

УДК 538.9

## ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПОЛЯРИЗАЦИЯ В СТРУКТУРАХ М/PZT/М

© 2023 г. Л. А. Делимова<sup>1</sup>, \*, В. С. Юферев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Разработана модель нестационарного транспорта носителей заряда в сегнетоэлектрических структурах М/PZT/М. Предполагается, что при комнатной температуре генерированные кислородными вакансиями электроны захвачены на уровни  $Ti^{+3}$  и перемещаются между ними под действием электрических полей, вызванных внешним смещением и поляризацией. Распределение поляризации в пленке PZT описывается с разной степенью усложнения – от постоянной по величине вне дефектных слоев до определяющей уравнением, следующим из теории Ландау–Гинзбурга. Проведенное численное моделирование позволило объяснить причины и условия возникновения вольтамперных характеристик с необычными пиками токов, показать существование нескольких решений в модели Ландау–Гинзбурга для пленки с барьерами Шоттки и выявить реакцию заряженных доменных стенок на приложенное напряжение.

DOI: 10.31857/S0367676522700995, EDN: NPBSIO

### ВВЕДЕНИЕ

Основным элементом практически всех электронных приборов на основе сегнетоэлектрических (СЭ) пленок является конденсаторная структура, состоящая из СЭ пленки с электродами. Наиболее распространенным СЭ материалом, применяемым в электронных приборах, является цирконат титанат свинца (PZT) благодаря высоким значениям поляризации и пьезоэлектрических коэффициентов и относительно низкой температуры кристаллизации [1, 2]. Под внешним напряжением пленка PZT показывает токи утечки, которые, будучи фактором, определяющим работу приборов, интенсивно исследовались [3–10]. Показано, что величина тока определяется инжекцией носителей через барьер Шоттки и диффузионно-дрейфовым переносом в объеме пленки, но транспорт носителей внутри пленки рассматривался с сильными упрощениями [3, 4]. На вольтамперных зависимостях (ВАХ) титаносодержащих сегнетоэлектриков наблюдаются особенности в виде так называемых областей отрицательного дифференциального сопротивления или пиков тока [3, 4, 6–9], которые объяснялись процессами заполнения ловушек [7] и релаксацией поляризации [6, 8]. Однако, в рассматриваемых моделях для эмиссии носителей, участвующих в переходном токе, использовались выражения, выведенные для стационарного тока

[11] и везде, кроме [12], слои объемного заряда (СОЗ) барьеров Шоттки считались истощенными, хотя при больших значениях поляризации один из СОЗ может стать обогащенным. Также указанные модели не могли объяснить наши эксперименты, в которых ВАХ содержали ярко выраженные пики тока, никак не связанные с процессом переключения доменов. Такие пики тока мы наблюдали как в эпитаксиальных, так и в поликристаллических пленках со столбчатой структурой и непроводящими границами зерен [13, 14]. Для объяснения природы этих пиков, используя [15, 16], нами была сформулирована модель нестационарного транспорта носителей заряда в пленке PZT *n*-типа, где электроны, генерированные кислородными вакансиями, захватываются на уровни  $Ti^{+3}$  и перемещаются между ними под действием электрического поля [17]. В то же время для описания поляризации использовалась упрощенная модель с дефектными слоями, внутри которых поляризации равна нулю, а вне – не меняется по толщине пленки. В настоящей работе мы использовали более строгий подход, при котором поляризация в пленке рассматривалась на основе теории Ландау–Гинзбурга (ЛГ). Целью работы являлось сравнение обеих моделей и исследование особенностей поляризации и транспорта носителей заряда в рамках теории ЛГ. Исследовалась нелегированная эпитаксиальная 210-нм пленка  $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ , ориентированная в на-

правления (001) на подложке SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> [17, 18]. Моделирование ВАХ повторяло экспериментальную процедуру, в которой к поляризованной пленке прикладывалось напряжение в виде последовательных ступенек длительностью 200 мс, причем ток регистрировался в конце ступени. Время переключения СЭ доменов составляет ~2 мс, поэтому измеряемый в конце ступени ток уже не содержит вклада от тока переключения доменов, поскольку последний уже протек во внешнюю цепь.

### МОДЕЛЬ: ПОСТОЯННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ – ДЕФЕКТНЫЙ СЛОЙ

Учитывались три вида зарядов: положительный заряд кислородных вакансий, отрицательный заряд электронов на уровнях Ti<sup>+3</sup>, расположенных на 1 эВ ниже дна зоны проводимости [15, 16], и поляризационные заряды на границе пленка/дефектный слой. В квазинейтральной области пленки положительный заряд вакансий скомпенсирован отрицательным зарядом электронов на титане, но вблизи контактов уровни Ti<sup>+3</sup> теряют электроны, что ведет к формированию СОЗ, изгибу дна зоны проводимости и уровня Ti. Движение электронов по уровням Ti<sup>+3</sup> происходит посредством прыжковой проводимости и рассматривается в диффузионно-дрейфовом приближении. Соответствующее уравнение, а также уравнение Пуассона здесь не приводятся, так как их можно найти в [17]. Поляризация  $P$  проявляет себя только как поляризационный заряд на границе с дефектными слоями:

$$\epsilon_0 \epsilon_{d1} E^- = \epsilon_0 \epsilon_f E^+ + P \text{ при } x = h_{D1}, \quad (1a)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_f E^- + P = \epsilon_0 \epsilon_{d2} E^+ \text{ при } x = L - h_{D1} - h_{D2}. \quad (1b)$$

Здесь  $\epsilon_0$  – проницаемость свободного пространства,  $\epsilon_d$  и  $\epsilon_f$  – диэлектрические константы дефектного слоя и сегнетоэлектрика,  $L$ ,  $h_{D1}$  и  $h_{D2}$  – толщины пленки и дефектных слоев, а верхние индексы “–, +” обозначают величины электрического поля слева и справа от границы. Зависимость поляризации от приложенного смещения  $U$  имеет вид

$$P = P_0 + P_S \operatorname{th} \left( \frac{U \pm V_C}{2\delta} \right), \quad (2)$$

где константа  $P_0$  учитывает разницу в значениях остаточной поляризации при положительном и отрицательном смещении,  $P_S$  – поляризация насыщения, а  $V_C$  – коэрцитивная сила. Это выражение довольно хорошо аппроксимирует экспериментальную петлю гистерезиса, если положить  $P_0 = 10$  мкКл·см<sup>-2</sup>,  $P_S = 83$  мкКл·см<sup>-2</sup>,  $V_C = 3.15$  В и  $2\delta = 2.814$  В,  $\epsilon_f = 160$ . При моделировании ис-

пользовались следующие значения основных параметров, найденные путем подгонки рассчитанной и экспериментальной ВАХ [17]: подвижность  $4 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, концентрация вакансий  $N_{\text{vac}}^S = 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, высоты барьеров для электронов, соответствующие уровню Ti<sup>+3</sup> 0.7 В,  $h_{D1} = h_{D2} = 1$  нм,  $\epsilon_{d,f} = 160$ .

Результаты моделирования представлены на рис. 1. Видно, что для положительно поляризованной пленки рассчитанная ВАХ (рис. 1a) содержит пик тока и на удивление хорошо совпадает с экспериментальной кривой. Для этой же пленки на рис. 1б–1г показаны распределения электронов, электрического поля  $E$  и потенциала для различных значений напряжений. Можно видеть, что у правого контакта (катода) образовался обогащенный слой, за счет которого при увеличении напряжения происходит схлопывание обедненного слоя у левого контакта, что приводит к уменьшению сопротивления и сверхлинейному возрастанию тока. Когда же обогащенный слой исчезает при  $U = 2.9$  В, сопротивление пленки начинает снова возрастать из-за увеличения толщины обедненного слоя теперь уже у правого контакта, которое сопровождается увеличением поля  $E$  и потенциала вблизи контакта и соответствующим уменьшением  $E$  в средней части пленки. В результате ток начинает уменьшаться несмотря на увеличение внешнего напряжения. В случае же отрицательно поляризованной пленки у правого контакта образуется обедненный слой, толщина которого непрерывно возрастает с ростом напряжения, в результате чего сопротивление пленки увеличивается, и величина тока меняется незначительно.

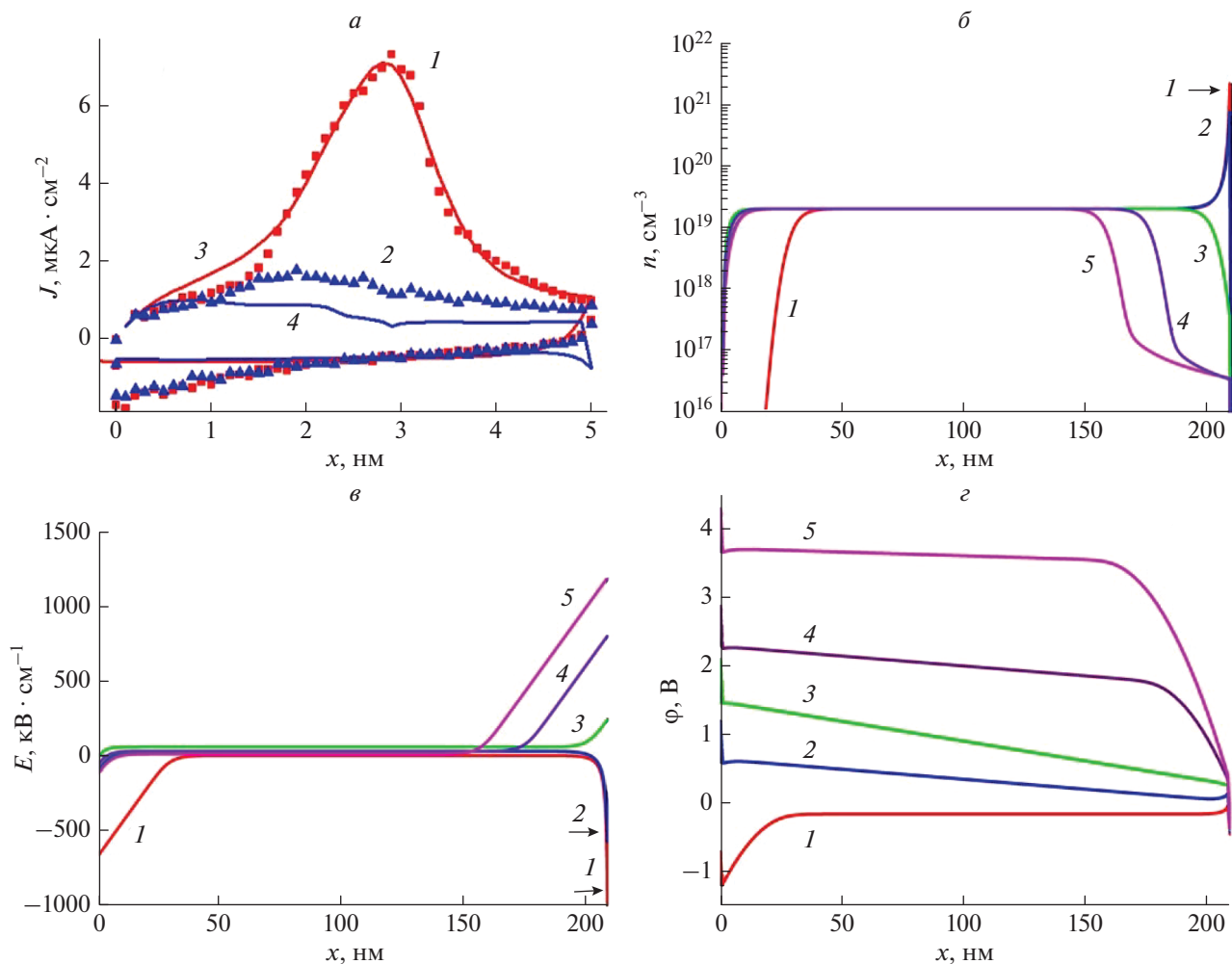
### ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ЛАНДАУ–ГИНЗБУРГА

В данном варианте транспортная модель остается прежней, а для вычисления распределения поляризации используется уравнение, которое следует из теории Ландау–Гинзбурга и с учетом перенормировки, а также пренебрежения пьезоэффектом и упругими деформациями, имеет вид:

$$-M \frac{\partial P}{\partial t} = 2\alpha_1 P + 4\alpha_2 P^3 + 6\alpha_3 P^5 + \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \kappa \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}, \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial z} &= P/\delta \text{ при } z = 0 \\ \text{и } \frac{\partial P}{\partial z} &= -P/\delta \text{ при } z = L, \end{aligned} \quad (3b)$$

где  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – коэффициенты диэлектрической жесткости,  $\kappa$  – коэффициент градиента энергии,  $\delta$  – экстраполяционная длина, а  $M$  есть кинетический коэффициент, который в системе СИ имеет размерность Ом·м, а в системе CGS соответствует времени релаксации  $\tau = M(9 \cdot 10^{11})^{-1}$  с.

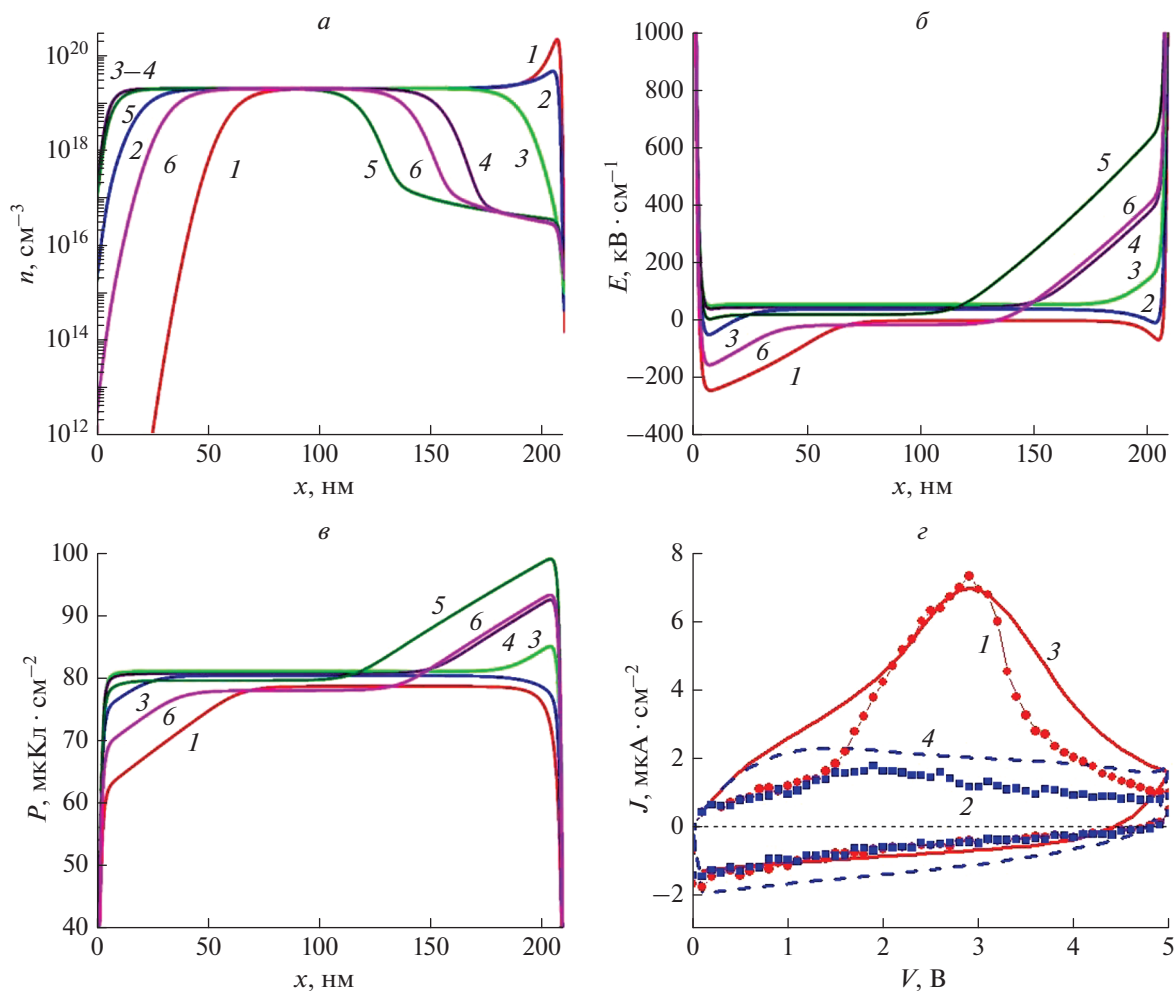


**Рис. 1.** Результаты расчетов по модели с постоянной по толщине пленки поляризацией: ВАХ измеренные (1, 2) и вычисленные (3, 4) при положительной (1, 3) и отрицательной (2, 4) предварительной поляризации (а). Распределения плотности электронов (б), электрического поля (в) и потенциала (г) по толщине пленки при разных величинах приложенного смещения  $V$ . Кривые: 1 – 0; 2 – 1.9; 3 – 2.8; 4 – 3.6; 5 – 5 В.

Коэффициент  $k$  принимался равным  $10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \Phi^{-3}$ ,  $M = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , а  $\delta = 0.1 \text{ нм}$ . Согласно [19], значения коэффициентов  $\alpha_i$  равны:  $\alpha_1 = -5.577 \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \Phi^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 4.534 \cdot 10^7 \text{ м}^5 \cdot \text{Кл}^{-2} \cdot \Phi^{-1}$  и  $\alpha_3 = 1.441 \cdot 10^8 \text{ м}^9 \cdot \text{Кл}^{-4} \cdot \Phi^{-1}$ . Однако, при этом остаточная поляризация оказывается равной  $P_{\text{res}} = 52 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ , что существенно ниже тех значений, которые следуют из экспериментальной петли гистерезиса и получаются из формулы (2). Более того, при таких значениях поляризации обогащенный слой вообще не образуется [18] и пик тока не может быть получен. По этим причинам при моделировании ВАХ вместо коэффициентов  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2$ ) мы задавали остаточную поляризацию  $P_{\text{res}}$  и коэрцитивное поле  $E_C$ , а коэффициент  $\alpha_3 = 0$ . По результатам тестовых расчетов были выбраны значения  $P_{\text{res}} = 84 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$

и  $E_C = 150 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , которые близки к экспериментальным данным.

Результаты моделирования показаны на рис. 2а–2г. Из рис. 2а, 2б следует, что распределения электронов и электрического поля в целом подобны распределениям на рис. 1. Однако толщина обогащенного слоя объемного заряда при нулевом напряжении оказывается существенно большей порядка нескольких нанометров, а максимальное значение плотности электронов почти на порядок меньше. Это связано с тем, что при контактных слоях, где происходит резкое изменение поляризации, существенно толще дефектных слоев в модели постоянной поляризации несмотря на малую величину длины экстраполяции. Расчетные ВАХ, показанные на рис. 2г, в целом согласуются с экспериментальными, хотя совпа-



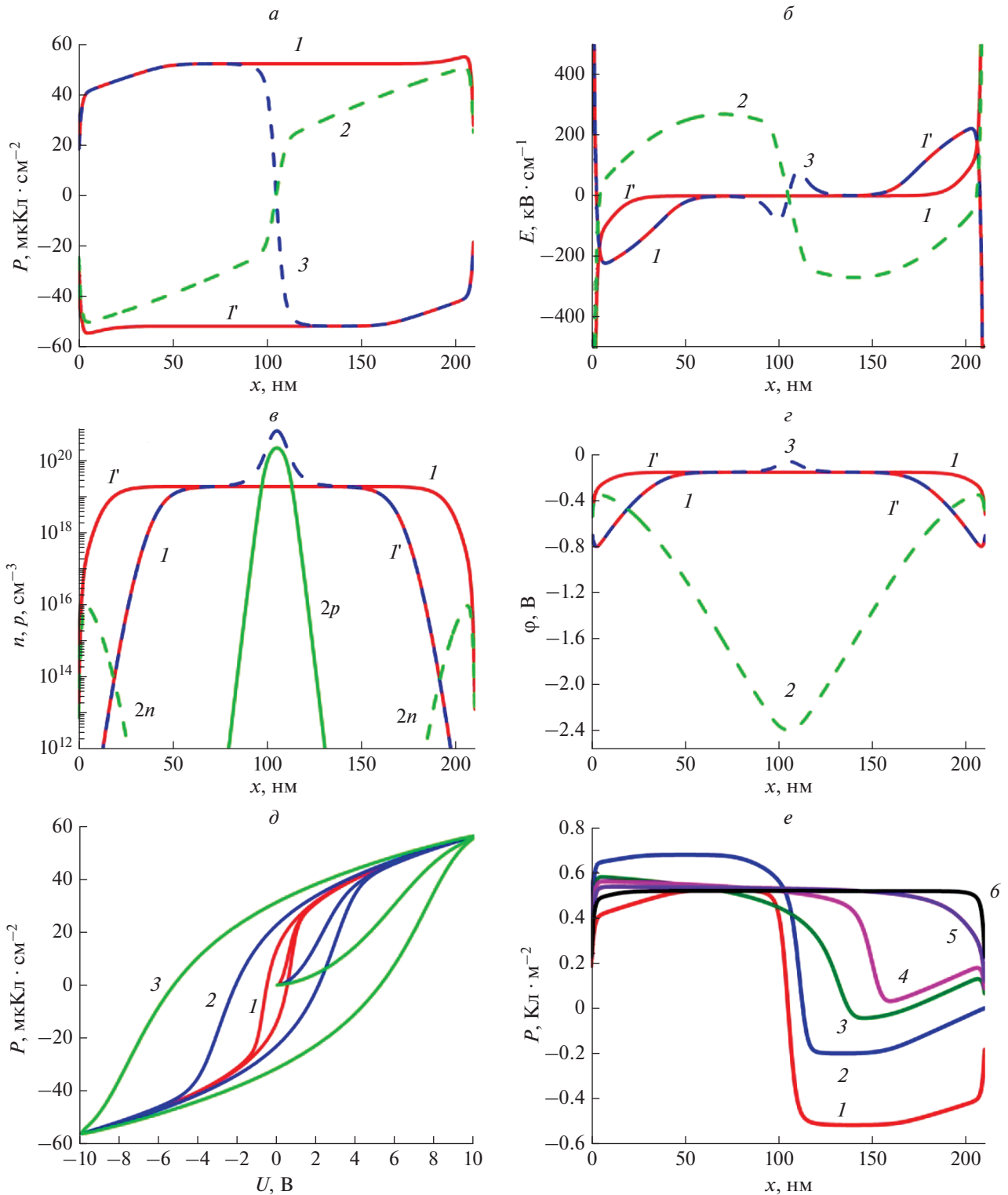
**Рис. 2.** Результаты расчетов по модели Ландау–Гинзбурга. Распределения плотности электронов (а), электрического поля (б), поляризации (в) по толщине пленки при величинах последовательно приложенного смещения  $V$ : 1 – 0 В; 2 – 1.9; 3 – 2.8; 4 – 3.6; 5 – 5; 6 – 2.5; ВАХ (г) измеренные (1, 2) и вычисленные (3, 4) при положительной (1, 3) и отрицательной (2, 4) предварительной поляризации.

дение хуже, чем на рис. 1а, что связано с перечисленными выше причинами.

### МНОЖЕСТВЕННОСТЬ РЕШЕНИЙ МОДЕЛИ ЛАНДАУ–ГИНЗБУРГА

Модель ЛГ, использованная выше для описания пиков тока, в действительности имеет не одно решение, а несколько при одних и тех же значениях параметров, входящих в задачу. Результаты же, показанные на рис. 2, описывают лишь одно из этих решений. Это хорошо видно на рис. 3, где показаны распределения  $P$ ,  $E$ ,  $n$  и  $\phi$  по толщине пленки для тех же самых параметров, которые использовались для анализа пиков тока, кроме коэффициентов  $\alpha_i$ , которые в этом случае были взяты из [19]. Видно, что кроме обычной (однодоменной) структуры (кривые 1, 1'), которая исследовалась выше, имеются доменные

структуры типа “head-to-head” (НН) и “tail-to-tail” (ТТ) с положительными и отрицательными заряженными доменными стенками. Впервые на множественность решений в термодинамической модели ЛГ было указано в работе [20]. Однако, впоследствии об этом обстоятельстве, по-видимому, забыли. Как и ожидалось, толщина НН доменной стенки на рис. 3а существенно меньше толщины ТТ стенки. Это связано с тем, что концентрация вакансий, компенсирующих отрицательный поляризационный заряд в ТТ доменной стенке, является фиксированной, а концентрация электронов в НН доменной стенке в случае  $n$ -проводимости может возрастать до весьма больших значений. Появление дырок на рис. 3г связано с сильным падением потенциала в окрестности ТТ доменной стенки (рис. 3в). В результате валентная зона в этом месте изгибается вверх и приближается



**Рис. 3.** Распределения по толщине пленки поляризации (а), электрического поля (б), плотностей электронов и дырок (в), потенциала (г) для 4 решений ЛГ модели, полученных при одних и тех же значениях параметров М/РЗТ/М структуры. Кривые: 1 – однодоменное состояние, 2 – пара ТТ доменов, 3 – пара НН доменов. Петли гистерезиса (д), возникающие в пленке с ТТ доменами при частотах приложенного напряжения: кривая 1 – 10, 2 – 100, 3 – 500 Гц. (е) Распределения поляризации в пленке в различные моменты времени в процессе преобразования НН доменов в однодоменное состояние под действием прямоугольного импульса напряжения. Кривые: 1 –  $t = 0$  с, 2 – 0.0625; 3 – 0.25; 4 – 0.5; 5 – 1.0; 6 – 2.5.

к уровню Ферми, что вызывает генерацию дырок. Свободная энергия пленки с учетом (3) равна

$$\tilde{F} = \varphi(P + \varepsilon_0 \varepsilon_b E) / 2 \Big|_{x=0}^{x=L} - \int_0^L q \varphi (N_{vac}^S - n + p) dx - \int_0^L (\alpha_2^* P^4 + 2\alpha_3^* P^6) dx. \quad (4)$$

Для 210 нм пленки однодоменное поляризованное состояние остается энергетически более выгодным вплоть до концентрации вакансий  $10^{26} \text{ м}^{-3}$ , тогда как НН and ТТ домены являются метастабильными. Свободная энергия пленки с НН доменами не зависит от плотности вакансий  $N_{vac}$ . При этом, НН домены существуют даже при столь малых  $N_{vac}$  как  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Свободная энергия пленки с ТТ доменами уменьшается с увеличением  $N_{vac}$  и при  $N_{vac} > 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$  ТТ домены становятся энергетически более выгодными, хотя в действительности возникает пара узких ТТ доменов вблизи одного из контактов, а остальная часть пленки остается однодоменной. Что же касается НН доменов, то при  $N_{vac} > 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$  образуется комбинация НН and ТТ доменов.

### НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Исследовано поведение НН и ТТ доменов под воздействием приложенного внешнего импульса синусоидального и прямоугольного напряжения амплитудой 10 В. В первом случае оказалось, что в пленке с НН доменами гистерезис практически отсутствует, а в пленке с ТТ доменами петля гистерезиса возникает и ее размер увеличивается с ростом частоты приложенного напряжения и уменьшается с увеличением плотности вакансий (рис. 3д). Отсюда, может возникнуть впечатление, что пленка с ТТ доменами способна к переключению, однако, после выключения напряжения остаточная поляризация быстро исчезает с постоянной времени, пропорциональной  $\tau$ . Показано, что для прямоугольного импульса преобразование ТТ доменов к однодоменному состоянию не удастся, а для НН доменов это возможно, если длительность импульса превосходит некоторое значение, которое для плотности вакансий  $2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  равно  $\sim 0.2$  с. На рис. 3е показано превращение НН доменов в однодоменное состояние при длительности импульса 0.25 с. Видно, что однодоменное состояние устанавливается практически через 2.5 с. Однако, как показывают расчеты, окончательное стационарное состояние достигается лишь через несколько часов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что обе модели позволяют получить пики тока и связывают их

возникновение с формированием вблизи одного из контактов обогащенного слоя объемного заряда. Однако, поскольку граничные условия (3б) для уравнения поляризации не позволяют обеспечить около контакта столь же резкого изменения электрического поля, как в случае дефектных слоев, модель Гинзбурга–Ландау дает худшее совпадение с экспериментальной ВАХ. Показано, что при одних и тех же параметрах М/PZТ/М структуры ЛГ модель имеет несколько решений, одно из которых описывает однодоменное состояние, а другие – НН и ТТ домены и их комбинацию. Показано, что М/PZТ/М структуры с заряженными стенками не переключаются. В то же время НН домены могут трансформироваться в однодоменное состояние под действием прямоугольного импульса достаточно большой длительности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu T., Wallace M., Troler-mcKinstry S., Jackson T.N. // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. No. 16. Art. No. 164103.
2. Cornelius T.W., Mocuta C., Escoubas S. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. No. 16. Art. No. 164104.
3. Scott J.F., Melnik B.M., Cuchiario J.D. et al. // Int. Ferroelectr. 1994. V. 4. No. 1. P. 85.
4. Dawber M., Scott J.F. // J. Phys. Cond. Matter. 2004. V. 16. No. 49. Art. No. L515.
5. Pintilie L., Alexe M. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 12. Art. No. 124103.
6. Alkoy E.M., Shiosaki T. // Thin Solid Films. 2007. V. 516. No. 12. P. 516.
7. Zhu W., Ren W., Xin H. et al. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. No. 2. Art. No. 1350011.
8. Podgorny Y., Vorotilov K., Sigov A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. No. 18. Art. No. 182904.
9. Barala S.S., Roul B., Banerjee N. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. No. 11. Art. No. 115305.
10. Podgorny Y., Vorotilov K., Sigov A. // AIP Advances. 2016. V. 6. No. 9. Art. No. 095025.
11. Simmons J.G. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. No. 25. P. 967.
12. Filip L.D., Pintilie L. // Eur. Phys. J. B. 2016. V. 89. No. 2. P. 44.
13. Делимова Л.А., Гущина Е.В., Юферев В.С. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 12. С. 2366; Delimova L.A., Gushchina E.V., Yuferev V.S. et al. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. No. 12. P. 2451.
14. Delimova L.A., Gushchina E.V., Seregin D.S. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 22. Art. No. 224104.
15. Robertson J., Warren W.L., Tuttle A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. No. 11. P. 1519.
16. Warren W.L., Robertson J., Dimos D.D. et al. // Ferroelectrics. 1994. V. 153. No. 1. P. 303.
17. Delimova L.A., Yuferev V.S. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. No. 18. Art. No. 184102.
18. Delimova L.A., Yuferev V.S. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1400. No. 5. Art. No. 055003.

19. Haun M.J., Zhuang Z.Q., Furman E. et al. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 99. No. 1. P. 45.
20. Yudin S.P., Panchenko T.V., Kudzin A.Yu. // *Ferroelectrics*. 1978. V. 18. No. 1. P. 45.

## Charge carrier transport and polarization in M/PZT/M structures

L. A. Delimova<sup>a, \*</sup>, V. S. Yuferev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

*\*e-mail: ladel@mail.ioffe.ru*

A model of non-stationary charge carrier transport in M/PZT/M ferroelectric structures has been developed. It is assumed that, at room temperature, electrons generated by oxygen vacancies are captured by  $Ti^{+3}$  levels and move between them under the action of electric fields caused by the external bias and polarization. The polarization distribution in a PZT film is described with varying degrees of complexity, from a constant value outside the defect layers to one determined by the equation following from the Landau–Ginzburg theory. The numerical simulation performed made it possible to explain the reasons and conditions for the appearance of current–voltage characteristics with unusual current peaks, to show the existence of several solutions in the Landau–Ginzburg model for a film with Schottky barriers, and to reveal the response of charged domain walls to an applied voltage.