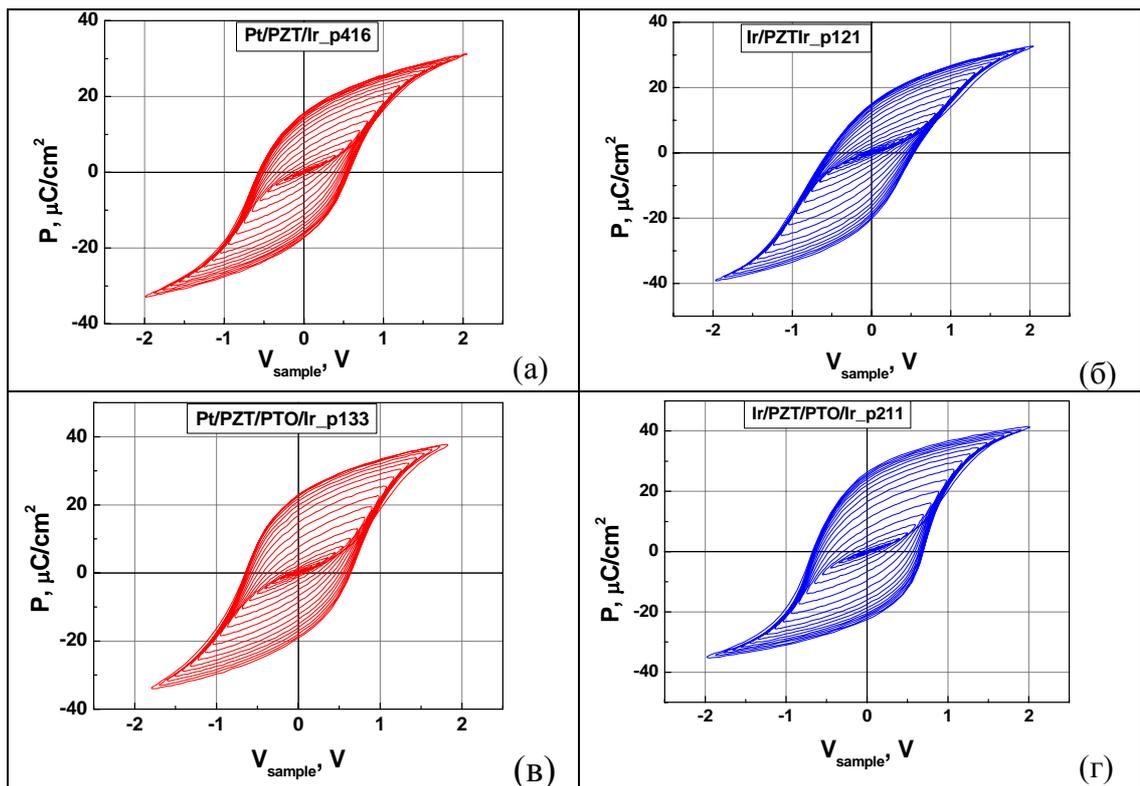


Рис. 3.1. Семейства деполярирующих гистерезисных петель, измеренные по методу Сойера-Тауэра в структурах (а) Pt/PZT/Ir, (б) Ir/PZT/Ir, (в) Pt/PZT/PTO/Ir, (г) Ir/PZT/PTO/Ir. На рисунках под буквой «р» (point) указаны номера структур.

Затем деполяризованная структура поляризовалась в «темноте» (до фотовозбуждения носителей) приложением импульса смещения определенной полярности и величины с длительностью от 10 до 200 с. Когда смещение выключалось, внешняя цепь оказывалась замкнутой накоротко, и темновой переходной ток уменьшался до значения нулевого сигнала $\sim 10^{-13}$ А, являющегося пределом разрешения измерительной схемы. В стационарном режиме нулевого темнового тока поляризованный конденсатор освещался светом с энергией кванта, меньшей, чем ширина запрещенной зоны PZT, $E_{\text{PZT}} \sim 3.4$ eV [40], но большей, чем ширина запрещенной зоны PbO, $E_{\text{PbO}} \sim 2$ eV [64]. Во время освещения во внешней, короткозамкнутой цепи наблюдался фототок, который регистрировался с интервалом в 1 с.

На Рис. 3.2 показаны зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения галогеновой лампой структур с разными M/PZT интерфейсами при двух противоположных направлениях остаточной поляризации [A16,A18,A19,A22,A25]. Галогеновая лампа обеспечивала плотность возбуждения $\sim 10^{16}$ photons/cm²s¹ в энергетическом диапазоне 1.9 -3 eV. В противоположность объемному ФВ эффекту, измеряемый нами фототок всегда направлен против остаточной поляризации: если поляризация положительная, то измеряемый фототок – отрицательный и наоборот. (Поскольку в наших измерениях верхний электрод всегда заземлен и смещение подается на нижний электрод, то за положительное направление смещения, тока и поляризации принимается направление от нижнего электрода к верхнему, и , наоборот, отрицательное направление – от верхнего электрода к нижнему). Видно, что после некоторого переходного процесса все структуры демонстрируют достаточно близкие значения стационарного фототока. Этот факт указывает на внутреннюю природу фототока и относительно слабое влияние интерфейсов M/PZT на его величину. Действительно, контролируемые интерфейсами токи утечки в этих структурах различаются на порядок величины (Рис. 1. 8, глава 1) [A14,A19,A25].

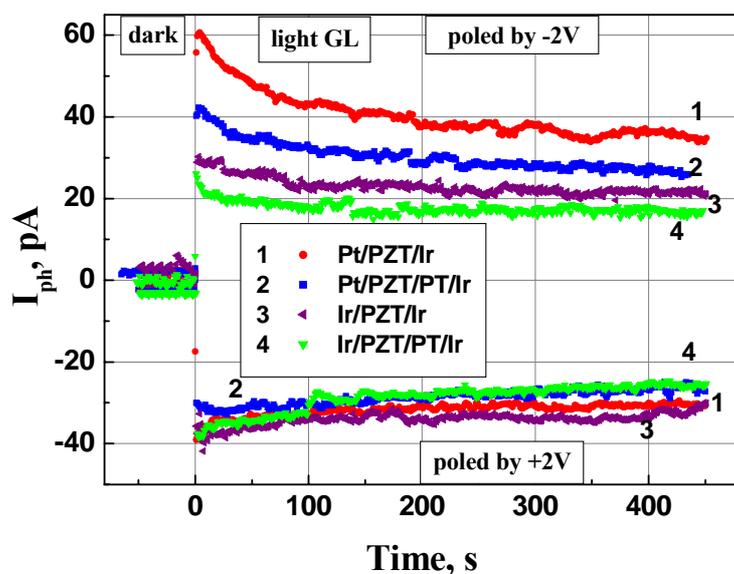


Рис. 3.2. Зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения галогеновой лампой, измеренные при двух противоположных направлениях остаточной поляризации в разных структурах

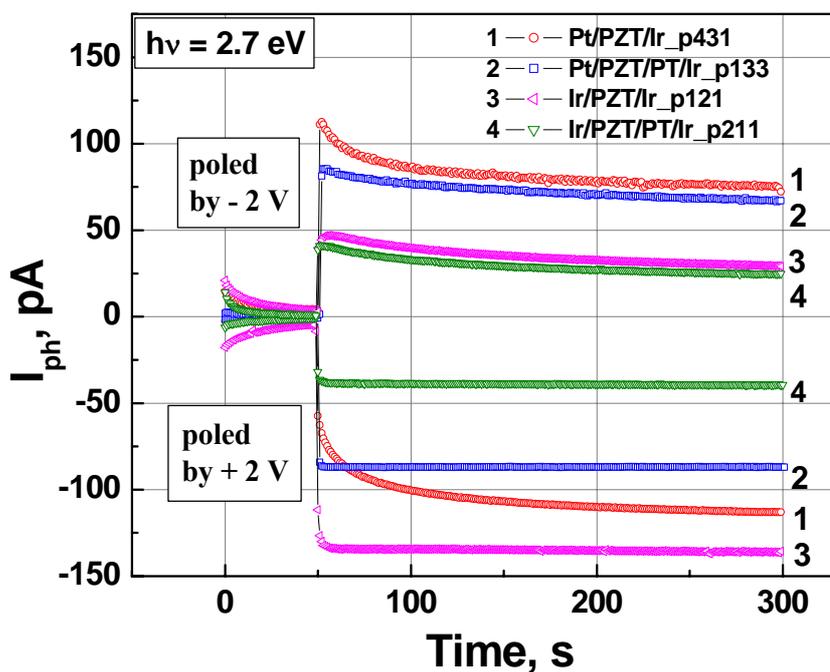


Рис. 3.3. Зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светодионом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при двух противоположных направлениях остаточной поляризации в разных структурах: 1 – Pt/PZT/Ir, 2 – Pt/PZT/PTO/Ir, 3 – Ir/PZT/Ir, 4 – Ir/PZT/PTO/Ir.

На Рис. 3.3 приведены зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светодионом Deep Blue (DB) 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 поляризации [A25]. Видно, что направление фототока всегда противоположно направлению остаточной поляризации. В то же время, релаксация фототока зависит от направления поляризации, что не наблюдалось при фотовозбуждении носителей светом галогеновой лампы.

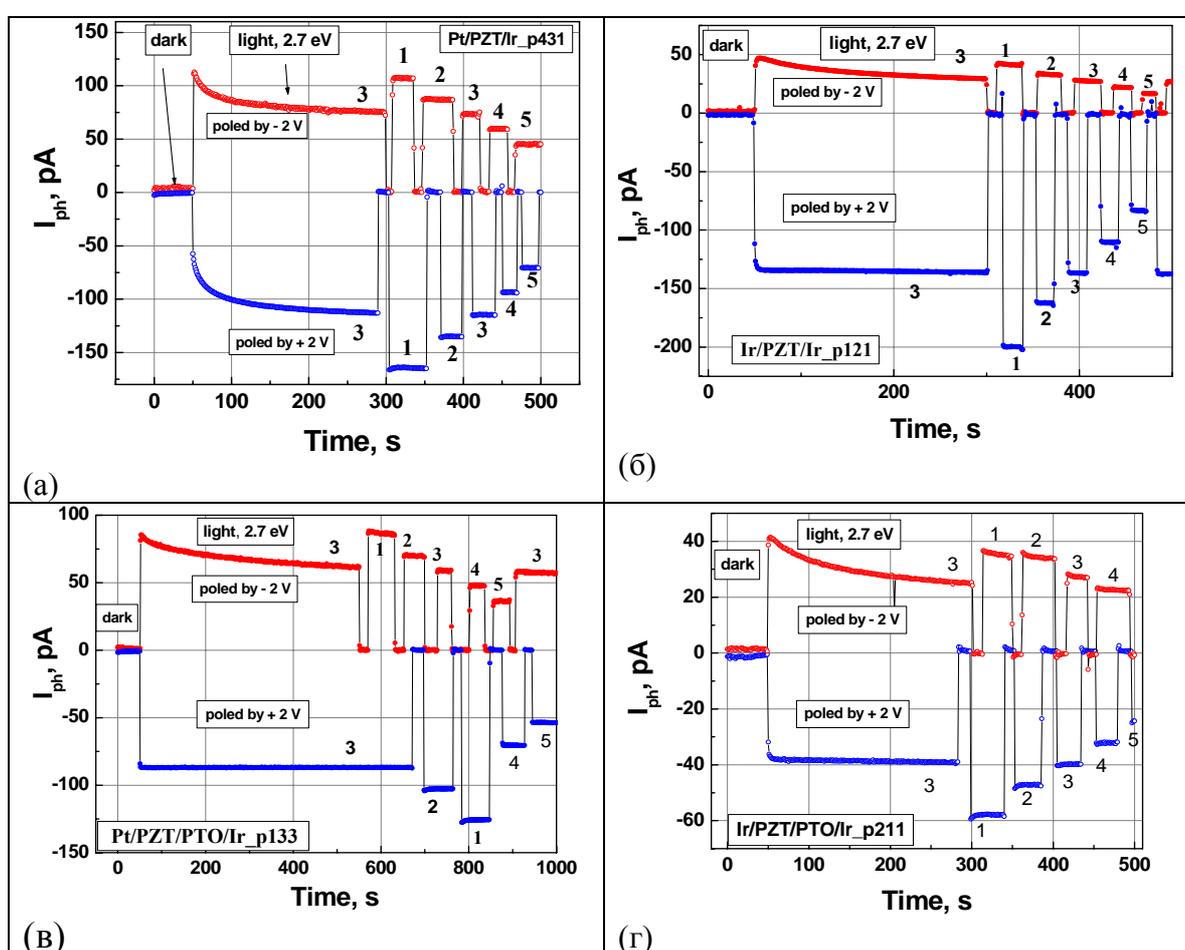


Рис. 3.4. Зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светодионом DB с энергией кванта $h\nu = 2.7 \text{ eV}$, измеренные при двух противоположных направлениях остаточной поляризации в разных структурах: (а) – Pt/PZT/Ir, (б) – Ir/PZT/Ir, (в) - Pt/PZT/PTO/Ir, (г) – Ir/PZT/PTO/Ir. Плотность накачки, $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$: 1 – $3.9 \cdot 10^{16}$; 2 – $3.2 \cdot 10^{16}$; 3 – $2.7 \cdot 10^{16}$; 4 – $2.15 \cdot 10^{16}$; 5 – $1.6 \cdot 10^{16}$.

На Рис. 3.4 [A25] для каждой структуры показаны зависимости фототока от плотности накачки светодиоидом DV , свидетельствующие о том, что величина фототока пропорциональна плотности падающих фотонов. Для всех отрицательно поляризованных структур фототок уменьшается со временем освещения. Для положительно поляризованных структур фототок со временем освещения растет ярко выражено, как в структуре Pt/PZT/Ir, или очень слабо. Начальные значения фототока для положительной и отрицательной поляризации практически одинаковы в структурах с подслоем РТО, Рис. 3.4 (в) и (г), но различаются в ~ 2 раза в структурах без подслоя, (а) и (б).

Если протекающий через СЭ конденсатор фототок противоположен направлению поляризации, то естественно было бы предположить, что он возникает в результате переключения СЭ доменов, которое вызвано существующим в пленке деполяризующим полем.

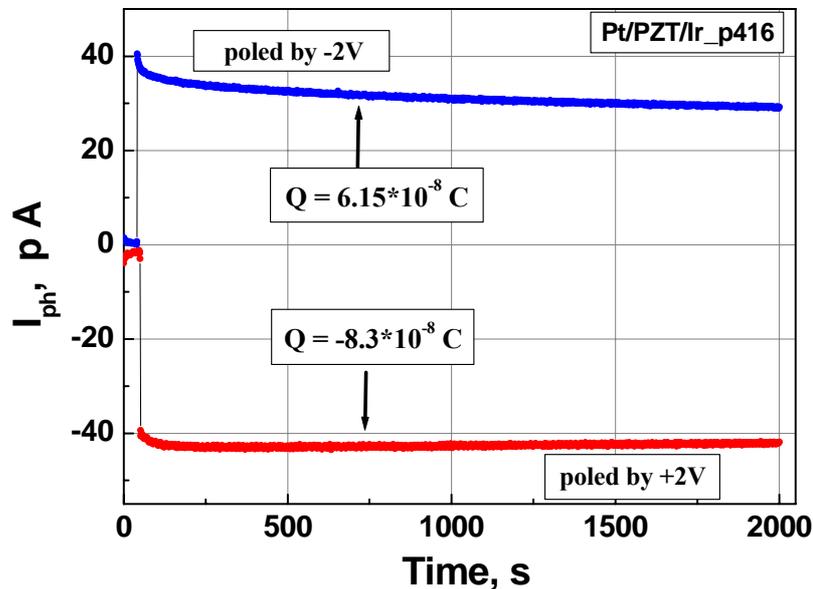


Рис. 3.5. Зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светодиоидом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при двух противоположных направлениях остаточной поляризации в структуре Pt/PZT/Ir_p416.

В таком случае полный заряд, протекший во внешней цепи во время наблюдения, не должен превышать величины заряда остаточной поляризации пленки Q_R , который соответствует полному заряду СЭ доменов, способных перевернуться под действием деполяризующего поля. В нашем случае $Q_R = P_R \cdot S = 2 \cdot 10^{-5} \text{ C/cm}^2 \cdot 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ C}$.

Как видно на Рис. 3.5, интегральный заряд, протекший во внешней цепи за 2000 с измерений, составляет величину $Q \sim (6-8) \cdot 10^{-8} \text{ C}$, что в несколько раз больше, чем заряд остаточной поляризации [A16,A25]. Эта разница в зарядах $Q \gg Q_R$ означает, что наблюдаемый фототок не связан с деполяризацией пленки, вызванной деполяризующим полем, и ведет нас к предположению, что М/PZТ/М структура содержит фотовольтаический элемент, ответственный за возникновение фототока.

§ 3.2.2. Зависимость фототока от величины поляризации

Заметим, что фототок измеряется в условиях короткозамкнутой цепи, то есть, при нулевом внешнем смещении. Мы будем исследовать зависимость стационарного фототока I_{ph} от величины остаточной поляризации P_R . Для корректной постановки эксперимента нужно выполнить ряд условий. Величина поляризации задается поляризующим смещением V_{pol} , и после его выключения в пленке сохраняется остаточная поляризация P_R , то есть, P_R есть функция V_{pol} . Чтобы получить новое значение P_R , недостаточно изменить V_{pol} на некоторую величину при той же полярности, поскольку поляризация изменяется со смещением по гистерезисной петле. Чтобы изменить значение P_R , необходимо стереть предысторию и заново поляризовать структуру другим значением V_{pol} . Зависимость остаточной поляризации от внешнего смещения $P_R(V_{pol})$ можно найти как из кривых деполяризации (Рис. 3.1), так и по методу Сойера-Гауэра, подавая на деполяризованную структуру смещение в виде одного полупериода

синусоиды с амплитудой V_{pol} . Оба метода дают одинаковые результаты, показанные на Рис. 3.6 для структуры Pt/PZT/Ir_p416.

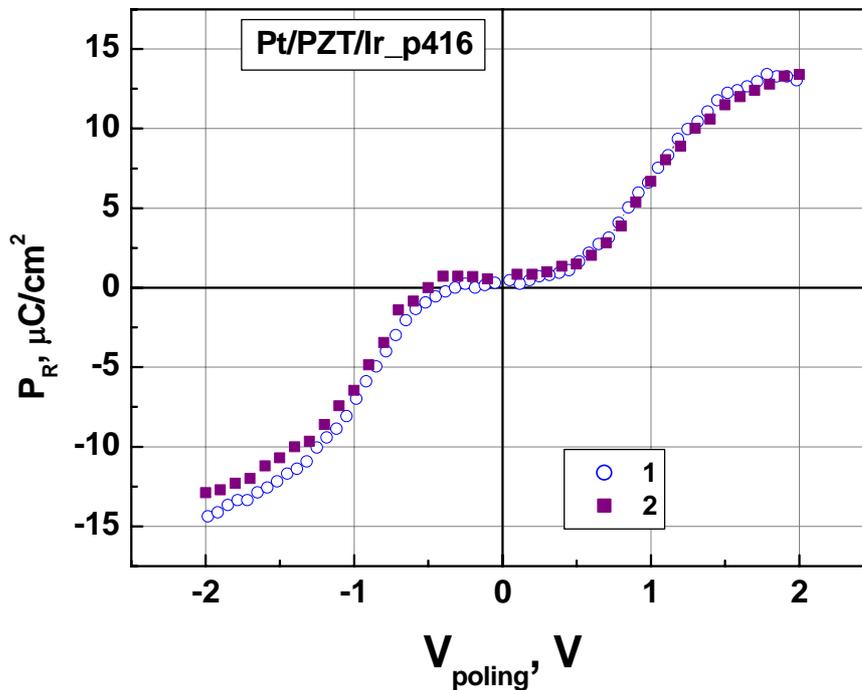


Рис. 3.6. Зависимости остаточной поляризации от внешнего поляризующего смещения, измеренные на структуре Pt/PZT/Ir_p416 двумя способами: 1 – из семейства деполяризующих гистерезисных петель, 2 – методом Сойера-Тауэра с однополупериодной синусоидой.

На Рис. 3.7 приведены зависимости $P_R(V_{pol})$ измеренные для всех исследуемых типов структур. Действительно, выращенные с подслоем РТО структуры демонстрируют большие значения остаточной поляризации, чем те, что изготовлены без подслоя. Видно, что в области смещений $|V| < 0.5V$, где поляризующие поля меньше значения коэрцитивной силы, остаточная поляризация в пленке фактически близка к нулю.

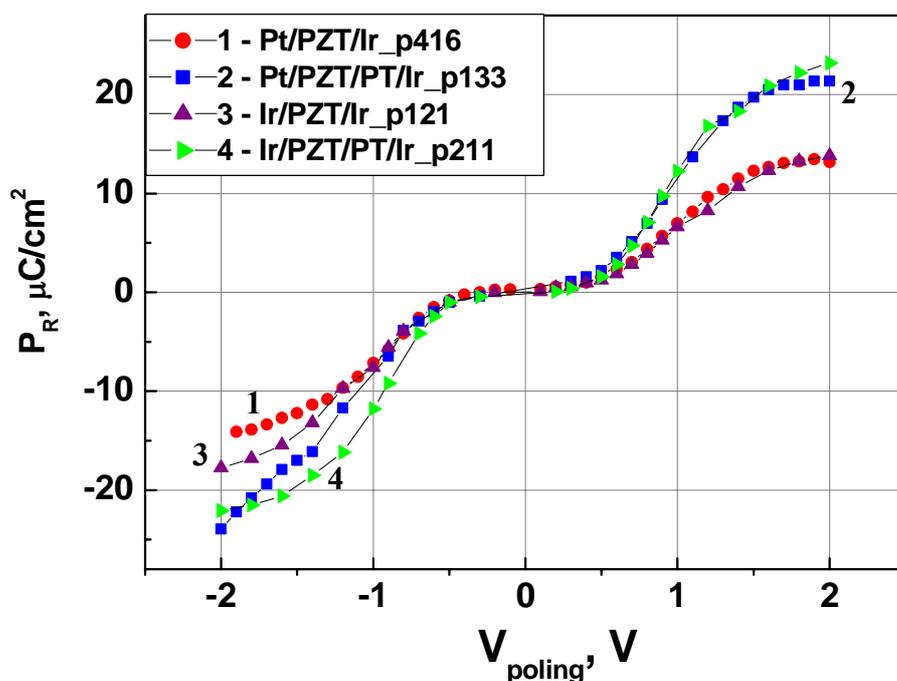


Рис. 3.7. Зависимости остаточной поляризации от внешнего поляризующего смещения, измеренные на структурах: 1 – Pt/PZT/Ir_p416, 2 – Pt/PZT/PTO/Ir_p133, 3 – Ir/PZT/Ir_p121, 4 – Ir/PZT/PTO/Ir_p211.

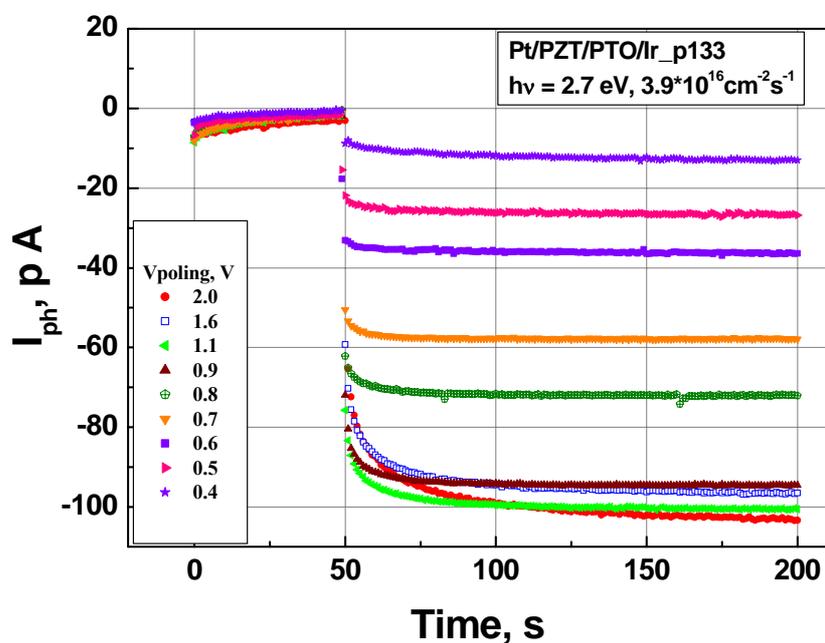


Рис. 3.8. Зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светодионом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при разных значениях поляризующего смещения V_{pol} в структуре Pt/PZT/PTO/Ir_p133.

Чтобы измерить зависимость фототока от остаточной поляризации $I_{ph}(P_R)$, надо следовать логике изменения P_R от V_{pol} . А именно, к исследуемой деполяризованной структуре М/PZТ/М прикладывается поляризующий импульс V_{pol} , и после его выключения в PZТ пленке сохраняется остаточная поляризация P_R . Когда переходной ток, вызванный выключением смещения, уменьшается до нуля, структура освещается светодиодом ДВ с плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, и во внешней цепи регистрируется фототок I_{ph} , соответствующий значению P_R . На Рис. 3.8 приведены зависимости фототока короткого замыкания от времени освещения светом с энергией кванта 2.7 eV, измеренные при разных значениях V_{pol} в структуре Pt/PZТ/PTO/Ir_p133.

Значения этого фототока, измеренные на 50-й и 100-й секундах освещения структуры, построены в зависимости от поляризующего смещения на Рис. 3.9 (а) [A16,A18,A19]. Поскольку значения тока, измеренные на 50-й и 100-й секундах освещения структуры, практически совпадают, то фототок можно считать стационарным уже на 50-й секунде измерения. Зная однозначную связь между P_R и V_{pol} (см. Рис. 3.7), можно найти искомую зависимость между фототоком и остаточной поляризацией, которая показана для Pt/PZТ/PTO/Ir_p133 на Рис. 3.9 (б).

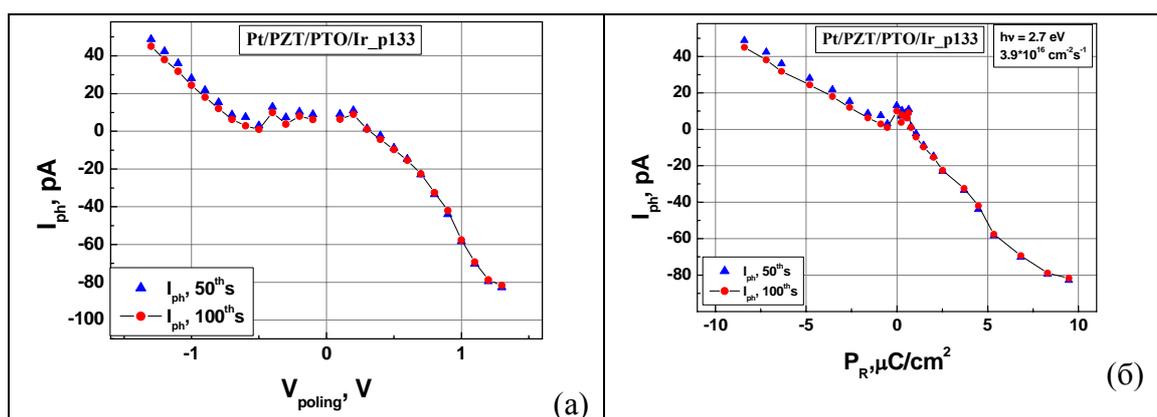


Рис. 3.9. (а) Зависимости фототока короткого замыкания, измеренные на 50-й и 100-й секундах освещения структуры Pt/PZТ/PTO/Ir_p133 светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ от (а) поляризующего смещения и (б) остаточной поляризации.

Наконец, на Рис. 3.10 приведены зависимости стационарного фототока короткого замыкания от величины остаточной поляризации, измеренные во всех исследуемых структурах [A25].

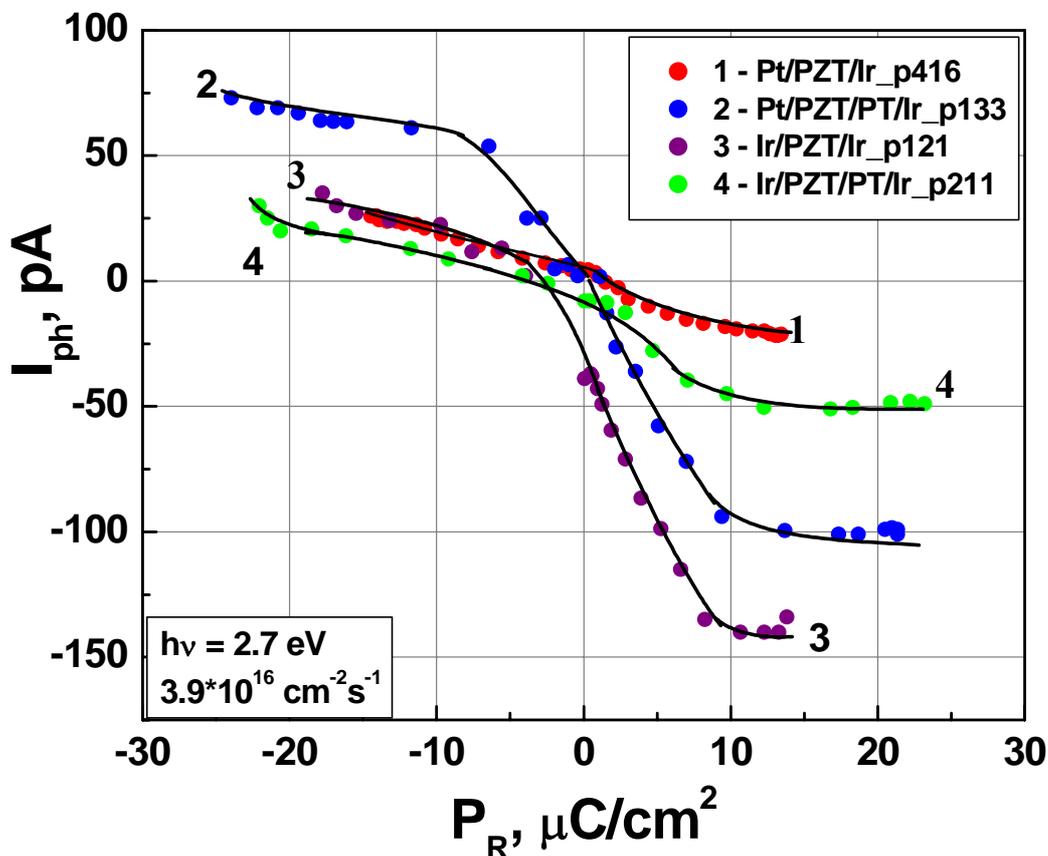


Рис. 3.10. Зависимости стационарного фототока короткого замыкания от величины остаточной поляризации, измеренные при освещении светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ в структурах: 1 - Pt/PZT/Ir_p416, 2 - Pt/PZT/PTO/Ir_p133, 3 – Ir/PZT/Ir_p121, 4 – Ir/PZT/PTO/Ir_p211.

Действительно, для всех структур, во-первых, знак фототока противоположен знаку остаточной поляризации. Во-вторых, по мере того, как P_R меняется от положительных значений к отрицательным, величина фототока уменьшается, достигает нуля, меняет знак и растет к насыщенным значениям. Однако видно, что при одинаковом значении P_R , величина фототока в разных структурах может заметно отличаться. Видно также, что

фототок меняет знак не при нулевом значении остаточной поляризации. В частности, при $P_R = 0$ наблюдается положительный фототок в структурах с верхним Pt электродом и отрицательный в случае верхнего Ir электрода.

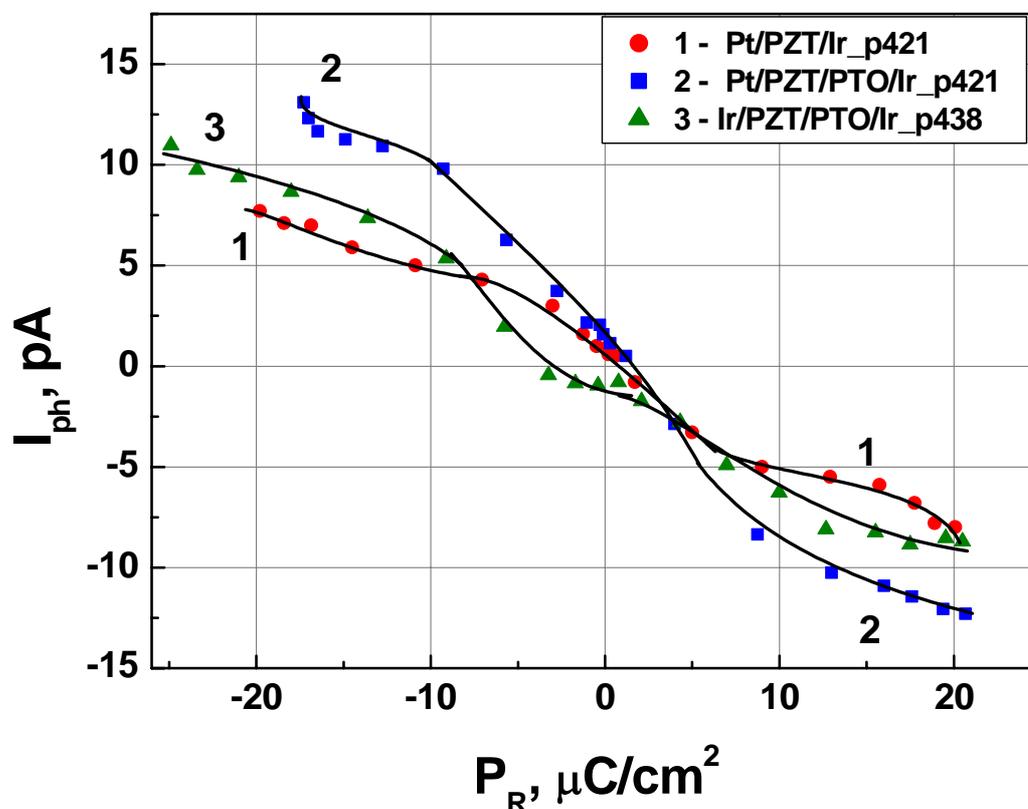


Рис. 3.11. Зависимости стационарного фототока короткого замыкания от величины остаточной поляризации, измеренные при освещении галогеновой лампой структур: 1 - Pt/PZT/Ir_p421, 2 - Pt/PZT/PTO/Ir_p421, 3 – Ir/PZT/PTO/Ir_p438.

Аналогичные зависимости $I_{ph}(P_R)$ наблюдались при освещении структур светом галогеновой лампы, как это показано на Рис. 3.11 [A19,A22]. Видно, что направление фототока противоположно направлению поляризации, величина тока зависит от величины поляризации, но отличается в разных структурах при одинаковом значении P_R . Знак фототока, измеряемого при $P_R = 0$, меняется в зависимости от типа верхнего электрода: положительный или отрицательный для структур с верхним Pt или Ir электродом, соответственно. В этих измерениях была использована

показанная на Рис. 3.12. схема подачи поляризующего смещения V на структуру в процессе измерения зависимости фототока от остаточной поляризации, которая фактически заменяет процедуру деполяризации структуры перед каждым измерением.

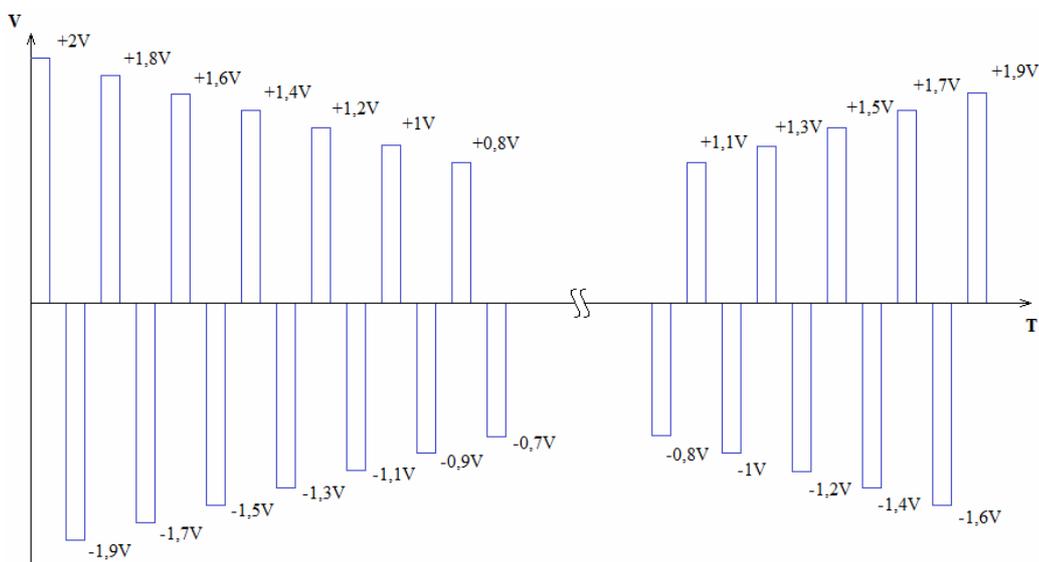


Рис. 3.12. Схема подачи поляризующего смещения V на структуру в процессе измерения зависимости фототока от остаточной поляризации в случае освещения галогеновой лампой.

§ 3.2.3. Спектральная зависимость фототока

На Рис. 3.13 (а) приведена спектральная зависимость фототока измеренного в Pt/PZT/PtO/Ir при облучении светодиодами с длинами волн 630, 515, 460, 405 nm с одинаковой интенсивностью падающих квантов света [A25]. Видно, что энергетический порог появления фототока соответствует энергии кванта ~ 2 eV, что хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны PbO [64]. Наблюдаемый рост фототока с энергией фотона обусловлен ростом коэффициента поглощения света. Зависимость фототока от времени освещения для разной интенсивности света с длиной волны $\lambda = 405$ nm

приведена на Рис. 3.13.(б). Видно, что в этом диапазоне интенсивности ток пропорционален плотности падающих фотонов.

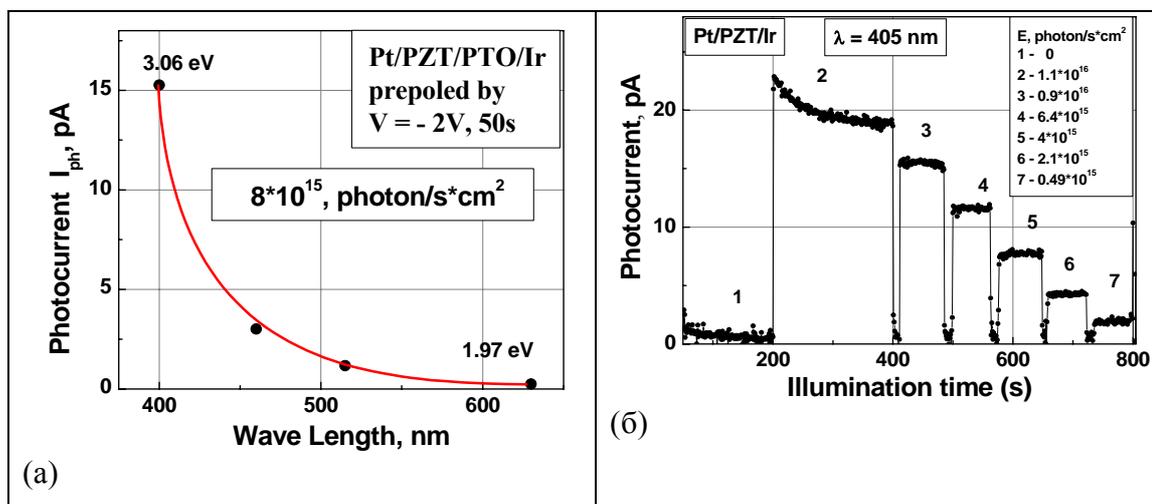


Рис. 3.13 (а) Спектральная зависимость фототока, измеренного в структуре Pt/PZT/PTO/Ir_p421 при освещении светодиодами с длинами волн 630, 515, 460, и 405 nm с одинаковой интенсивностью падающих квантов $\sim 8 \cdot 10^{15}$ photon/cm²s; (б) Зависимость фототока от времени освещения, измеренная при освещении структуры Pt/PZT/Ir_p421 светодиодом с длиной волны 405 nm и разной интенсивностью падающего света.

Заключение к главе 3

Представленные в этой главе экспериментальные результаты показывают, что при облучении всех исследуемых M/PZT/M структур светом с энергией кванта, возбуждающим носители в межзеренных каналах пленки PZT, наблюдается ток фотовольтаической природы. Величина и направление этого тока контролируется величиной и направлением остаточной поляризации. Однако, этот ток не может протекать внутри зерен PZT, так как в этом случае, в соответствии с объемным ФВ эффектом, открытым в сегнетоэлектриках, его направление должно совпадать с направлением спонтанной поляризации, что противоречит нашему экспериментальному

результату. Показано, что энергетический порог появления фототока коррелирует с шириной запрещенной зоны PbO.

Глава 4. Двумерная модель межзеренного фотовольтаического эффекта в М/PZT/М структурах

Аннотация

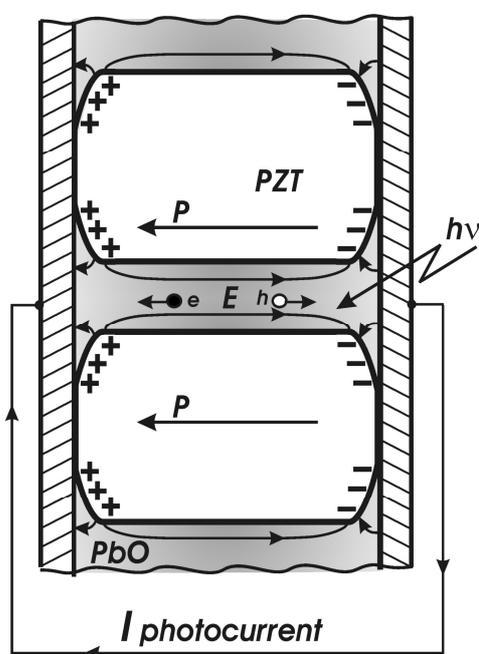
В главе 4 приводится описание развитой двумерной (2D) модели межзеренного фотовольтаического эффекта, наблюдаемого в исследуемых М/PZT/М конденсаторах. В этой модели учитывается взаимное влияние поляризации и электрического поля друг на друга, а также неоднородное распределение поляризации внутри зерна, вызванное влиянием деполяризующего поля. Модель позволяет найти координатные распределения электростатического потенциала, электрического поля и поляризации внутри зерна и в канале, поляризационного заряда на границе зерна, плотности носителей заряда и плотности токов, текущих в канале. Показано, что развитая 2D модель разумно описывает представленные в главе 3 экспериментальные результаты, что подтверждает положенную в основу модели идею о том, что движущей силой наблюдаемого ФВ эффекта является деполяризующее поле, генерированное межзеренным поляризационным зарядом.

Публикации к главе 4: [A7,A9,A13,A16,A17,A18,A19,A21,A22,A25].

§ 4.1 Концепция наблюдаемого в М/PZT/М структурах ФВ эффекта

Основываясь на данных, приведенных в главе 1, мы считаем, что исследуемые пленки PZT можно рассматривать как наноразмерную гетерофазную среду, в которой сегнетоэлектрические зерна PZT разделяются

сверхтонкими прослойками полупроводниковой фазы PbO, создающими проводящие каналы между электродами. Мы объясняем наблюдаемый фототок короткого замыкания 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. [A13, A16, A17, A18, A19, A21, A22, A25]. 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 в короткозамкнутой цепи. При облучении поляризованных M/PZT/M структур светом с энергией кванта, $2 \text{ eV} < h\nu < 3.4 \text{ eV}$, меньшей ширины запрещенной зоны PZT, но большей ширины



запрещенной зоны PbO, в межзеренном канале возбуждаются неравновесные носители равномерно по всей его длине, $d = 100 \text{ nm}$, которая много меньше глубины проникновения света в PbO (коэффициент поглощения света $\alpha \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [64]). Деполяризующее поле действует на фотовозбужденные в канале электроны и дырки, вызывая их дрейф к разным электродам, тем самым, индуцируя фототок во внешней цепи, как это показано на схеме Рис. 4.1.

Рис. 4.1. Схема, иллюстрирующая возникновение фототока при облучении M/PZT/M структур светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, но не поглощающим внутри зерна PZT.

Движущей силой этого межзеренного фотовольтаического эффекта является деполяризующее поле, поэтому измеряемый фототок всегда противоположен направлению поляризации. Деполяризующее поле, контролирующее величину фототока, задается нескомпенсированной частью поляризационного заряда, максимальная величина которого определяется значением остаточной поляризации пленки. Основываясь на этой концепции, была разработана двумерная модель межзеренного фотовольтаического эффекта, в которой учитывается обратное влияние деполяризующего поля на спонтанную поляризацию и неоднородное распределение поляризации внутри зерна PZT, вызванное влиянием деполяризующего поля.

§ 4.2 Двумерная модель межзеренного фотовольтаического эффекта в М/PZT/М структурах

На Рис. 4.2 приведена схема поперечного сечения Pt/PZT/Ir структуры, которая содержит половину ширины PZT зерна, половину ширины PbO канала и интерфейсную границу PZT/PbO, аппроксимированную кусочно-линейной функцией $f(x)$. При измерениях верхний Pt электрод всегда заземлен. Когда положительное смещение, V , прикладывается к нижнему Ir электроду, поляризация P ориентируется вдоль поляризующего электрического поля, то есть, против оси- x , так что в координатной системе на Рис. 4.2. поляризация оказывается отрицательной. При этом положительный и отрицательный поляризационные заряды, $\rho = -divP$, возникают на левом и правом краю PZT зерна, соответственно.

Когда смещение выключается, то в зерне сохраняется остаточная поляризация P_R . В отсутствие дефектного слоя между металлом и зерном поляризационный заряд может быть скомпенсирован свободными носителями металла в области $h_1 < z < H$ при $x = \pm d$, где зерно и поверхность металла находятся в прямом контакте; здесь $2H$ это ширина зерна, $2d$ – толщина пленки. В области $h < z < h_1$, $d_1 < x < d$, где нет прямого контакта

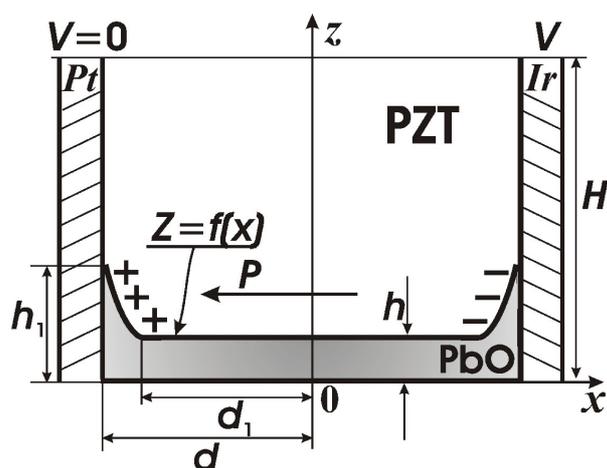


Рис.4.2. Схема поперечного сечения Pt/PZT/Ir структуры, содержащая половину ширины зерна и половину ширины канала. Здесь $2H$ это ширина зерна, $2d$ – толщина пленки.

между зерном и поверхностью металла, примыкающий к PbO каналу поляризационный заряд не может быть скомпенсирован полностью свободными носителями металла. Это и есть тот нескомпенсированный поляризационный заряд, который генерирует электрическое поле E как в PbO канале, где E – это движущая сила ФВ эффекта, так и внутри PZT зерна, где E – это деполаризующее поле.

Прежде чем записать уравнения модели, охарактеризуем исследуемые материалы PZT и PbO с точки зрения их электрической проводимости.

§ 4.2.1 Проводимость сегнетоэлектрического PZT и полупроводникового PbO

Формально мы можем рассматривать PZT как широкозонный полупроводник, поскольку он имеет конечную величину удельного сопротивления $\sim 10^6 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ [65] и его ширина запрещенной зоны $\sim 3.4 \text{ eV}$ [40] много меньше, чем у изолятора ($\sim 9 \text{ eV}$ для SiO_2). В то же время высокотемпературные измерения проводимости и термоэдс в поликристаллическом бруске PZT показали чрезвычайно низкую подвижность дырок $\mu(600^\circ\text{C}) \sim 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ и активационный рост с температурой подвижности и плотности носителей [66]. Авторы работы [66] показали, что в области примесной проводимости p -типа поведение измеряемой термоэдс удовлетворяет формуле Морина, что характерно для

проводимости полярона малого радиуса [67,68]. Плотность дырочных локализованных состояний на узлах решетки в формуле Морина принималась равной $N = 1.49 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, измеренная концентрация дырок составляла $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 560° C [66]. Авторы показали, что их экспериментальные результаты не могут быть поняты в терминах механизма зонной проводимости, они указывают на механизм проводимости полярона малого радиуса в PZT. Результаты исследований химии дефектов и транспортных свойств в порошкообразном PZT показали, что из-за наличия непреднамеренных акцепторных примесей PZT – это полупроводник p -типа со значительным количеством захваченных дырок даже при высоких температурах, где дырочная проводимость осуществляется посредством активационного процесса, такого как механизм полярона малого радиуса согласно вычисленной энтальпии движения и низкой дырочной подвижности [69]. Идея активационной проводимости совпадает с результатами работы [70], где исследования электронного парамагнитного резонанса в поликристаллическом PZT и вычисление зонной структуры показали, что ионы Pb^{2+} в перовскитной решетке PZT могут действовать как мелкие дырочные ловушки и, захватывая дырку, образуют центры Pb^{3+} , уровни которых лежат как раз над валентной зоной. Было обнаружено, что эти центры метастабильны при комнатной температуре, их кинетика распада следует растянутой экспоненциальной функции, что указывает на дисперсионный транспорт, то есть, многократный захват. Авторы указывают на тенденцию Pb^{2+} иона захватывать дырки в процессе их ловушечно-зонной проводимости, что делает транспорт активационным.

Таким образом, можно считать, что транспорт носителей заряда в PZT осуществляется по механизму полярона малого радиуса [66,69] через мелкие центры Pb^{3+} , расположенные прямо над валентной зоной [70]. Плотность локализованных дырочных состояний оценивается как $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [66], а плотность акцепторной примеси, найденная из анализа вольтамперных зависимостей в PZT пленках, $\sim 10^{17}$ - 10^{18} см^{-3} [71,72]. В этом случае можно

считать, что поляронная зона заполнена слабо, и носители подчиняются статистике Больцмана [73].

Рассматривая в нашей модели 100-нм-зерно PZT, расположенное между встречно-включенными барьерами Шоттки Pt/PZT и PZT/Ir, мы считаем, что PZT оказывается полностью истощенным и свободным от дырок. Этот вывод основан на вычислении ширины истощенного слоя в Pt/PZT/Ir структуре, в котором учитывается взаимное влияние спонтанной поляризации и электрического поля друг на друга [A7,A9]. Расчет показал, что область объемного заряда в PZT превышает 100 нм уже при нулевом внешнем смещении, плотности акцепторов $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и высоте барьера Шоттки $\sim 0.2 \text{ eV}$. Работа выхода металлов Pt и Ir составляет 5.34 eV и 5.27 eV, соответственно [74]. Измеренное значение сродства к электрону в PZT равно 3.5 eV, для уровня Ферми, расположенного на 1 eV выше валентной зоны, барьер Шоттки $\sim 1.6 \text{ eV}$ [40], что может только увеличить истощенный слой.

В рамках рассматриваемой модели мы считаем, что внутри PZT зерна собственных свободных носителей нет, а неравновесные носители возбуждаются светом только внутри фазы PbO, то есть, в очень тонком слое, который окутывает каждое зерно PZT, и таким образом образует канал длиной 100 нм между внешними электродами. За ширину канала PbO мы принимаем размер толщины двух доменных стенок PZT, $\sim 5 \text{ nm}$ [75]. Фаза PbO на границах PZT зерен формируется бесконтрольно как аморфный материал с вакансиями в подрешетках свинца и кислорода, что с большой вероятностью позволяет рассматривать PbO как сильно компенсированный, почти собственный полупроводник с прыжковым механизмом проводимости носителей в канале. В расчете полагаем, что концентрация собственных носителей $n_i \sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$, подвижность электронов и дырок $\mu_n = \mu_p = 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ширина запрещенной зоны $\sim 2 \text{ eV}$, плотность состояний в зоне проводимости $N_C \sim 1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и в валентной зоне $N_V \sim 4.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, время жизни носителей $\tau_n = \tau_p = 10^{-6} \text{ s}$, диэлектрическая постоянная ~ 10 [64]. При

моделировании ФВ эффекта в главе 5, § 5.2, Рис. 5. 4, и главе 7, канал PbO рассматривается как полупроводник n -типа с плотностью доноров вплоть до $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

§ 4.2.2 Описание уравнений модели межзеренного фотовольтаического эффекта

Развитая двумерная модель [A21,A22,A25] содержит уравнение Пуассона (1), описывающее электростатический потенциал ψ в PZT зерне и PbO канале, и транспортные уравнения для электронной, n , (2) и дырочной, p , (3) плотностей в канале.

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

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

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

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

Здесь ε_f и ε_s - диэлектрические константы в PZT и PbO, соответственно; ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума; q - элементарный заряд; G - скорость фотогенерации носителей; R - скорость рекомбинации носителей по

механизму Шокли-Рида [76] $R = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}$, где $n_1 = n_i \exp(\frac{E_t - E_i}{kT})$,

$p_1 = n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{kT})$, $E_i = -q\psi$, E_t - уровень ловушки, n_i - плотность собственных носителей, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, τ_n и τ_p - времена жизни электронов и дырок, соответственно;

$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n \vec{\nabla} \psi + kT\mu_n \vec{\nabla} n$ и $\mathbf{J}_p = -q\mu_p p \vec{\nabla} \psi - kT\mu_p \vec{\nabla} p$ - плотности электронного и дырочного токов, где μ_n , и μ_p , - подвижности электронов и дырок в канале, соответственно.

В качестве граничных условий на интерфейсе PZT/PbO мы используем (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, \mathbf{n} - это внешняя нормаль к интерфейсу и (б) условие непроницаемости для носителей $\mathbf{J}_n \cdot \mathbf{n} = 0$ и $\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{n} = 0$.

Формулируя граничные условия на интерфейсе с электродом, мы полагаем, что потенциал электрода считается заданным и равным нулю или внешнему смещению V . Граничные условия по току на интерфейсе канал/электрод рассмотрены в § 4.2.3.

§ 4.2.3 Граничные условия по току на интерфейсе канал/электрод

Для решения уравнений (2) и (3) нужно найти выражение для плотности тока, текущего через канал на интерфейсе Pt/Pb и Pb/Ir. В концепции ФВ эффекта фотовозбужденные в канале носители разделяются деполяризующим полем и дрейфуют к разным электродам где, преодолевая потенциальный барьер, оказываются во внешней цепи. Поэтому для нахождения граничных условий по току в канале мы использовали подход Crowell и Sze для барьера Шоттки, когда металл действует как сток для носителей полупроводника, пересекающих максимум потенциальной энергии в направлении металла [77]. В этом случае плотность тока на границе с металлом должна быть пропорциональна концентрации носителей на границе, а коэффициентом пропорциональности служит наименьшая из двух скоростей: рекомбинационная v_R или диффузионная v_d . Рекомбинационную скорость можно оценить по формуле $v_R = \frac{A^* T^2}{q N_C}$, где A^* - постоянная

Ричардсона, $v_R = \frac{120 \cdot 300^2}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 1.5 \cdot 10^{21}} = 4.5 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$. В то время как диффузионная

скорость равна: $v_d = \left\{ \int_d^{d_1} \frac{q}{\mu k T} \exp\left[-\frac{q(\psi_B - \psi(x))}{k T}\right] dx \right\}^{-1}$, здесь ψ_B - высота барьера

Шоттки, $\psi(x)$ - координатная зависимость электростатического потенциала

вблизи барьера Шоттки. В нашем случае потенциальный барьер для носителей, дрейфующих из канала в металл, создается не барьером Шоттки, а потенциалом деполяризующего поля. Поэтому в оценке v_d полагаем $\psi_B = 0$, зависимость $\psi(x)$ находим из решения уравнения (1) для случая отсутствия носителей в канале, и после интегрирования с типичными значениями параметров ячейки, которые будут указаны ниже, находим значение $v_d \sim 4$ cm/s [A21,A22].

Возвращаясь к Рис. 4.2 и граничным условиям на интерфейсах PbO/Ir и Pt/PbO, мы определили, что плотность тока для дырок, J_{px} , и электронов, J_{nx} , пропорциональна диффузионной скорости: при $x = -d$, $J_{px} = -q \cdot v \cdot p$, $J_{nx} = q \cdot v \cdot (n+n_0)$, при $x = d$, $J_{nx} = -q \cdot v \cdot (n+n_0)$, $J_{px} = q \cdot v \cdot p$. Здесь $v = 4$ cm/s и $n_0 = 10^4$ cm⁻³ – это электронная плотность, найденная из термоэмиссионной модели для высоты барьера Шоттки $\psi_B = 1$ eV [77]. Следует заметить, что влияние барьеров Шоттки Pt/PZT и PZT/Ir рассматривается в модели как раз через эту электронную плотность n_0 . Обнаружено, что величина n_0 много меньше, чем плотность фотовозбужденных носителей. Поэтому изменение n_0 , связанное с различием в высоте барьеров Шоттки Pt/PbO и PZT/Ir (~ 0.07 eV) будет незначительно влиять на фототок.

§ 4.2.4 Зависимость поляризации от электрического поля

Ключевой момент в самосогласованном решении уравнений (1)-(3) заключается в установлении зависимости поляризации P от электрического поля. Предполагается, что поляризация направлена вдоль оси- x и зависит от x -компоненты электрического поля в сегнетоэлектрическом зерне. Но особенность рассматриваемой задачи состоит в том, что под действием внешнего поляризующего смещения распределение электрического поля внутри зерна оказывается неоднородным [A16-A19]. Следовательно, при изменении внешнего смещения поляризация в разных точках зерна будет меняться неодинаково. Мы использовали феноменологический подход,

предложенный в работах [78,79], согласно которому поляризация в точках, локализованных внутри зерна, должна следовать насыщенной гистерезисной петле

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

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

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

P_R – поляризация при $E = 0$. Кривая 1 на Рис. 4.3. показывает насыщенную гистерезисную петлю, рассчитанную для параметров $P_S = 32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_R = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, и $E_C = 5.5 \cdot 10^4 \text{ V}/\text{cm}$.

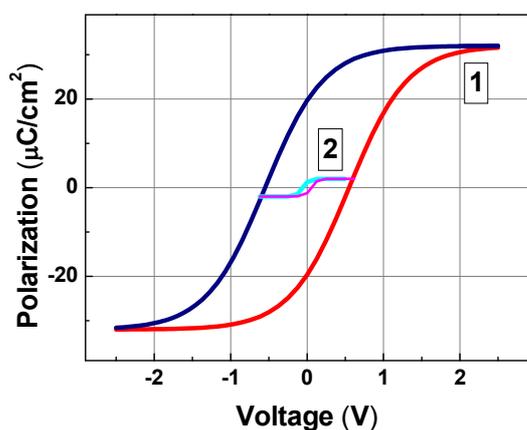


Рис. 4.3. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса, рассчитанные для зерна PZT: 1 – насыщенная, 2 – минорная.

Другая ситуация возникает вблизи границ зерен, где деполяризующее поле подавляет внешнее поляризующее смещение, тем самым не позволяя поляризации на границах зерен достичь насыщенных значений [A21,A22]. Поэтому, мы полагаем, что поляризация вблизи границ зерен следует своим собственным внутренним (минорным) гистерезисным петлям, (кривая 2 на Рис. 4.3), которые можно найти из условия $dP^+/dE = dP_d^+/dE$ [78,79]. Отсюда можно показать, что поляризация зависит от электрического поля как

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

когда поляризирующее смещение V прикладывается к деполаризованной структуре, и $P(E)$ определяется как

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

когда поляризирующее смещение выключено. Здесь, $E^0(x,z)$ – то распределение электрического поля, которое формируется в пленке, когда смещение V прикладывается к структуре.

Вычисления в модели выполняются в 2 степени.

1. Сначала мы полагаем, что к структуре M/PZT/M приложено поляризирующее смещение V и находим распределение поляризации $P(x,z)$ и электрического поля $E^0(x,z)$, используя Ур. (1), (4) и (5).
2. Затем мы считаем, что смещение выключено, $V = 0$, и находим распределение остаточной поляризации в PZT зерне из Ур. (1), (4), и (6). Самосогласованное решение Ур. (1)-(3) дает распределение носителей заряда и фототок.

§ 4.3 Моделирование межзеренного фотовольтаического эффекта

При вычислении в рамках развитой 2D модели полагалось, что интерфейс между зерном и каналом $Z = f(x)$ – линейная функция в области $d_1 < |x| < d$; параметры зерна PZT выбирались из данных исследований PZT пленки методами SEM, TEM, ЭОС и электрических измерений: $d = 50$ nm, $d_1 = 40$ 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, $\varepsilon_f = 10$ [80]. Параметры PbO канала: $\varepsilon_S = 10$, $\mu_n = \mu_p = 0.1$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\tau_n = \tau_p = 10^{-6}$ s, $n_1 = p_1 = 10^{12}$ cm^{-3} , выбирались из данных работы [64], ширина канала принималась $2h = 5$ nm, $v = 4$ cm/s, скорость фотогенерации носителей оценивалась из эксперимента $G \sim 10^{20}$ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Вычисления в § 4.3 выполнены в предположении $N_A = N_D = 0$, то есть, при отсутствии ионизованных примесей в зерне и канале. Влияние заряженных примесей на внутреннее электрическое поле в пленке будет рассмотрено в главе 7.

Чтобы смоделировать ФВ эффект, наблюдение которого мы описали в главе 3, Pt/PZT/Ir структура должна быть поляризована, то есть к ней прикладывается поляризующее внешнее смещение, задающее направление и величину спонтанной поляризации. Процедура поляризации рассмотрена в параграфе § 4.3.1. Когда поляризующее смещение выключено, структура оказывается замкнутой накоротко, распределение потенциала и поля в такой структуре рассмотрено в § 4.3.2. Распределение фотовозбужденных носителей и тока, возникающих при освещении поляризованной Pt/PZT/Ir структуры, рассмотрено в § 4.3.3.

§ 4.3.1 Поляризация Pt/PZT/Ir структуры внешним смещением

Вычисления, выполненные в предположении минорных гистерезисных петель, действительно показывают падение поляризации вблизи границ зерен [A21,A22].

На Рис. 4.4 (а)-(в) приведены результаты вычисления поля и поляризации, сделанные для случая, когда поляризующее смещение $V = 2 \text{ V}$ приложено к нижнему Ir электроду, вставка (г) – напоминает схему поперечного сечения структуры. Зависимость x - компоненты электрического поля, E^0 , вдоль зерна, кривая 1 на Рис. 4.4 (а), показывает, что поляризующее поле отрицательное и его величина хорошо согласуется с величиной смещения, приложенного к 100 nm пленке, $E^0 \sim - 2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$. Электрическое поле на границе зерна, кривая 2 на Рис. 4.4 (а), остается отрицательным, но его величина сильно понижена, $E^0 \sim - 9 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$, что заметно меньше значения коэрцитивной силы для насыщенной петли. В результате поляризация внутри зерна соответствует своей максимальной величине $P_s = 32 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$, кривая 1 на Рис. 4.4 (б), в то время как поляризация на границе зерна много меньше, $P \sim 2 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$, кривая 2 на Рис. 4.4 (б). Аналогичное поведение $P(z)$ наблюдается и поперек зерна. Вблизи границы зерна, где существует деполяризующее поле, $h < z < h_1$ на Рис. 4.4 (г), поляризация

очень мала и восстанавливается к максимальному значению при $z > h_1$, как это видно на Рис. 4.4 (в). Там, где деполяризующего поля уже нет, $x = \pm d$, $z \geq h_1$, поляризация сразу достигает максимального значения.

Таким образом, результаты расчетов подтверждают, что вблизи границ зерен, где существует деполяризующее поле, спонтанная поляризация «недополяризована» и не достигает максимальных значений.

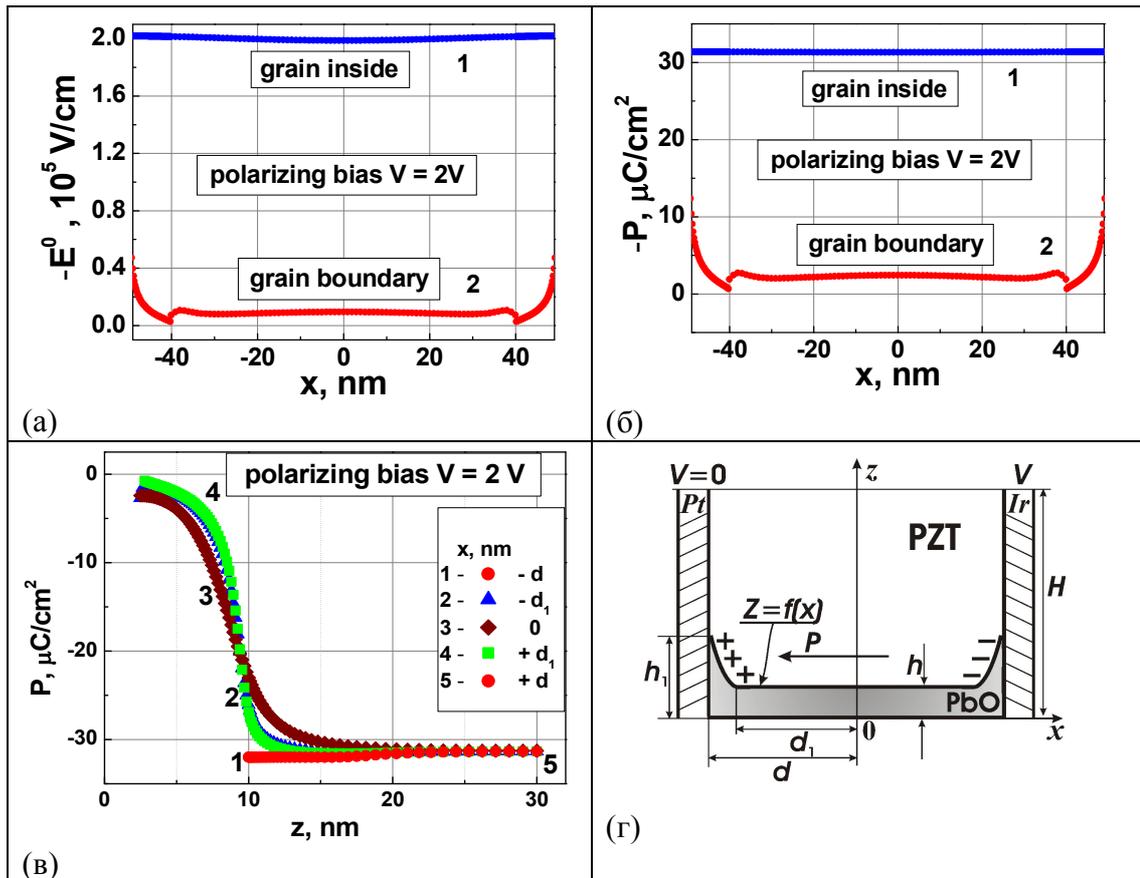


Рис. 4.4. (а) Распределение x - компоненты электрического поля, E^0 , вдоль зерна, вычисленное в центре зерна при $z = H$, кривая 1, и на границе зерна, кривая 2; (б) координатные зависимости поляризации вдоль зерна, вычисленные в центре зерна при $z = H$, кривая 1, и на границе зерна, кривая 2; (в) координатные зависимости поляризации поперек зерна, вычисленные в разных точках x - координаты; (г) схема поперечного сечения Pt/PZT/Ir структуры. Все вычисления выполнены для случая, когда поляризующее смещение $V = 2$ V приложено к нижнему Ir электроду.

§ 4.3.2 Поляризованная Pt/PZT/Ir структура в условиях короткого замыкания

В поляризованной структуре после выключения внешнего смещения устанавливается распределение внутреннего электрического поля и остаточной поляризации.

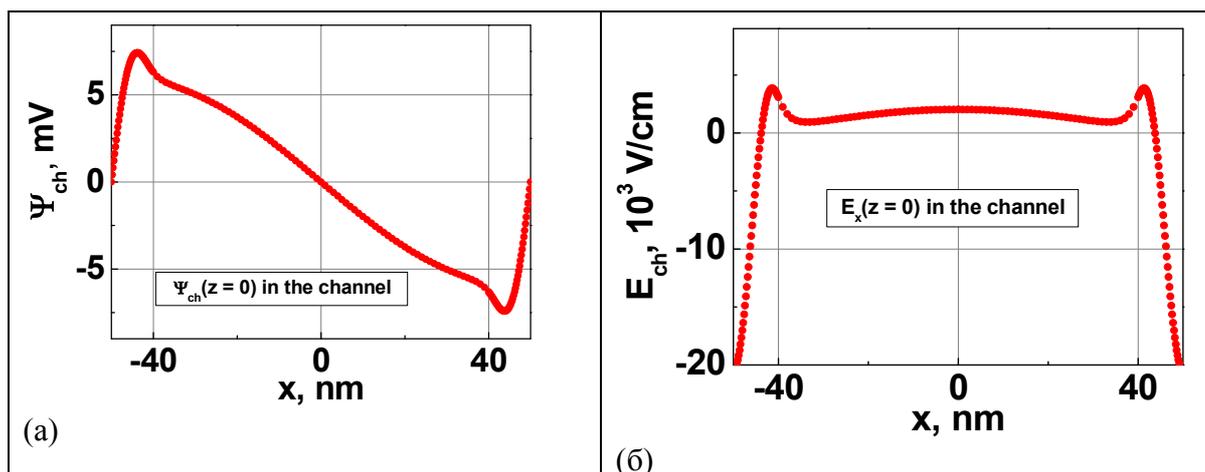


Рис. 4.5. Координатные распределения вдоль канала (а) электростатического потенциала $\psi(x)$ и (б) x -компоненты электрического поля $E(x)$, рассчитанные для $z = 0$.

Сначала рассмотрим ситуацию в межзеренном канале. На Рис. 4.5 (а) показано изменение электростатического потенциала $\psi(x)$ в центре канала ($z = 0$) вдоль длины канала. Зигзагообразный вид зависимости $\psi(x)$ означает, что при нулевом потенциале на электродах внутри канала существует неоднородное поле [A16,A17]. Действительно, как видно на Рис. 4.5 (б) по всей длине канала, кроме примыкающих к электродам областей, существует положительное электрическое поле величиной ~ 2 kV/cm, противоположное направлению остаточной поляризации, см. Рис. 4.4 (б), (в). И только вблизи электродов поле в канале становится отрицательным, что задается внешним условием нулевого потенциала электродов [A16,A17,A18,A19,A21,A22,A25].

Поведение x -компоненты электрического поля на интерфейсе канал/зерно показано на Рис. 4.6, где кривая 1 соответствует полю E_{interf} в

зерне, а кривая 2 - в канале [A21]. Видно, что поле на интерфейсе в канале и зерне совпадает по величине и знаку в диапазоне $-d_1 < x < d_1$, и различается в области $d_1 < |x| < d$, где на интерфейсе существует поляризационный заряд.

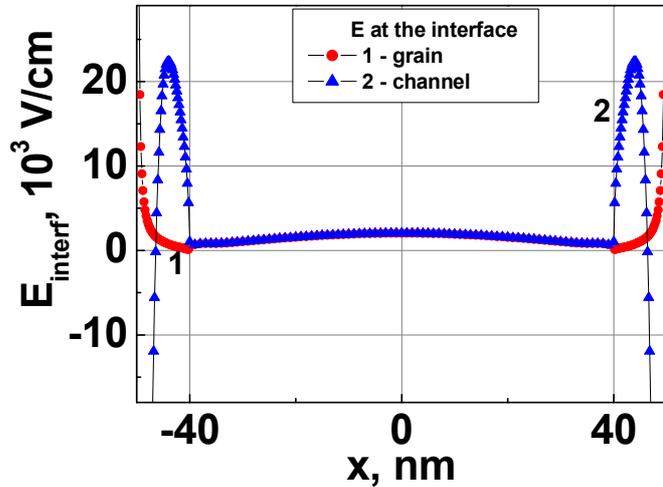


Рис. 4.6. Распределение x -компоненты электрического поля E_{interf} на интерфейсе PZT/PbO вдоль канала, рассчитанное в сегнетоэлектрическом зерне, кривая 1, и в канале, кривая 2.

Сравним поведение потенциала и поля внутри PZT зерна и на его границе с каналом [A22].

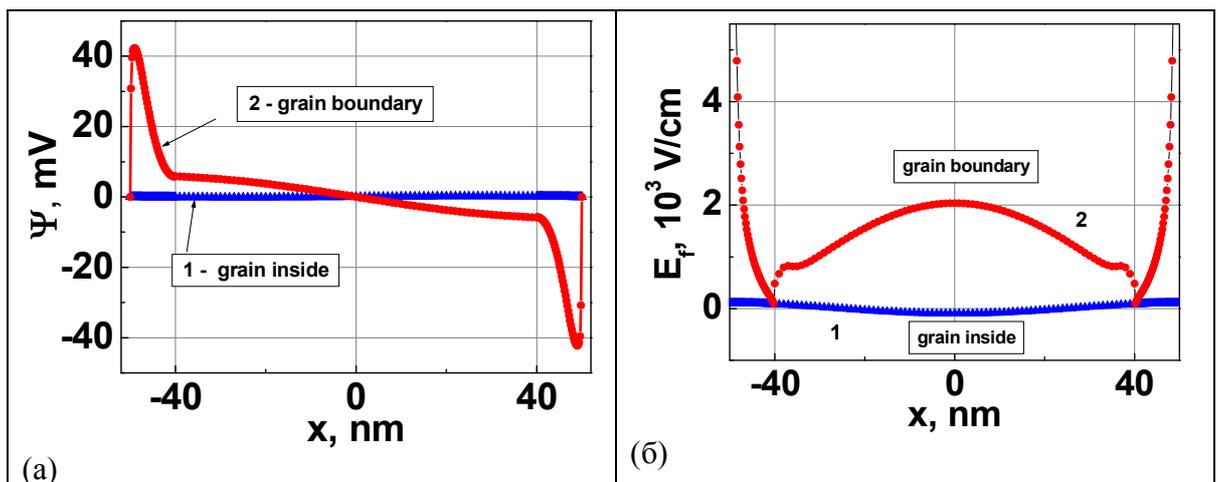


Рис. 4.7. Координатные распределения вдоль зерна (а) электростатического потенциала $\psi(x)$ и (б) x -компоненты электрического поля $E_f(x)$, рассчитанные внутри зерна, кривые 1, и на границе зерна, кривые 2.

Зигзагообразная зависимость потенциала на Рис. 4.7 (а) кривая 2, и положительное электрическое поле ~ 2 kV/cm на Рис. 4.7 (б) кривая 2, демонстрируют поведение, аналогичное зависимостям $\psi(x)$ и $E(x)$ в канале (см. Рис. 4.5). В свою очередь, значения потенциала и поля в точках внутри зерна, кривые 1 на Рис. 4.7 (а) и (б), много меньше, чем на границе с каналом, но не равны нулю.

Зависимость $\psi(x)$ внутри зерна, приведенная на Рис. 4.8 (а), обеспечивает выполнение условия нулевого потенциала на электродах. Среднее значение электрического поля в зерне равно нулю, в центре зерна поле совпадает с отрицательным знаком P_R и меняет знак у электродов в соответствии с поведением $\psi(x)$, как это видно на Рис. 4.8 (б).

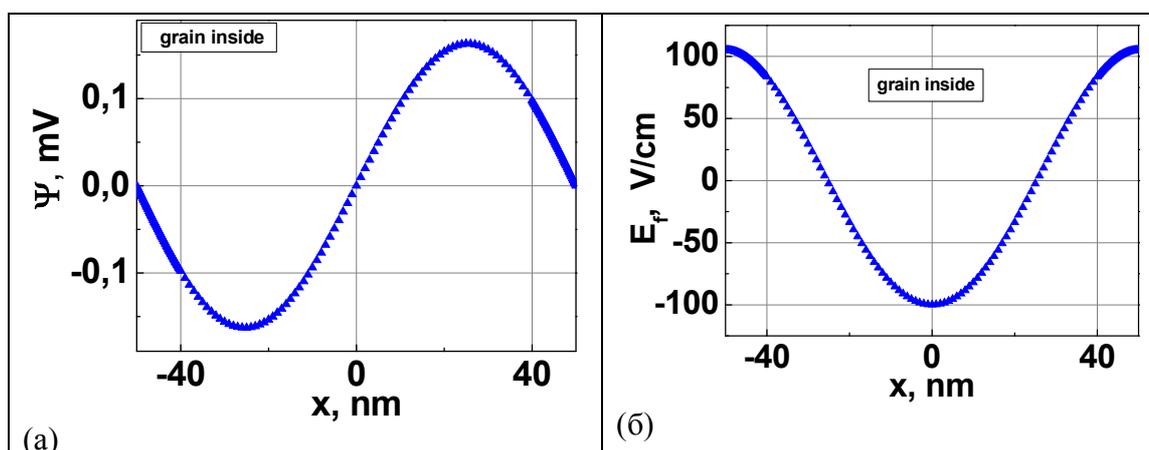


Рис. 4.8. Координатные распределения вдоль зерна (а) электростатического потенциала $\psi(x)$ и (б) x -компоненты электрического поля $E_f(x)$, рассчитанные внутри зерна, $z = H$.

Из распределения остаточной поляризации вдоль зерна, приведенного на Рис. 4.9 (а), видно, что внутри зерна, кривая 1, $P_R \sim -20$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, что соответствует заданным параметрам, в то время как на границе зерна P_R близка к нулю, кривая 2 [A21]. Подробный масштаб P_R , показанный на Рис. 4.9 (б), указывает на неоднородность распределения P_R на границе зерна.

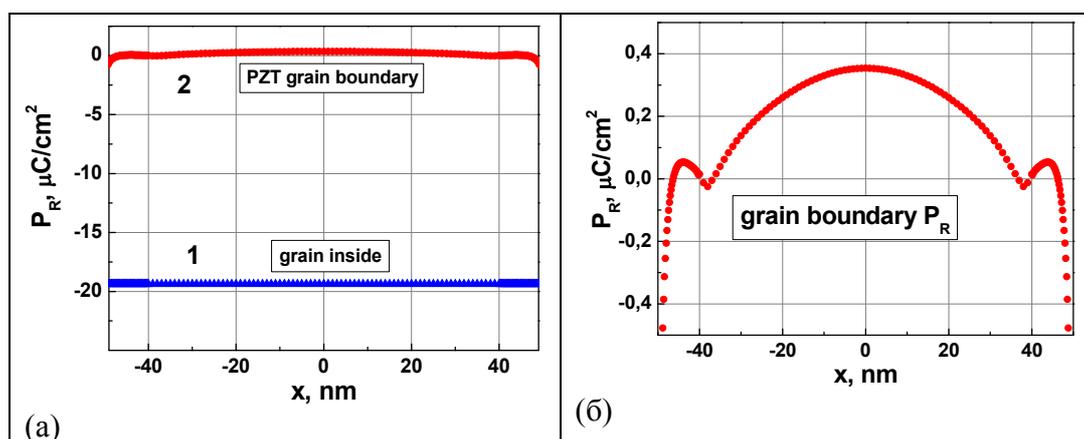


Рис. 4.9. (а) Распределение остаточной поляризации вдоль зерна, рассчитанное внутри зерна, кривая 1, и на границе зерна, кривая 2; (б) Распределение остаточной поляризации на границе зерна, показанное в более подробном масштабе.

Таким образом, выполненные в рамках развитой модели численные исследования показывают, что в поляризованной и замкнутой накоротко Pt/PZT/Ir структуре вблизи границ зерен PZT возникает внутреннее неоднородное электрическое поле, которое генерируется нескомпенсированной частью поляризационного заряда, локализованного на границах зерен вблизи электродов. Внутри зерна это поле всегда направлено против остаточной поляризации пленки, оно является деполяризующим и приводит к «недополяризации» значений P_R вблизи границ зерна. В межзеренном канале это поле также направлено против остаточной поляризации пленки по всей длине этого канала, кроме примыкающих к электродам областей.

§ 4.3.3 Облучение светом поляризованной короткозамкнутой Pt/PZT/Ir структуры

При облучении поляризованной Pt/PZT/Ir структуры светом с энергией кванта $2 \text{ eV} < h\nu < 3.4 \text{ eV}$, меньшей ширины запрещенной зоны PZT, но большей ширины запрещенной зоны PbO, в межзеренном канале равномерно

по всей длине возбуждаются неравновесные электроны n и дырки p . Существующее в канале деполаризующее поле разделяет эти носители, стимулируя их дрейф к разным электродам. Электроны дрейфуют в сторону положительного поляризационного заряда вблизи Pt электрода, а дырки – в сторону отрицательного поляризационного заряда вблизи Ir электрода. На Рис. 4.10 показано распределение фотовозбужденных в канале носителей вдоль интерфейса PZT/PbO, где видно, что электроны и дырки создают пики плотности вблизи локализованного поляризационного заряда [A22].

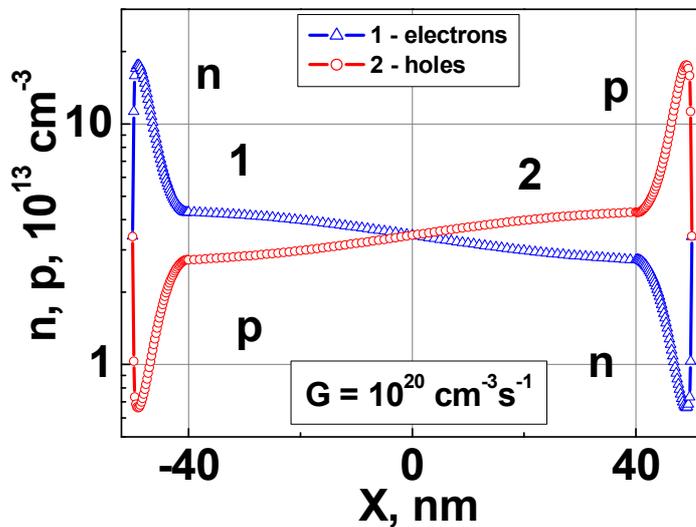


Рис. 4.10. Распределение фотовозбужденных электронов, кривая 1, и дырок, кривая 2, вдоль интерфейса PZT/PbO, рассчитанное для скорости фотогенерации $G = 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Однако, расчеты показывают, что полный объемный заряд носителей остается много меньше локализованного поляризационного заряда

$$\int qn \cdot dx dz \sim 10^{-18} \text{ C/cm} \ll \int \rho \cdot dz \sim 10^{-13} \text{ C/cm}.$$

Дело в том, что носители преодолевают потенциальный барьер около электродов и уносятся из канала во внешнюю цепь, образуя фототок. Если в центре канала, $|x| < d_1$, основной вклад в фототок дает дрейфовая компонента, то около электродов ток в основном диффузионный.

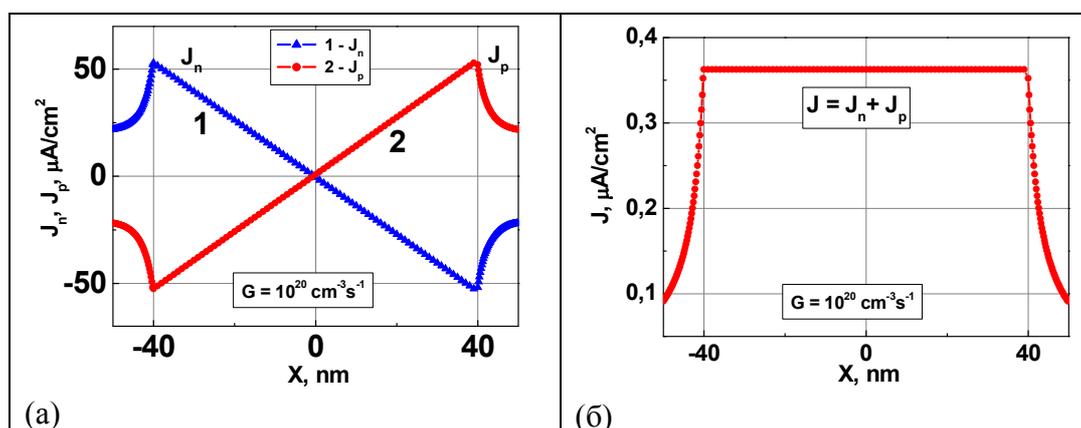


Рис. 4.11. (а) Распределение плотности электронного J_n , кривая 1, и дырочного J_p , кривая 2, тока вдоль канала; (б) Распределение плотности полного тока J фотовозбужденных носителей вдоль канала.

На Рис. 4.11 показано распределение плотности (а) электронного J_n и дырочного J_p токов, а также (б) – полного тока $J = J_n + J_p$, текущего вдоль канала. Видно, что величина полного тока, включающего электронную и дырочную компоненты, остается постоянной внутри канала [A16-A19]. Падение значений плотностей тока в диапазоне координат $d_1 < |x| < d$ связано с увеличением ширины канала в этой области (см. Рис. 4.2).

Зная из вычислений величину деполяризующего поля, можно оценить время пролета носителей через канал: $\tau_i = \frac{2d}{\mu E} \sim 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Поскольку оно оказывается много больше, чем время релаксации импульса, $\sim 10^{-15} \text{ s}$ [64], то использование нами диффузионного подхода в уравнении плотности тока является оправданным. С другой стороны, время пролета много меньше времени жизни, поэтому рекомбинация не влияет на фототок.

На Рис. 4.12 приведена зависимость плотности фототока от величины деполяризующего поля в средней части канала, рассчитанная при $z = 0$ в диапазоне изменения $P_R = 0.2 - 20 \text{ μC/cm}^2$. Видно, что фототок почти линейно зависит от деполяризующего поля, который в свою очередь, генерируется нескомпенсированной частью поляризационного заряда.

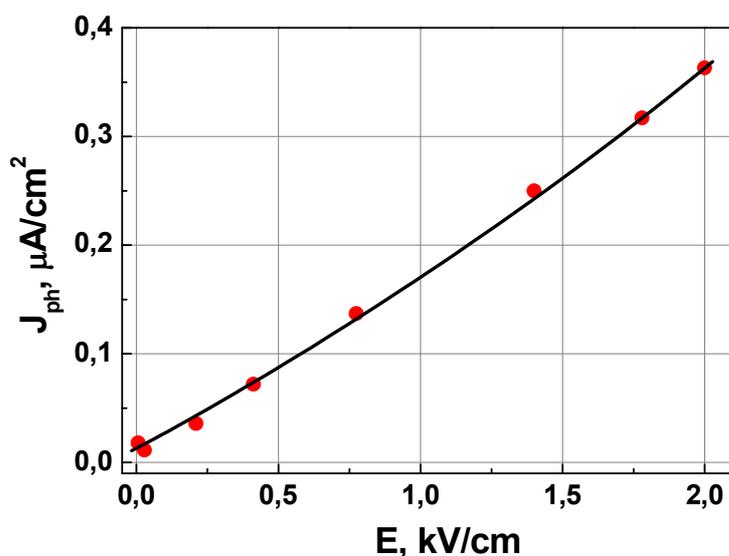


Рис. 4.12. Зависимость плотности фототока от величины деполяризующего поля в средней части канала, рассчитанного при $z = 0$ в диапазоне изменения $P_R = 0.2 - 20 \mu C/cm^2$.

Следовательно, наблюдаемая на Рисунках 3.10 и 3.11 разница в величине фототока, измеренного в разных структурах при одинаковом значении P_R , обусловлена тем, что в разных структурах поляризационный заряд компенсирован неодинаково. Поэтому мы можем считать, что в наблюдаемом ФВ эффекте величина фототока зависит от величины нескомпенсированного поляризационного заряда, максимальное значение которого определяется остаточной поляризацией.

Таким образом, моделирование в рамках развитой 2D модели межзеренного фотовольтаического эффекта демонстрирует и объясняет возникновение фототока при облучении поляризованной и замкнутой накоротко конденсаторной структуры M/PZT/M.

§ 4.3.4 Сравнение измеренной и рассчитанной зависимостей фототока от величины остаточной поляризации

На Рис. 4.13 приведены измеренная, кривая 1, и рассчитанная, кривая 2, зависимости фототока от величины остаточной поляризации в пленке [A22].

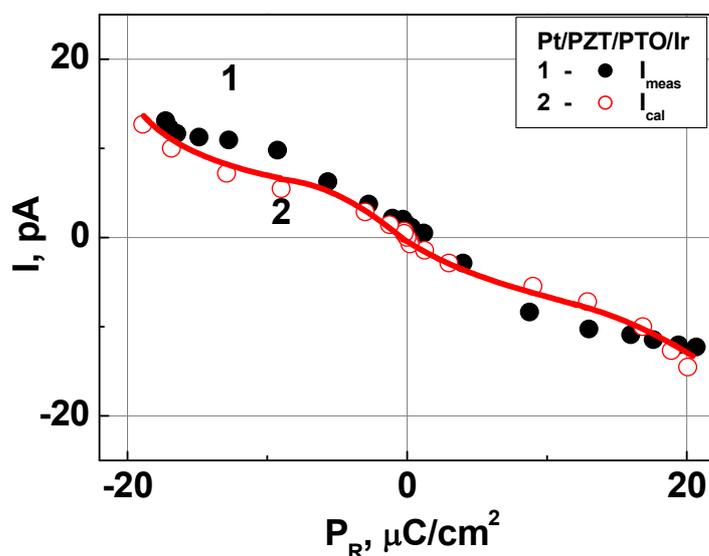


Рис. 4.13. Измеренная, кривая 1, и рассчитанная, кривая 2, зависимости фототока от величины остаточной поляризации в пленке. Значения фототока измерены после 400 секунд облучения поляризованной структуры Pt/PZT/PTO/Ir светом галогеновой лампы.

Как указывалось в § 4.3, параметры расчета для PZT выбирались из данных исследований пленки методами SEM, TEM, ЭОС и электрических измерений. Единственным фактическим параметром подгонки этого расчета является полная площадь межзеренных каналов, участвующих в транспорте фотовозбужденных носителей. Хорошее согласие между измеренной и рассчитанной зависимостью $I(P_R)$ подтверждает положенную в основу развитой модели идею о том, что деполяризующее поле в межзеренных каналах является движущей силой фотовольтаического эффекта, наблюдаемого в исследуемых структурах.

При измерении фототока носители возбуждаются равномерно по всей длине в межзеренных каналах, расположенных под освещенной поверхностью пленки. Однако верхний электрод структуры толщиной в 100 nm является непрозрачным. Поэтому фототок создается теми носителями, которые могут достигнуть верхнего электрода, двигаясь по межзеренным каналам либо благодаря диффузии с расстояния диффузионной длины $\sim 5 \cdot 10^{-5}$

ст, либо под действием неоднородного электрического поля, образующегося вблизи края верхнего электрода, поскольку его площадь существенно меньше площади нижнего электрода. По существу в этом случае мы измеряем краевой эффект, пропорциональный периметру контакта. Только каналы, локализованные вблизи периметра верхнего электрода, могут принять участие в транспорте и давать вклад в фототок. Их полная площадь $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2$, что составляет $\sim 1\%$ от полной 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 $R_1 = 165 \text{ }\mu\text{m}$, так и с полупрозрачным электродом радиуса $R_2 = 750 \text{ }\mu\text{m}$, толщиной 10 nm, коэффициентом пропускания света $T = 0.56$. Для полупрозрачного верхнего электрода фототок могут формировать носители, возбуждаемые в межзеренных каналах, как под электродом с учетом коэффициента пропускания T , так и с прилегающей к контакту области.

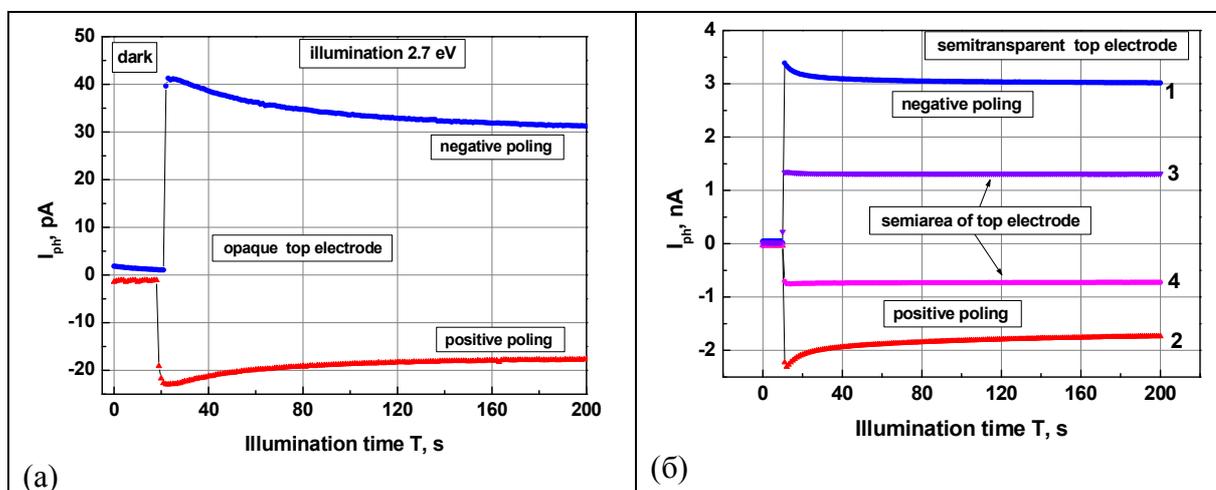


Рис. 4.14. Зависимость фототока от времени освещения Pt/PZT(115nm)/Ir структуры светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренного через (а) непрозрачный верхний Pt электрод толщиной 100 nm и (б) полупрозрачный верхний Pt электрод толщиной 10 nm. Кривые 1,2 - освещена вся поверхность электрода, 3,4 –половина поверхности электрода закрыта от освещения.

Поэтому если фототок генерируется неоднородным латеральным электрическим полем верхнего электрода, то его величина должна возрасти пропорционально росту периметра контакта.

На Рис. 4.14 показаны зависимости фототока 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 верхний Pt электрод и (б) полупрозрачный верхний Pt электрод. Видно, что стационарные значения фототока в случае полупрозрачного электрода оказываются в 100 раз больше, (кривые 1 и 2), чем при использовании непрозрачного электрода, то есть, ток вырос главным образом пропорционально площади контакта, а не его периметру. Кроме того, значения токов, снимаемых с полупрозрачного электрода, хорошо коррелируют с величиной освещенной площади электрода: токи падают в 2 раза, кривые 3, 4, когда половина поверхности электрода закрыта от освещения. Заметим, что увеличение площади контакта уменьшает величину латерального поля, следовательно, и его возможный вклад в фототок.

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

Заключение к главе 4

В главе 4 приведено описание развитой двумерной модели межзеренного фотовольтаического эффекта, наблюдаемого в исследуемых M/PZT/M конденсаторах. В этой модели учитывается взаимное влияние поляризации и электрического поля друг на друга, а также неоднородное распределение поляризации внутри зерна, вызванное влиянием деполяризующего поля. Модель позволяет найти координатные распределения электростатического потенциала, электрического поля и

поляризации внутри зерна и в канале, поляризационного заряда на границе зерна, плотности носителей заряда и плотности токов, текущих в канале. Показано, что моделирование в рамках развитой 2D модели фотовольтаического эффекта объясняет возникновение фототока при облучении поляризованной и замкнутой накоротко конденсаторной структуры M/PZT/M. Хорошее согласие между рассчитанной и измеренной зависимостью фототока от остаточной поляризации пленки подтверждает положенную в основу развитой модели идею о том, что движущей силой наблюдаемого фотовольтаического эффекта является деполяризующее поле, генерированное межзеренным нескомпенсированным поляризационным зарядом.

Глава 5. Исследование фотоэдс межзеренного фотовольтаического эффекта в М/PZT/М структурах

Аннотация

В главе 5 приведены результаты измерения фотоэдс межзеренного фотовольтаического эффекта. Показано, что измеренная зависимость фотоэдс от остаточной поляризации разумно согласуется с развитой нами моделью межзеренного фотовольтаического эффекта для поликристаллических PZT пленок. Показано, что величину и направление встроенного поля в межзеренном канале поликристаллических PZT пленок можно определить из измерений фотоэдс при нулевой поляризации с чувствительностью порядка милливольт, что более чем на порядок превышает чувствительность методов измерения встроенных полей из асимметрии петель гистерезиса или C-V характеристик.

Публикации к главе 5: [A21,A22]

§ 5.1 Литературный обзор работ по исследованию фотоэдс при облучении PZT пленок светом УФ диапазона

Как известно, фотовольтаический эффект предполагает существование в объекте внутреннего поля, которое проявляется либо в протекании фототока во внешней замкнутой накоротко цепи, либо в возникновении фотоэдс на концах разомкнутой цепи. Поэтому изучение фотоэдс, так же как и короткозамкнутого фототока, способствует выявлению природы ФВ эффекта. Ниже приводится обзор результатов исследования фотоэдс при облучении PZT пленок светом УФ диапазона.

Так в работе [53] сообщается об измерении фотоэдс при облучении полученной методом золь-гель PZT пленки светом диапазона 300-390 nm. Поскольку верхний Ni электрод был непрозрачным, то сигнал собирался с площади, примыкающей к электроду. Величина и полярность фотоэдс не зависела от поляризации пленки, находящейся под электродом, и составляла ~ 0.6 V. Предполагается, что обедненный кислородом поверхностный слой PZT имеет *n*-тип проводимости и образует *pn* переход с объемной частью PZT пленки, имеющей *p*-тип проводимости. Внутреннее поле *pn* перехода разделяет фотовозбужденные у поверхности пленки носители, что объясняет наблюдаемый ФВ эффект. Аналогичная интерпретация с *pn* переходом использовалась для объяснения поляризационно-независимой фотоэдс величиной 0.7-0.8 V, измеряемой при облучении эпитаксиальной пленки PZT/Nb-doped SrTiO₃(STON) светом с энергией кванта 3.44 eV [54]. Но в отличие от [53], переход здесь возникает между пленкой PZT с *p*-типом проводимости и нижним STON электродом с *n*-типом проводимости. Поляризационно-независимая фотоэдс величиной ~ 0.8 V, измеряемая при облучении структур Ni/PZT/Pt светом диапазона 300-390 nm, объяснялась как наличием *pn* перехода в объеме пленки вблизи верхнего электрода, так и барьером Шоттки вблизи нижнего электрода[55].

В работе [56] сообщается об измерении фотоэдс ~ 0.8 V при облучении УФ пленки PLZT толщиной 4 μm с прозрачным верхним ITO электродом, что объясняется объемным фотовольтаическим эффектом. В работе [60] исследовалась фотоэдс в эпитаксиальных Au/PLZT/STON и хаотически-ориентированных поликристаллических Au/PLZT/Pt пленках разной толщины при облучении их УФ светом. Показано, что в неполяризованных пленках наблюдалась независимая от их толщины фотоэдс величиной ~ -0.25 V в поликристаллических и $+0.6$ V в эпитаксиальных пленках, что объясняется разностью высоты барьеров Шоттки на интерфейсах двух электродов. В то же время, фотоэдс поляризованных пленок линейно росла с

толщиной в отрицательно поляризованных пленках и линейно уменьшалась для положительно поляризованных пленок.

Более подробное исследование стабильности и величины фотоэдс в поликристаллических пленках PLZT толщиной 814 nm дано этими же авторами в работе [81]. Они исследовали структуры в двух конфигурациях электродов емкости: Au/PLZT/Pt сэндвич и в плоскости пленки, in-plane, Au/PLZT/Au, где два Au электрода находились на расстоянии 10 μm . Показано, что в in-plane конфигурации величина фотоэдс равняется нулю в неполяризованной пленке и растет со временем облучения симметрично по величине в положительные значения при положительной поляризации и в отрицательные значения при отрицательной поляризации, достигая значений ~ 2 V. В конфигурации сэндвич в неполяризованной пленке наблюдается отрицательная величина фотоэдс ~ -0.25 V, и ее несимметричный рост со временем облучения до ~ 0.1 V при положительной поляризации и до -0.5 V при отрицательной поляризации пленки. Такое поведение объясняется разностью в высоте барьеров Шоттки на контактах с Au и Pt электродами, которая равна 0.37 eV.

Наблюдение фотоэдс в неполяризованной пленке указывает на существование в ней встроенного поля, не связанного с поляризацией. Свидетельством существования встроенных полей в PZT является и эффект «самополяризации», когда пленки оказываются поляризованными непосредственно после их изготовления без приложения к ним поляризирующего электрического поля [82-89].

В работе [82] сильный эффект самополяризации проявлялся в высоких значениях пирозлектрических коэффициентов в магнетронных пленках PZT тетрагонального состава сразу после их изготовления, а также в асимметрии измеряемых петель гистерезиса и C-V характеристик. Так типичное смещение величины поля относительно нуля по оси абсцисс составляло $\sim 7 \cdot 10^4$ V/cm в петлях гистерезиса и $\sim 8 \cdot 10^4$ V/cm в C-V характеристиках, что почти в два раза меньше указанного значения коэрцитивной силы, $\sim 1.3 \cdot 10^5$

V/cm. В работе [83] сообщается о существенной самополяризации золь-гель пленок PZT внутренним полем в процессе их охлаждения ниже температуры фазового перехода. Предполагается, что за наблюдаемый эффект ответственно встроено поле барьера Шоттки между пленкой и нижним электродом. В работе [84] показано, что самополяризация магнетронных пленок PZT вызывается полем пространственного заряда, создаваемого кислородными вакансиями, которые накапливаются на границах зерен. В работе [85] показано, что направление самополяризации зависит от избытка свинца в керамической мишени относительно её стехиометрического состава и изменяется на противоположное с увеличением содержания PbO. В работе [35] показано, что избыток свинца в виде оксида свинца локализуется на межзеренных границах и интерфейсах пленки с нижним и верхним Pt электродами, что может приводить к появлению внутреннего поля и самополяризации при несимметричной плотности заряда на интерфейсах. С асимметрией плотности интерфейсного заряда связывают самополяризацию также и в работе [86].

В работе [87] показано, что источником самополяризации в магнетронных M/PZT/M конденсаторах является интерфейс нижнего электрода. Эффект самополяризации связывается с двумя факторами: *n*- или *p*- типом проводимости, обусловленным вакансиями кислорода или свинца, соответственно, или другими примесями в пленке, и высокой плотностью ловушек на нижнем интерфейсе структур [87]. Причиной возникновения самополяризации в магнетронных M/PZT/M конденсаторах называется появление электронов на нижнем интерфейсе структуры в процессе охлаждения после высокотемпературной термообработки пленки, которые создают поляризующее поле [88]. Предполагается, что такой механизм самополяризации СЭ пленок носит универсальный характер. Позднее эти же авторы показали, что в результате высокотемпературной обработки самополяризованных пленок PZT, содержащих избыток оксида свинца, и продолжительной последующей выдержке при комнатной температуре

происходит перераспределение заряда в приэлектродных областях пленки. Это приводит к исчезновению самополяризованного состояния и устранению диэлектрической неоднородности [89].

Исследование асимметрии гистерезисных петель в конденсаторах с разным металлом верхнего электрода Al(Ni,Ag,Au)/PZT/Pt выявило в этих структурах встроенные потенциалы U_b : -0.7, -0.4, +0.8, -0.2 V, соответственно [90]. Показано, что возникновение этих встроенных потенциалов не связано с электронными процессами на интерфейсе металл/сегнетоэлектрик. Оно вызвано влиянием окисляющих химических реакций в электрохимической ячейке M/PZT/M, что приводит к возникновению электродвижущей силы или измеряемого встроенного потенциала.

Таким образом, измерение фотоэдс в неполяризованных M/PZT/M конденсаторах или наблюдение асимметрии петель гистерезиса и C-V характеристик свидетельствуют о существовании в структурах встроенных полей, не связанных со спонтанной поляризацией. Причиной встроенных полей могут быть объемные заряды в зерне, а также заряды, локализованные на различного рода структурных неоднородностях, формирующие локальные *pn* переходы и несимметричные барьеры Шоттки. Заметим, что характерные значения встроенного барьера составляют доли вольта и вольты, а встроенные поля $\sim 10\text{--}100$ kV/cm [35,53-56,60,81,82,86-90], что приближается к типичным значениям коэрцитивной силы PZT, поэтому они могут влиять на надежность работы элементов памяти, и их изучение представляет интерес.

§ 5.2 Измерение фотоэдс межзеренного фотовольтаического эффекта

Измерение фотоэдс межзеренного ФВ эффекта проводилось методом компенсации фототока межзеренного ФВ эффекта встречным транспортным током: за значение фотоэдс принималось взятое с обратным знаком значение внешнего компенсирующего смещения, при котором ток через структуру

равнялся нулю. Процедура измерения фотоэдс такая же, как и при измерении фототока. Сначала, чтобы стереть предысторию, исследуемая структура деполяризуется. Затем она поляризуется, например отрицательным смещением $V = -1.7$ V. После того, как поляризующий импульс выключается, и переходной ток уменьшается до нуля, структура освещается светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, и во внешней цепи наблюдается положительный фототок. Зависимость фототока от времени освещения приведена на Рис. 5.1. Использование верхнего полупрозрачного Pt электрода обеспечивает вклад в фототок носителей, возбуждаемых в межзеренных каналах под всей площадью электрода, так что стационарный ток положительного направления достигает величины ~ 4 nA.

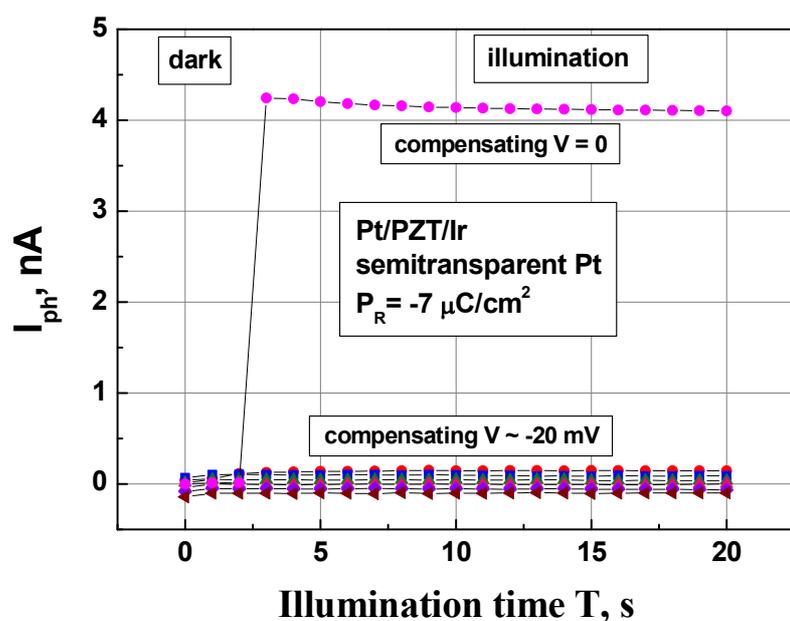


Рис. 5.1. Зависимости фототока от времени освещения поляризованной структуры Pt/PZT(115nm)/Ir светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ при разных компенсирующих смещениях. Верхний полупрозрачный Pt электрод толщиной 10 nm с радиусом $750 \text{ }\mu\text{m}$ имел коэффициент пропускания света $T \sim 0.56$.

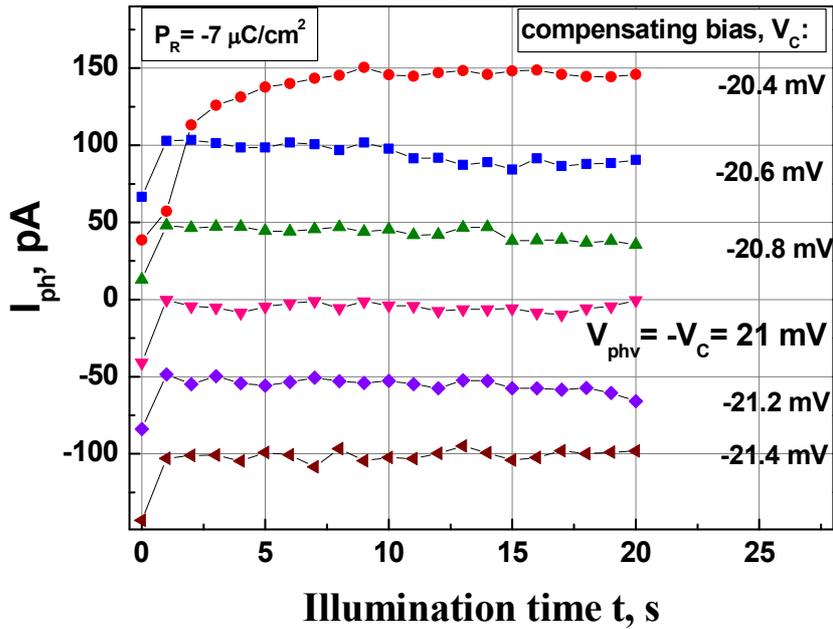


Рис. 5.2. Зависимости фототока от времени освещения поляризованной структуры Pt/PZT(115nm)/Ir светом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $3.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при разных значениях компенсирующего смещения V_C .

Если теперь к структуре прикладывать внешнее компенсирующее отрицательное смещение, то отрицательный транспортный ток будет компенсировать положительный фотовольтаический ток, как это показано на Рис. 5.1 и более детально на Рис. 5.2. Видно, что компенсирующее смещение в -20.4 mV уменьшает фототок в ~ 30 раз, и с дальнейшим постепенным увеличением смещения всего на 1 mV значение положительного стационарного фототока уменьшается, достигает нуля, меняет знак на отрицательный и далее увеличивается. Поскольку за величину фотоэдс принимается взятое с обратным знаком значение компенсирующего смещения, при котором ток через структуру равняется нулю, то $V_{phv} = -V_C = 21 \text{ mV}$ для структуры, поляризованной смещением в -1.7 V . Шаговое изменение компенсирующего смещения в 0.2 mV позволяет измерять значение фотоэдс с точностью выше 1 mV .

Выполнив такие измерения для разных значений поляризующего смещения, и определив зависимость $P_R(V)$, как это описано в § 3.2.2, можно найти зависимость фотоэдс от остаточной поляризации.

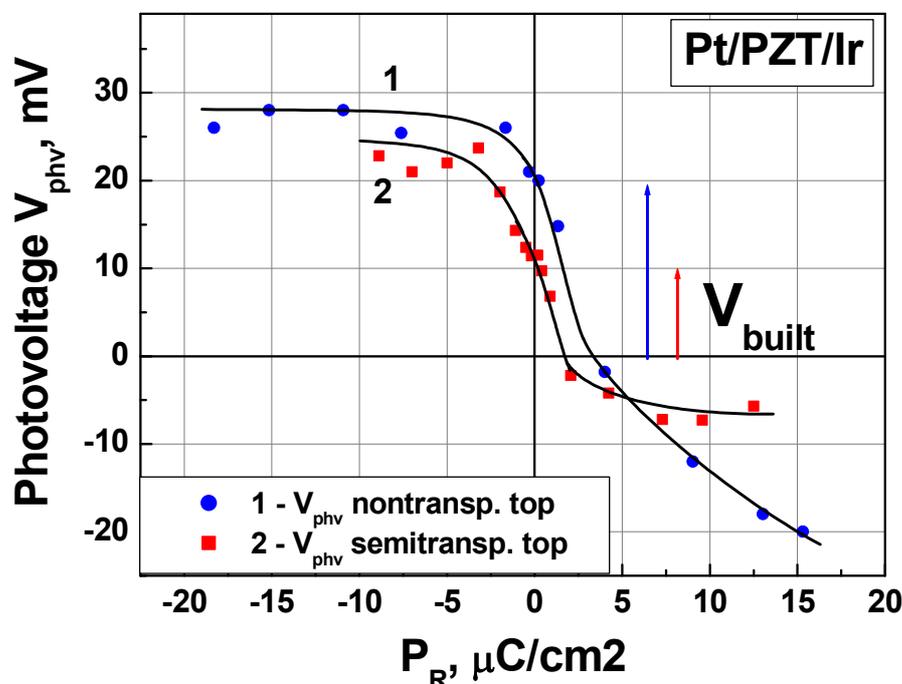


Рис. 5.3. Зависимости фотоэдс V_{phv} от величины остаточной поляризации P_R , измеренные в одной и той же структуре Pt/PZT(115nm)/Ir для непрозрачного, кривая 1, и полупрозрачного, кривая 2, верхнего электрода.

На Рис. 5. 3 приведены зависимости фотоэдс V_{phv} межзеренного ФВ эффекта, измеренные в одной и той же структуре Pt/PZT(115nm)/Ir для непрозрачного, кривая 1, и полупрозрачного, кривая 2, верхнего электрода. Видно, что поведение фотоэдс аналогично зависимости фототока от остаточной поляризации, показанной на Рис. 3.10. Знак фотоэдс противоположен знаку P_R , а величина V_{phv} пропорциональна P_R и выходит на насыщение при больших значениях P_R .

Видно, что для непрозрачного электрода фотоэдс оказывается большей. Например, при $P_R = 0$, V_{phv} для полупрозрачного электрода равняется 10 mV, а для непрозрачного - 20 mV. Возможная причина этого состоит в следующем. Фототок определяется внутренним электрическим полем,

создаваемым электрическими зарядами внутри структуры, а транспортный ток - приложенным электрическим полем. Как показали расчеты для непрозрачного электрода, где мы имеем дело с краевым эффектом, области, занятые этими полями, не совпадают в отличие от ситуации, которая имеет место в случае полупрозрачного электрода. Поэтому, строго говоря, корректное измерение фотоэдс в межзеренных каналах возможно только с полупрозрачным электродом.

Среднее значение встроенного поля, измеренного при $P_R = 0$ в 115 nm пленке, равно 0.87 kV/cm, что существенно меньше коэрцитивного поля $E_C = 45$ kV/cm. Положительный знак поля показывает, что оно направлено от нижнего Ir к верхнему Pt электроду. С ростом поляризации величина фотоэдс растет и для полупрозрачного электрода выходит на насыщение. За вычетом значения фотоэдс при нулевой поляризации, насыщенные значения фотоэдс оказываются равными +13 mV и -16 mV при отрицательной и положительной остаточной поляризации, соответственно. Насыщенные значения фотоэдс в поляризованной пленке соответствуют средней величине деполяризующего поля в канале $E = \frac{V_{phv}}{d} \sim 1.5 \cdot kV/cm$, что хорошо согласуется с рассчитанным средним значением $E = 2$ kV/cm, см. § 4.3.2, Рис. 4.5 (б).

На Рис. 5. 4 приведены распределения потенциала вдоль межзеренного канала, рассчитанные в рамках развитой нами модели ФВ эффекта с учетом ионизованных доноров в канале и акцепторов в зерне для отрицательной остаточной поляризации $P_R = -20$ $\mu C/cm^2$. Так, кривая 1 соответствует отсутствию заряженных примесей в пленке, кривая 2 рассчитана для плотности доноров в канале $N_D = 10^{18}$ cm^{-3} , кривая 3 учитывает плотность акцепторов в зерне $N_A = 10^{18}$ cm^{-3} [A21,A22]. Видно, что падение потенциала в средней части канала, которое и является движущей силой ФВ эффекта, не зависит от наличия заряженных примесей и равняется 12 mV, что хорошо согласуется с измеренным значением ~ 13 mV.

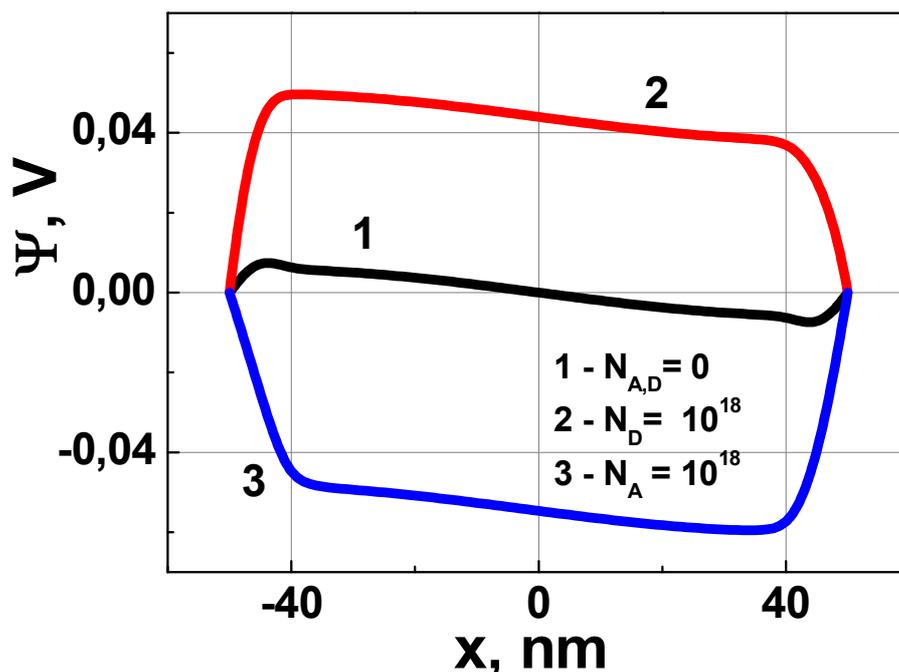


Рис. 5.4. Распределение потенциала вдоль межзеренного канала, рассчитанное для $P_R = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и разной плотности доноров N_D в канале и акцепторов N_A в зерне: 1- $N_D = 0$, $N_A = 0$; 2 - $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_A = 0$; 3 - $N_D = 0$, $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Таким образом, измеренная зависимость $V_{\text{phv}}(P_R)$ разумно согласуется с развитой нами моделью межзеренного ФВ эффекта для поликристаллических PZT пленок. В этом случае величина и направление фотоэдс задается деполяризующим полем, которое генерируется нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах PZT зерен. Фотоэдс, измеренная при нулевой поляризации, характеризует встроенное поле межзеренного канала.

§ 5.3 Метод измерения встроенного поля в межзеренных каналах М/PZТ/М структур

Тонкопленочные сегнетоэлектрические М/PZТ/М структуры широко используются для создания не только энергонезависимой памяти, но и активных элементов в устройствах микромеханики, пьезо- и пиро

электрических сенсоров различного назначения [84]. Эффективность работы структур в таких устройствах зависит от многих факторов, в том числе от условий формирования СЭ фазы, способности спонтанной поляризации менять направление под действием поляризующего смещения. В этой связи наличие встроенных полей в СЭ пленке может существенно влиять на надежность их работы. Например, упомянутый в § 5.1 эффект самополяризации, когда пленки оказываются поляризованными сразу после их изготовления без приложения к ним поляризующего смещения, свидетельствует об актуальности проблемы исследования встроенных полей в PZT пленках.

В исследуемых нами пленках со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами существуют межзеренные проводящие каналы, по которым текут транспортные токи, а внутри каналов могут возникать внутренние электрические поля. Встроенное поле в межзеренных каналах можно определить из измерений фотоэдс межзеренного ФВ эффекта в условиях поляризации, близкой к нулю. Если остаточная поляризация мала, то ФВ эффект будет вызываться главным образом собственным электрическим полем пленки, который создается объемными зарядами в канале и пленке, а также зарядами ловушек на интерфейсах канал/электрод. Как показано в § 5.2, метод позволяет измерять встроенные барьеры межзеренного канала в десятках милливольт с точностью выше 1 mV, то есть с чувствительностью, более чем на порядок превышающей чувствительность методов измерения встроенных полей из асимметрии петель гистерезиса и C-V характеристик.

Заметим, что в исследуемых пленках измеренные значения встроенных потенциалов в межзеренных каналах, ~10-20 mV, оказываются заметно меньше значений, получаемых из измерения асимметрии петель гистерезиса, которые составляют 30-100 mV. Это означает, что хотя внутреннее электрическое поле в канале определяется электрическими зарядами, как в канале, так и в зерне, оно не может служить характеристикой тех факторов,

которые вызывают асимметрию гистерезисных петель. И, наоборот, методы измерения этой асимметрии гистерезисных петель не позволяют оценить величину встроенного поля в межзеренных каналах.

Однако при наблюдении эффекта самополяризации в текстурированных пленках PZT с гетерофазными границами можно оценить возможный вклад в этот эффект межзеренного канала. Для этого достаточно освещать изготовленные и специально неполяризованные структуры светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, и контролировать возникновение короткозамкнутого фототока или фотоэдс. Величина и направление фотоэдс будут определяться встроенным барьером межзеренного канала самополяризованной пленки.

Заключение к главе 5

Измеренная в тонкопленочных M/PZT/M конденсаторах зависимость фотоэдс от остаточной поляризации хорошо согласуется с развитой нами моделью межзеренного фотовольтаического эффекта для поликристаллических текстурированных PZT пленок. В поляризованных структурах величина и направление фотоэдс задается деполяризующим полем, которое генерируется нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах PZT зерен. В деполяризованных структурах величина и направление фотоэдс задается встроенным полем межзеренного канала, которое можно измерить с чувствительностью в милливольты, что более чем на порядок превышает чувствительность методов измерения из асимметрии петель гистерезиса или C-V характеристик.

Глава 6. Экспериментальное исследование сохранения фотовольтаического эффекта и удержания поляризации со временем в однажды поляризованных М/PZT/М структурах

Аннотация

В главе 6 показано, что фототок межзеренного фотовольтаического эффекта может служить критерием существования деполяризующего поля, который генерируется нескомпенсированной частью поляризационного заряда, и поэтому его можно использовать для экспериментального изучения удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда со временем. Из измерений долговременной релаксации фототока показано, что стационарный фототок в однажды поляризованной структуре Pt/PZT/Ir, измеряемый в течение полутора лет хранения без повторной поляризации, уменьшается всего на 10-50% своей величины, в зависимости от поляризации структуры. Это означает, что в течение полутора лет хранения деполяризующее поле в пленке не исчезло, поляризационный заряд, генерирующий деполяризующее поле, не был скомпенсирован, тем самым, указывая на то, что поляризация также сохранилась. Прямые измерения удержания остаточной поляризации в пленке подтверждают этот вывод.

Публикации к главе 6: [A11,A22,A25]

§ 6.1 Введение

Важнейшей характеристикой надежности работы элемента СЭ памяти является его способность сохранять или удерживать остаточную поляризацию пленки в период ожидания между записью и считыванием. Эта

способность называется общепринятым термином “Retention”. Уменьшение записанной поляризации $+P_R$ или $-P_R$ в период ожидания, или потери Retention, может в конечном итоге привести к невозможности различить два логических состояния. Поэтому исследование потерь Retention в СЭ конденсаторах является актуальной задачей.

В СЭ конденсаторе поляризация пленки измеряется как заряд, наведенный на электродах поляризационным зарядом, возникающим на краях СЭ пленки. Действительно, внешнее смещение V ориентирует СЭ домены пленки в направлении поляризующего поля, внутри пленки возникает направленная спонтанная поляризация P , величина которой зависит от V . На краях СЭ пленки, где спонтанная поляризация обращается в ноль, возникает поляризационный заряд $\rho = -divP$ разного знака, как показано на Рис. 6.1. Этот поляризационный заряд ρ наводит на металлическом электроде заряд такой же величины, но противоположного знака, что вызывает во внешней цепи переходной ток, регистрируя который можно определить величину протекшего заряда, то есть, поляризацию в пленке. В этом случае внешние электроды СЭ конденсатора заряжены и между ними существует разность потенциалов V .

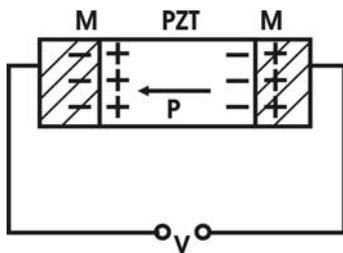


Рис. 6.1. Схема, иллюстрирующая возникновение поляризационного заряда на интерфейсах СЭ пленки.

Когда смещение выключено, $V = 0$, внешняя цепь замыкается накоротко, в объеме пленки сохраняется остаточная поляризация P_R , следовательно, на краях пленки существует поляризационный заряд разного знака. В случае идеального контакта СЭ пленки с металлом свободные носители электродов полностью компенсируют поляризационный заряд. Это означает, что на границе с сегнетоэлектриком в металле на расстоянии длины экранирования

Томаса-Ферми [91] возникает слой с избытком $+\delta n$ или недостатком $-\delta n$ электронов, который и компенсирует поляризационный заряд в пленке. Для возникновения таких экранирующих слоев надо, чтобы число электронов δn из одного электрода (правого, на Рис. 6.1) перетек по внешней короткозамкнутой цепи в другой (левый) электрод. В этом случае внутри пленки сохраняется остаточная поляризация, поляризационные заряды на краях пленки полностью скомпенсированы и деполяризующее поле в пленке не возникает, электроды конденсатора не заряжены и на них нет разности потенциалов. Если внешнее смещение выключается, но цепь при этом разрывается раньше, чем экранирующие электроны успевают перетечь по ней между электродами, то электроды оказываются заряженными и на них возникает разность потенциалов.

При исследовании потерь Retention нас интересует, как изменяется с течением времени уже записанная величина P_R . Если к СЭ конденсатору с записанной остаточной поляризацией P_R приложить смещение, превышающее коэрцитивную силу, то возможны два типа переключения заряда, как это показано на Рис. 6.2.

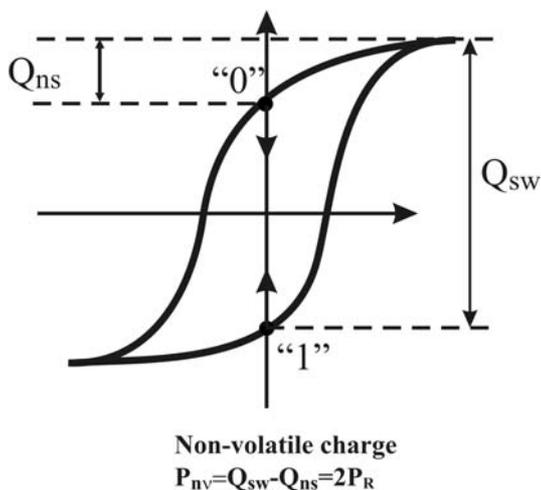


Рис. 6.2. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса, иллюстрирующая происхождение энергонезависимого заряда.

Если полярность смещения V совпадает с полярностью записанной P_R , то в цепи протекает небольшой заряд Q_{NS} , который соответствует изменению поляризации \hat{P} , не переключающейся (non-switching) по направлению. Если полярности V и P_R противоположны, то в цепи протекает большой заряд Q_{SW} ,

соответствующий переключающейся (switching) по направлению поляризации P^* . Как видно на Рис. 6.2, разница между Q_{SW} и Q_{NS} соответствует удвоенному значению остаточной поляризации $P^* - P^\wedge = 2P_R$, которое называется энергонезависимый заряд. Поэтому методы исследования потерь Retention построены на измерении энергонезависимого заряда в зависимости от времени ожидания [92].

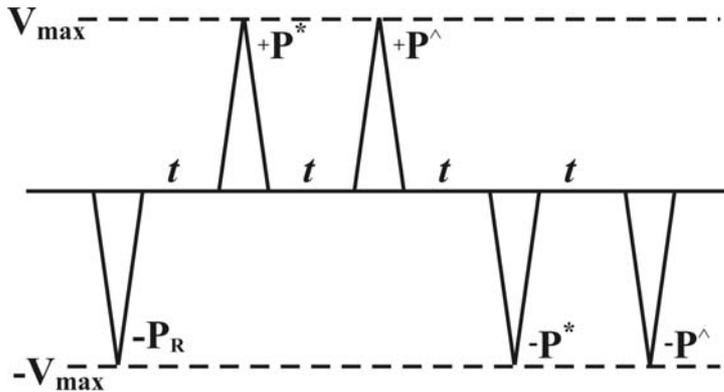


Рис. 6.3. Схема стандартных тестовых импульсов, используемых для изучения потерь поляризации со временем.

На Рис. 6.3 схематически показан стандартный набор тестовых импульсов, которые используются для измерения потерь поляризации [93]. Первый импульс задает начальную остаточную поляризацию $-P_R$. Вторым импульсом, который имеет положительное направление, называется положительно-переключающим и измеряет поляризацию P^* , возникающую при переключении конденсатора из состояния $-P_R$ в состояние $+P_R$. Вторым положительным импульсом измеряется не переключаемую поляризацию P^\wedge . Если время ожидания перед измерением P^* и P^\wedge одинаковое, то их разница это двойная остаточная поляризация, которая соответствует этому времени ожидания. Следующие два импульса в отрицательном направлении дают значения $-P^*$ и $-P^\wedge$, и так далее. Этот стандартный набор тестовых импульсов, повторяемый для разных времен ожидания, обеспечивает всю информацию о гистерезисной петле, необходимую для измерения потерь поляризации.

§ 6.2 Литературный обзор работ по исследованию удержания поляризации в PZT пленках

Потери поляризации во время хранения в СЭ конденсаторах интенсивно исследовались. В работе [94] показано, что энергонезависимый заряд в PZT конденсаторах обычно уменьшается с увеличением времени и температуры хранения. Скорость затухания, полученная подгонкой измеряемой величины поляризации к уравнению с протяженной экспонентой, была связана с процессом кристаллизации PZT и указывала на активационный характер распада. Наблюдаемые энергии активации лежали в интервале 0.95 и 0.97 eV, что характерно для энергии миграции кислородных вакансий в перовскитных оксидах [95]. Авторы предполагают, что затухание поляризации в PZT конденсаторах связано с миграцией кислородных вакансий в пленках. С увеличением времени ожидания растет число доменов, пинингованных кислородными вакансиями, и поэтому измеряемый энергонезависимый заряд уменьшается. В работе [20] показано, что значительные потери в сохраняемой поляризации на коротких временах ожидания, $t < 1s$, в подвергнутых многократным переключениям Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃/Pt конденсаторах, можно описать степенным законом. Влияние импульсов напряжения на распределение времен релаксации поляризации указывает на то, что потери Retention должны активироваться деполяризующим полем, и эти потери растут с увеличением числа переключений в конденсаторах. Этот эффект можно объяснить в терминах возрастания деполяризующего поля за счет роста интерфейсного пассивного слоя, вызванного многократным переключением конденсатора. Чтобы прояснить механизм потерь поляризации в этих Pt/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃/Pt конденсаторах авторы исследовали профили токов переключения после их выдержки при температуре 125⁰C в течение 100 часов и обнаружили уменьшение пиковой величины тока и увеличение времени переключения,

что было приписано росту внутреннего поля [21]. Сравнение с характеристиками переключения только что изготовленного конденсатора и использование уравнения Мерца [96] позволило оценить величину внутреннего поля ~ 42 kV/cm. Основной причиной потерь поляризации названо обратное переключение поляризации, запускаемое внутренним полем [21].

В работе [22] исследованы тонкопленочные PZT конденсаторы разной толщины и конфигурации электродов. Показано, что уменьшение остаточной поляризации обусловлено существованием деполяризующего поля, возникновение которого связано с верхней поверхностью пленки и зависит от статического потенциала, вызванного заряженными дефектами на этом интерфейсе.

В работе [23] приведены результаты прямого наблюдения микроскопического происхождения обратного переключения в СЭ тонких пленках, полученные с использованием пьезоотклика силового микроскопа. Статические и динамические пьезоэлектрические изображения индивидуальных зерен поликристаллической пленки генерировались смещением, подаваемым на тип атомно-силового микроскопа. Показано, что спонтанное переключение зарождается на границе зерна, и потери поляризации осуществляются через дисперсионный, непрерывный во времени хаотический процесс, определяемый протяженным экспоненциальным распадом остаточной поляризации.

В работе [97] сообщается об исследовании удержания поляризации в ориентированных тетрагональных пленках PZT методом Piezoresponse Scanning Force Microscopy (SFМ) на наноразмерном уровне. При наблюдении процесса переключения поляризации было обнаружено, что под действием приложенного поля домен зарождался на поверхности и разрастался как вперед, так и вбок. Это отличается от общепринятой модели переключения, в которой боковой рост происходит после того, как растущий вперед домен достигает противоположной поверхности. Было исследовано поведение

Retention в одном домене диаметром ~ 270 nm. Показано, что обратное переключение одновременно вперед и вбок ведет к уменьшению пьезоотклика домена и его площади. Подгонка временной зависимости уменьшения площади домена к протяженному экспоненциальному закону дает величину постоянной времени распада $\sim 10^5$ s.

Чтобы понять механизм потерь микроскопической поляризации в поликристаллических и эпитаксиальных $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ пленках, в работе [98] исследованы рост и стабильность доменов с помощью электростатической силовой микроскопии. Потери поляризации определялись усреднением площади изображений переключаемых доменов. В электрическом поле 1 MV/cm средние скорости доменной стенки в процессе роста домена оцениваются как 30 nm/s для поликристаллической и 50 nm/s для эпитаксиальной PZT пленки. Показано, что потери Retention можно описать протяженной экспоненциальной функцией с постоянной времени распада $\sim 10^5$ s. Предполагается, что протяженное экспоненциальное затухание усредненной поляризации должно возникать из-за суперпозиции релаксационных процессов всех доменов, релаксирующих независимо со своими характеристическими временами релаксации.

Доменная структура и потери Retention в Pt/PZT/Pt тонких пленках перовскитной структуры с преимущественной ориентацией (111) исследовалась с помощью сканирующей силовой микроскопии [99]. Изображения амплитуды и фазы пьезоотклика показывают сложный темный, яркий и серый контраст, что свидетельствует о смещении ориентации зерен и выстраивании доменов в СЭ пленке. Яркие и темные области на изображениях фазы соответствуют направлению поляризации с-домена сверху-вниз и снизу-вверх. Серые области означают, что вектор поляризации домена отклоняется от нормали к пленке. Зависящие от времени изображения поверхностного потенциала и профилей линий потенциала показывают, что потенциал затухает со временем, причем в области,

поляризуемой более высоким электрическим полем, затухание потенциала происходит быстрее в пределах первых 15 минут.

С помощью измерений пьезоотклика и контактной атомно-силовой микроскопии продемонстрирована взаимосвязь между потерями поляризации в монокристаллической PbTiO_3 пленке и токами утечки [24]. Показано, что быстрое переключение спонтанной поляризации может быть доминировано токами утечки. Обнаружено, что переключение поляризации в отсутствие электрического поля следует экспоненциальному поведению $1 - \exp[-(t/k)^d]$, где $d > 1$. Это отличается от дисперсионного хаотического процесса с $d < 1$, в котором потери поляризации связываются с границами зерен.

В работе [25] предложена модель, которая описывает потери поляризации в поляризованных тонкопленочных СЭ конденсаторах в зависимости от времени и температуры. Модель рассматривает переключение поляризации, которое происходит под действием деполяризующего поля, сила которого зависит от характера интерфейса и пассивного слоя, сформированного между электродами и СЭ материалом. В работе [26] развита модель потерь поляризации на коротких и длинных временных шкалах в СЭ тонкопленочных конденсаторах, рассматривающая переключение поляризации, вызванное деполяризующим полем. Показано, что предсказание этой модели находится в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями, описанными в литературе. Модель объясняет, почему степенной закон дает лучшую подгонку на коротких временах, < 1 s, а протяженная экспоненциальная функция дает более точное описание на длинной шкале времен (> 100 s).

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что основной причиной потерь поляризации в период хранения поляризованных тонкопленочных М/PZТ/М конденсаторов считается обратное переключение поляризации, вызванное деполяризующим полем.

§ 6.3 Экспериментальное исследование удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда в исследуемых M/PZT/M структурах

§ 6.3.1 Введение

Хорошее согласие между измеренными и рассчитанными зависимостями фототока и фотоэдс от остаточной поляризации пленки, продемонстрированное в § 4.3.4 и § 5.2, соответственно, подтверждает положенную в основу развитой модели идею о том, что движущей силой наблюдаемого ФВ эффекта является деполяризующее поле, которое создается нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах зерен. В этом случае у нас есть основание сформулировать для исследуемых структур следующие утверждения.

В поляризованной структуре остаточная поляризация создает поляризационный заряд на краях зерен PZT. Если этот заряд не полностью экранирован свободными носителями электродов, то нескомпенсированная часть заряда генерирует деполяризующее поле, которое создает в межзеренном канале фототок при наличии носителей заряда. Этот фототок может исчезнуть со временем только в двух случаях. Во-первых, если остаточная поляризация обратилась в ноль, тогда и поляризационный заряд обращается в ноль. Во-вторых, если остаточная поляризация сохраняется, но поляризационный заряд полностью скомпенсирован, поэтому деполяризующее поле и, следовательно, фототок не возникают. Таким образом, фототок межзеренного ФВ эффекта может служить экспериментальным критерием существования деполяризующего поля в пленке и может быть использован для экспериментального изучения удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда с течением времени.

§ 6.3.2 Экспериментальное исследование долговременной релаксации фототока короткого замыкания в исследуемых М/PZТ/М структурах

Идея эксперимента состоит в том, чтобы однажды поляризованный СЭ конденсатор облучать светом через разные промежутки времени хранения и контролировать протекающий в короткозамкнутой цепи фототок. Наблюдение фототока является экспериментальным свидетельством существования в пленке нескомпенсированного поляризационного заряда, и, следовательно, деполяризующего поля.

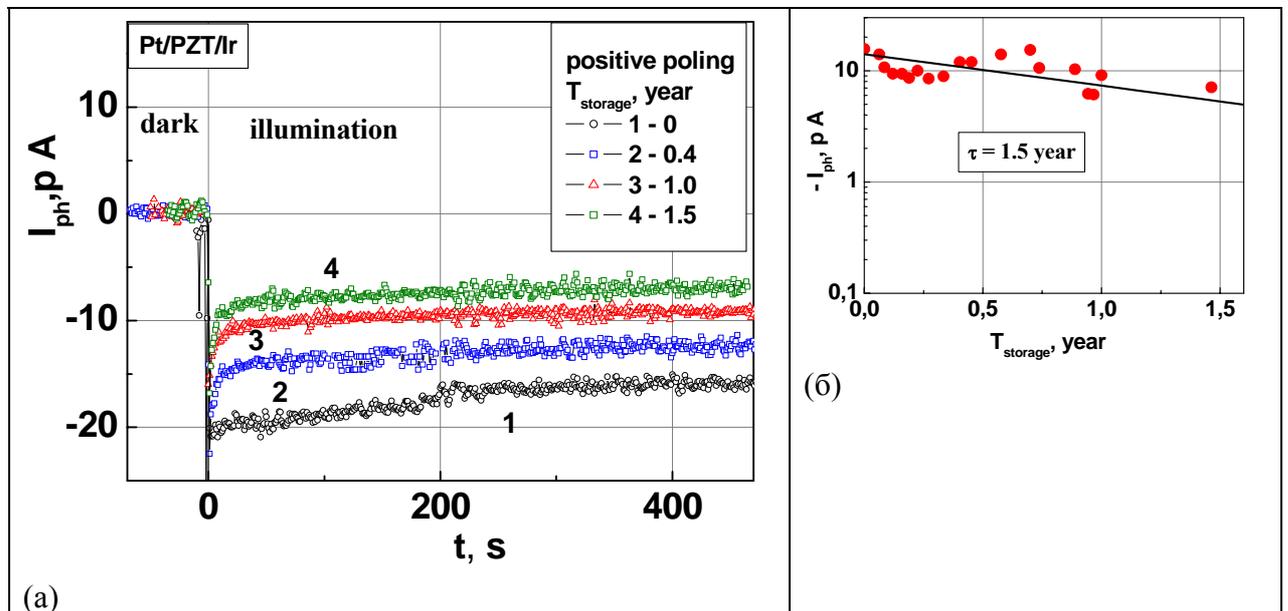


Рис. 6.4 (а) Зависимость фототока от времени освещения светом галогеновой лампы, измеренная сразу после поляризации структуры Pt/PZT/Ir смещением $V = 2$ В, кривая 1, и после ее хранения в темноте без повторной поляризации в течение периода времени T , дни: 2 - 147, 3 - 365, 4 - 545; (б) Значения стационарного фототока, измеренного после 400 с облучения, для всех проведенных измерений в течение полутора лет хранения без повторной поляризации.

На Рис. 6.4 (а) приведены зависимости фототока от времени освещения светом галогеновой лампы Pt/PZT/Ir структуры, поляризованной

положительным смещением $V = 2 \text{ V}$ в течение 200 s [A22,A25]. Кривая 1 соответствует измерению, сделанному сразу после поляризации структуры, а кривые 2, 3 и 4 - после ее хранения в темноте без повторной поляризации в течение 147 дней, одного года и полутора лет, соответственно. На Рис. 6.4 (б) приведены значения стационарного фототока для всех проведенных измерений в течение полутора лет хранения без повторной поляризации [A22,A25].

Разброс в наблюдаемых значениях тока вызван, во-первых, погрешностью измерений, которая может достигать 20%. Во-вторых, мы обнаружили, что облучение структуры в состоянии открытой цепи может изменять величину фототока, измеряемого в короткозамкнутой цепи, на 10-20%. Мы полагаем, что облучение стимулирует эмиссию носителей с уровней ловушек, локализованных на границах зерен. Это в свою очередь меняет величину нескомпенсированного поляризационного заряда на границах зерен, и, как следствие, значение деполяризующего поля и фототока. На Рис. 6.4 (а) видно, что стационарное значение фототока уменьшилось примерно на 30% за 1 год хранения и 50% за 1.5 года хранения. Подгонка данных на Рис. 6.4 (б) к экспоненциальному закону затухания с учетом разброса всех точек дает постоянную времени $\tau = 1.5$ года.

Результаты исследования долговременной релаксации фототока для отрицательно поляризованной структуры Pt/PZT/Ir, приведенные на Рис. 6.5, показывают, что стационарное значение тока за полтора года хранения уменьшилось всего на 10% [A22,A25]. Разная релаксация тока в период хранения для положительно и отрицательно поляризованных структур, хорошо заметна на Рис. 6.4 (а) и 6.5(а). Причина этого явления связана, по-видимому, с экранированием поляризационного заряда зарядом ловушек в процессе хранения структур в темноте и будет обсуждаться в § 6.3.3.

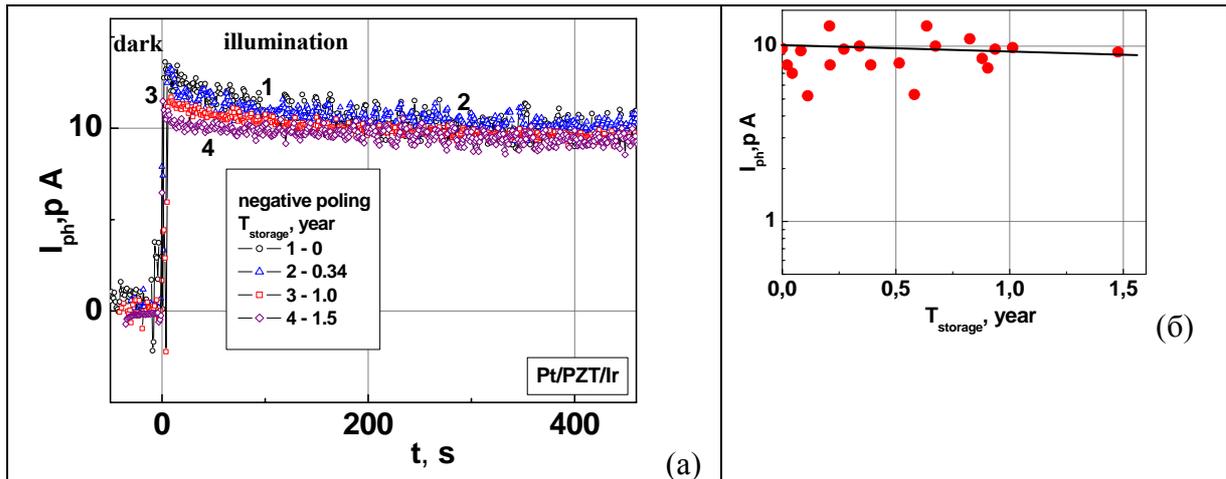


Рис. 6.5 (а) Зависимость фототока от времени освещения светом галогеновой лампы, измеренная сразу после поляризации структуры Pt/PZT/Ir смещением $V = -2$ V, кривая 1, и после ее хранения в темноте без повторной поляризации в течение периода времени T , дни: 2 – 124, 3 – 370, 4 – 550; (б) Значения стационарного фототока, измеренного после 400 s облучения, для всех проведенных измерений в течение полутора лет хранения без повторной поляризации.

Наблюдение фототока через полтора года хранения после поляризации структуры означает, что деполяризующее поле, генерированное нескомпенсированным поляризационным зарядом, не исчезло в структуре за это время. Это свидетельствует о том, что во время хранения структуры поляризационный заряд не был скомпенсирован, и остаточная поляризация в зерне также сохранялась.

Прямые измерения потерь остаточной поляризации, сделанные на той же структуре Pt/PZT/Ir методом стандартных тестовых импульсов переключения, приведены на Рис. 6.6 [A22]. Здесь приведены измеренные значения энергонезависимого заряда от времени хранения для положительной поляризации, $+2P_R$ и для отрицательной поляризации, $-2P_R$. Подгонка данных на Рис. 6.6 к экспоненциальному закону затухания дает значения постоянной времени распада ~ 3.5 года для $+2P_R$ и ~ 1 год для $-2P_R$,

что разумно согласуется с постоянной времени затухания фототока на Рис. 6.4(б).

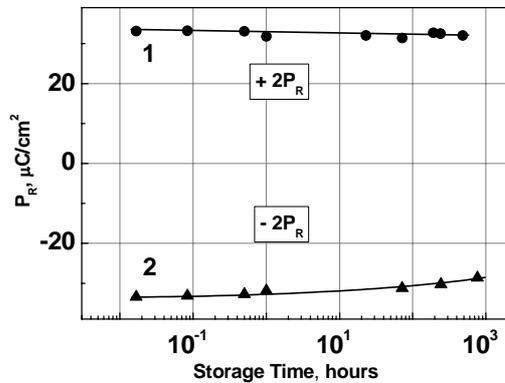
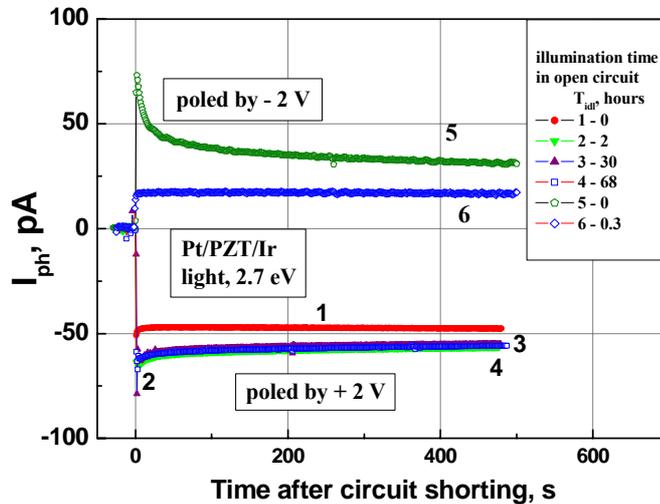


Рис. 6.6. Значения энергонезависимого заряда от времени хранения, измеренные в Pt/PZT/Ir структуре при положительной поляризации, $+2P_R$, и при отрицательной поляризации, $-2P_R$.

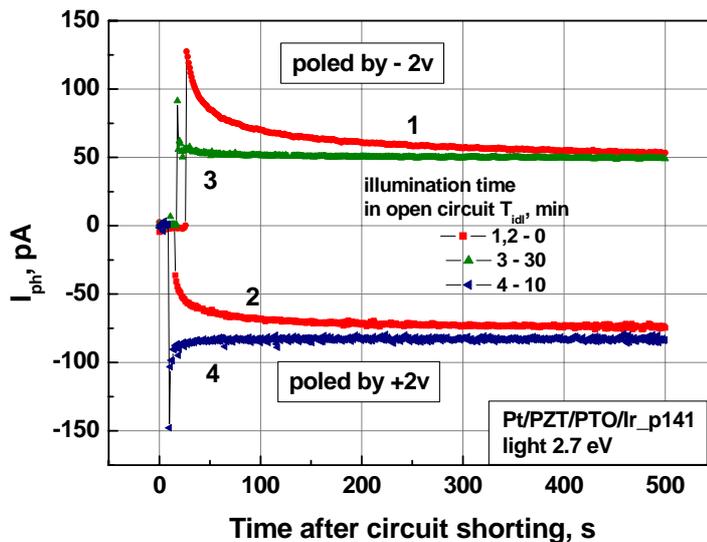
Основываясь на экспериментальных данных, приведенных на Рисунках 6.4, 6.5, и 6.6, мы можем сделать вывод о том, что в исследуемых конденсаторах Pt/PZT/Ir: (1) обычный дефектный слой на интерфейсе PZT/M не вносит заметных зависящих от времени потерь поляризации; (2) поляризация сохраняется в зерне в течение долгого времени (как минимум в течение полутора лет), несмотря на присутствие деполяризующего поля вблизи границ зерен, то есть, деполяризующее поле само по себе не ведет к деградации поляризации в зерне и не разрушает полностью поляризацию вблизи границы зерна; (3) сохранение деполяризующего поля в течение полутора лет означает, что поляризационный заряд не был скомпенсирован в течение этого времени.

Чтобы исследовать возможность компенсации поляризационного заряда фотовозбужденными носителями, поляризованные структуры Pt/PZT/Ir и Pt/PZT/PTO/Ir перед измерением фототока облучались светом с энергией кванта 2.7 eV в условиях разомкнутой внешней цепи в течение времени T_{idl} . И только после такого предварительного облучения внешняя

цепь замыкалась накоротко, чтобы измерить фототок. Предполагалось, что во время предварительного освещения фотовозбужденные носители могут компенсировать поляризационный заряд, потому что цепь – разомкнута.



(a)



(б)

Рис. 6.7. Зависимости фототока от времени освещения структуры (а) Pt/PZT/Ir поляризованной положительно, кривые 1,2,3,4 и отрицательно, кривые 5 и 6, и (б) структуры Pt/PZT/PTO/Ir_p141 поляризованной отрицательно, кривые 1, 3 и положительно, кривые 2 и 4, измеренные для разных времен T_{idl} предварительного освещения структур в режиме холостого хода перед измерением фототока.

Однако, как показывают данные на Рис. 6.7, после закорачивания цепи фототок всегда наблюдался [A25]. Облучение положительно поляризованной структуры Pt/PZT/Ir в режиме холостого хода в течение периода времени вплоть до 68 часов не только не привело к исчезновению фототока, но вызвало некоторое его увеличение, кривые 2-4 на Рис. 6.7 (а). Облучение отрицательно поляризованной структуры не привело к исчезновению тока, но уменьшило его величину до некоторого стационарного значения, кривая 6 на Рис. 6.7 (а). Аналогичные результаты получены на структуре Pt/PZT/PZO/Ir, как видно на Рис. 6.7 (б).

Таким образом, результаты исследований долговременной релаксации фототока, длительное облучение поляризованных структур в режиме разомкнутой цепи и прямые измерения потерь поляризации свидетельствуют о том, что в исследуемых конденсаторах поляризационный заряд оказывается некомпенсированным по меньшей мере в течение полутора лет хранения.

§ 6.3.3 Релаксация фототока короткого замыкания в исследуемых М/PZT/М структурах

В наблюдаемых экспериментах можно выделить три вида релаксации фототока от времени освещения.

Первый вид - это уменьшение фототока в процессе облучения структур, которое наблюдается при любом направлении поляризации и длится десятки и сотни секунд. Пример такой релаксации фототока можно видеть при освещении структур светом галогеновой лампы на Рис. 3.2, Рис. 6.4 (а) и Рис. 6.5 (а), а также на Рис. 4.14 (а) и (б) при освещении светодиодом с энергией кванта 2.7 eV. В нашей модели мы полагаем, что фототок течет по межзеренным каналам фазы PbO. Оценка времени максвелловской релаксации для канала PbO дает малые значения $\tau_{\mu} \sim 0.01-0.1$ s (удельное сопротивление $\sim 10^{10}-10^{11}$ $\Omega\cdot\text{cm}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 10$), которые не могут объяснить наблюдаемой релаксации фототока. Заметное изменение величины остаточной поляризации в процессе обучения

структуры за счет пьезоэлектрического эффекта маловероятно, поскольку для PZT значение пьезоэлектрического коэффициента имеет величину $\sim 0.02 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$. Мощность падающего излучения в 100 mW в условиях отвода тепла подложкой структуры вряд ли существенно нагреет структуру. На указанных рисунках наблюдаемая в процессе облучения релаксация фототока соответствует протекающему во внешней цепи заряду величиной в доли и единицы нанокуллона. Этот заряд можно связать с захватом фотовозбужденных носителей на уровни ловушек в межзеренных каналах и на границах зерен. При этом возникает два механизма, которые могут уменьшать фототок. Носитель, захваченный на ловушку, расположенную вблизи поляризационного заряда, частично экранирует заряд, что приведет к уменьшению деполяризующего поля и фототока. Носитель, захваченный на ловушку, не выносится полем во внешнюю цепь, что уменьшает величину фототока. Данные об уровнях ловушек в окиси свинца указывают значения энергии активации в диапазоне 0,16 - 0,9 eV и сечения захвата носителей $\sim 10^{-22} - 10^{-15} \text{ cm}^2$ [64].

Второй вид релаксации фототока представлен на Рисунках 3.3, 3.4, 3.5, 6.7, где изменение тока в процессе облучения структуры светом с энергией кванта 2.7 eV, зависит от направления поляризации. Действительно, ток в отрицательно поляризованных структурах уменьшается со временем облучения, а в положительно поляризованных – растет. Такое поведение фототока можно связать с частичной компенсацией поляризационного заряда в процессе облучения структуры зарядом ловушек на границах зерен.

Например, наиболее распространенными центрами захвата в PZT считаются положительно заряженные кислородные вакансии, которые становятся нейтральными, захватывая электроны. Облучение структуры стимулирует эмиссию электронов с уровней кислородных вакансий, лежащих в диапазоне 0.19-0.48 eV ниже зоны проводимости PZT [100], что возвращает вакансиям их положительный заряд. Поскольку вакансии аккумулируются вблизи интерфейса PZT с верхним электродом, то их

положительный заряд суммируется с поляризационным зарядом ρ у верхнего электрода.

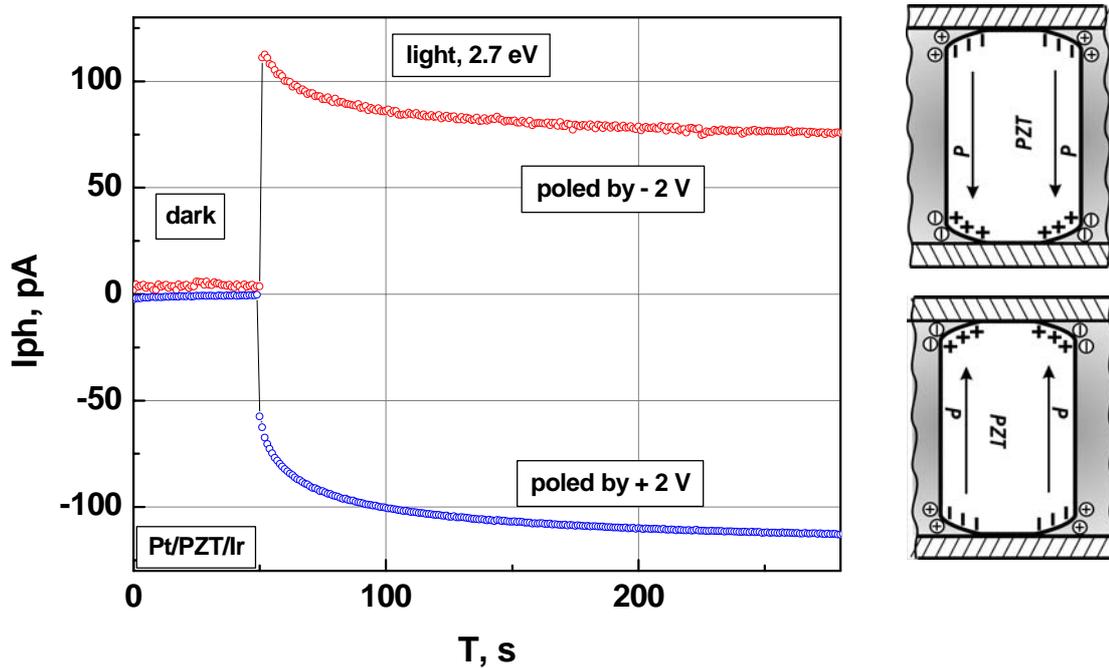


Рис. 6.8. Зависимости фототока от времени освещения светодионом с энергией кванта 2.7 eV и плотностью накачки $2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, измеренные при двух противоположных направлениях остаточной поляризации в структуре Pt/PZT/Ir_p431. Справа показаны схемы, иллюстрирующие знак поляризационного заряда на интерфейсах для разного направления поляризаций.

Как показано на Рис. 6.8, в положительно поляризованной структуре у верхнего электрода ρ имеет положительный знак, а в отрицательно поляризованной структуре ρ - отрицательный. Таким образом, восстанавливающийся в процессе облучения положительный заряд вакансий может увеличивать ρ , а, следовательно, и деполяризующее поле и фототок при освещении положительно поляризованной структуры, и уменьшать фототок в случае отрицательной поляризации, как это видно на Рис. 6. 8.

К такому же эффекту на фототок могут приводить и центры Ti^{3+} , с которыми связывают сильное поглощение света с энергией кванта 2.6 eV во многих разных системах [70]. Центры Ti^{3+} дают глубокий уровень, лежащий

на 1 eV ниже дна зоны проводимости PZT [69]. Под действием освещения электрон из валентной зоны может эмитировать на глубокий уровень Ti^{3+} , в результате положительный заряд центра уменьшится. В наших структурах исследование элементного состава методом электронной Оже спектроскопии [A11] указывает на значительное повышение концентрации Ti вблизи нижнего интерфейса. Следовательно, облучение и захват электрона на уровень Ti^{3+} будет приводить к уменьшению положительного заряда уровней титана, то есть, к росту отрицательного заряда на нижнем интерфейсе. Это приведет к компенсации поляризационного заряда на нижнем интерфейсе и соответственно к уменьшению деполяризующего тока и фототока в отрицательно поляризованных структурах и, наоборот, к увеличению деполяризующего поля и фототока в положительно поляризованных структурах.

Третий вид релаксации фототока проявляется в изменении стационарных значений фототока в период долговременного хранения поляризованных структур в темноте, показанных на Рис. 6.4 (а) и 6.5 (а). Действительно, в положительно поляризованной структуре стационарное значение тока уменьшилось за полтора года хранения в два раза, а в отрицательно поляризованной структуре всего на 10%. Такое различие в релаксации должно быть связано с механизмом компенсации поляризационного заряда в темноте и со знаком поляризационного заряда.

В период долговременного хранения поляризованной структуры в темноте электроны снова захватываются кислородными вакансиями, уменьшая положительный интерфейсный заряд у верхнего электрода. В результате стационарные значения фототока за время хранения в темноте уменьшаются в случае положительной поляризации структуры, Рис. 6.4 (а), и почти не меняются для отрицательной поляризации, как видно на Рис. 6.5 (а).

Долговременная компенсация может идти и по более сложному сценарию, например с участием мигрирующих дипольных дефектов [101].

Заключение к главе 6

Измерения долговременной релаксации ФВ тока в однажды поляризованных Pt/PZT/Ir структурах а также прямые измерения потерь поляризации и длительное облучение поляризованных структур в режиме разомкнутой цепи свидетельствуют о том, что в пленках PZT со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами поляризационный заряд оказывается нескомпенсированным по меньшей мере в течение полутора лет хранения, и в этот же период остаточная поляризация сохраняется в присутствии деполяризующего поля. 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.

Глава 7. Численное исследование компенсации поляризационного заряда на границах зерен в исследуемых M/PZT/M структурах

Аннотация

В главе 7 вначале дан литературный обзор работ, рассматривающих экранирование поляризационного заряда в сегнетоэлектриках. Далее приведено численное исследование возможности полной компенсации поляризационного заряда, локализованного на границах зерен в исследуемых структурах. Показано, что возникающий на границах зерен поляризационный заряд не может быть скомпенсирован ни заряженными примесями в пленке, ни свободными носителями, как собственными, так и фотовозбужденными в условиях короткозамкнутой цепи, что согласуется с экспериментальным результатом, описанным в главе 6. Обсуждается возможное применение межзеренного фотовольтаического эффекта.

Публикации к главе 7: [A21,A22,A25,A26,A27]

§ 7.1 Литературный обзор работ по экранированию поляризационного заряда в сегнетоэлектриках

Проблемы экранирования поляризационного заряда в сегнетоэлектриках интенсивно исследовались. Так, в работе [14] рассматривалось экранирование поляризационного заряда в однородном с-доменном СЭ монокристалле BaTiO_3 без электродов помещенном в вакуум, где собственные электроны и дырки монокристалла формируют

компенсирующие слои вблизи поверхности, и возникающее электрическое поле уравнивает диффузию. Экранирование поляризационного заряда на контакте с-доменного СЭ монокристалла с собственным полупроводником рассмотрено в работе [16], где компенсирующие слои носителей заряда образуются в полупроводнике или в сегнетоэлектрике в зависимости от соотношения ширины запрещенной зоны полупроводника и сегнетоэлектрика и работ выхода из полупроводника и сегнетоэлектрика. Экранирование с-доменного СЭ монокристалла BaTiO_3 в короткозамкнутом конденсаторе зависит от соотношения полуширины запрещенной зоны сегнетоэлектрика и работы выхода из металла [15]. В работе [13] рассматривается тонкая СЭ пленка между толстыми металлическими электродами закороченными накоротко, в которой поляризационный заряд экранируется в металле на расстоянии длины экранирования Томаса-Ферми $\sim 0.05\text{--}0.1$ nm.

В работе [19] рассматривается проблема компенсации поляризационного заряда в транзисторной структуре, где интерфейс однодоменного сегнетоэлектрика с изолятором физически отделен от экранирующих зарядов в полупроводнике, и поэтому возникает деполяризующее поле. В рамках 2D модели показано, что в этом случае в сегнетоэлектрике формируется многодоменная структура, обеспечивающая уменьшение электростатической энергии, так что суммарная энергия электростатического поля и доменной стенки минимизируется. В модели не учитывается взаимное влияние деполяризующего поля и поляризации, что приводит к сильно завышенной оценке величины поля, ~ 100 MV/cm. Образование многодоменной структуры – как обычный механизм для уменьшения электростатической энергии в сегнетоэлектрике без электродов – рассмотрено этими же авторами более подробно в работе [102], а одномерная теория экранирующего наноразмерного слоя 2D электронного газа вблизи идеально чистой поверхности сегнетоэлектрика описана в работах [103,104].

Нелинейное экранирование тонких пьезоэлектрических или сегнетоэлектрических пленок и гранул, находящихся внутри полупроводниковой матрицы, рассмотрено в работах [17,105]. Показано, что в тонких пленках или маленьких гранулах поляризационный диполь экранируется зарядами, которые много меньше, чем поляризационный заряд, а длина экранирования зависит от геометрии проблемы и может быть много больше характеристического размера гранул. В работе [106] рассматривается полупроводниковая гранула, помещенная внутри пьезоэлектрической матрицы. Показано, что для типичных параметров пьезоэлектрика индуцированное в грануле электрическое поле слишком велико, чтобы электроны могли его экранировать. Это поле удаляет электроны с донорных уровней и приводит к образованию двумерных электронных островков на поверхности гранулы с размером, много меньшим, чем размер гранулы. Аналогичная ситуация возникает в пьезоэлектрической грануле, помещенной в полупроводниковую матрицу, причем двумерные островки электронов и дырок появляются уже в матрице на интерфейсе с гранулой [107].

Проблемы экранирования тонкой сегнетоэлектрической пленки между полупроводниковыми электродами рассмотрены в работах [108,109]. В однодоменном, сегнетоэлектрике поляризационный заряд $\sim 1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ без компенсации приводит к возникновению внутри сегнетоэлектрика деполяризующего поля $\sim 10^7$ V/cm, что делает поляризацию термодинамически нестабильной. Обычная термодинамическая теория пренебрегает вкладом электродов, рассматривая большой объем сегнетоэлектрика. Но для тонкой монодоменной СЭ пленки закороченные полупроводниковые электроды не обеспечивают полную компенсацию поляризационного заряда. В результате возникает остаточное деполяризующее поле, которое модифицирует спонтанную поляризацию и температуру перехода к меньшим значениям, чем в объеме. В работе [110] показано, что неполная компенсация поляризационного заряда в короткозамкнутой тонкопленочной структуре электрод/СЭ возникает, когда

центры тяжести поляризованного и свободного компенсирующего зарядов не совпадают. Разработанные в [108,109,110] модели построены с учетом обратного влияния деполяризующего поля на спонтанную поляризацию.

В работе [79] построена теория и проведено моделирование электрических характеристик СЭ полевого транзистора в конфигурациях MFIS-FET и MFMIS-FET (металл/СЭ/изолятор/полупроводник и металл/СЭ/металл/изолятор/полупроводник). В теории учитывались насыщенные и ненасыщенные петли сегнетоэлектрического гистерезиса в однородном СЭ затворе, взаимное влияние деполяризующего поля и спонтанной поляризации друг на друга, неоднородное распределение поля в канале транзистора.

Развитая нами 2D модель межзеренного фотовольтаического эффекта рассматривает двумерную задачу координатного распределения в СЭ зерне и полупроводниковом канале электростатического потенциала, электрического поля, спонтанной поляризации с учетом обратного влияния деполяризующего поля на поляризацию, а также распределение носителей и токов в канале, что вполне соответствует современному уровню решения подобных задач, но кроме того, модель учитывает и неоднородное распределение поляризации в зерне, вызванное деполяризующим полем.

§ 7.2. Численное исследование компенсации поляризованного заряда на границах зерен в исследуемых М/PZТ/М структурах

В основу численного исследования компенсации поляризованного заряда положена идея о том, что полностью скомпенсированный заряд не создает электрического поля. Поэтому, включая в рассмотрение разные виды компенсирующих зарядов, мы будем исследовать 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 выполнен для отрицательного направления остаточной поляризации в пленке, $P_R = -20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, параметры вычисления выбраны такими же, как в § 4.3, и схема поперечного сечения гранулы и канала изображена на Рис. 4.2.

§ 7.2.1. Экранирование поляризационного заряда собственными носителями канала

Чтобы исследовать экранирование поляризационного заряда собственными носителями канала сначала рассмотрим распределение этих носителей, поля и потенциала в канале для плотности доноров $N_D = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ и модельного случая отсутствия поляризации в зерне, $P_R = 0$, [A22].

На Рис. 7.1 (а) приведено координатное распределение вдоль канала плотности собственных электронов n . Вычисление демонстрирует необычный результат: n на 15 порядков величины меньше, чем концентрация доноров в канале. Это происходит из-за того, что толщина канала много меньше, чем толщина пленки, $h \ll d$, (см. Рис. 4.2). В результате ионизованные доноры создают заряженный лист, нормалью к которому является ось- z . На Рис. 7.1 (б) видно, что этот заряженный лист индуцирует сильную z -компоненту электрического поля E_z . Что касается x -компоненты электрического поля E_x , которая должна удерживать электроны в канале, то она сильно подавлена и отличается от нуля только вблизи электродов, как видно на Рис. 7.1 (в). На Рис. 7.1 (г) видно, что потенциальные барьеры около электродов малы, $\sim 0.05 \text{ eV}$, и поэтому не могут существенно влиять на фототок.

Поскольку низкая плотность собственных электронов сохраняется и в присутствии спонтанной поляризации в зерне, это означает, что в поляризованной пленке собственные носители не способны компенсировать поляризационный заряд на границах зерен. Заметим, что изломы на Рис. 7.1 (б) связаны с резким изменением толщины канала при $x = \pm 40 \text{ nm}$.

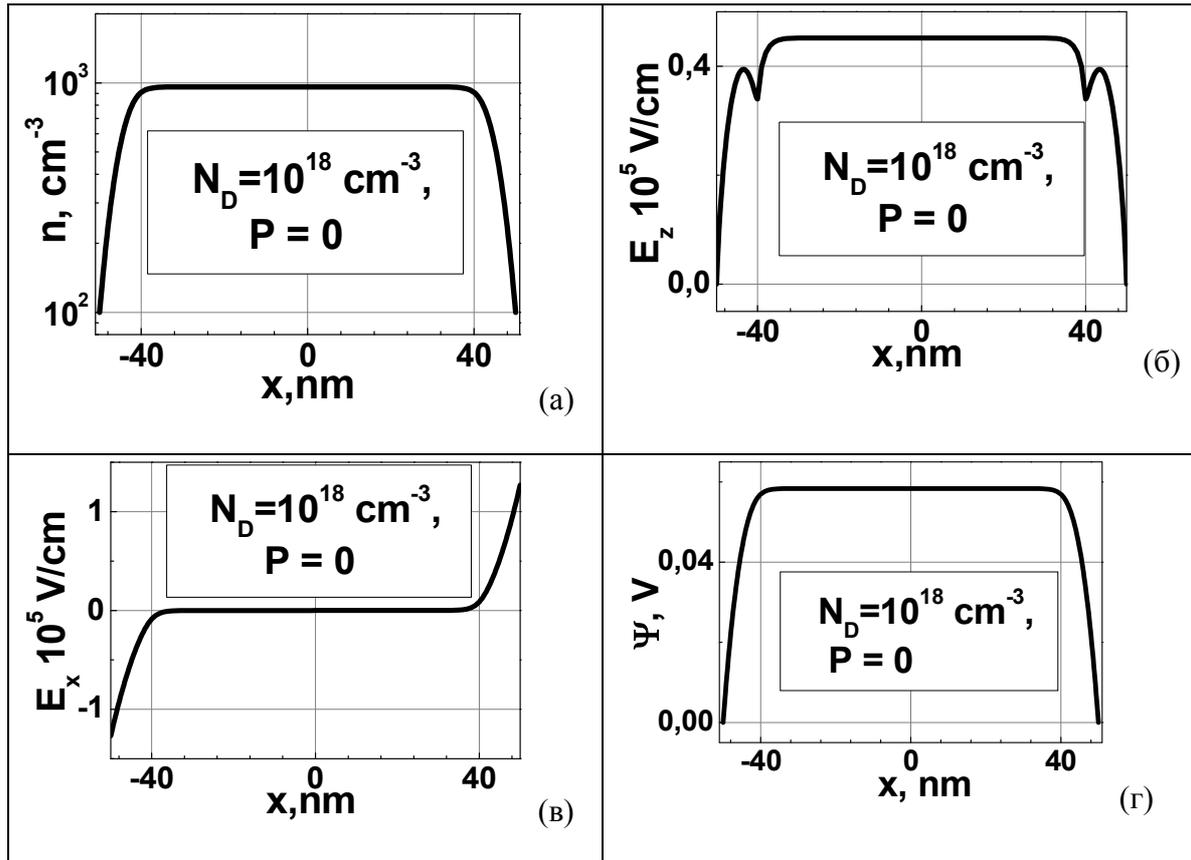


Рис. 7.1. Координатные распределения вдоль канала (а) плотности собственных электронов канала n ; (б) z -компоненты электрического поля в канале E_z на интерфейсе PZT/PbO; (в) x -компоненты электрического поля в канале E_x при $z = 0$, (г) электростатического потенциала ψ , рассчитанные для $P = 0$, $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $G = 0$.

§ 7.2.2. Экранирование поляризационного заряда ионизованными примесями

Рассмотрим экранирование поляризационного заряда ионизованными донорами в канале и акцепторами в зерне [A21, A22]. Ранее мы показали, что в поляризованной структуре нескомпенсированный заряд на границах зерен генерирует внутри канала сильно неоднородное электрическое поле, см. Рис. 4.5 (б). Теперь мы покажем, что присутствие заряженных доноров в канале и

акцепторов в зерне не приводит к исчезновению электрического поля в канале.

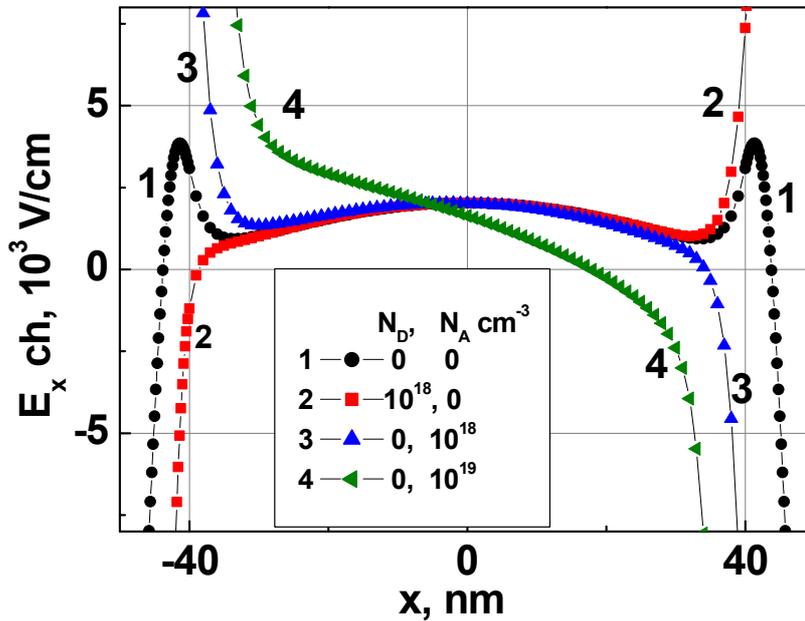


Рис. 7.2. Координатная зависимость вдоль канала x -компоненты электрического поля в канале E_x , рассчитанная при $z = 0$ для плотности доноров N_D и акцепторов N_A в cm^{-3} : 1- $N_D = 0$, $N_A = 0$; 2- $N_D = 10^{18}$, $N_A = 0$; 3- $N_D = 0$, $N_A = 10^{18}$; 4- $N_D = 0$, $N_A = 10^{19}$.

На Рис. 7.2 приведены координатные распределения x -компоненты электрического поля E_x в канале, вычисленные при разных плотностях заряженных допантов. В отсутствии доноров и акцепторов, кривая 1 на Рис. 7.2, электрическое поле в канале положительно, $E_x \sim 2 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$, везде, кроме области вблизи электродов. Можно видеть, что заряженные доноры и акцепторы с плотностью до $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ фактически не изменяют величину и направление поля в средней части канала, кривые 2 и 3 на Рис. 7.2. Вместо этого заряженные допанты 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, как видно на кривых 2-4 Рис. 7.2.

Такое поведение коррелирует с координатным распределением электростатического потенциала, показанного на Рис. 7.3 для разных плотностей допантов [A22]. Видно, что ионизованные допанты увеличивают потенциальный барьер вблизи электродов. Однако они не влияют на падение потенциала в средней части канала, то есть, они не могут подавить электрическое поле, указывая на то, что поляризационный заряд полностью не скомпенсирован.

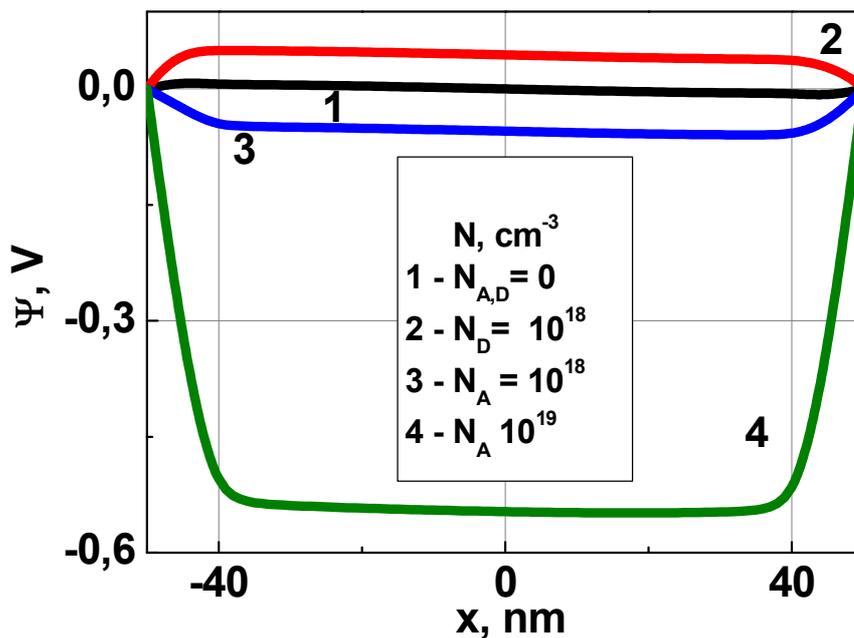


Рис. 7.3. Координатная зависимость вдоль канала электростатического потенциала ψ , рассчитанная при $z = 0$ для плотности доноров N_D и акцепторов N_A в cm^{-3} : 1- $N_D = 0$, $N_A = 0$; 2- $N_D = 10^{18}$, $N_A = 0$; 3- $N_D = 0$, $N_A = 10^{18}$; 4- $N_D = 0$, $N_A = 10^{19}$.

§ 7.2.3. Экранирование поляризационного заряда фотовозбужденными носителями

Наконец, приведенные на Рис 7.4 результаты расчета показывают влияние фотовозбужденных носителей в канале на экранирование поляризационного заряда.

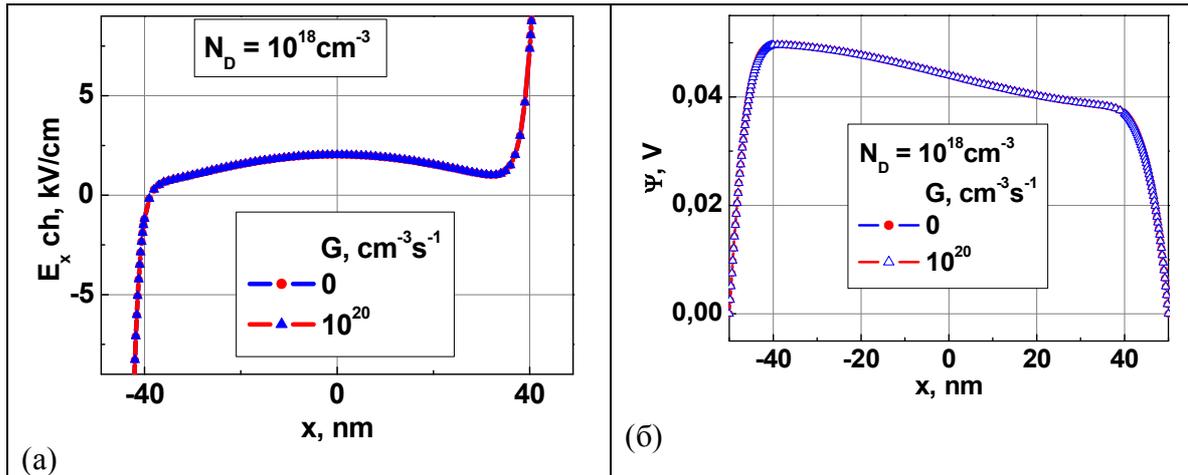


Рис. 7.4. Координатная зависимость вдоль канала (а) x -компоненты электрического поля E_x и (б) электростатического потенциала ψ , рассчитанные для плотности доноров в канале $N_D=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и двух значений скорости фотовозбуждения носителей: $G = 0$, $G = 20 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

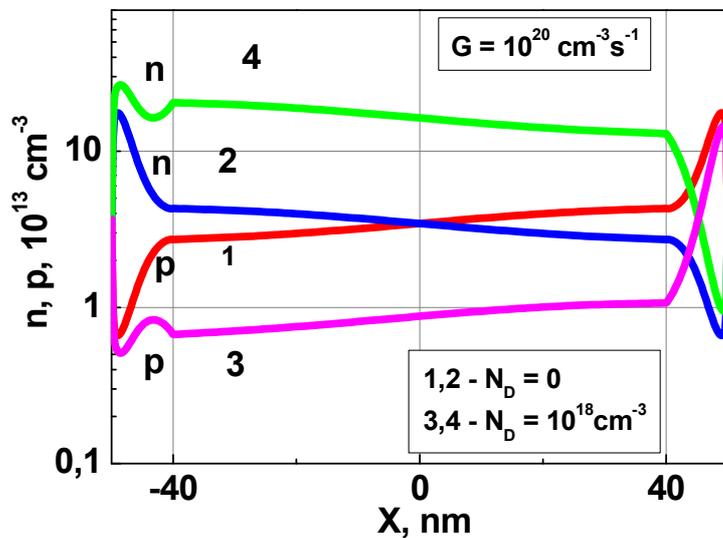


Рис. 7.5. Координатные распределения плотностей дырок p и электронов n на интерфейсе зерно/канал, рассчитанные для скорости фотогенерации $G = 20 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$: $N_D = 0$, кривые 1, 2, и $N_D=10^{18} \text{ cm}^{-3}$, кривые 3, 4.

Видно, что возбуждение в канале носителей со скоростью фотогенерации вплоть до $G = 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ не изменяет как распределения

генерированного поляризонным зарядом электрического поля в канале E_x , Рис. 7.4 (а), так и электростатического потенциала, ψ Рис. 7.4. (б). Анализ результатов расчета, приведенных на Рис. 7.5, объясняет, почему не происходит полного экранирования заряда.

На Рис. 7.5 показаны распределения плотностей фотовозбужденных носителей на интерфейсе PZT/PbO вдоль канала, рассчитанные для разной плотности доноров [A22]. В отсутствие доноров фотовозбужденные носители формируют симметричные пики плотностей электронов и дырок, локализованные вблизи поляризонного заряда, кривые 1 и 2 на Рис. 7.5. Присутствие заряженных доноров снимает симметрию, но пики плотностей носителей сохраняются, кривые 3, 4 на Рис. 7.5. Как было показано в § 4.3.3, полный заряд фотовозбужденных носителей в канале остается на 3-4 порядка величины меньше, чем поляризонный заряд на интерфейсе. Возбужденные носители не могут компенсировать поляризонный заряд полностью, поскольку они уносятся из канала фототоком, текущим во внешней короткозамкнутой цепи.

Однако следует сказать, что в исследуемых структурах, где СЭ зерна разделяются сверхтонкими каналами полупроводниковой фазы, полная компенсация межзеренного поляризонного заряда фотовозбужденными носителями невозможна в принципе. Поскольку такая компенсация должна привести к исчезновению деполяризующего поля, которое разделяет фотовозбужденные носители и, тем самым, обеспечивает возможность образования компенсирующего объемного заряда носителей вблизи поляризонного заряда [A25].

Наши результаты отличаются от результатов Wurfel и Batra [18], которые показали полную компенсацию поляризонного заряда фотовозбужденными носителями при измерении гистерезисной петли в СЭ монокристалле в пленке триглицина сульфата (TGS), расположенной между Au и легированным Si электродами. Отличие наших результатов от

полученных в работе [18] связано с отсутствием проводящих межзеренных каналов в TGS.

§ 7.3. Применение межзеренного фотовольтаического эффекта

Наши экспериментальные и численные исследования компенсации поляризационного заряда, локализованного на границах зерен, свидетельствуют о большой устойчивости генерированного зарядом деполяризующего поля и, следовательно, о стабильности межзеренного фотовольтаического эффекта. Установленная в этом ФВ эффекте однозначная зависимость между направлением фототока и поляризации дает основание для применения этого эффекта в качестве метода неразрушающего считывания информации в СЭ памяти 1Т/1С. Для этого достаточно освещать весь массив ячеек памяти светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, но не поглощающимся внутри зерен PZT, и контролировать направление (знак) короткозамкнутого фототока (фотонапряжения холостого хода) в выбранной ячейке памяти [A26,A27]. Поскольку фототок всегда направлен против поляризации пленки, то направление фототока ясно указывает, какая остаточная поляризация - отрицательная (логическая 1) или положительная (логический 0) - была записана в ячейке памяти. Таким образом, считывание происходит по знаку фототока, текущего внутри межзеренного канала, и этот фототок не разрушает остаточную поляризацию в зерне, то есть, не разрушает записанную информацию.

Как было показано в главе 6, фототок межзеренного ФВ эффекта может служить экспериментальным критерием существования деполяризующего поля, который генерируется нескомпенсированной частью поляризационного заряда, локализованного на границах зерен. Это дает основание использовать ФВ эффект в качестве нового и уникального метода изучения удержания поляризации и компенсации поляризационного заряда со временем. Идея метода состоит в том, чтобы однажды поляризованный СЭ конденсатор

облучать светом определенной длины волны и через разные промежутки времени хранения контролировать протекающий в короткозамкнутой цепи фототок. Наблюдение фототока является прямым экспериментальным свидетельством существования в пленке нескомпенсированного поляризованного заряда, а значит и деполяризующего поля.

Межзеренный ФВ эффект можно использовать для измерения встроенного поля в межзеренных каналах поликристаллических текстурированных пленок PZT, в том числе для изучения возможного эффекта самополяризации. Как было показано в главе 5, величину и направление встроенного поля в межзеренном канале поликристаллических PZT пленок можно определить из измерений фотоэдс при нулевой поляризации с чувствительностью, более чем на порядок превышающей чувствительность методов измерения встроенных полей из асимметрии петель гистерезиса или $C-V$ характеристик.

Заключение к главе 7

В главе 7 проведено численное исследование возможности полной компенсации поляризованного заряда, локализованного на границах зерен вблизи электродов в исследуемых структурах. Показано, что возникающий на границах зерен поляризованный заряд не может быть скомпенсирован полностью возбужденными носителями в условиях протекания тока, что согласуется с экспериментальным результатом, описанным в главе 6. Показано, что межзеренный ФВ эффект можно использовать для неразрушающего считывания информации в ячейке СЭ памяти 1Т/1С.

Глава 8. Влияние поляризационного заряда на вольтамперные зависимости исследуемых М/PZT/М структур

Аннотация

В главе 8 дан литературный обзор исследования вольтамперных зависимостей в PZT пленках и приведены результаты экспериментального исследования вольтамперных зависимостей в М/PZT/М структурах. Показано, что отклик транспортного тока пленки на приложенное смещение содержит медленную компоненту, которая зависит от направления поляризации и скорости роста прикладываемого смещения на временах, намного превышающих время релаксации, вызванное переключением СЭ доменов. 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. Показано, что вольтамперные зависимости исследуемых структур демонстрируют гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, а амплитуда гистерезиса также контролируется спонтанной поляризацией и скоростью подачи смещения.

Публикации к главе 8: [А1-А5,А8,А15,А20,А23,А24].

§ 8.1. Литературный обзор работ по измерениям токов утечки в тонких PZT пленках

В большинстве своих применений сегнетоэлектрики используются как конденсаторы, или как объемная керамика, монокристаллы, тонкие пленки поликристаллические или эпитаксиальные [111]. Также большинство их применений основано на приложении внешнего смещения к СЭ конденсатору, что неизбежно ведет к появлению токов утечки. Если в объемных сегнетоэлектриках, особенно в виде керамики, утечки обычно пренебрежимо малы – только токи, связанные с переключением поляризации имеют заметную величину, то в случае тонких пленок токи утечки могут быть такими большими, что они превышают вклад переходного тока от изменения поляризации [112]. Такая ситуация не допустима для СЭ памяти, где считывание информации происходит по величине тока, вызванного изменением поляризации под действием внешнего смещения [92]. Однако способы уменьшения токов утечки могут быть найдены только в том случае, если механизмы проводимости в СЭ пленках поняты правильно. Поэтому изучение транспорта заряда в СЭ тонких пленках является очень активной областью исследований в течение многих лет [112-142].

Традиционно, возможные механизмы проводимости в СЭ тонких пленках делятся на два больших класса: проводимость объемная и проводимость, контролируемая интерфейсом с электродом [112,113]. Первый класс – это омическая проводимость; токи, ограниченные пространственным зарядом (SCLC); эмиссия Пула-Френкеля с глубоких уровней (PFE); прыжковая проводимость, электрический пробой при больших полях. Второй класс - термоионная эмиссия через потенциальный барьер на интерфейсе с электродом, известная как эмиссия Шоттки (SE); туннелирование с участием электрического поля или туннелирование Фаулера-Нордхейма (FNT), для очень тонких пленок возможно прямое туннелирование.

Уравнение для эмиссии Шоттки широко используется для описания механизмов проводимости в перовскитных тонких пленках и дает хорошее согласие с измеряемыми токами утечки. Однако, найденные из подгонки значения постоянной Ричардсона и диэлектрической константы не согласуются с их экспериментальными величинами. Как показано в [113,114] для правильной оценки понижения высоты барьера Шоттки в электрическом поле следует брать значение не статической, а электронной диэлектрической постоянной. Скорректированное для сегнетоэлектриков выражение для постоянной Ричардсона получено в работе [114]. В работе [115] предложена двухслойная модель, позволяющая разделить вклады от интерфейсов и объема в измеряемую проводимость PLZT пленок. Однако самая большая проблема в интерпретации механизмов проводимости PZT пленок связана с тем, что измеряемые токи утечки, зависящие от времени t , смещения V и температуры θ содержат сильную релаксационную компоненту и могут быть представлены в виде $I(t, V, \Theta) = I_{relax} + I_{leakage}(V, \Theta)$. Причем, ток релаксации следует закону Curie-von-Schweidler (C-v-S) [72,116-117]: $I_{relax} = I_0(V, \Theta) \cdot t^{-n}$, или так называемому «универсальному закону» [118]. Поэтому, разделение релаксационной и стационарной компонент тока в эксперименте и в интерпретации результатов является проблемой и ответственностью исследователя.

Так, измеряемые в [72] вольтамперные характеристики конденсаторов Pt/PZT/Pt с полученной методом золь-гель пленкой следуют закону C-v-S с постоянной $n = 0.33$ и описываются моделью двойной инжекции: при малых смещениях доминирует дырочная проводимость в PZT, которая сменяется резким ростом тока электронов после наступления полного истощения пленки. В [116] вольтамперные зависимости PZT пленок, изготовленных лазерным напылением, описываются законом C-v-S с постоянной $n \sim 0.5-1.0$. Показано, что такое медленное затухание нельзя объяснить ни переворотом доменов (< 100 ns), ни релаксацией внешней цепи (< 1 ms), ни интерфейсной поляризацией, которая возникает при накоплении зарядов на границах

раздела или неоднородностях и относится к типу Maxwell-Wagner поляризации. Как было обнаружено экспериментально и подтверждено теоретически [119], в случае интерфейсной поляризации отклик электрического тока на приложенную ступеньку напряжения описывается законом $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, что не совпадает с зависимостью C-v-S. Waser [117] предложил три возможных механизма для объяснения наблюдаемого в перовскитах закона C-v-S: захват пространственного заряда, распределение Дебаевских времен релаксации, и модель взаимодействия многих тел. Анализируя эти механизмы для PZT пленок, авторы работы [116] склоняется к модели взаимодействия многих тел.

Электрическая проводимость в золь-гель пленках PZT [120] объяснялась прыжковым механизмом и демонстрировала степенную зависимость по закону C-v-S с постоянной $n \sim 0.5$, что приписывалось захвату электронного заряда в пленке. Токи утечки в золь-гель PZT пленках [121] демонстрируют степенной закон C-v-S с постоянной времени $n \sim 0.5-0.9$, в зависимости от температуры, что объясняется эмиссией Шоттки или эмиссией Пула-Френкеля для пленок PZT, легированных Fe. Вольтамперные зависимости в пленках PZT показывают омическую проводимость при смещениях меньше 2 V и описываются механизмом токов, ограниченных пространственным зарядом, при больших смещениях [122]. Переход от квазилинейного к суперлинейному поведению вольтамперных зависимостей в золь-гель PZT пленках объясняется сменой режима переходного тока стационарной проводимостью, которая управляется эмиссией Шоттки через барьер между пленкой и электродом [123]. Вольтамперные зависимости золь-гель поликристаллических PZT конденсаторов демонстрируют временную релаксацию по закону C-v-S с постоянной $n \sim 0.3-0.5$ в зависимости от величины поля, а проводимость при больших полях контролируется комбинацией эмиссии Шоттки и Пула-Френкеля [124-125].

Вольтамперные зависимости эпитаксиальных CЭ/перовскитно-полупроводниковых конденсаторных структур $M/(Pb,La)(Zr,Ti)O_3/SrTiO_3:Nd$

и $M/(Pb,La)(Zr,Ti)O_3/(La,Sr)_2CuO_4$ демонстрировали диодную характеристику и гистерезис тока против часовой стрелки [126-129]. Гистерезис возникал в случае прямого смещения структуры, то есть, положительного смещения для электронного типа проводимости и отрицательного для дырочного типа [126]. Наблюдаемая модуляция сопротивления под действием импульса напряжения объяснялась возможным изгибом зон, вызванным переключением спонтанной поляризации [127,128]. Аномальный рост электрической проводимости с уменьшением температуры обнаружен в токах, текущих через $Pb(Ti,Zr)O_3/SrTiO_3$ эпитаксиальные гетероструктуры, что объясняется туннелированием Фаулера-Нордхейма через p-n переход, сформированный PZT и STO [129]. Токи утечки в PZT, контролируемые туннелированием Фаулера-Нордхейма, наблюдались также в работе [130].

Вольтамперные зависимости золь-гель $M/PZT/M$ конденсаторов, исследуемые в работе [131], объясняются эмиссией Шоттки в рамках модели сегнетоэлектрической пленки, расположенной между встречно-включенными барьерами Шоттки. В работе [132] развита модель $M/СЭ/M$ гетероструктуры с барьером Шоттки, в которой спонтанная поляризация вводится как тонкий заряженный слой вблизи электрода. С помощью этой модели в рамках эмиссии Шоттки анализировались вольтамперные зависимости монокристаллических пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$ [133-134]. В работе [135] развита модель, “Space-Charge-Influenced-Injection” (SCII), в которой рассматривается гибридный механизм проводимости СЭ пленки, комбинирующий вклад интерфейса и объема пленки. Ток утечки определяется инжекцией дырок через контакт, а потенциальный барьер для инжекции задается не только разностью работ выхода, но и встроенным объемным зарядом в пленке. В работе [136] предложена количественная модель временной зависимости токов утечки в PZT конденсаторах, которая комбинирует модель SCII с учетом диэлектрической релаксации и захватом носителей на глубокие уровни. Показано, что токи утечки затухают со временем по закону $C-v-S$ с постоянной $n \sim 0.68$. В работе [137] исследована

эволюция токов утечки PZT конденсаторов в зависимости от толщины диэлектрического слоя. Показано, что с уменьшением толщины механизм проводимости переключается от эмиссии Шоттки к эмиссии Пула-Френкеля, что связывают с присутствием мертвого слоя ~ 40 nm вблизи интерфейсе M/PZT.

В рассмотренных выше работах влияние поляризации на вольтамперные зависимости PZT пленок фактически не исследовалось, поляризация учитывалась как тонкий слой поляризационного заряда вблизи электродов только в работах [127,128,132-134]. Корректное рассмотрение влияния поляризации на вольтамперные характеристики выполнено в работе [138], где 200 nm пленка PbTiO_3 формировала почти омический контакт с электродом $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_3$ (LSO) и барьер Шоттки с Au электродом. Самосогласованный расчет распределения поляризации, поля и потенциала в этом СЭ диоде Шоттки объяснил наблюдаемый гистерезис транспортного тока по часовой стрелке влиянием поляризации на изгиб зоны в барьере Шоттки, то есть, на величину поля, контролирующего проводимость пленки.

Огромный интерес к влиянию поляризации на проводимость возник к туннельно тонким СЭ переходам, для которых был предсказан туннельный электрорезистивный эффект, где переключение спонтанной поляризации модулирует высоту туннельного барьера [139,140]. Используя методы сканирующей зонной и пьезо-силовой микроскопии, этот эффект был успешно продемонстрирован экспериментально в том числе и на 30-nm-thick $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ film [141]. Недавно появилось сообщение об измерении электронной проводимости по доменной стенке в PZT пленке, выполненном с использованием пьезо-силовой и сканирующей зонной микроскопии [142].

Суммируя анализ литературных данных, можно сказать, что за исключением туннельно-тонких переходов, в вольтамперных зависимостях PZT пленок наблюдается сильная релаксационная компонента, которая описывается законом Curie-von-Schweidler с постоянной $n \sim 0.3-1.0$.

Стационарная компонента тока в большинстве работ контролируется эмиссией Шоттки.

§ 8.2. Измерение вольтамперных зависимостей исследуемых М/PZТ/М структур

Мы рассматриваем исследуемые структуры как наноразмерную среду, в которой СЭ гранулы и межзеренные полупроводниковые прослойки соединены параллельно между внешними электродами. Результаты измерения сопротивления растекания контактным методом АСМ в исследуемых нами пленках PZТ экспериментально подтверждают повышенную проводимость по границам зерен по сравнению с проводимостью внутри зерна [А23,А24]. Наблюдение в этих структурах межзеренного ФВ эффекта, который хорошо описывается развитой моделью, также свидетельствует о протекании тока по границам зерен. Поэтому, прикладывая внешнее постоянное смещение к контактам М/PZТ/М конденсатора, мы считаем, что ток внутри структуры течет по межзеренным каналам.

§ 8.2.1. Поляризационная и релаксационная зависимость транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах

При измерении вольтамперных зависимостей внешнее смещение подается на структуру в виде последовательности ступенек одинаковой амплитуды и длительности, как показано на Рис. 8.1. Амплитуда смещения и длительность ступеньки меняются в широких пределах: $\delta V = 20 - 100 \text{ mV}$, $\delta T = 0.05 - 100 \text{ s}$. Измерение тока происходит в конце ступени, но если $\delta T > 1 \text{ s}$, то ток регистрируется с интервалом в $0.5 - 1 \text{ s}$ (см. § 2.2).

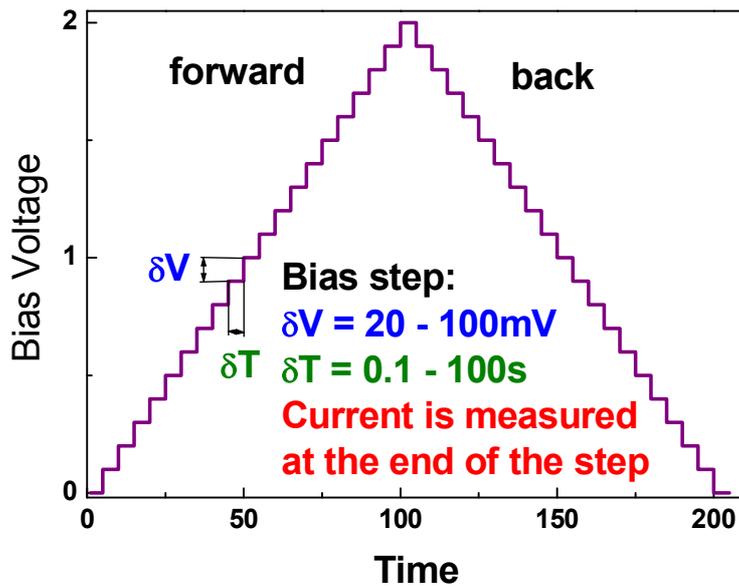


Рис. 8.1. Схема подачи внешнего смещения при измерении вольтамперных зависимостей. Напряжение подается в виде последовательности ступенек одинаковой амплитуды и длительности, измерение тока происходит в конце ступени. Амплитуда смещения меняется в широких пределах $\delta V = 20 - 100$ mV, длительность ступеньки $\delta T = 0.05 - 100$ s.

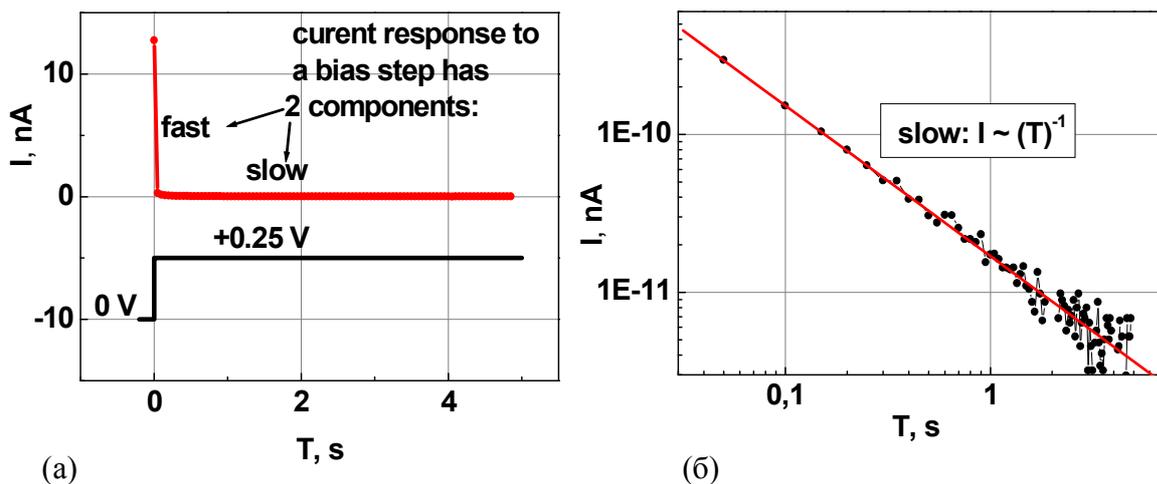


Рис. 8.2. (а) Отклик тока на ступеньку смещения с амплитудой $V = 0.25$ V длительностью 5 s, поданного на структуру Pt/PZT/Ir; (б) отклик тока, построенный в двойном логарифмическом масштабе.

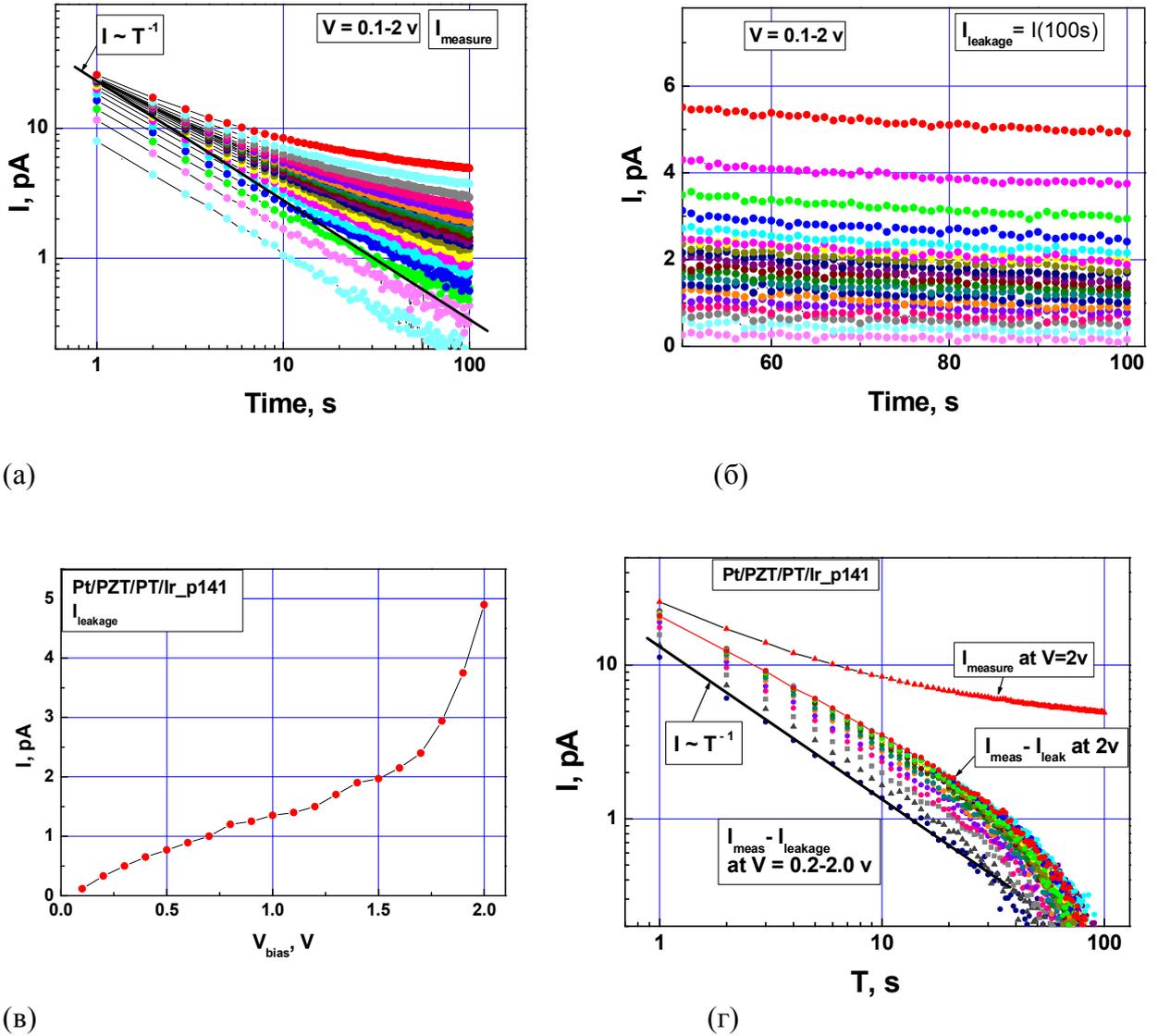


Рис. 8.3. (а) Отклики тока на последовательность ступенек смещения высотой 0.1 V и длительностью 100 s, которая обеспечивает подачу на структуру Pt/PZT/PTO/Ir напряжения в диапазоне от 0 до +2 V; (б) зависимости тока, построенные в линейном масштабе в диапазоне времени в конце ступени; (в) значения токов утечки в зависимости от напряжения на структуре Pt/PZT/PTO/Ir; (г) измеренные зависимости тока, построенные за вычетом тока утечки.

На Рис. 8.2. (а) показаны ступенька смещения с амплитудой $V = 0.25$ V и длительностью 5 s, поданного на структуру Pt/PZT/Ir, и отклик тока на это

смещение. Регистрация тока происходит через каждые полсекунды. Видно, что отклик тока содержит быструю и медленную компоненты. В двойном логарифмическом масштабе медленная компонента изображена на Рис. 8.2 (б), где видно, что ток затухает обратно пропорционально времени измерения [A23].

На Рис. 8.3 (а) показаны отклики тока на последовательность ступенек смещения высотой 0.1 V и длительностью 100 s , которая обеспечивает подачу на структуру Pt/PZT/PTO/Ir напряжения в диапазоне от 0 до $+2\text{ V}$. Величину тока утечки для каждой амплитуды напряжения можно определить как стационарное значение, к которому стремится измеряемый отклик тока, то есть как величину тока, измеряемую на 100й секунде, как это можно видеть на Рис. 8.3 (б). Найденные значения токов утечки в зависимости от напряжения на структуре Pt/PZT/PTO/Ir приведены на Рис. 8.3 (в). Измеренные зависимости тока, построенные за вычетом тока утечки, приведены на Рис. 8.3 (г). Таким образом, как видно из данных Рис. 8.2 (б) и 8.3 (б), переходная компонента отклика тока в исследуемых структурах хорошо описывается законом Curie-von-Schweidler с постоянной $n \sim 1$.

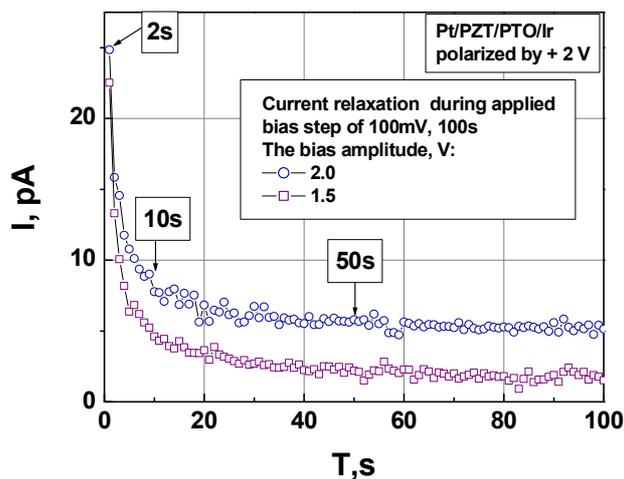


Рис. 8.4. Релаксация тока на ступеньку напряжения в 0.1 V длительностью 100s для двух амплитуд смещения $V = 1.5$ и 2 V . Измерения проведены в предварительно поляризованной в положительном направлении структуре Pt/PZT/PTO/Ir.

Анализируя релаксацию транспортного тока в линейном масштабе, показанную на Рис. 8.4, можно выделить области быстрой и медленной релаксации, и переходную область между ними. Исследуем влияние спонтанной поляризации на вольтамперные зависимости в этих трех областях.

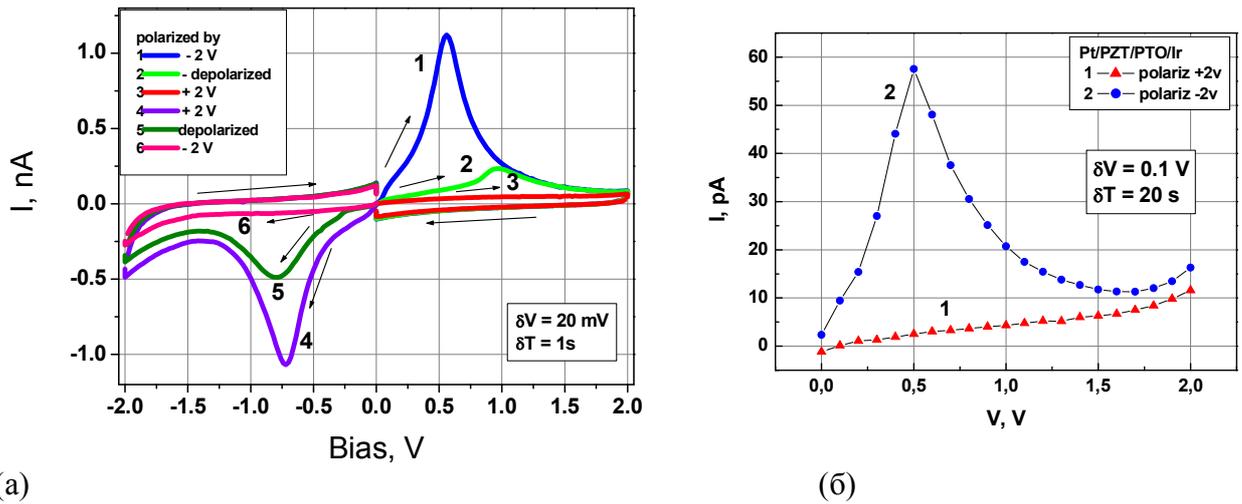


Рис. 8.5. Вольтамперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir, (а) при положительном и отрицательном смещении, которое подавалось в виде последовательности ступенек высотой 20 mV и длительностью 1 s, для противоположных направлений поляризации и смещения, кривые 1,4; для деполяризованной пленки, кривые 2,5; для совпадающих направлений поляризации и смещения, кривые 3,6; (б) для положительного смещения, подаваемого последовательностью ступенек высотой 0.1 V и длительностью 20 s, для положительной, кривая 1, и отрицательной, кривая 2, предварительной поляризации.

На Рис. 8.5 показаны вольтамперные зависимости, измеренные в структуре Pt/PZT/PTO/Ir для разных направлений поляризации: (а) при положительном и отрицательном смещении, которое подавалось в виде последовательности ступенек высотой 20 mV и длительностью 1 s, и (б) при положительном смещении со ступеньками 0.1 V с длительностью 20 s [A23]. Видно, что ток больше, когда направление поляризации противоположно

приложенному смещению, кривые 1,4 (а) и 2 (б), по сравнению со значениями токов, измеренных в деполяризованной пленке, кривые 2,5 (а), и в случае совпадений направления поляризации и смещения, кривые 3,6 (а) и 1 (б). Положение пиков на кривых 1 и 4 (а) и 2 (б) коррелирует со значением коэрцитивной силы $E_C \sim 6 \cdot 10^4$ V/cm. Удивительно, что зависимость тока от поляризации наблюдается на временах, намного порядков превышающих как время переключения СЭ доменов, которое составляет $\sim 1-10$ ns [116,117], так и вызванное переключением СЭ доменов время релаксации внешней цепи, равное $\sim 1-10$ ms (см. § 2.3).

Аналогичное поведение демонстрируют приведенные на Рис. 8.6. вольтамперные зависимости, измеренные на 50й секунде ступеньки смещения высотой 0.1 V для (а) отрицательного и (б) положительного смещения [A23]. Здесь разница в величине токов, измеряемых при разных направлениях поляризации, наблюдается не только вблизи коэрцитивной силы, но и во всем измеряемом диапазоне смещения.

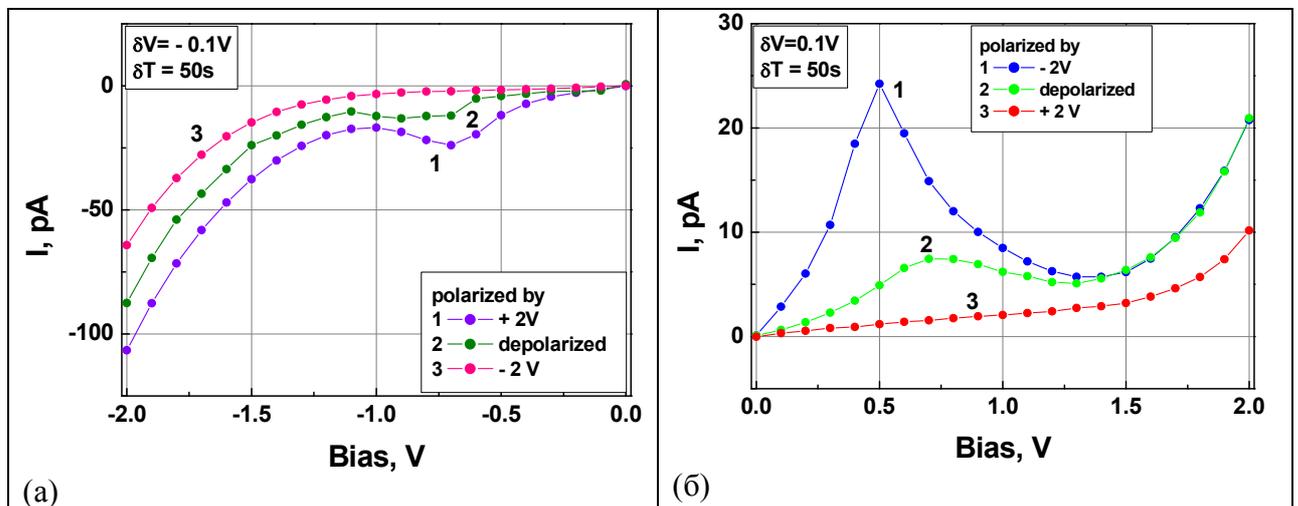
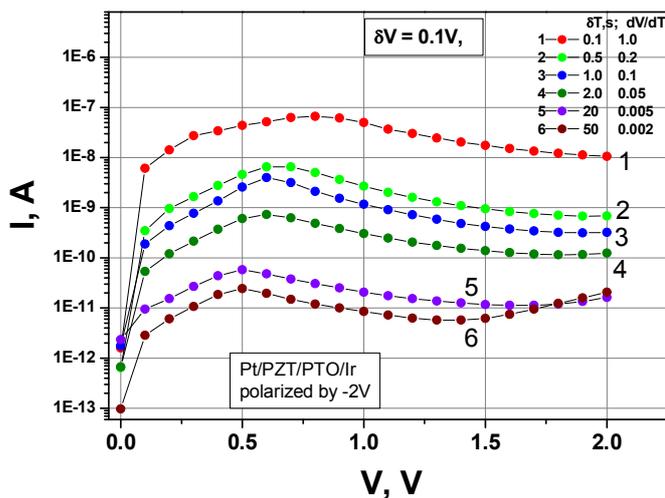
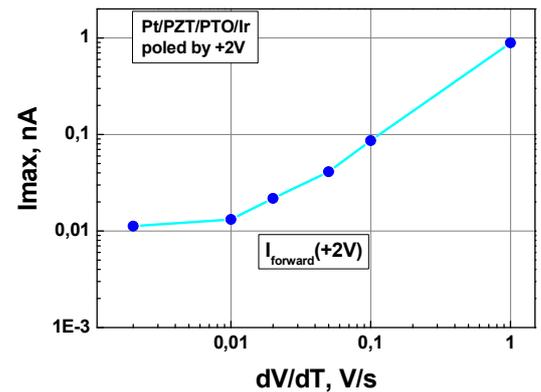


Рис. 8.6. Вольтамперные зависимости, измеренные в Pt/PZT/PTO/Ir структуре на 50й секунде ступеньки смещения высотой 0.1 V для (а) отрицательного и (б) положительного смещения. Кривые соответствуют: 1 – противоположным направлениям поляризации и смещения, 2 – деполяризованной пленке, 3 – совпадающим направлениям поляризации и смещения.

Изменяя высоту δV и длительность δT ступенек, то есть, изменяя отношение $\delta V/\delta T$, можно менять скорость подачи смещения к структуре dV/dT . На Рис. 8.7. (а) показаны зависимости тока от положительного смещения, измеренные в отрицательно поляризованной Pt/PZT/PTO/Ir структуре при разных длительностях подаваемой ступеньки смещения высотой в 0.1 V. Видно, что ток увеличивается со скоростью подачи смещения во всем измеряемом диапазоне [A23]. На Рис. 8.7 (б) показана зависимость величины тока при смещении +2 V от скорости подачи внешнего смещения, измеренная в положительно поляризованной структуре. Видно, что, начиная с $dV/dT > 0.01$ V/s, ток фактически пропорционален скорости подачи смещения, что характерно для емкостной компоненты тока.



(а)



(б)

Рис. 8.7. (а) Зависимости тока от положительного смещения, измеренные в отрицательно поляризованной Pt/PZT/PTO/Ir структуре при разных длительностях подаваемой ступеньки смещения δT ; (б) зависимость величины тока при смещении +2 V от скорости подачи внешнего смещения, измеренная в положительно поляризованной структуре.

Аналогичное поведение транспортного тока наблюдалось при исследовании этой структуры методами Scanning Spreading Resistance Microscopy, при использовании кантилевера в качестве верхнего электрода

[A23,A24]. Так, прикладывая положительное смещение к отдельному поляризованному зерну, размером $\sim 100\text{nm}$, ток имел большую величину при отрицательной поляризации зерна, чем при положительной поляризации. Отклик тока зерна на приложенное смещение демонстрировал длинную релаксационную компоненту, а величина тока зависела от скорости сканирования.

Таким образом, на одном и том же образце двумя разными методами на микро- и нано-размерном диапазоне были получены одинаковые результаты: отклик транспортного тока пленки (зерна) на приложенное 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.

§ 8.2.2. Гистерезис транспортного тока в исследуемых М/PZТ/М структурах

Когда смещение прикладывается к структуре от нуля до максимальной амплитуды, затем уменьшается обратно до нуля, в вольтамперных зависимостях наблюдается гистерезис тока по часовой стрелке. Примеры такого гистерезиса приведены на Рис. 8. 5 (а) для обеих полярностей смещения и поляризации при скорости подачи смещения $dV/dT = 0.02$. Видно, что амплитуда гистерезиса или размах между вверх и вниз идущими ветвями, зависит от поляризации.

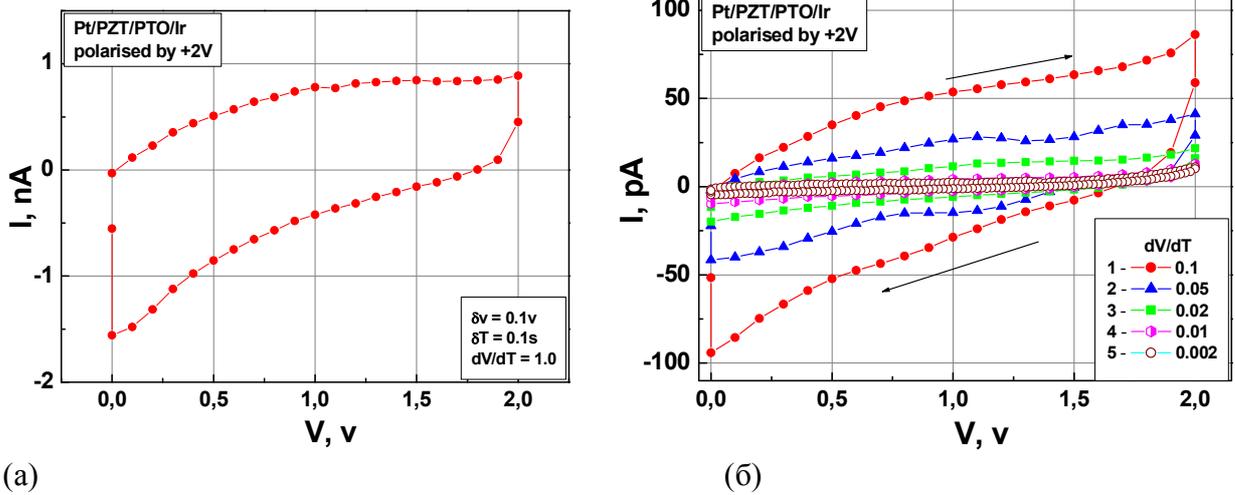


Рис. 8.8. Гистерезис транспортного тока, наблюдаемый при измерении положительно поляризованной структуры Pt/PZT/PTO/Ir со скоростью подачи положительного смещения dV/dT : (а) 1, (б) 0,1 - 0,002.

На Рисунках 8.8 и 8.9 показаны гистерезисы тока, снятые при разных значениях dV/dT для положительно и отрицательно поляризованной структуры, соответственно. Видно, что при уменьшении напряжения от +2V до 0 величина тока резко падает, достигает нуля и меняет знак при смещениях, намного превышающих значение, соответствующее коэрцитивной силе, и далее растет, имея направление, противоположное приложенному смещению, то есть транспортный ток течет против приложенного смещения. Видно, что амплитуда гистерезиса также зависит от скорости подачи смещения. Сравним кривые 3 и 4 на Рис. 8.9 (б), измеренные при одинаковом значении $dV/dT = 0,05$, которое было получено разными путями. Для кривой 3 использовалась ступенька смещения в 0.1 V и 2 s, для кривой 4 - 0.05 V и 1 s. Видно, что длительность ступеньки дает больший вклад в релаксацию тока, чем амплитуда, поскольку величина тока на кривой 3 заметно меньше, чем на кривой 4.

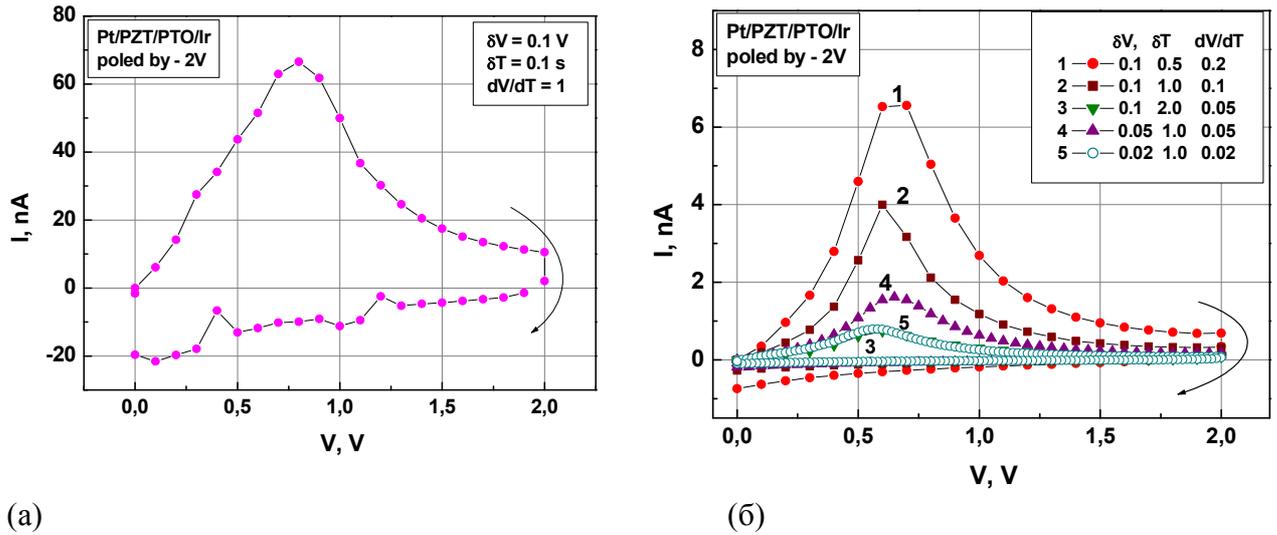


Рис. 8.9. Гистерезис транспортного тока, наблюдаемый при измерении отрицательно поляризованной структуры Pt/PZT/PTO/Ir со скоростью подачи положительного смещения dV/dT : (а) 1, (б) 0,2 - 0,002.

На Рис. 8.10 показаны зависимости максимального измеренного тока для вверх- $I_{\text{forward}}(+2V)$ и вниз- $I_{\text{back}}(+0)$ идущей петли от dV/dT , которые свидетельствует о практически линейном увеличении амплитуды гистерезиса от скорости подачи смещения.

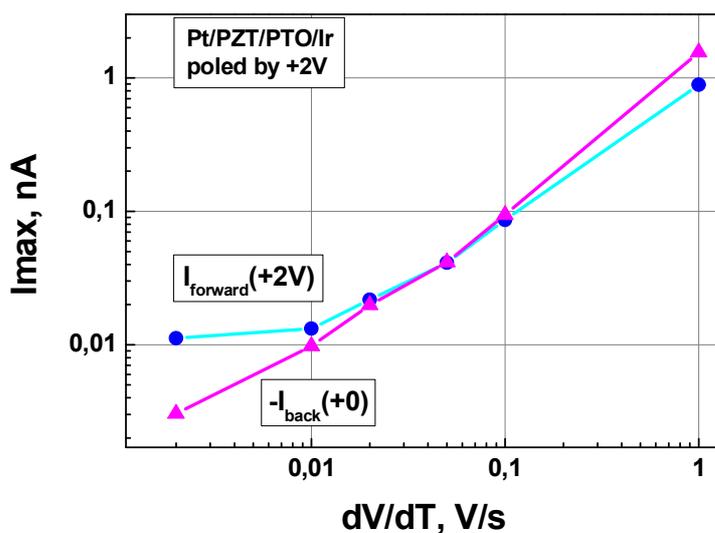


Рис. 8.10. Зависимости максимального измеренного тока для вверх- $I_{\text{forward}}(+2V)$, и вниз- $I_{\text{back}}(+0)$, идущей петли от скорости подачи смещения dV/dT , измеренные в положительно поляризованной структуре Pt/PZT/PTO/Ir.

Таким образом, гистерезис транспортного тока также демонстрирует черты переходного емкостного тока, контролируемого спонтанной

поляризацией, при этом направление гистерезиса тока противоположно направлению гистерезиса спонтанной поляризации.

Предположим, что измеряемый транспортный ток I_m содержит стационарный ток утечки $I_{leakage}(V)$ и переходной емкостной ток I_C , связанный с перезарядкой ловушек на границах зерен, участвующих в экранировании поляризационного заряда. Чтобы исследовать эту гипотезу, был измерен гистерезис тока с длительностью ступенек смещения в 100 с, которая позволяет считать, что к моменту подачи новой ступеньки в 0.1 V все переходные процессы, вызванные предыдущей ступенькой, уже закончились. При наблюдении отклика тока на ступеньку длительностью 100 с, регистрация тока происходила каждую секунду. Зависимости тока от времени измерения вверх-идущих ветвей этого гистерезиса, то есть для смещений от 0.1 V до +2 V, приведены на Рис. 8.3 (а), а значения токов утечки – на Рис. 8.3.(в). Зависимости токов от времени измерения вниз-идущих ветвей гистерезиса, то есть, для смещений от +2 V до 0.1 V, приведены на Рис. 8.11.

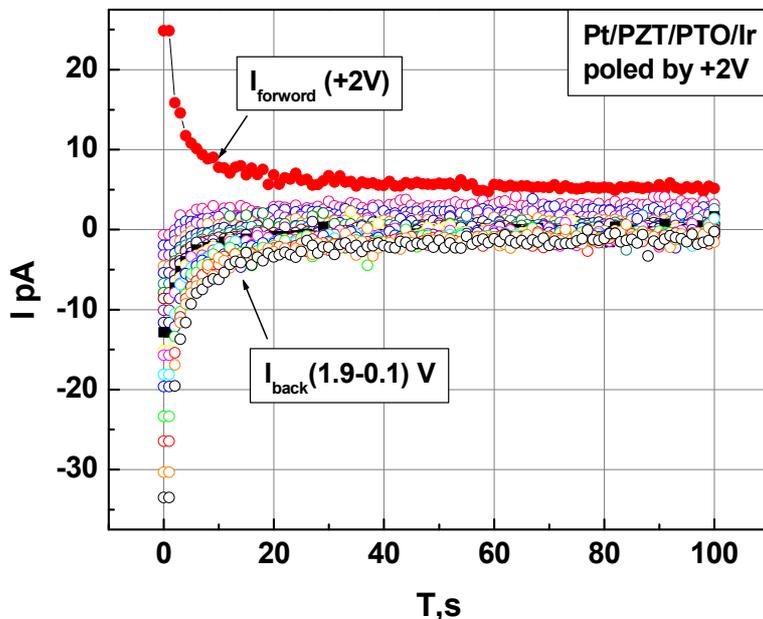


Рис. 8.11. Зависимости тока от времени измерения вниз-идущих ветвей гистерезиса тока, измеренного при подаче ступенек высотой 0.1 V длительностью 100 с в положительно поляризованной структуре Pt/PZT/PTO.

Если из всех ступенек взять значение тока, измеренного на 5й секунде приложенного напряжения, то мы получим гистерезис тока I_m , показанный на Рис. 8.12 (а) кривой 1. Здесь же приведены токи утечки $I_{leakage}(V)$, кривая 2, и емкостной ток, $I_C = I_m - I_{leakage}$, кривая 3.

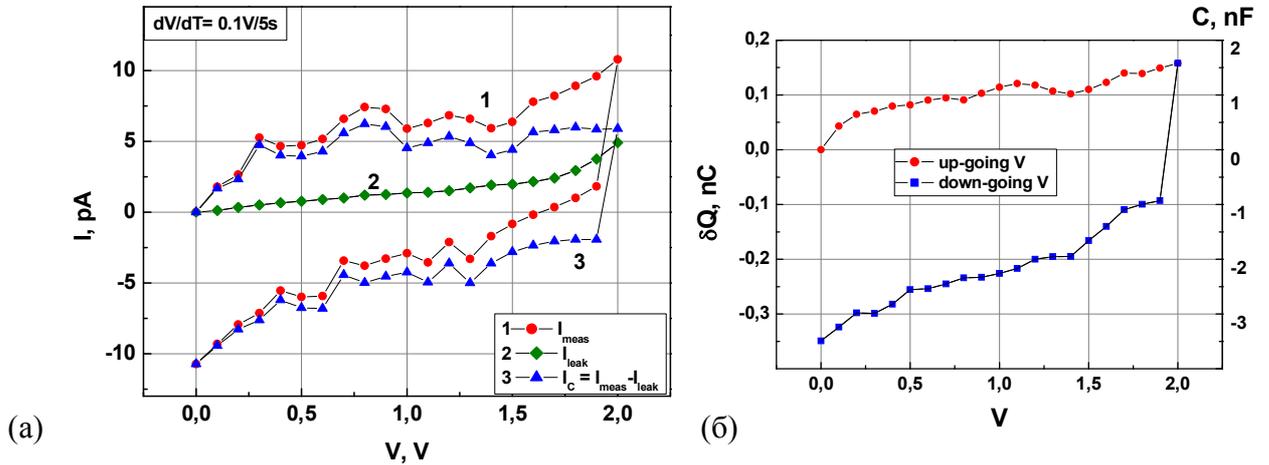


Рис. 8.12. (а) Вольтамперные зависимости транспортного тока, измеренного на 5й секунде приложенной ступеньки, кривая 1, тока утечки, кривая 2, и емкостного тока, кривая 3; (б) заряд δQ , протекший во внешней цепи при подаче на структуру смещения в $0.1 V$ длительностью $100 s$, в зависимости от смещения V для верх- и вниз- идущей петли. На оси справа указана величина дифференциальной емкости (с точностью до знака), соответствующая изменению δQ .

Для каждой ступеньки смещения найдем зависимость емкостного тока и проинтегрируем ее по времени. Мы получим заряд δQ , который протек во внешней цепи за $100 s$ при подаче смещения в $0.1 V$. Найденная зависимость $\delta Q(V)$ изображена на Рис. 8.12 (б). Она представляет собой изменение заряда, которое происходит в структуре под действием приложенного смещения в $0.1 V$ для разных значений V и двух ветвей гистерезиса. Зависимость $\delta Q(V)$ соответствует перезарядке дифференциальной емкости $C = \delta Q(V)/\delta V \sim 1 nF$, что составляет $\sim 10\%$ от емкости всей структуры. Разряд емкости такой величины через уровни ловушек требует $\sim 100s$, и гистерезис токов,

измеренных на 100й секунде, фактически пропадает, сливаясь с током утечки. Одинаковое поведение зависимостей емкостного тока $I_C(V)$ и $\delta Q(V)$ на Рис. 8.12 (а) и (б) свидетельствует о том, что природа гистерезиса тока связана с процессом релаксации заряда ловушек, вклад в который дают два механизма перезарядки ловушек.

В центральной части зерен, где, как мы полагаем, поляризационный заряд скомпенсирован благодаря хорошему контакту с электродом, ловушки на границе зерна перезаряжаются по механизму Симмонса-Уэя [143], то есть, как на интерфейсе металл/полупроводник. В этом случае внешнее смещение вызывает изгиб зон полупроводника, что изменяет положение уровней ловушек относительно уровня Ферми на интерфейсе зерно/металл и стимулирует перезарядку этих уровней. Действительно, уровни ловушек, лежащие ниже уровня Ферми должны быть заняты электронами, а лежащие выше уровня Ферми, должны быть свободными. Увеличение смещения увеличивает изгиб зон а значит и число перезаряжающихся уровней, поэтому переключающийся заряд растет со смещением, что и наблюдается на вверх-идущей петле на Рис. 8.12 (б). Этот механизм релаксации заряда ловушек будет рассмотрен в главе 9.

В межзеренных каналах на интерфейсе зерно/канал поляризационный заряд не скомпенсирован, и он меняет свою величину при изменении внешнего смещения. Поэтому здесь заряд ловушки на границах зерен подстраивается к изменению поляризационного заряда, вызванного внешним смещением. При изменении смещения дифференциальная емкость на интерфейсе зерно/канал меняется пропорционально $\frac{\partial P}{\partial E}$, эта величина растет по мере приближения к нулю, что и наблюдается на вниз-идущей петле на Рис. 8.12 (б). При уменьшении смещения вблизи нуля основной вклад в релаксацию тока дают ловушки, экранирующие поляризационный заряд на границах зерен.

В предположении, что емкостной ток вызван перезарядкой интерфейсных ловушек, можно оценить их плотность из зависимости $\delta Q(V)$. Полный заряд, протекший во внешней цепи при увеличении смещения от 0 до 2 V составляет ~ 2.1 нС. Разделив этот заряд на величину заряда электрона, получим полное число носителей, $\sim 1.3 \cdot 10^{10}$ штук, участвовавших в перезарядке интерфейсных ловушек. Поскольку основной вклад в перезарядку уровней для вверх- идущей петли смещения дают ловушки на интерфейсе зерно/электрод, то для оценки можно взять площадь верхнего электрода, что дает значение $N_t \sim 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Для вниз- идущей петли смещения основной вклад в зависимость $\delta Q(V)$ дают уровни ловушек в межзеренных каналах на границах зерен, (grain boundary), чью площадь мы фактически не знаем. Оценка полного заряда, протекшего во внешней цепи при изменении смещения от +2 V до 0 и связанного с перезарядкой межзеренных ловушек, дает $Q_{gb} \sim 4.4$ нС, что соответствует числу перезарядившихся ловушек $N_{gb} \sim 3 \cdot 10^{10}$ штук. Это значение N_{gb} согласуется с оценками межзеренных ловушек, $N_{gb} \sim (3 - 7) \cdot 10^{10}$ штук, полученными для этого же образца из релаксации фототока на Рис. 6.7 (б) кривые 1 и 2, которую мы объясняли перезарядкой глубоких уровней на границах зерен под действием освещения. То есть, оценки числа межзеренных ловушек, полученные из релаксации транспортного тока и релаксации фототока короткого замыкания разумно согласуются.

Таким образом, гистерезис транспортного тока по часовой стрелке обусловлен двумя механизмами релаксации заряда ловушек, в которых эмиссия носителей с уровня ловушки либо не зависит от поляризации, как на интерфейсе зерно/электрод (PZT/M), либо пропорциональна $\frac{\partial P}{\partial E}$, как на интерфейсе зерно/канал (PZT/PbO).

Мы показали, что в тонких поликристаллических пленках PZT со столбчатой структурой зерен вклад в транспортный ток дают утечка и емкостная компонента, связанная с перезарядкой ловушек, экранирующих

поляризационный заряд. Эта емкостная компонента растет с плотностью ловушек и скоростью подачи смещения, что при определенных обстоятельствах может оказать влияние на модуляцию проводимости канала в СЭ полевом транзисторе.

§ 8.2.3. К вопросу о гистерезисе проводимости канала СЭ полевого транзистора

Важнейшей характеристикой полевого сегнетоэлектрического транзистора является гистерезис проводимости канала, который управляется поляризационным зарядом. Это предполагает, что по мере изменения внешнего смещения на СЭ затворе поляризационный заряд на интерфейсе затвор/канал меняется также как и спонтанная поляризация в затворе, то есть по сегнетоэлектрической гистерезисной петле. Особенность СЭ петли состоит в том, что при переключении смещения от больших значений к нулю поляризация меняется слабо, и резкое уменьшение поляризации происходит, когда смещение приближается к значению коэрцитивной силы противоположного знака. Если проводимость канала меняется от смещения на затворе по такому же сценарию, то модуляция или гистерезис проводимости канала имеет сегнетоэлектрический характер. Это и есть тот желаемый результат, к которому стремятся при изготовлении СЭ полевого транзистора, когда остаточная поляризация затвора через поляризационный заряд контролирует проводимость в канале.

Если модуляция проводимости происходит на эффекте обогащения носителей в канале, то с первоначальным увеличением смещения на затворе проводимость в канале растет, а далее меняется по гистерезисной петле против часовой стрелки. Сегнетоэлектрический гистерезис проводимости канала против часовой стрелки наблюдался в эпитаксиальных структурах СЭ полевого транзистора с затвором $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ и каналом $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [144,145], на структуре $\text{PZT}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ с поликристаллическим затвором PZT и

каналом AlGaIn/GaN [146], на структуре с СЭ затвором $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ и каналом из нанопроволоки ZnO [12].

Если модуляция проводимости происходит на эффекте обеднения носителей в канале, то с первоначальным увеличением смещения на затворе проводимость в канале падает, а далее меняется по гистерезисной петле по часовой стрелке. Примеры такого сегнетоэлектрического гистерезиса наблюдались на эпитаксиальных полностью перовскитных структурах $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ [147], $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3/\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$ [148], а также $(\text{La},\text{Sr})\text{CuO}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}/(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}$ [149], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ [150], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ [151], $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$ [A1,A4,A5], $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [A2,A3].

Однако есть примеры, когда гистерезис проводимости канала полевого СЭ транзистора имеет не сегнетоэлектрический характер. В этом случае с уменьшением смещения на затворе проводимость канала не удерживалась по величине, как это должно ожидаться, если проводимость контролируется спонтанной поляризацией, а резко уменьшалась. Это наблюдалось в ряде структур, где СЭ затвор и канал разделены туннельно-тонким слоем изолятора [29,31,152]. В такой конфигурации транзистора носители канала туннелируют через изолятор, захватываются на уровни интерфейсных ловушек в сегнетоэлектрике и компенсируют поляризационный заряд настолько, что контролируют модуляцию проводимости канала вместо поляризационного заряда.

Примеры гистерезиса проводимости канала не сегнетоэлектрического направления наблюдались и при отсутствии слоя изолятора между затвором и каналом. В частности, в структурах СЭ полевого транзистора $\text{Au}/(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с эпитаксиальной пленкой $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ в качестве канала и поликристаллической пленкой PLZT со столбчатой структурой зерен, изготовленной магнетронным распылением или лазерной абляцией, наблюдался не сегнетоэлектрический гистерезис проводимости канала *n*- типа по часовой стрелке, совпадающий по направлению с

гистерезисом тока затвора [A8,A15,A20]. В этой структуре пленка затвора PLZT выростала поликристаллической со столбчатой структурой зерен, поэтому наблюдаемый гистерезис тока канала, показанный на Рис. 8.13, можно объяснить релаксацией заряда ловушек, экранирующих поляризационный заряд на границах зерен СЭ затвора, который изменяется под действием внешнего смещения. Как показано в § 8.2.2, эта релаксация создает емкостную компоненту тока, которая растет с плотностью ловушек и скоростью подачи внешнего смещения.

Заметим, что когда такого же состава пленка $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ формируется на родственной подложке NdGaO_3 , что обеспечивает ее псевдоэпитаксиальный рост, то модуляция проводимости на обеднении канала p -типа $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ в структуре полевого транзистора $\text{NdGaO}_3/(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4/\text{Ag}$ демонстрирует гистерезис по часовой стрелке сегнетоэлектрического характера, как это видно на Рис. 8.14 [A1-A5].

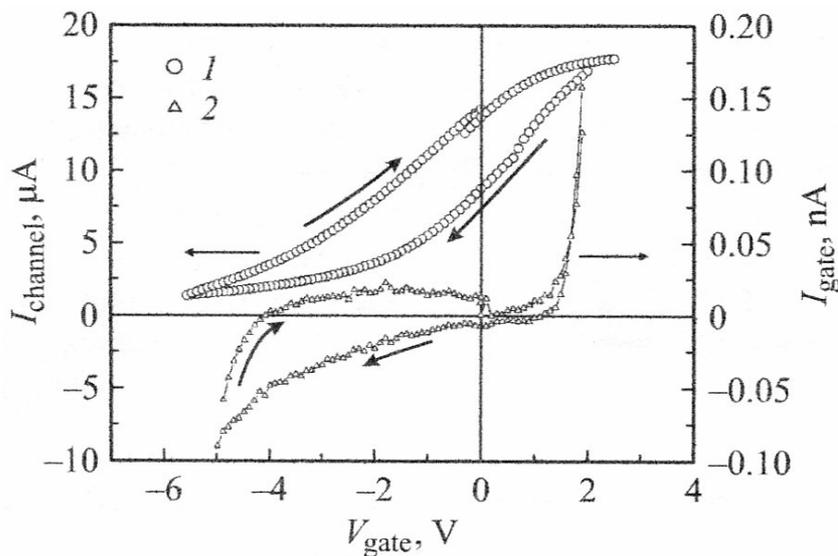


Рис. 8.13. Зависимости тока канала SnO_2 , I_{channel} , и тока затвора $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$, I_{gate} , от напряжения на затворе V_{gate} в структуре сегнетоэлектрического полевого транзистора $\text{Au}/(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [A8].

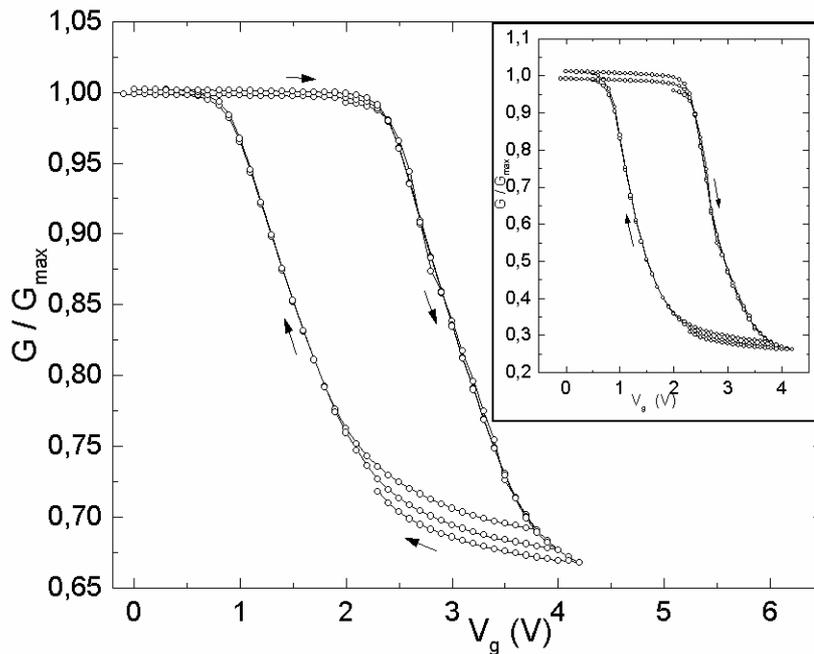


Рис. 8.14. Зависимость проводимости G канала $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ от напряжения V_g на затворе $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$, в структуре сегнетоэлектрического полевого транзистора $\text{NdGaO}_3/(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4/\text{Ag}$ [A2]. Стрелки показывают направление изменения напряжения в трех циклах измерения. На вставке приведена зависимость проводимости только подзатворной части канала от напряжения на затворе, полученная путем вычитания из общего сопротивления канала балластных сопротивлений немодулируемых областей. Величины проводимости нормированы на их максимальные значения G_{max} .

Заключение к главе 8

В главе 8 приведены результаты экспериментального исследования вольтамперных зависимостей в М/PZТ/М структурах. Показано, что в тонких поликристаллических пленках PZТ со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами транспортная компонента постоянного тока 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.

Впервые показано, что гистерезис транспортного тока не сегнетоэлектрического направления, наблюдаемый в вольтамперных зависимостях таких М/PZТ/М структур, 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.

Глава 9. Метод измерения плотности ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры М/PZТ/М

Аннотация

Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах М/PZТ(зерно) полностью истощенной сегнетоэлектрической пленки, расположенной между встречно включенными барьерами Шоттки. Метод основан на перезарядке ловушек, индуцированной импульсом внешнего смещения, приложенного к СЭ конденсатору. Определен диапазон смещений и параметров М/PZТ/М структуры, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона для электрического поля и потенциала в зерне. Используя развитый метод, из измерений переходного тока определена плотность заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсе исследуемых М/PZТ/М конденсаторов до и после их искусственного старения.

Публикации к главе 9: [А6,А7,А9,А10,А11,А12,А13,А14,А15].

§ 9.1. Введение

Исследование природы и характеристик ловушек на интерфейсах М/PZТ является чрезвычайно важной задачей, для решения которой использовались разные методы как в объемном [66,69,70,100,153,154], так и в тонкопленочном материале PZТ [124, 155-165,А6]. Доминирующими природными дефектами в сегнетоэлектрических перовскитных оксидах и титанатах считаются вакансии [32]. Так в работе [66] было показано, что доминирующими точечными дефектами в PZТ являются вакансии атомов Рb

и O, из анализа термоэдс и проводимости была определена энергия активации уровня ~ 0.26 eV. Комбинируя результаты исследований электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения с вычислением зонной структуры, были идентифицированы мелкий уровень Pb^{2+} сразу над валентной зоной и глубокий уровень Ti^{3+} , лежащий на ~ 1 eV ниже дна зоны проводимости в PZT [69,153]. Энергия захвата дырок, найденная в работе [70], составляет ~ 0.87 eV. Согласно данным работы [100], уровни кислородных вакансий лежат в диапазоне 0.19-0.48 eV ниже зоны проводимости PZT. Методом DLTS [155] идентифицирован уровень дефекта Pb с энергией активации ~ 0.9 eV. Методом термостимулированных токов в PZT обнаружены уровни 0.75 eV и 0.95 eV [156], а также 0.8 eV и 0.76 eV [157]. С помощью модели туннельного фронта в 600 nm пленке PZT найдена плотность ловушек $\sim 2 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} [158]. Из анализа вольтамперных зависимостей определен уровень захвата носителей ~ 0.5 eV [124]. Из анализа вольтамперных и вольт-фарадных зависимостей конденсаторных структур были найдены: сечение захвата электронов $\sim 1.89 \cdot 10^{-19}$ cm^2 и плотность ловушек $\sim 1.2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} в структуре Au/PZT/Pt [159], выявлено равномерное распределение по энергии электронных ловушек в запрещенной зоне PZT в структуре Pt/PZT/Pt [160], а также определена плотность захваченных носителей на интерфейсе структуры Al/PZT/HfO₂/Si, $\sim 10^{12}$ cm^{-2} [161]. Моделирование структуры M/CЭ/M с толстым сегнетоэлектриком и одним барьером Шоттки [162,163] и измерения переходного тока использовались для изучения ловушек на интерфейсах PZT/M и PZT/S [164, A6]. Из анализа частотных зависимостей емкости и проводимости, измеренных при разных температурах в эпитаксиальной пленке $Pb_{1.1}(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, была получена плотность глубоких ловушек в истощенной области $\sim 1.8 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} [165].

Тенденция повышения плотности записи памяти стимулирует понижение толщины сегнетоэлектрической пленки до значений, меньших ширины области объемного заряда, индуцируемой барьером Шоттки. То есть, в конденсаторной структуре M/PZT/M пленка, расположенная между

встречно включенными барьерами Шоттки, оказывается полностью истощенной. Возникает потребность в коррекции используемых методов для случая полного истощения сегнетоэлектрической пленки. Мы развили метод, позволяющий определить плотность ловушек на интерфейсах такой структуры.

§ 9.2. Модель метода переходного тока для однородной истощенной СЭ пленки, расположенной между встречно включенными барьерами Шоттки

§ 9.2.1. Пленка PZT между встречно включенными барьерами Шоттки

В основу метода положен подход Симмонса и Уэя, развитый ими для измерения плотности интерфейсных ловушек в структуре Металл/Оксид/Полупроводник (МОП) для толстого полупроводника с нейтральной областью, одним барьером Шоттки и омическим контактом [143]. В этом подходе приложенное к металлу внешнее смещение вызывает изгиб зон полупроводника и сдвигает поверхностный потенциал полупроводника относительно уровня Ферми металла, как это показано на Рис. 9.1 для полупроводника p -типа.

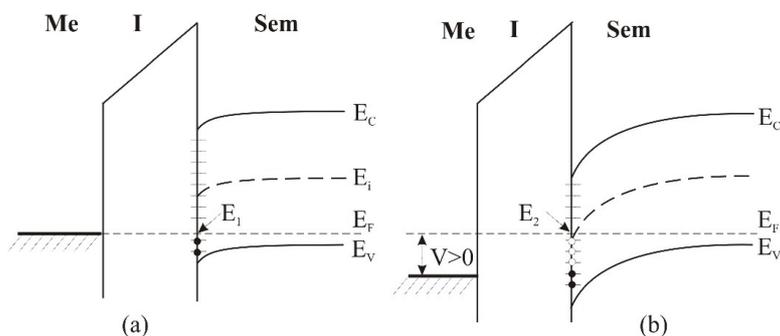


Рис. 9.1. Зонная диаграмма МОП структуры для полупроводника p -типа и внешнего смещения V (а) $V = 0$; (б) $V > 0$.

В результате этого смещения часть уровней интерфейсных ловушек, лежащих при нулевом смещении выше уровня Ферми и поэтому не занятых электроном, оказывается ниже уровня Ферми, и поэтому эти уровни должны захватить электрон, то есть эмитировать дырку. Поскольку согласно статистике Ферми все уровни, лежащие ниже уровня Ферми, должны быть заняты электроном, а все уровни, лежащие выше уровня Ферми, должны быть свободны [166]. В результате дырки с этих уровней эмитируются в валентную зону, где выносятся из области истощения электрическим полем, вызывая переходной ток во внешней цепи. Таким образом, в этом подходе приложенное к МОП структуре внешнее смещение вызывает переходной ток, связанный с перезарядкой интерфейсных ловушек в полупроводнике.

Мы используем этот подход, но применяем его к структуре M/PZT/M, то есть к тонкой СЭ пленке, расположенной между двумя встречно включенными барьерами Шоттки. Мы рассматриваем сегнетоэлектрик как широкозонный полупроводник, но при этом учитываем зависимость поляризации от электрического поля.

Чтобы найти взаимосвязь между интерфейсными ловушками и переходным током, мы прежде всего развили модель [A7], описывающую координатную зависимость электрического поля $E(x)$, электростатического потенциала $\psi(x)$, и поляризации $P(x)$ от внешнего смещения внутри тонкой СЭ пленки с двумя барьерами Шоттки:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon_o + \frac{\partial P}{\partial E}}, \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -E(x), \quad (9.2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \rho \left(\frac{\varepsilon_f - 1}{\varepsilon_f} \right), \quad \varepsilon_f = 1 + \varepsilon_o^{-1} \frac{\partial P}{\partial E}. \quad (9.3)$$

Здесь ρ – плотность пространственного заряда, ε_f – диэлектрическая постоянная в СЭ, ε_o – проницаемость вакуума. Сегнетоэлектрическая пленка считается однородной и монокристаллической, то есть, в ней нет границ зерен. Уравнения (9.1) и (9.3) учитывают зависимость поляризации от электрического поля. Уравнения (9.1)–(9.3) можно решить самосогласованно. Граничные условия на интерфейсах M/PZT, $x = 0$, и $x = d$, где d - толщина PZT пленки, задаются через поверхностный потенциал. Выбираем $P(E)$ в виде вверх P^+ и вниз P^- идущих ветвей петли насыщенного гистерезиса [79]:

$$P^\pm(E) = \pm P_S \times \tanh\left[\frac{\pm E - E_C}{2\delta}\right], \quad \delta = E_c \left[\ln \frac{P_S + P_R}{P_S - P_R}\right]^{-1}. \quad (9.4)$$

Здесь P_S – поляризация насыщения, P_R – остаточная поляризация, E_C – коэрцитивное поле. Для вычислений полагаем $P_S = 36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_R = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_C = 10^5 \text{ V}/\text{cm}$, $d = 100 \text{ nm}$, потенциал барьеров Шоттки $\Phi_{B1} = \Phi_{B2} = 1 \text{ V}$, $\rho = qN$, где q – элементарный заряд и $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Как показано в § 4.2.1, транспорт носителей в PZT осуществляется посредством механизма полярона малого радиуса, поляронную зону можно рассматривать как слабо заселенную и считать, что носители в ней подчиняются статистике Больцмана [73].

Численное интегрирование уравнений (9.1)–(9.3) при нулевом внешнем смещении показало, что область объемного заряда, индуцированная барьером Шоттки высотой 0.2 eV, превышает толщину пленки в 100 nm при плотности акцепторов $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, так что она полностью истощена и в ней нет свободных носителей [A7]. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [160], в которой наблюдалось уменьшение емкости конденсаторов Pt/PZT/Pt с увеличением толщины пленки от 100 до 250 nm, что свидетельствует о полном истощении PZT пленок такой толщины.

На Рис. 9.2 (а) показана зонная диаграмма структуры M/PZT/M, в которой внешнее смещение $V = V_1 + V_2$ приложено к контакту 1 относительно

контакта 2. Для p -типа проводимости PZT, такое смещение сдвигает потенциал контакта 1 в обратном направлении, а потенциал контакта 2 в прямом направлении [167]. Соотношение между V_1 и V_2 контролируется током утечки через структуру, который одновременно является током J_{rev1} обратно-смещенного контакта 1 и током J_{f2} прямо-смещенного контакта 2, как это показано на Рис. 9.2 (б). Равенство $J_{rev1} = J_{f2}$ возможно, только если $V_1 \gg V_2$. Смещение задает изменения поверхностного потенциала: $\Psi_1 = V_1$ и $\Psi_2 = -V_2$ при этом $\Psi_1 - \Psi_2 = V_1 - (-V_2) = V$. Результаты интегрирования, приведенные на Рис. 9.2 (в) и (г), показывают, что, хотя E зависит от V , но меняется вдоль СЭ пленки очень слабо.

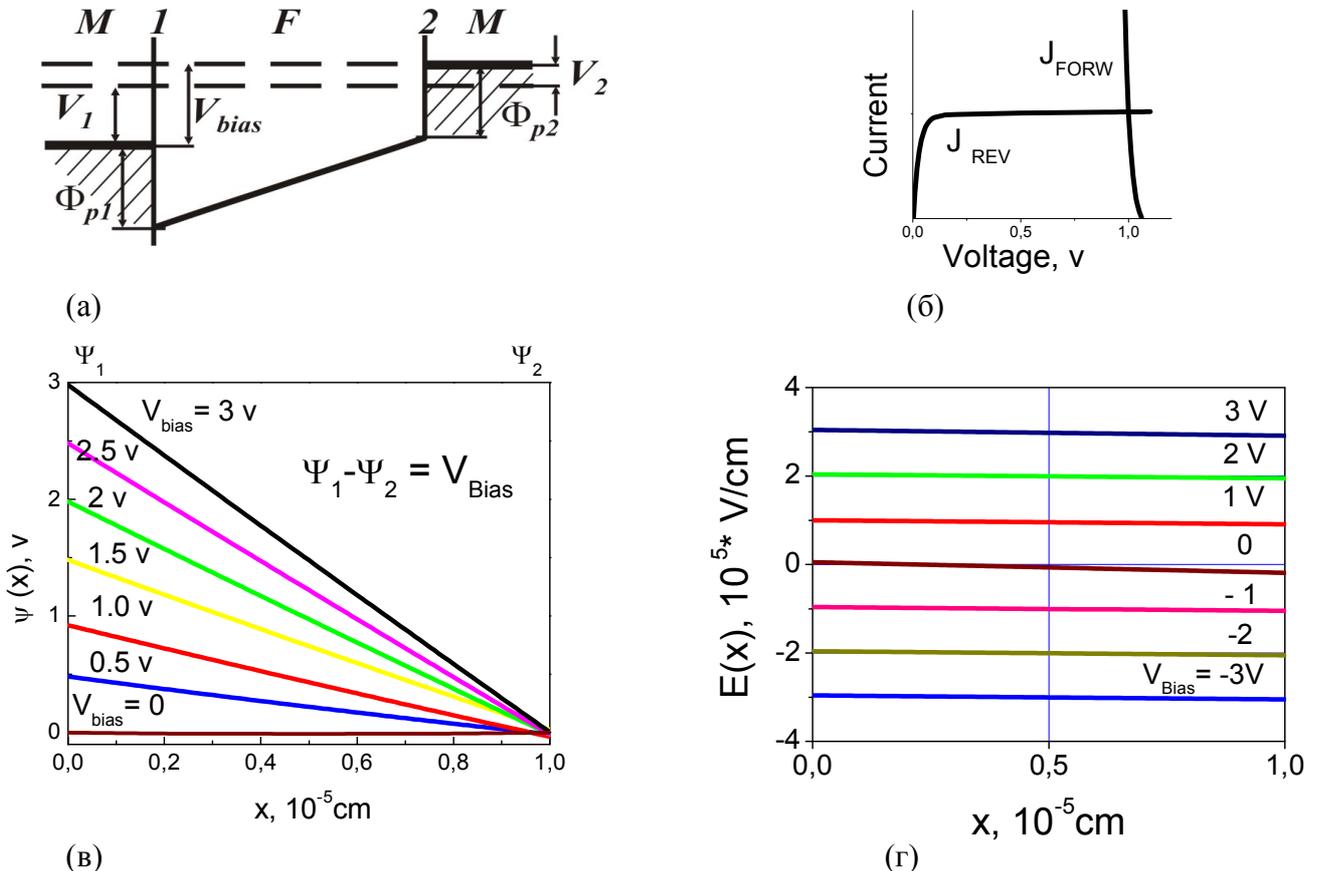


Рис. 9.2. Тонкопленочная структура M/PZT/M при положительном смещении V , поданном на контакт 1: (а) зонная диаграмма; (б) токи, текущие через обратно-смещенный контакт 1 и прямо-смещенный контакт 2; (в) координатное распределение вдоль пленки электростатического потенциала $\psi(x)$ и (г) электрического поля $E(x)$.

Пренебрегая зависимостью $E(x)$ вдоль пленки, уравнения (9.1) и (9.2) можно решить аналитически:

$$E(x, V) = -\frac{\rho}{\varepsilon_o \varepsilon_f} x + \frac{\rho \cdot d}{2\varepsilon_o \varepsilon_f} + \frac{V}{d}, \quad \psi(x, V) = \frac{\rho}{2\varepsilon_o \varepsilon_f} x^2 + \frac{V}{d} x - \frac{\rho \cdot d}{2\varepsilon_o \varepsilon_f} x + \psi_1. \quad (9.5)$$

Действительно, зависимостью $E(x)$ можно пренебречь, если $V \gg \frac{\rho \cdot d^2}{2\varepsilon_o \varepsilon_f}$. Это условие определяет диапазон смещений и параметров СЭ пленки, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона [А9, А12]. Для рассматриваемых конденсаторов М/РЗТ/М это условие имеет вид $V > 0.1$ В. На Рис. 9.2 (в) видно, что смещение фактически задает изменение поверхностного потенциала Ψ_s обратно-смещенного интерфейса, то есть задает энергетический интервал $\delta\varepsilon = qV_1$ и, соответственно, число уровней ловушек на нем, которые могут участвовать в перезарядке.

Таким образом, прикладывая смещение к тонкопленочной М/РЗТ/М структуре, мы меняем положение поверхностного потенциала обратно-смещенного интерфейса относительно уровня Ферми, то есть, зондируем число поверхностных уровней, которые участвуют в перезарядке интерфейсных ловушек.

§ 9.2.2. Модель переходного тока в тонкопленочной М/РЗТ/М структуре

Ток, протекающий через структуру М/РЗТ/М при подаче ступеньки смещения, включает компоненты переходного тока плотностью J_{tc} и тока утечки. Переходной ток представляет собой скорость изменения полного заряда структуры, который включает заряды верхнего σ_{top} и нижнего σ_{bot} электродов, заряд ионизованных акцепторов в СЭ пленке Q_{sch} , заряд ловушек на верхнем ($x = 0$) σ_{t1} и нижнем ($x = d$) σ_{t2} интерфейсах [А9, А10, А12]

$$J_{tc} = \dot{\sigma}_{top} + \dot{\sigma}_{bot} + \dot{Q}_{sch} + \dot{\sigma}_{t1} + \dot{\sigma}_{t2}. \quad (9.6)$$

В полностью истощенной пленке ширина области объемного заряда не меняется со смещением, поэтому $\dot{Q}_{sch} = 0$. Как показано выше, смещение падает в основном на обратно-смещенном контакте. Поэтому, при любой полярности смещения J_{tc} содержит информацию о перезарядке ловушек на том интерфейсе, который при данной полярности включен в обратном направлении. Изменение заряда на электродах создает ток перезарядки СЭ емкости. Можно считать, что выражение (9.6) содержит фактически 2 компоненты, соответствующие перезарядке СЭ емкости I_C и перезарядке ловушек на обратно-смещенном интерфейсе $\dot{\sigma}_t$,

$$J_{tc} = \left(\left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{x=0} - \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{x=d} \right) \frac{1}{d} \frac{\partial V}{\partial t} + \dot{\sigma}_t, \quad (9.7)$$

которые могут быть разделены, поскольку имеют разные времена спада. Для используемых параметров цепи и исследуемых образцов время релаксации I_C равно $\tau \sim 10$ ns, и за 0.2 s I_C падает до величины технического нуля 10^{-13} А. Поэтому, для времен $t > 0.2$ s, переходной ток можно приписать перезарядке ловушек обратно-смещенного интерфейса $J_{tc} = \dot{\sigma}_t$.

Аналогичный переходной процесс, связанный с перезарядкой ловушек на интерфейсе структуры металл/окисел/полупроводник с одним барьером Шоттки, рассматривался в работах [143,168,169]. В них было показано, что скорость изменения заряда ловушек пропорциональна скорости эмиссии электронов с уровней интерфейсных ловушек

$$\dot{\sigma}_t = -q \cdot \dot{n}_t = -q \int_{\varepsilon_V}^{\varepsilon_C} N_t(\varepsilon) \cdot e_n \cdot \exp(-e_n t) d\varepsilon,$$

где коэффициент эмиссии электронов с уровня ловушки

$$e_n = v \cdot \sigma_n \cdot N_C \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_C}{kT}\right) \equiv v \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_C}{kT}\right). \quad (9.8)$$

Причем полная вероятность эмиссии носителя с уровня ловушки $e_n \cdot \exp(-e_n \cdot t)$ имеет вид узкого максимума, который со временем смещается по шкале энергий [143]. Здесь, v - тепловая скорость электрона в зоне проводимости, σ_n - сечение захвата электрона на уровень ловушки, N_C - плотность состояний электронов в зоне, ν - вероятность ионизации центра захвата $\nu = v \cdot \sigma_n \cdot N_C$. Для PZT величина $\nu \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$, для $\sigma_n \sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [159]. Интегрирование ведется по всем занятым поверхностным состояниям в запрещенной зоне выше уровня Ферми, $N_t(\varepsilon)$ - энергетическое распределение интерфейсных ловушек на единицу площади и единицу энергии, k - постоянная Больцмана, T - температура.

Используя этот подход [143], можно записать выражение для переходного тока в нашем случае

$$I_{tc} = \dot{\sigma}_t \cdot A \cong \frac{qkTA}{t} N_t(\varepsilon), \quad (9.9)$$

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 $2kT$ [143] следующим образом

$$\varepsilon = \varepsilon_C - kT \ln(\nu \cdot t) \quad (9.10)$$

Отсчет ε идет от края запрещенной зоны ε_C для полупроводника n - типа.

В отличие от структуры с толстым полупроводником, где есть нейтральная область [143], мы исследуем эмиссию носителей с глубоких уровней в тонкой истощенной пленке в присутствии электрического поля, поэтому мы учитываем эффект Пула-Френкеля. Он является доминирующим механизмом увеличения вероятности ионизации притягивающих кулоновских центров электрическим полем, когда выброс носителя определяется надбарьерной эмиссией, и туннелирование носителей не играет роли [170]. В электрическом поле барьер ионизации в направлении,

противоположном приложенному электрическому полю, уменьшается на величину энергии Пула-Френкеля ε_{PF} [171]

$$\varepsilon_{PF} = 2 \sqrt{\frac{Z \cdot q^3 \cdot E}{\varepsilon_o \cdot \varepsilon_f}}, \text{ где } Z - \text{ заряд центра. В результате вероятность тепловой}$$

эмиссии в присутствии электрического поля увеличивается $\nu \sim \exp\left(\frac{\varepsilon_{PF}}{kT}\right)$, так что энергия наиболее заполненного состояния в момент времени t имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_C - kT \cdot \ln(\nu \cdot t) + \varepsilon_{PF}. \quad (9.11)$$

Заметим, что эффект Пула-Френкеля может иметь место в относительно слабых полях, когда понижение барьера не превосходит масштаба кулоновских энергий, т.е. при напряженностях поля, меньших, чем поле, определяемое из уравнения $\varepsilon_{PF}(E) = Z^2 \cdot Ry$, где Ry – эффективная энергия электрона в кулоновском потенциале заряженной примеси (энергия Ридберга) [171].

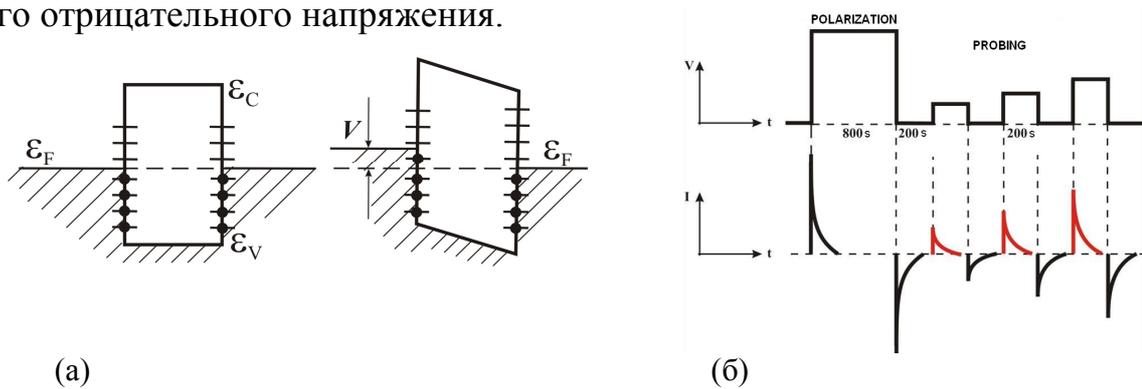
Как показано в работах [113,114], при оценке понижения барьера в электрическом поле в эффекте Пула-Френкеля следует брать электронную диэлектрическую постоянную, которая равна 5.5 для PZT. В этом случае для геометрии исследуемых М/PZT/М структур эффект Пула-Френкеля будет доминировать в диапазоне смещений $V < 1.5$ V.

Следуя уравнениям (9.9) и (9.11), из измерений переходного тока в тонкопленочной структуре М/PZT/М можно определить плотность ловушек на интерфейсе обратно- смещенного электрода.

§ 9.3. Определение плотности ловушек из измерений переходного тока в М/PZT/М структуре

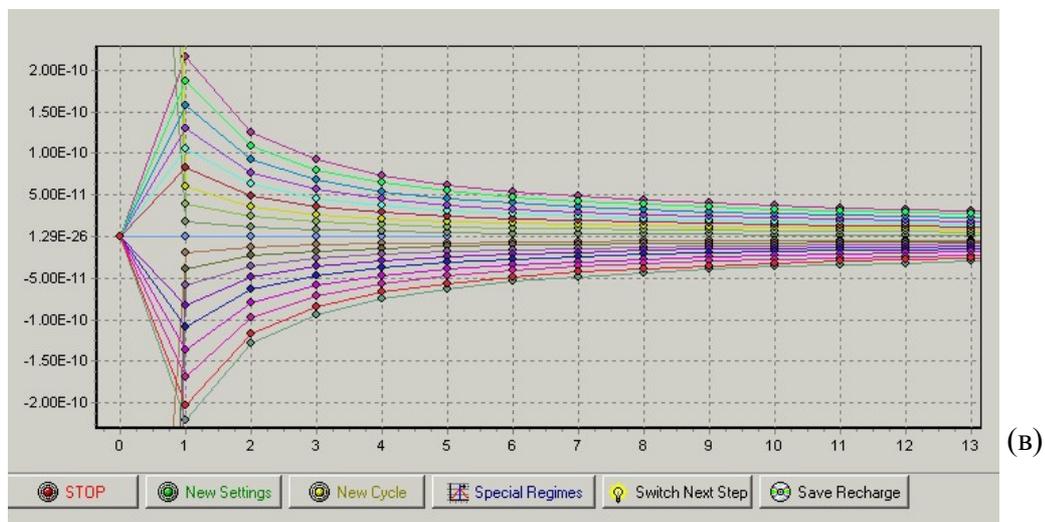
Профили распределения элементов по толщине исследуемых структур методом электронной Оже-спектроскопии свидетельствуют о пониженном

содержании кислорода в изготовленных образцах, в то время как процедура искусственного старения приводит к существенному увеличению содержания кислорода в пленке PZT [A11,A13]. Это означает, что пленки PZT, были изготовлены с недостатком кислорода и имеют *n*-тип проводимости [69]. В этом случае положительное смещение на нижнем электроде структуры M/PZT/M переводит в состояние обратного смещения верхний электрод, (на Рис. 9.3 (а) верхний электрод расположен слева), в то время как нижний электрод оказывается обратно-смещенным при подаче на него отрицательного напряжения.



(a)

(б)



(в)

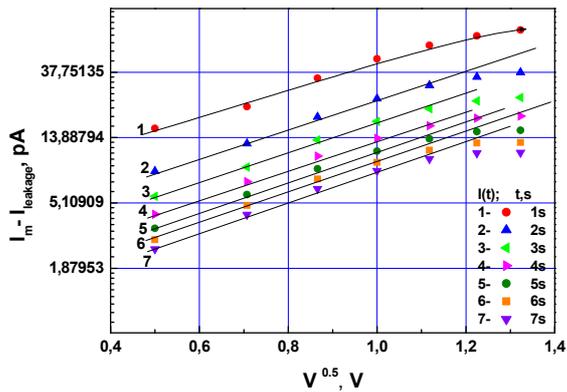
Рис. 9.3. (а) Энергетическая диаграмма M/PZT/M структуры с *n*- типом PZT при нулевом смещении V и при положительном смещении, приложенном к нижнему электроду; (б) схема подачи поляризующих и зондирующих импульсов смещения и измеряемых переходных токов; (в) семейство измеренных переходных токов (в амперах) от времени измерения (в секундах) на мониторе измерительной схемы.

Процедура измерения иллюстрируется на Рис. 9.3 (б). При измерении переходного тока структура сначала поляризовалась импульсом смещения с амплитудой $+2.5\text{ V}$ или -2 V длительностью 800 s ; верхний и нижний интерфейсы исследуются положительным и отрицательным смещением, соответственно. Затем к структуре прикладывалась последовательность зондирующих импульсов длительностью 200 s 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 и определялся ток утечки I_{leakage} , как стационарное значение в конце импульса, интервалы между импульсами составляли 200 s .

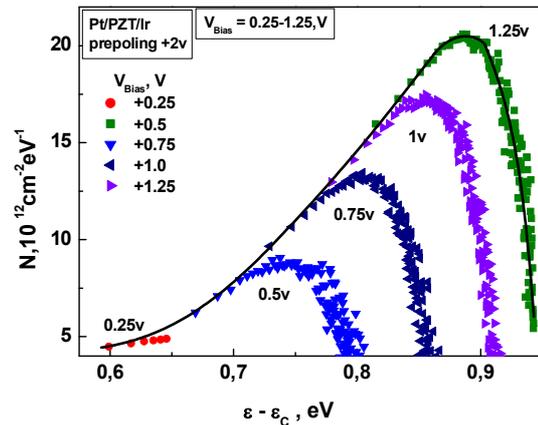
Из уравнений (9.12) определялись энергетическая плотность ловушек на обратно-смещенном интерфейсе и энергия наиболее заполненного состояния в момент времени t

$$N_t(\varepsilon) = \frac{(I_m - I_{\text{leakage}}) \cdot t}{qkTA},$$

$$\varepsilon - \varepsilon_C = 0.026 \cdot \ln(10^9 \cdot t) + 0.36\sqrt{V}. \quad (9.12)$$



(a)



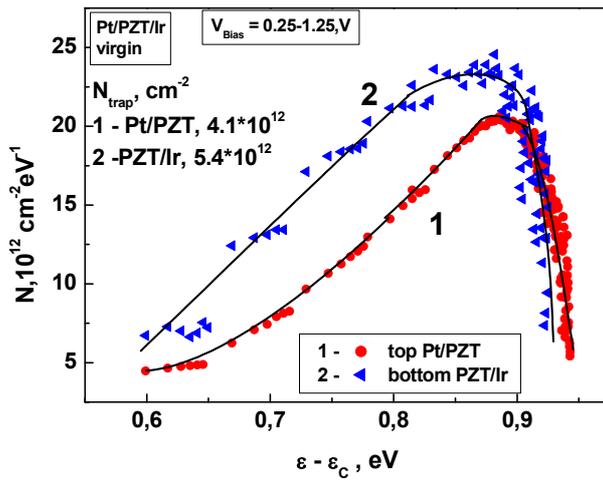
(б)

Рис. 9.4. (а) Зависимость переходного тока от смещения \sqrt{V} , измеренного в течение первых 7 секунд релаксации тока; (б) энергетическое распределение плотности ловушек на интерфейсе Pt/PZT; каждому смещению соответствует свой энергетический диапазон плотности ловушек.

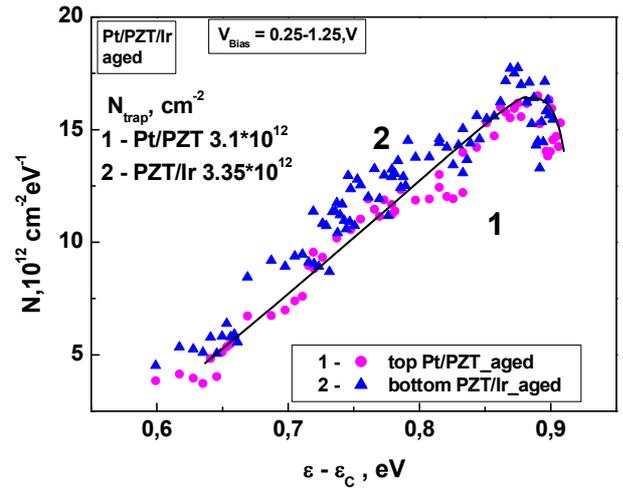
На Рис. 9.4 (а) показаны значения переходного тока как функции приложенного смещения, измеренного в первую, вторую, третью и т.д. до 7й секунды релаксации тока. Зависимости построены в координатах механизма эмиссии Пула-Френкеля, откуда видно, что характерная для эффекта Пула-Френкеля зависимость тока $\ln I \sim \sqrt{V}$ наблюдается в диапазоне напряжений $V < 1.5$ V. Поэтому, для нахождения плотности ловушек из измерений переходного тока мы выбираем зондирующее смещение в диапазоне от 0.25 до 1.25 eV.

Найденное из этих измерений с помощью уравнений (9.12) энергетическое распределение плотности ловушек на интерфейсе Pt/PZT приведено на Рис. 9. 4 (б). Для каждого смещения это распределение имеет вид максимума, так как полная вероятность эмиссии носителя с уровня ловушки имеет вид узкого максимума, который со временем смещается по шкале энергий. Кривую, огибающую эти максимумы, можно рассматривать как профиль плотности ловушек на единицу энергии на интерфейсе Pt/PZT, соответствующий диапазону смещений 0.25-1.25 V. Площадь под этой огибающей кривой дает плотность ловушек на интерфейсе Pt/PZT для смещений 0.25-1.25 V.

С помощью развитого метода были найдены профили распределения плотности ловушек на верхнем и нижнем интерфейсе для всех исследуемых структур сразу после их изготовления и после искусственного старения [A9,A10,A11,A12,A13,14,A15]. Процедура старения заключалась в выдержке структур при температуре 125⁰C в течение 1000 часов на воздухе, что соответствует 10 годам хранения при комнатной температуре. Ниже приводится анализ полученных результатов.



(a)

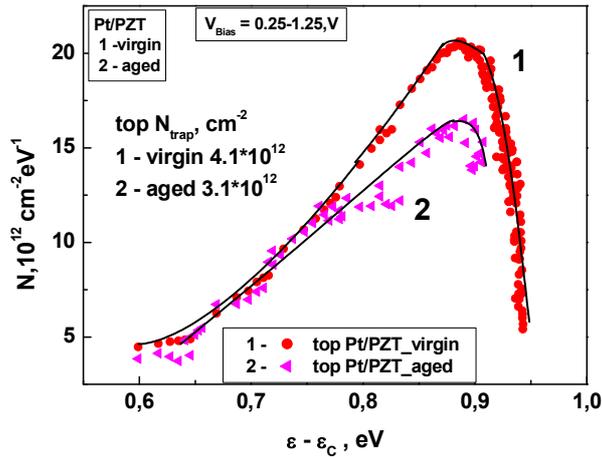


(б)

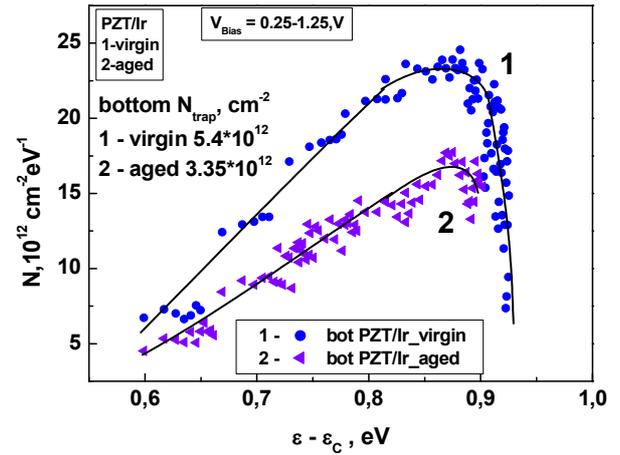
Рис. 9.5. Энергетическое распределение плотности ловушек на верхнем Pt/PZT, кривая 1, и нижнем PZT/Ir, кривая 2, интерфейсе структуры Pt/PZT/Ir (а) сразу после изготовления и (б) после искусственного старения.

На Рис. 9.5 показано энергетическое распределение плотности ловушек на верхнем Pt/PZT, кривая 1, и нижнем PZT/Ir, кривая 2, интерфейсе структуры Pt/PZT/Ir (а) сразу после изготовления и (б) после искусственного старения. В изготовленной структуре плотность ловушек N_t на нижнем PZT/Ir интерфейсе на 30% больше, чем на верхнем Pt/PZT интерфейсе. В результате старения плотность ловушек на обоих интерфейсах уменьшается, но все-таки N_t нижнего PZT/Ir интерфейса остается на 8% больше, чем верхнего Pt/PZT интерфейса. Детали изменения N_t на Pt/PZT и PZT/Ir интерфейсах в результате старения показаны на Рис. 9.6.

Результаты исследования Pt/PZT/Ir структуры методом Оже-спектроскопии [A11,A14] свидетельствуют об образовании тонких слоев оксида титана на верхнем и в большей степени на нижнем интерфейсе, а также слабой диффузии металлического титана в нижний Ir электрод и образовании тонкого слоя окиси иридия на нижнем интерфейсе. Старение приводит к увеличению содержания кислорода в PZT и диффузии титана и кислорода в нижний электрод с образованием оксидов Ti и Ir.

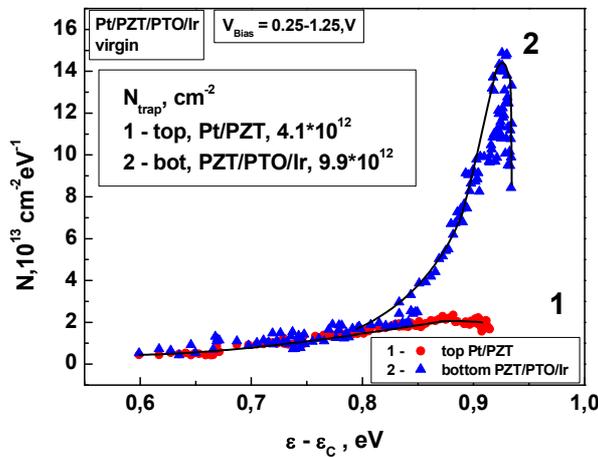


(a)

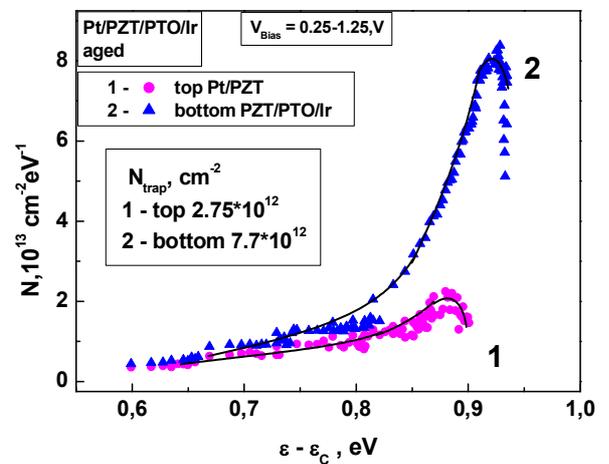


(б)

Рис. 9.6. Энергетическое распределение плотности ловушек (а) на верхнем Pt/PZT и (б) нижнем PZT/Ir интерфейсе структуры Pt/PZT/Ir сразу после ее изготовления, кривая 1, и после искусственного старения, кривая 2.



(a)



(б)

Рис. 9.7. Энергетическое распределение плотности ловушек на верхнем Pt/PZT, кривая 1, и нижнем PZT/PTO/Ir, кривая 2, интерфейсе структуры Pt/PZT/PTO/Ir (а) сразу после изготовления и (б) после искусственного старения.

Добавление подслоя РТО не меняет плотность ловушек на верхнем Pt/PZT интерфейсе структуры Pt/PZT/РТО/Ir, как следует из кривых 1 на Рис. 9.7 (а) и 9.5 (а), но в 1.8 раз увеличивает N_t на нижнем PZT/РТО/Ir интерфейсе, кривые 2 на Рис. 9.7 (а) и 9.5 (а). Поэтому разница в N_t нижнего PZT/РТО/Ir и верхнего Pt/PZT интерфейсов возрастает до 2.4 раз, Рис. 9.7 (а). В процессе старения плотность ловушек и верхнего и нижнего интерфейсов уменьшается, но разница между ними возрастает до 2.8 раз, как видно на Рис. 9.7 (б).

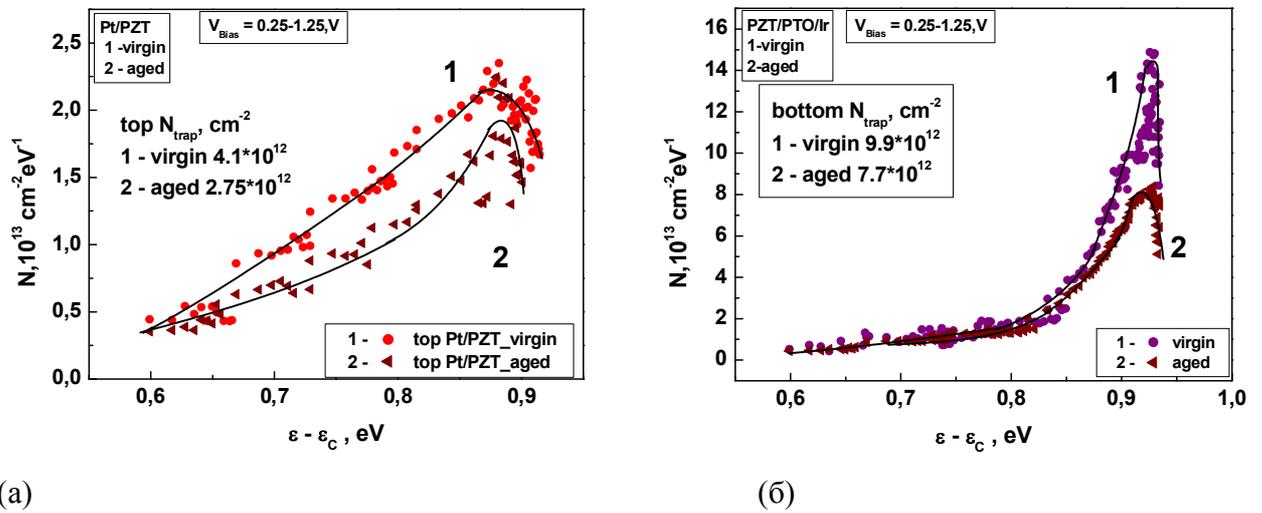


Рис. 9.8. Энергетическое распределение плотности ловушек (а) на верхнем Pt/PZT и (б) нижнем PZT/РТО/Ir интерфейсе структуры Pt/PZT/РТО/Ir сразу после ее изготовления, кривая 1, и после искусственного старения, кривая 2.

Данные на Рис. 9.8 позволяют сравнить величину N_t (а) на верхнем и (б) нижнем интерфейсе структуры Pt/PZT/РТО/Ir сразу после ее изготовления, кривая 1, и после искусственного старения, кривая 2. Видно, что старение уменьшает N_t на 50% на верхнем Pt/PZT интерфейсе и на 30% на нижнем PZT/РТО/Ir интерфейсе. Сравнивая данные на Рис. 9.5. и 9.7 видно, что добавление подслоя РТО на нижний интерфейс увеличивает его N_t в 1.8 и 2.3 раза до и после старения структуры, соответственно, но не ухудшает свойств верхнего Pt/PZT интерфейса.

Согласно данным Оже-спектроскопии [A11,A14], в этой структуре наблюдается повышенная концентрация титана у нижнего интерфейса, уменьшение концентрации свинца у нижнего электрода, в результате старения на нижнем интерфейсе формируется слой оксида титана.

Сочетание подслоя РТО на нижнем электроде и верхнего Ir электрода дает еще большие значения N_t на интерфейсах структуры Ir/PZT/PTO/Ir, как это показано на Рис. 9.9 (а) и (б). Так замена верхнего Pt электрода на Ir увеличивает плотность ловушек на нем в 2.9 и 2.3 раза до и после старения, соответственно, как видно из кривых 1 на Рис. 9.5 и 9.9. Преимущества Pt верхнего электрода перед Ir заключается в его химической стабильности, Pt не образует окислов или других химических соединений, поэтому плотность ловушек на верхнем Pt электроде ниже, чем на Ir электроде.

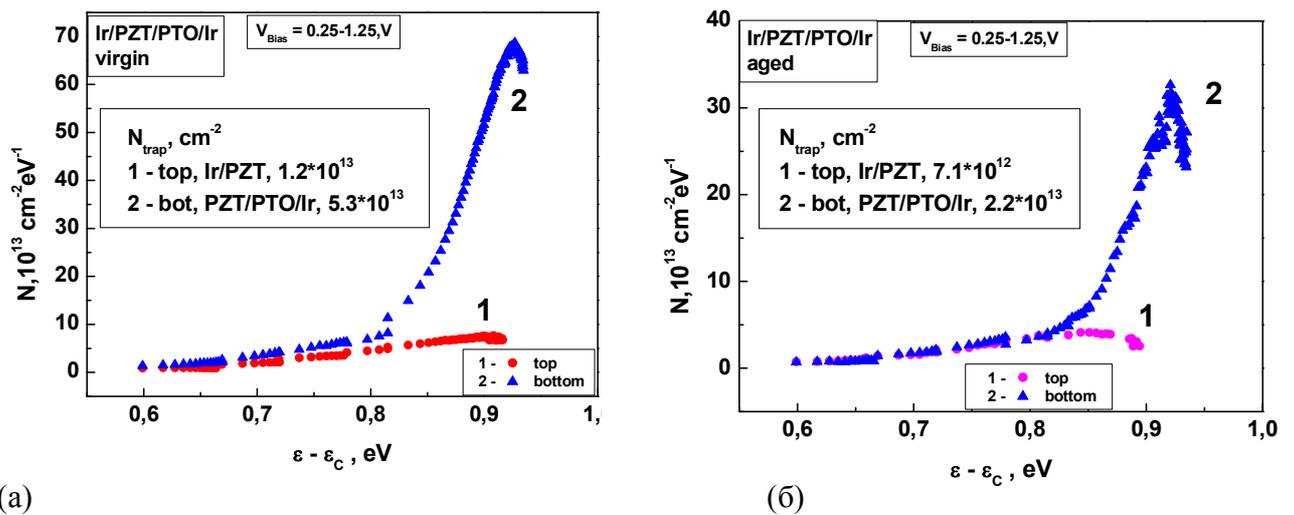


Рис. 9.9. Энергетическое распределение плотности ловушек на верхнем Ir/PZT, кривая 1, и нижнем PZT/PTO/Ir, кривая 2, интерфейсе структуры Ir/PZT/PTO/Ir (а) сразу после изготовления и (б) после искусственного старения.

Однако замена верхнего электрода с Pt на Ir резко увеличила N_t нижнего электрода: в 5.3 и 2.9 раз до и после старения, соответственно, даже по сравнению со структурой Pt/PZT/PTO/Ir, где также присутствует подслой РТО, как это видно из кривых 2 на Рис. 9.7 и 9.9. Разница в N_t верхнего Ir/PZT

и нижнего PZT/PTO/Ir электродов составляет 4.4 и 3.1 раза до и после старения, соответственно, смотри Рис. 9.9.

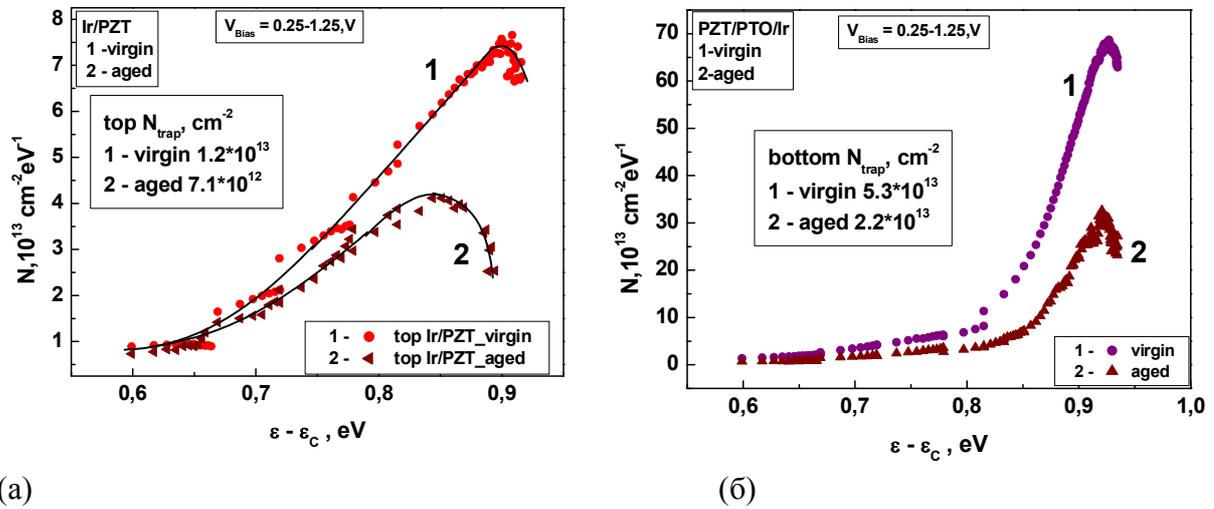


Рис. 9.10. Энергетическое распределение плотности ловушек (а) на верхнем Ir/PZT и (б) нижнем PZT/PTO/Ir интерфейсе структуры Ir/PZT/PTO/Ir сразу после ее изготовления, кривая 1, и после искусственного старения, кривая 2.

В процессе старения N_t уменьшается на верхнем Ir/PZT и нижнем PZT/PTO/Ir интерфейсе в 1.6 и 2.2 раза, соответственно, как это видно на Рис. 9.10.

Согласно данным Оже-спектроскопии [A11,A14], на нижнем электроде Ir/PZT/PTO/Ir структуры вместо фазы PbTiO_3 формируется смесь оксидов Ti и Pb с продиффундировавшим из электрода иридием. Старение приводит к увеличению концентрации кислорода, уширению нижнего интерфейса с образованием оксидов Ti и Ir, диффузии Ti внутрь зерна PZT, и диффузии Pb и Ti по границам зерен по направлению к верхнему электроду.

Измеренные в образцах значения плотности ловушек приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1. Плотности ловушек на интерфейсах исследуемых структур.

Структура	электрод		$N_t \text{ cm}^{-2}$, после изготовления	$N_t \text{ cm}^{-2}$, после старения
Pt/PZT/Ir	верхний	Pt/PZT	$4.1 \cdot 10^{12}$	$3.1 \cdot 10^{12}$
	нижний	PZT/Ir	$5.4 \cdot 10^{12}$	$3.35 \cdot 10^{12}$
Pt/PZT/PTO/Ir	верхний	Pt/PZT	$4.1 \cdot 10^{12}$	$2.75 \cdot 10^{12}$
	нижний	PZT/PTO/Ir	$9.9 \cdot 10^{12}$	$7.7 \cdot 10^{12}$
Ir/PZT/PTO/Ir	верхний	Ir/PZT	$1.2 \cdot 10^{13}$	$7.1 \cdot 10^{12}$
	нижний	PZT/PTO/Ir	$5.3 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$

Обобщая данные таблицы 9.1 можно сделать следующие выводы. Наименьшая плотность ловушек наблюдается на верхнем Pt электроде, а также нижнем Ir/PZT электроде в структуре Pt/PZT/Ir без подслоя PTO. Добавление PTO подслоя не ухудшает свойств верхнего Pt электрода, но увеличивает N_t нижнего PZT/PTO/Ir электрода примерно в 2 раза. Сочетание подслоя PTO с верхним Ir электродом вызывает резкий рост N_t обоих интерфейсов. Для всех структур, во-первых, плотность ловушек на нижних интерфейсах выше, чем на верхних, во-вторых, в процессе старения на всех интерфейсах наблюдается уменьшение N_t .

Опираясь на данные электронной Оже-спектроскопии [A11,A14], 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 и металлов. В частности, ловушками на интерфейсе могут быть положительно заряженные кислородные вакансии, которые захватывают электроны. В процессе старения кислород из окружающей атмосферы диффундирует внутрь пленки по границам зерен, уменьшая число вакансий [172,173], что проявляется в уменьшении плотности ловушек в искусственно состаренных структурах. В качестве центров захвата электронов могут выступать центры Ti^{3+} , которые дают глубокий уровень, лежащий на 1 eV ниже дна зоны проводимости [70]. Поскольку слои оксидов IrO_x , TiO_x , PbO_x формируются в основном у нижнего

интерфейса, то и плотность этих дефектов у нижнего интерфейса выше, чем у верхнего. В процессе старения плотность этих дефектов уменьшается за счет окисления и диффузии Ti внутрь зерна PZT, а также диффузии Pb и Ti по границам зерен от нижнего электрода.

В рамках развитой модели значения N_t определены для интерфейсов зерно/электрод, PZT/M, 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 оказывается выше, поскольку кислородные вакансии и атомы Ti диффундируют по границам зерен.

Заключение к главе 9

Разработан метод определения плотности ловушек на интерфейсах M/СЭ(зерно) полностью истощенной сегнетоэлектрической пленки, расположенной между двумя барьерами Шоттки, с учетом увеличения эмиссии носителя с уровня ловушки за счет эффекта Пула-Френкеля. Метод основан на перезарядке ловушек, индуцированной импульсом внешнего смещения, приложенного к СЭ конденсатору. Определен диапазон смещений и параметров M/PZT/M структуры, для которого возможно аналитическое решение уравнения Пуассона для электрического поля и потенциала в зерне. Используя развитый метод, из измерений переходного тока определена плотность заряда ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах исследуемых конденсаторов до и после искусственного старения. Показано, что плотность ловушек на нижних интерфейсах выше, чем на верхних, а также, плотность ловушек на всех интерфейсах уменьшается в результате старения. Полагается, что центрами захвата носителей являются дефекты, связанные с оксидами нестехиометрического состава IrO_x , TiO_x , PbO_x , в том числе кислородные вакансии и дефекты, связанные с уровнем Ti.

Заключение

В настоящей диссертации экспериментально исследовано влияние поляризационного заряда на транспорт носителей в тонкопленочных элементах СЭ памяти на основе поликристаллической пленки цирконата титаната свинца и развиты новые модельные представления о процессах возникновения и механизмах влияния деполяризующего поля на спонтанную поляризацию, а также о возможном экранировании поляризационного заряда.

Объектом исследования являются типичные для СЭ памяти с ячейкой 1Т/1С конденсаторные структуры планарной геометрии на основе поликристаллической пленки PZT, различающиеся по типу интерфейса с верхним и нижним электродом. Исследуемые пленки со столбчатой структурой зерен и гетерофазными границами можно рассматривать как наноразмерную гетерофазную среду, в которой сегнетоэлектрические зерна шириной в ~ 100 nm разделяются сверхтонкими, в единицы нанометров, прослойками полупроводниковой фазы PbO, способной образовать проводящие каналы между электродами.

Показано, что влияние поляризационного заряда на транспорт носителей в таких структурах проявляется в межзеренном фотовольтаическом эффекте, вольтамперных зависимостях, и перезарядке ловушек на интерфейсах с сегнетоэлектриком, поэтому в диссертации были решены три блока задач, связанные с этими эффектами. Исследование межзеренного ФВ эффекта (главы 3-7) обеспечило решение первого блока поставленных в работе задач:

- Экспериментально исследован межзеренный ФВ эффект, который возникает при облучении поликристаллической пленки PZT светом, возбуждающим носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца, и выяснена природа этого эффекта.

- Разработана двумерная модель межзеренного ФВ эффекта, с помощью которой проведено его моделирование с целью изучения зависимости фототока и фотоэдс от величины остаточной поляризации. Следует заметить, что модель межзеренного ФВ эффекта, развитая для свинцовосодержащих пленок PZT, может быть использована и для других тонкопленочных сегнетоэлектрических структур, где СЭ ориентированные зерна разделяются тонкими полупроводниковыми межзеренными каналами, причем толщина канала должна быть много меньше его длины и толщины сегнетоэлектрического зерна.
- Экспериментально исследовано сохранение ФВ эффекта и удержание поляризации в однажды поляризованных М/PZT/М структурах в течение длительного времени без их повторной поляризации.
- Проведено численное исследование электрического поля и поляризации в М/PZT/М структурах с различными видами экранирующих зарядов, выполненное в рамках развитой 2D модели.

Глава 8 посвящена решению второго блока из поставленных в работе задач. В ней исследовано влияние поляризационного заряда на вольтамперные характеристики структур и предложено качественное объяснение природы долговременной релаксации и гистерезиса транспортного тока в М/PZT/М конденсаторах со столбчатой структурой зерен в PZT пленках.

Глава 9 посвящена решению последней из поставленных в работе задач. В ней описан разработанный метод определения плотности ловушек на интерфейсах М/PZT полностью истощенной сегнетоэлектрической пленки, расположенной между двумя барьерами Шоттки. Метод основан на перезарядке ловушек, индуцированной импульсом внешнего смещения, приложенного к СЭ конденсатору. С помощью развитого метода из измерений переходного тока определены и проанализированы плотности ловушек на верхнем и нижнем интерфейсах исследуемых конденсаторов до и после искусственного старения структур.

Основные результаты диссертации состоят в следующем

1. Впервые экспериментально обнаружен и исследован межзеренный фотовольтаический эффект, возникающий в тонких поляризованных PZT пленках со столбчатой структурой зерен, при облучении их светом, который возбуждает носители в межзеренных каналах, содержащих оксид свинца.
 - 1.1 Движущей силой этого эффекта является деполяризующее поле в межзеренных каналах, генерированное нескомпенсированным поляризационным зарядом на границах зерен PZT.
 - 1.2 Стационарный фототок всегда противоположен направлению поляризации, а его величина определяется величиной межзеренного заряда.
 - 1.3 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/PZT/М структурах с различными видами экранирующих зарядов, выполненные в рамках развитой 2D модели. 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 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 межзеренного ФВ эффекта 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 транспортная компонента постоянного тока в поликристаллических конденсаторах М/PZT/М со столбчатой структурой зерен PZT 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 PZT пленок со столбчатой структурой зерен, можно объяснить релаксацией заряда ловушек, участвующих в экранировании поляризационного заряда на границах зерен. Использование указанных

пленок в качестве затвора СЭ полевого транзистора может 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.

Благодарности

Автор искренне признателен Игорю Всеволодовичу Грехову – руководителю лаборатории мощных полупроводниковых приборов ФТИ им. А. Ф. Иоффе, в которой была выполнена работа – за эффективную поддержку, интерес и сотрудничество в данной работе. Автор признателен всем сотрудникам лаборатории и Отделения твердотельной электроники, способствовавшим его работе прямо или косвенно.

Автор благодарит своих соавторов В. С. Юферева, Д. В. Машовца, И. А. Линийчука, И. Е. Титкова, И. А. Веселовского, В. П. Афанасьева, П. В. Афанасьева, А. А. Петрова, Г. П. Крамар, К. А. Федорова, Е. В. Гущину, А. В. Анкудинова за помощь, дискуссии, советы и обсуждения.

На разных этапах работа была поддержана целевой Программой Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов», Программой ОФН РАН «Физика конденсированного состояния», Программой поддержки научных школ Президента РФ, НШ758.2003.2, а также грантами РФФИ №№ 00-15-96770, 06-08-01370-а и 10-02-00562а.

Публикации по теме диссертации

- [A1]. И. А. Веселовский, И. В. Грехов, Л. А. Делимова, И. А. Линийчук. Глубокая модуляция проводимости в перовскитном сегнетоэлектрическом полевом транзисторе // *Письма в Журнал Технической Физики*, 2001, Т. 27, С. 17-19.
- [A2]. 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*, 2002, V. 43, pp. 101-113.
- [A3]. 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: *Proceedings of 10th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*, St.Petersburg, Russia, June 17-21, 2002, pp. 354-356.
- [A4]. 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*, 2003, V. 286, pp. 237-244.
- [A5]. 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*, 2003, V. 17, pp. 640-642.
- [A6]. 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*, 2004, V. 62, pp. 23-28.

- [A7]. 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.) Materials Research Society Symposium Proceedings 2005, V. 830, pp. 183-188, Warrendale, PA.
- [A8]. И. Е. Титков, И. П. Пронин, Д. В. Машовец, Л. А. Делимова, И. А. Линийчук, И. В. Грехов. Сегнетоэлектрический полевой транзистор на основе гетероструктуры $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{SnO}_2$ // *Физика и Техника Полупроводников*, 2005, Т. 39 № 7, С. 890-894.
- [A9]. 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. // *Applied Physics Letters*, 2005, V. 87, Nov.17, 192101.
- [A10]. 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.) Materials Research Society Symposium Proceedings 2006, V. 902E, T10-27-6, Warrendale, PA.
- [A11]. 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 // *Физика Твёрдого Тела*, 2006, Т. 48, № 6, С. 1130-1134.
- [A12]. 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. // *Физика Твёрдого Тела*, 2006, Т. 48, № 6, С. 1111-1114.

- [A13]. 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.) Materials Research Society Symposium Proceedings, 2007, V. 966E, T13-2-6, Warrendale, PA.
- [A14]. L. A. Delimova, I. V. Grekhov, D. V. Mashovets, I. E. Titkov, V. P. Afanasjev, P. V. Afanasjev, G. P. Kramar, A. A. Petrov. Ageing of thin-film capacitors based on PZT // *Ferroelectrics*, 2007, V. 348, pp. 25-32.
- [A15]. 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*, 2007, V. 515, pp. 8748-8751.
- [A16]. 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 // *Applied Physics Letters*, 2007, V. 91, 112905.
- [A17]. 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.) Materials Research Society Symposium Proceedings, 2008, V. 1034E, K10-77-6, Warrendale, PA.
- [A18]. L. A. Delimova, D. V. Mashovets, V. S. Yuferev. Photovoltaic effect based on polarization charge in polycrystalline Pb(ZrTi)O₃ film // *Integrated Ferroelectrics*, 2008, V. 102, pp. 37-43.
- [A19]. Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов, А. А. Петров, К. А. Федоров, В. П. Афанасьев. Тонкопленочный конденсатор М/PZТ/М как поляризационно-чувствительный фотоэлемент // *Физика Твёрдого Тела*, 2009, Т. 51, № 6, С. 1149-1153.

- [A20]. 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 // *Физика Твёрдого Тела*, 2009, Т. 51, № 6, С. 1448-1450.
- [A21]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev. Effect of depolarizing field and charged dopants on polarization in polycrystalline $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ films // *Integrated Ferroelectrics*, 2009, V. 108, pp. 116-124.
- [A22]. L. A. Delimova, V. S. Yuferev. High retention of the polarization and depolarization field in polycrystalline metal/ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ /metal capacitors // *Journal of Applied Physics*, 2010, V. 108, N. 8, 084110.
- [A23]. 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 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Film // In: Materials Research Society Symposium Proceedings, 2011, V. 1292, mrsf10-1292-k03-31-6
doi:10.1557/opl.2011.367.
http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427411003678
- [A24]. Е. В. Гущина, А. В. Анкудинов, Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов. Микроскопия сопротивления растекания поликристаллических и монокристаллических сегнетоэлектрических пленок // *Физика Твёрдого Тела*, 2012, Т. 54, № 5, С. 944-946.
- [A25]. 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 Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2011, V. 58, pp. 2252-2258.
- [A26]. 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.

[A27]. 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.

Литература

1. D. Jung, S. Lee, B. Koo, Y. Hwang, D. Shin, J. Lee, Y. Chun, S. Shin, M. Lee, H. Park, S. Lee, K. Kim, & J. Lee. (1998). A Highly Reliable 1T/1C Ferroelectric Memory // *Dig. Tech. Papers, VLSI Technology Symposium*, (June 1998), pp. 122-123.
2. Kinam Kim and Dong Jin Jung (2011). Future Memory Technology and Ferroelectric Memory as an Ultimate Memory Solution // *Ferroelectrics - Applications*, Mickaël Lallart (Ed.), ISBN: 978-953-307-456-6, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/future-memory-technology-and-ferroelectric-memory-as-an-ultimate-memory-solution>
3. К. А. Воротилов, А. С. Сигов. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства // *Физика Твёрдого Тела*, 2012, Т. 54, № 5, С. 843-848.
4. S.-Y.Wu. A new ferroelectric memory device, metal-ferroelectric-semiconductor transistor // *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1974, V. ED-21, pp. 499-504.
5. Y. Higuma, Y. Matsui, M. Okuyama, T. Nakagawa, Y. Hamakawa. MFS FET – A new type of nonvolatile memory switch using PLZT film // *Japan Journal of Applied Physics*, 1978, V. 17, N. 17, pp. 209-214.
6. S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, and J. Benedetto. Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures // *Science*, 1997, V. 276, pp.238-240.

7. K. Takahashi, K. Aizawa, B.-E. Park, H. Ishiwara. Thirty-day-long data retention in ferroelectric-gate field-effect transistors with HfO₂ buffer layers // *Japan Journal of Applied Physics*, 2005, V. 44, pp. 6218-6220.
8. T. P. Ma and J.-P. Han. Why is non-volatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive? // *IEEE Electron Device Letters*, 2002, V. 23, pp. 386-388.
9. S. Sakai. Gate Materials and Fabrication-processes of Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor Memory FETs with Long Data Retention // *Advances in Science and Technology*, 2006, V. 45, pp. 2382-2391.
10. S. Sakai and Mitsue Takahashi. Recent Progress of Ferroelectric-Gate Field-Effect Transistors and Applications to Nonvolatile Logic and FeNAND Flash Memory // *Materials*, 2010, V. 3, pp. 4950-4964; doi:10.3390/ma3114950.
11. R. Gysel, I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, S. W. E. Riester, N. Setter, G. A. Salvatore, D. Bouvet, and A. M. Ionescu Retention in nonvolatile silicon transistors with organic ferroelectric gate // *Applied Physics Letters*, 2009, V. 94, 1 July, 263507-3.
12. L. Liao, H. J. Fan, B. Yan, Z. Zhang, L. L. Chen, B. S. Li, G. Z. Xing, Z. X. Shen, T. Wu, X. W. Sun, J. Wang, T. Yu Ferroelectric Transistors with Nanowire Channel: Toward Nonvolatile Memory Applications // *ACS Nano*, 2009, V. 3 N. 3, pp. 700-706.
13. D. R. Tilley and B. Zeks. Phase transitions in ferroelectric films // *Ferroelectrics*, 1992, V. 134, N. 1, pp. 313-318.
14. Г. М. Гуро, И. И. Иванчик, Н. Ф. Ковтонюк. Полупроводниковые свойства титаната бария // *Физика Твёрдого Тела*, 1968, Т. 10 № 1, С. 135-143.

15. Г. М. Гуро, И. И. Иванчик, Н. Ф. Ковтонюк. с-Доменный кристалл BaTiO_3 в короткозамкнутом конденсаторе // *Физика Твёрдого Тела*, 1969, Т. 11, № 7, С.1956-1964.
16. Б. М. Вул, Г. М. Гуро, И. И. Иванчик. Эффект поля в контакте полупроводника и с-доменного сегнетоэлектрика // *Физика и Техника Полупроводников*, 1970, Т. 4, № 1, С. 162-166.
17. A. P. Dmitriev, V. Yu. Kachorovskii, M. S. Shur, and R. Gaska. Nonlinear screening of pyroelectric films and grains in semiconductor matrix // *Journal of Applied Physics*, 2003, V. 94, pp.566-572.
18. P. Wurfel and I. P. Batra. Depolarization-field-induced instability in thin ferroelectric films – experiment and theory // *Physical Review B*, 1973, V. 8, N. 11, pp.5126-5133.
19. Yukio Watanabe and Akihiro Masuda. Theoretical stability of polarization in Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor and related structures // *Japan Journal of Applied Physics*, 2001, V. 40, N. 9B, pp.5610-5614.
20. B. S. Kang, Jong-Gul Yoon, T. W. Noh, T. K. Song, S. Seo, Y. K. Lee, and J. K. Lee. Polarization dynamics and retention loss in fatigued $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ ferroelectric capacitors // *Applied Physics Letters*, 2003, V. 82, N. 2, pp.248-250.
21. B. S. Kang, Jong-Gul Yoon, D. J. Kim, T. W. Noh, T. K. Song, Y. K. Lee, J. K. Lee, and Y. S. Park. Mechanisms for retention loss in ferroelectric $\text{Pt/Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{Pt}$ capacitors // *Applied Physics Letters*, 2003, V. 82, N. 13, pp.2124-2126.
22. R. Bouregba, N. Sama, C. Soyer, and D. Remiens. Analysis of size effects in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ thin film capacitors with platinum and LaNiO_3 conducting oxide electrodes // *Journal of Applied Physics*, 2009, V. 106, 19 August, pp. 044101-7.

23. A. Gruverman, H. Tokumoto, A. S. Prakash, S. Aggarwal, B. Yang, M. Wuttig, R. Ramesh, O. Auciello, and T. Venkatesan. Nanoscale imaging of dynamics and retention in ferroelectric thin films // *Applied Physics Letters*, V. 71, N. 24, pp.3492-3494.
24. A. Morelli, Sriam Venkatesan, G. Palasantzas, B. J. Kooi, and J. Th. De Hosson. Polarization retention loss in PbTiO₃ ferroelectric films due to leakage currents // *Journal of Applied Physics*, 2007, V. 102, 23 October, pp.084103-6.
25. I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, E. Colla, N. Setter, J. S. Cross. Physical model of retention and temperature-dependent polarization reversal in ferroelectric films // *Journal of Applied Physics*, 2005, V. 98, 24 October, pp. 084106-7.
26. X. J. Lou. Polarization retention on short, intermediate, and long time scales in ferroelectric thin film // *Journal of Applied Physics*, 2009, V. 105, 6 May, pp.094107-5.
27. J.-P. Han. Ferroelectric 1-T memory device – will it be viable for non-volatile memory applications? // In: *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J King, and J. M. Slaughter, (eds.) Materials Research Society Symposium Proceedings 2005, V. 830, pp.95-106, p. D2.5, Warrendale, PA.
28. R. Gysel, I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, S. W. E. Riester, N. Setter, G. A. Salvatore, D. Bouvet, and A. M. Ionescu. Retention in nonvolatile silicon transistors with organic ferroelectric gate // *Applied Physics Letters*, 2009, V. 94, 1 July, 263507-3.
29. C. H. Seager, D. C. McIntyre, W. L. Warren, and B. A. Tuttle. Charge trapping and device behavior in ferroelectric memories // *Applied Physics Letters*, 1996, V. 68, N. 19, pp. 2660-2662.

30. Sang-Mo Koo, Sergey Khartsev, Carl-Mikael Zetterling, Alex Grishin, and Mikael Ostling. Ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})/SiC field-effect transistor // *Applied Physics Letters*, 2003, V. 83, N. 19, pp. 3975-3977.
31. Jin-Ping Han, Sang-Mo Koo, Curt A. Richter, Eric M. Vogel. Influence of buffer layer thickness on memory effects of SrBi₂Ta₂O₉/SiN/Si structures // *Applied Physics Letters*, 2004, V. 85, N. 8, pp.1439-1441.
32. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М. «Мир», 1974, 288 с.
33. К. Окадзаки. Технология керамических диэлектриков. М. Энергия, 1976, 336 с.
34. J. K. Lee, J.-M. Ku, C.-R. Cho, Y. K. Lee, S. Shin, and Y. Park. Metal-organic chemical vapor deposition of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films for high-density ferroelectric random access memory application // *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 2002, V. 2, N. 3, pp. 205-212.
35. В. П. Афанасьев, Г. Н. Мосина, А. А. Петров, И. П. Пронин, Л. М. Сорокин, Е. А. Тараканов. Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца // *Письма в Журнал Технической Физики*, 2001, Т. 27, № 11, С. 56-63.
36. Geong-Su Park, Il-Sub Chung. Characterization of secondary phases in lead zirconate titanate film surface deposited with excess lead content // *Japan Journal of Applied Physics*, 2002, V. 41, N. 3A, Part I, pp. 1519-1522.
37. Kiyoshi Ogata, Kazufumi Suenaga, Kazuhiko Horikoshi, Keiichi Yoshizumi, Hisayuki Kato, Mitsuhiro Mori. Effect of grain size on degradation of Pt/PLZT/Pt capacitor // *Ferroelectrics*, 1999, V. 225, N. 1, pp. 163-170.

38. H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki, and K. Matsushige. Investigation of the current path of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films using an atomic force microscope with simultaneous current measurement // *Applied Physics Letters*, 1997, V. 71, N. 3, pp. 416-418.
39. C. D. Sawyer and C. H. Tower. Rochelle salt as a dielectric // *Physical Review*, 1930, V. 35, pp. 269-273.
40. J. F. Scott, K. Watanabe, A. J. Hartmann, R. N. Lamb. Device models for PZT/Pt, BST/Pt, SBT/Pt and SDBT/Bi ferroelectric memories // *Ferroelectrics*, 1999, V. 225, pp. 83-90.
41. V. M. Fridkin, A. A. Grekov, P. V. Ionov, A. I. Rodin, E. A. Savchenko and K. A. Verkhovskaya. Photoconductivity in certain ferroelectrics // *Ferroelectrics*, 1974, V. 8, N. 1, pp. 433-435.
42. A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Austin and T. J. Negran. Excited state polarization, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media // *Journal of Electronic Materials*, 1975, V. 4, N. 5, pp. 915-943.
43. A. M. Glass, D. von der Linde, and T. J. Negran. High-voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process in LiNbO_3 // *Applied Physics Letters*, 1974, V. 25, N. 4, pp. 233-235.
44. P. S. Brody and F. Crowne. Mechanism for the high voltage photovoltaic effect in ceramic ferroelectrics // *Journal of Electronic Materials*, 1975, V. 4, N. 5, pp. 955-971.
45. S.-Y. Chu, Z. Ye and K. Uchino. Photovoltaic effect for the linearly polarized light in $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics // *Smart Materials and Structures*, 1994, V. 3, pp. 114-117.

46. В. М. Фридкин, Б. Н. Попов. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. // *Успехи физических наук*. 1978, Т. 126, №. 4, С. 657-671.
47. В. М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. М. «Наука», 1979.
48. В. И. Белиничер, Б. И. Стурман. // *Успехи физических наук*. 1980, Т. 130, № 3, С. 415-458.
49. S. Thakoor. High speed, nondestructive readout from thin-film ferroelectric memory // *Applied Physics Letters*, 1992, V. 60, N. 26, pp. 3319-3321.
50. S. Thakoor. High speed optoelectronic response from the edges of lead zirconate titanate thin-film capacitors // *Applied Physics Letters*, 1993, V. 63, N. 23, pp. 3233-3235.
51. J. Lee, S. Esayan, J. Prohaska, and A. Safari. Reversible pyroelectric and photogalvanic current in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films // *Applied Physics Letters*, 1994, V. 64, N. 3, pp.294-296.
52. A. Kholkin, O. Boiarkine, and N. Setter. Transient photocurrents in lead zirconate titanate thin films // *Applied Physics Letters*, 1998, V. 72, N. 1, pp. 130-132.
53. A. L. Kholkin, V. K. Yarmarkin, B. M. Goltsman, and J. L. Baptista. Photoelectric evaluation of polarization and internal field in PZT thin films // *Integrated Ferroelectrics*, 2001, V. 35, N. 1-4, pp.261-268.
54. Y. Watanabe and M. Okano. Photodiode properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ ferroelectric heterostructures // *Applied Physics Letters*, 2001, V. 78, N. 13, pp. 1906-1908.
55. В. К. Ярмаркин, Б. М. Гольцман, М. М. Казанин, В. В. Леманов. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT // *Физика Твёрдого Тела*, 2000, Т. 42, Т. 3, С. 511-516.

56. M. Ichiki, Y. Morikawa, T. Nakada, R. Maeda. Photovoltaic properties of lead lanthanum zirconate titanate ceramics in a layered film structure design // *Ceramics International*, 2004, V. 30, N. 7, pp.1831-1834.
57. А. А. Богомолов, О. Н. Сергеева, Д. А. Киселев, И. П. Пронин, В. П. Афанасьев. Пиро- и фотоотклик в конденсаторных структурах на основе тонких пленок ЦТС // *Физика Твердого Тела*, 2006, Т. 48, № 6, С. 1123-1126.
58. L. Pintilie, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, and M. Alexe. Short circuit photocurrent in epitaxial lead zirconate-titanate thin films // *Journal of Applied Physics*, 2007, V. 101, N. 6, 064109-8.
59. M. Qin, K. Yao, Y. C. Liang, S. Shannigrahi. Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films // *Journal of Applied Physics*, 2007, V. 101, N. 1, 014104-8.
60. M. Qin, K. Yao, Y. C. Liang. Photovoltaic characterization in polycrystalline and epitaxial $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ferroelectric thin films sandwiched between different top and bottom electrodes // *Journal of Applied Physics*, 2009, V. 105, N. 6, 061624-7.
61. F. Zheng, J. Xu, L. Fang, M. Shen, and X. Wu. Separation of the Schottky barrier and polarization effects on the photocurrent of Pt sandwiched $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films // *Applied Physics Letters*, 2008, V. 93, 172101.
62. J. Xu, D. Cao, L. Fang, F. Zheng, M. Shen, and X. Wu. Space charge effect on the photocurrent of Pt-sandwiched $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ film capacitors // *Journal of Applied Physics*, 2009, V. 106, N. 11, 113705-5.
63. D. Cao, J. Xu, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, and M. Shen. Interface effect on the photocurrent: A comparative study on Pt sandwiched $(\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films // *Applied Physics Letters*, 2010, V. 96 N. 19, 192101-3.

64. В. А. Извозчиков, О. А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л. Энергия, 1979, 142 с.
65. R. Gerson, H. Jaffe. Electrical conductivity in lead titanate zirconate ceramics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, V. 24, pp. 979-984.
66. V. V. Prisedsky, V. I. Shishkovsky, and V. V. Klimov. High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate // *Ferroelectrics*, 1978, V. 17, N. 1, pp. 465-468.
67. Э. В. Бурсиан. Нелинейный Кристалл (Титанат Бария). М. 1974, 295 с.
68. В. Н. Богомолов, Е. К. Кудимов, Ю. А. Фирсов. О поляронной природе носителей тока в рутиле (TiO_2) // *Физика Твёрдого Тела*, 1967, Т. 9, № 11, стр. 3175-3191.
69. M. V. Raymond, D. M. Smyth. Defect chemistry and transport properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ // *Integrated Ferroelectrics*, 1994, V. 4, pp.145-154.
70. J. Robertson, W. L. Warren, B. A. Tuttle, D. Dimos, D. M. Smith. Shallow Pb^{3+} hole traps in lead zirconate titanate ferroelectrics // *Applied Physics Letters*, 1993, V. 63, N. 11, pp. 1519-1521.
71. Yukio Watanabe. Tunneling current through a possible all-perovskite oxide *p-n* junction // *Physical Review B*, 1998-II, V. 57, N. 10, pp. R5563-5566.
72. C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab, J. C. Lee. A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors // *Journal of Applied Physics*, 1994, V. 75, N. 2, pp.1014-1021.
73. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов. Подвижность поляронов малого радиуса при низких температурах // *Физика Твёрдого Тела*, 1963, Т. 5, № 10, С. 2799-2817.

74. Sangmin Shin. Preparation of ultra-thin $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films and their reliability on trench structure for high-density Ferroelectric Random Access Memory // Materials Research Society Spring Meeting, 2004, San Francisco, USA.
75. 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 // *Physical Review Letters*, 2006, V. 96, 237602-4.
76. W. Shockley and W. T. Read. Statistics of recombination of holes and electrons // *Physical Review*, 1952, V. 87, pp. 835-842.
77. C. R. Crowell and S. M. Sze. Current transport in metal-semiconductor barriers // *Solid-State Electronics*, 1966, V. 9, pp. 1035-1048.
78. S. L. Miller and P. J. McWhorter. Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor // *Journal of Applied Physics*, 1992, V. 72, N. 12, pp. 5999-6010.
79. 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*, 2003. V. 50, N. 1, pp. 5-14.
80. J. Robertson and C. W. Chen. Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalite // *Applied Physics Letters*, 1999, V. 74, N. 8, pp. 1168-1170.
81. M. Qin, K. Yao, Y. C. Liang, and B. K. Gan. Stability and magnitude of photovoltage in ferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films in multi-cycle UV light illumination // *Integrated Ferroelectrics*, 2007. V. 95, pp. 105-116.

82. R. Kochler, N. Neumann, N. Heb, R. Bruchhaus, W. Wersing and M. Simon. Pyroelectric devices based on sputtered PZT thin films // *Ferroelectrics*, 1997, V. 201, N. 1, pp. 83-92.
83. A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux, and N. Setter. Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films // *Integrated Ferroelectrics*, 1998, V. 22, N. 1-4, pp. 525-533.
84. G. Gerlach, G. Suchaneck, R. Kohler, T. Sandner, P. Padmini, R. Krawietz, W. Pompe, J. Frey, O. Jost, A. Schonecker. Properties of sputter and sol-gel deposited PZT thin films for sensor and actuator applications: preparation, stress and space charge distribution, self poling // *Ferroelectrics*, 1999, V. 230, pp. 109-114.
85. M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, and A. Tomozawa. Relationship between Pyroelectric Properties and Electrode Sizes in $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) Thin Films // *Japan Journal of Applied Physics*, 1998, V. 37, N. 9B, pp. 5154-5157.
86. S. Okamura, S. Miyata, Y. Mizutani, T. Nishida, and T. Shiosaki. Conspicuous voltage shift of D-E hysteresis loop and asymmetric depolarization in Pb-based ferroelectric thin films // *Japan Journal of Applied Physics*, 1999, V. 38, N. 9B, pp. 5364-5367.
87. V. P. Afanasjev, A. A. Petrov, I. P. Pronin, E. A. Tarakanov, E. Yu. Kaptelov, J. Graul. Polarization and self-polarization in thin $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) films // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, V. 13, pp. 8755-8763.
88. И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, Е. А. Тараканов, Т. А. Шаплыгина, В. П. Афанасьев, А. В. Панкрашкин. Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца // *Физика Твердого Тела*, 2002, Т. 44, № 4, С. 739-744.

89. И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, Е. А. Тараканов, В. П. Афанасьев. Влияние отжига на самополяризованное состояние в тонких сегнетоэлектрических пленках // *Физика Твердого Тела*, 2002, Т. 44, № 9, С. 1659-1664.
90. V. V. Lemanov, N. V. Zaitseva, S. V. Shtelmakh, A. V. Motorny, V. K. Yarmarkin. Structure and properties of sol-gel PbZrTiO_3 thin films // *Ferroelectrics*, 1995, V. 170, pp. 231-236.
91. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т. I, М. «Мир», 1979, 399 с.
92. J. F. Scott. *Ferroelectric Memories* // In: Advanced Microelectronics Series, K. Itoh, T. Sakurai, (eds), 2000, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany.
93. R. Ramesh and V. G. Keramidas. Metal-oxide heterostructures // *Annual Review Materials Science*, 1995, V. 25, pp. 647-678.
94. J. Kim, C. J. Kim, I. Chung. Retention behavior of ferroelectric memory devices depending on the capacitor processes // *Integrated Ferroelectrics*, 2001, V. 33, pp. 133-143.
95. W. L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G. E. Pike, B. A. Tuttle. Oxygen vacancy motion in perovskite oxides // *Journal of American Ceramic Society*, 1996, V. 79. N. 2, pp. 536-538.
96. W. J. Merz. Domain formation and domain wall motion in ferroelectric BaTiO_3 single crystals // *Physical Review*, 1954, V. 95, N. 3, pp. 690-698.
97. D. Fu, K. Suzuki, K. Kato, M. Minakata, H. Suzuki. Investigation of domain switching and retention oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin film by Scanning Force Microscopy // *Japan Journal of Applied Physics*, 2002, V. 41, N. 11B, Pt.1, pp. 6724-6729.

98. T. K. Song, J.-G. Yoon, S.-I. Kwun. Microscopic polarization retention properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films // *Ferroelectrics*, 2006, V. 335, pp. 61-68.
99. W. LongHai, Y. Jun, Z. SuLing, Z. ChaoDuan, W. YunBo, G. JunXiong. The domain structure and polarization retention properties of Pt/PZT/Pt ferroelectric thin film // *SCIENCE CHINA Technological Sciences (Science in China Series E)*, 2007, V. 50, N. 2, pp. 190-198.
100. T. Kala. Electronic properties of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ solid solution // *Phase Transitions*, 1991, V. 36, pp. 65-88.
101. L. Eyraud, B. Guiffard, D. Audiger, L. Lebrum, D. Guyomar. Electron transfer mechanism in PZT ceramics-application to squeeze ignition // *Ferroelectrics*, 2008, V. 366, pp. 37-44.
102. Yukio Watanabe. Theoretical stability of the polarization in a thin semiconducting ferroelectric // *Physical Review B*, 1998-II, V. 57, N. 2, pp.789-804.
103. Y. Watanabe, A. Masula. Nano-scale theory of ferroelectric surface predicting skin-deep quantized 2D electron gas // *Ferroelectrics*, 2002, V. 267, pp. 379-384.
104. Y. Watanabe, Y. Urakami, S. Kaku, and D. Matsumoto. Status of surface electron/hole layer on oxide ferroelectrics // *Ferroelectrics*, 2007, V. 355, pp.13-18.
105. A. P. Dmitriev, V. Yu. Kachorovskii, M. S. Shur. Dipole screening regime for pyroelectric and ferroelectric films and grains in semiconductor matrix // *Solid-State Electronics*, 2004, V. 48, pp.487-490.

106. V. Yu. Kachorovskii and M. S. Shur. Polarization-induced electron island in semiconductor grain placed into pyroelectric matrix // *Applied Physics Letters*, 2004, V. 84, N. 13, pp. 2340-2342.
107. V. Yu. Kachorovskii and M. S. Shur. Electron and hole moveable island in pyroelectric/semiconductor granular system // *Applied Physics Letters*, 2005, V. 86, 012101.
108. I. P. Batra and B. D. Silverman. Thermodynamic stability of thin ferroelectric films // *Solid State Communications*, 1972, V. 11, pp. 291-294.
109. I. P. Batra, P. Wurfel, and B. D. Silverman. Phase transition, stability, and depolarization field in ferroelectric thin films // *Physical Review B*, 1973, V. 8, N. 7, pp. 3257-3265.
110. R. R. Mehta, B. D. Silverman and J. T. Jacobs. Depolarization fields in thin ferroelectric films // *Journal of Applied Physics*, 1973, V. 44, N. 8, pp. 3379-3385.
111. N Izyumskaya, Y. I. Alivov, S. J. Cho, H. Morkos, H. Lee, Y. S. Kang. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT thin films // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, V. 32, pp. 111-202, ISSN: 1040-8436.
112. Lucian Pintilie (2011). Charge Transport in Ferroelectric Thin Films // *Ferroelectrics - Physical Effects*, Mickaël Lallart (Ed.), ISBN: 978-953-307-453-5, InTech, Available from:
<http://www.intechopen.com/articles/show/title/charge-transport-in-ferroelectric-thin-films>
113. M. Dawber, K. M. Rabbe, J. F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Review of Modern Physics*, 2005, V. 77, N. 4, pp. 1083-1130, ISSN 0034-6861.

114. S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, S. Gillespie. The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films // *Applied Physics Letters*, 1998, V. 73, N. 24, pp. 3533-3535.
115. D. P. Chu, Z. G. Zhang, P. Migliorato, B. M. McGregor, K. Ohashi, K. Hasegawa, T. Shimoda. Separation of near interface regions from central bulk in a ferroelectric thin film // *Integrated Ferroelectrics*, 2002, V. 50, pp. 171-180.
116. X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello, K. Y. Hsieh. Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition // *Integrated Ferroelectrics*, 1993, V. 3, pp. 355-363.
117. R. Waser, M. Klee. Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films // *Integrated Ferroelectrics*, 1992, V. 2, pp.23-40.
118. A. K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press Lid., London 1983.
119. A. R. Von Hippel. Dielectrics and Waves. 1954. L. Willey & Sons, New York.
120. R. Moazzami, C. Hu, W. Shepherd. Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM application // *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1992. V. 39, N. 9, pp. 2044-2049.
121. Y. S. Yang, S. J. Lee, S. H. Kim, B. G. Chae, M. S. Jang. Schottky barrier effects in the electronic conduction of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors // *Journal of Applied Physics*, 1998, V. 84, N. 9, pp. 5005-5011.
122. J. F. Scott, B. M. Melnick, C. A. Araujo, L. D. McMillan, R. Zuleeg. D.C. Leakage currents in ferroelectric memories // *Integrated Ferroelectrics*, 1992, V. 1, pp. 323-331.

123. A. L. Kholkin, A. K. Tagantsev, E. L. Colla, K. G. Brooks, N. Setter. Transient and steady-state conduction in sol-gel $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT) films // *Ferroelectrics*, 1996, V. 186, pp. 203-206.
124. T. Mihara, H. Watanabe. Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors: Part I // *Japan Journal of Applied Physics*, 1995, V. 34, pp. 5664-5673.
125. T. Mihara, H. Watanabe. Electronic conduction characteristics of sol-gel ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin-film capacitors: Part II // *Japan Journal of Applied Physics*, 1995, V. 34, pp. 5674-5682.
126. Y. Watanabe. Reproducible memory effect in the leakage current of epitaxial ferroelectric/conductive perovskite heterostructures // *Applied Physics Letters*, 1995, V. 66, N. 1, pp. 28-30.
127. Y. Watanabe. Electrical transport through $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ p - n and p - p heterostructures modulated by bound charges at a ferroelectric surface: Ferroelectric p - n diode // *Physical Review B*, 1999-I, V. 59, N. 17, pp. 11257-11265.
128. M. Okano, Y. Watanabe. Nonvolatile programmable two-terminal diodes using a ferroelectric semiconductor // *Applied Physics Letters*, 2000, V. 76, N. 2, pp. 233-235.
129. Y. Watanabe. Tunneling current through a possible all-perovskite oxide p - n junction // *Physical Review B*, 1998-II, V. 57, N. 10, pp. R5563-R5566.
130. L. Stolichnov, A. Tagantsev. Space-Charge-Influenced-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films // *Journal of Applied Physics*, 1998, V. 84, N. 6, pp. 3216-3225.
131. I. Boerasu, L. Pintilie, M. Pereira, M. I. Vasilevskiy, J. M. Gomes. Competition between ferroelectric and semiconductor properties in

- Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ thin films deposited by sol-gel // *Journal of Applied Physics*, 2003, V. 93, N. 8, pp. 4776-4783.
132. L. Pintilie, M. Alexe. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties // *Journal of Applied Physics*, 2005, V. 98, 124103.
133. L. Pintilie, I. Boerasu, M. J. M. Gomes, T. Zhao, R. Ramesh, M. Alexe. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitor-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films // *Journal of Applied Physics*, 2005, V. 98, 124104.
134. L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhum, M. Alexe. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ film // *Physical Review B*, 2007, V. 75, 104103.
135. I. Stolichnov. Interface-controlled mechanisms of degradation in ferroelectric thin films. Ph.D. thesis, 2000, EPEL.
136. E. Bouyssou, R. Jerisian, N. Cezac, P. Leduc, G. Guegan, C. Anceau. Wafer level reliability and leakage current modeling of PZT capacitors // *Materials Science & Engineering B*, 2005, V. 118, pp. 28-33.
137. M-T. Chentir, E. Bouyssou, L. Ventura, C. Anceau. Leakage current evolution versus dielectric thickness in lead zirconate titanate thin film capacitors // *Journal of Applied Physics*, 2009, V. 105, 061605.
138. P. W. M. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. Cillessen, M. P. C. M. Krijn. Ferroelectric Schottky Diode // *Physical Review Letters*, 1994, V. 73, N. 15, pp. 2107-2110.

139. H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodrigues Contreras, R. Waser. Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions // *Physical Review B*, 2005, V. 72, 125341.
140. E. Y. Tsybal, H. Kohlstedt. Tunneling across a ferroelectric // *Science*, 2006, V. 313, 5784, pp.181-183.
141. P. Maksymovich, S. Jesse, P.Yu, R. Ramesh, A. P. Baddorf, S. Kalinin. Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces // *Science*, 2009, V. 324, pp. 1421-1425.
142. J. Guyonnet, I. Gaponenko, S. Gariglio, P.Paruch. Conduction at domain walls in insulating $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films // arXiv:1205.0164v1 [cond-mat.mtrl-sci] 1 May (2012).
143. J. G. Simmons, L. S. Wei. Theory of transient emission current in MOS devices and the direct determination interface trap parameters // *Solid State Electronics*, 1974, V. 17, pp. 117-124.
144. M. W. Prins, K.-O. Grosse-Holz, G. Muller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesberg, R. P. Weening, R. M. Wolf. A ferroelectric transparent thin-film transistor // *Applied Physics Letters*, 1996, V. 68, N. 25, pp. 3650-3652.
145. M. W. Prins, S. E. Zinnemers, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesberg. Depletion-type thin film transistors with a ferroelectric insulator // *Applied Physics Letters*, 1996, V. 70, N. 4, pp.458-460.
146. C. H. Ahn, R. H. Hammond, T. H. Geballe, M. R. Beasley, J.-M. Trisone, M. Decroux, O. Fisher. Ferroelectric field effect in ultrathin SrRuO_3 films // *Applied Physics Letters*, 1997, V. 70, N. 2, pp.206-208.
147. Y.-S. Kang, Q. Fan, B. Xiao, Y. I. Alivov, J.Xie, N. Onojima, S.-J. Cho, Y.-T. Moon, H. Lee, D. Johnstone, H. Morkoc. Fabrication and current-voltage

- characterization of a ferroelectric lead zirconate titanate/AlGaIn/GaN field effect transistor // *Applied Physics Letters*, 2006, V. 88, 123508.
148. Y. Watanabe, M. Tanamura, Y. Matsumoto. Memory retention and switching speed of ferroelectric field effect in (PbLa)(Ti,Zr)O₃/La₂CuO₄:Sr heterostructure // *Japan Journal of Applied Physics*, 1995, V. 35, N. 2B, Part I, pp. 1564-1568.
149. Y. Watanabe. Epitaxial all-perovskite ferroelectric field effect transistor with a memory retention // *Applied Physics Letters*, 1995, V. 66, N. 14, pp.1770-1772.
150. S. W. Kim, J. Lee. Ferroelectric field effect in (La,Sr)CoO₃/Pb(Zr,Ti)O₃/(La,Sr)CoO₃ heterostructures // *Integrated Ferroelectrics*, 1997, V. 18, pp. 405-414.
151. H. Ota, H. Fujino, S. Migita, S.-B. Xiong. S. Sakai. All-perovskite-oxide ferroelectric memory transistor composed of Bi₂Sr₂CuO₄ and PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ films // *Journal of Applied Physics*, 2001, V. 89, N. 12, pp. 8153-8158.
152. M. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, K. Nakajima, M. Imura, Y. Koide. Piezoelectrical Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films on single crystal diamond: structural, electrical, dielectric, and field-effect-transistor properties // *Journal of Applied Physics*, 2010, V. 107, 024101-6.
153. W. L. Warren, J. Robertson, D. B. Dimos, B. A. Tuttle, D. M. Smyth. Transient hole trap in PZT // *Ferroelectrics*, 1994, V. 153, pp. 303-308.
154. D. J. Keeble, S. Singh, R. A. Mackie, M. Morozov, S. McGuire, and D. Damjanovic. Cation vacancies in ferroelectric PbTiO₃ and Pb(Zr,Ti)O₃: A positron annihilation lifetime spectroscopy study // *Physical Review B*, 2007, V. 76, 144109-5.

155. P. F. Baude, C. Ye., D. L. Polla. Deep level transient spectroscopy characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films // *Applied Physics Letters*, 1994, V. 64, N. 20, pp. 2670-2672.
156. T. Nishida, M. Matsuoka, S. Okamura, T. Shiosaki. Thermally stimulated current measurement for degraded $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ thin-film capacitors // *Japan Journal of Applied Physics*, 2003, V. 42, N. 9B, Part I, pp. 5947-5951.
157. Z. Wu and M. Sayer. Defect structures and fatigue in ferroelectric PZT thin films // *IEEE Proceedings of the Eighth International Symposium on the Application of Ferroelectrics*, 1992, pp. 244-7, Greenville, SC, September.
158. H.-M. Chen, J.-M. Lan, J.-L. Chen, J. Y.-M. Lee. Time –dependent and trap-related current conduction mechanism in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films // *Applied Physics Letters*, 1996, V. 69, N. 12, pp. 1713-1715.
159. Hong-min Chen, Joseph Ya-min Lee. Electron trapping process in ferroelectric lead-zirconate-titanate thin-film capacitors // *Applied Physics Letters*, 1998, V. 73, N. 3, pp.309-311.
160. J. C. Shin, C. S. Hwang, H. J. Kim. Leakage current of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films having Pt electrodes // *Applied Physics Letters*, 1999, V. 75, N. 21, pp.3411-3413.
161. Pi-chun Juan, Yu-ping Hu, Fu-chien Chiu, Joseph. Ya-min Lee. The charge trapping effect of metal-ferroelectric $(\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ -insulator (HfO_2) -silicon capacitors // *Journal of Applied Physics*, 2005, V. 98, 044103.
162. Л. С. Берман. Моделирование гистерезиса металл-сегнетоэлектрик-полупроводник // *Физика и Техника Полупроводников*, 2001, Т. 35, № 2, С. 200-202.

163. Л. С. Берман. Деполяризация в структуре металл-сегнетоэлектрик-полупроводник // *Физика и Техника Полупроводников*, 2005, Т. 39б № 3, С. 332-335.
164. Л. С. Берман, И. Е. Титков. Структурные дефекты на границе раздела сегнетоэлектрик-полупроводник // *Физика и Техника Полупроводников*, 2004, Т. 38, № 6, С. 710-715.
165. L. Pintilie, M. Lisca, M. Alexe. Epitaxial-quality PZT: insulator or semiconductor? // *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2006, V. 8, N. 1, pp. 7-12.
166. Д. Блейкмор. Статистика электронов в полупроводниках. М. «Мир», 1964, 392 с.
167. S. M. Sze, D. J. Coleman, JR. and A. Loya. Current transport in metal-semiconductor-metal (MSM) structures // *Solid-State Electronics*, 1971, V. 14, pp. 1209-1218.
168. J. G. Simmons, L. S. Wei. Theory of dynamic charge and capacitance characteristics in MIS systems containing discrete surface traps // *Solid-State Electronics*, 1973, V. 16, pp. 43-52.
169. G. Simmons, L. S. Wei. Theory of dynamic charge and capacitance characteristics in MIS systems containing distributed surface traps // *Solid-State Electronics*, 1973, V. 16, pp. 53-66.
170. V. N. Abakumov, V. I. Perel, I. N. Yassievich. Nonradiative Recombination in Semiconductors. // V. 33. *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, V. M. Agranovich, A. A. Maradudin, (Eds), 1991, North Holland, Amsterdam.

171. С. Д. Ганичев, И. Н. Яссиевич, В. Преттл. Ионизация глубоких примесных центров дальним инфракрасным излучением // *Физика Твердого Тела*, 1997, Т. 39, № 11, С. 1905-1932.
172. J. S. Cross, K. Kurihara. Oxygen racer diffusion in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film enhanced by catalytic platinum // *Applied Physics Letters*, 2005, V. 86, 141909.
173. T. Fromling, A. Schintlmeister, H. Hutter, J. Fleg. Oxide ion transport in donor-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: the role of grain boundaries // *Journal of American Ceramic Society*, 2010, V. 94, N. 4, pp.1173-1181.