

УДК: 621.382

## ВЛИЯНИЕ НАРУШЕННЫХ СЛОЕВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

**П.П. Лавров<sup>®</sup>**, аспирант, стажер-исследователь НОЦ «Технологический Центр»

*Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 119454 Россия*

*<sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: lavrov@mirea.ru*

Конденсаторные сегнетоэлектрические структуры являются основой многих современных устройств микроэлектроники, в том числе энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических микро-актюаторов, датчиков и пр. Тенденция миниатюризации подобных устройств, требует уменьшения толщины сегнетоэлектрического слоя, что приводит к снижению важнейших характеристик сегнетоэлектрических структур, таких как диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, температура Кюри и др. Подобные толщинные зависимости, как правило, интерпретируют в рамках модели «нарушенного слоя», предполагающей существование несегнетоэлектрических нарушенных, «мертвых» слоев постоянной толщины на границе сегнетоэлектрик-металл. В данной работе исследованы диэлектрические характеристики конденсаторных структур на основе плотных и пористых пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) различной толщины. Проведено моделирование зависимостей диэлектрической проницаемости от толщины с учетом нарушенных слоев, определена оптимальная методика моделирования.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, тонкие пленки, нарушенный слой, ЦТС, моделирование.

## INFLUENCE OF DISTURBED LAYERS ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC THIN FILM CAPACITORS

**P.P. Lavrov<sup>®</sup>**

*Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia*

*<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: lavrov@mirea.ru*

Capacitor ferroelectric structures are the basis of many modern microelectronic devices, including non-volatile memory, piezoelectric micro-actuators, sensors etc. Miniaturization of such devices requires a reduction in the ferroelectric layer thickness, which reduces the major characteristics of ferroelectric structures, such as permittivity, remanent polarization, Curie temperature, and others. Such thickness dependences are usually explained by the "disturbed layer" model, which assumes the existence of a nonferroelectric (disturbed, dead) layer with

uniform thickness on the ferroelectric-metal interface. In this paper, dielectric characteristics of the capacitor structures based on dense and porous lead zirconate titanate (PZT) films with different thicknesses are studied. Modeling of permittivity dependencies as a function of the ferroelectric film thickness considering the presence of disturbed layers is performed. The optimal modeling technique is proposed.

**Keywords:** ferroelectric, thin film, PZT, modeling, disturbed layer, dead layer.

### Введение

Конденсаторные сегнетоэлектрические структуры являются основой многих современных устройств микроэлектроники, в том числе энергонезависимой памяти, актюаторов, датчиков, пьезо-генераторов энергии и пр. Тенденция постоянной миниатюризации микроэлектронных устройств требует уменьшения размеров сегнетоэлектрического слоя в подобных структурах, что неизбежно сопровождается ухудшением их электрофизических характеристик.

Хорошо известно, что с уменьшением толщины сегнетоэлектрического слоя в конденсаторных структурах снижаются диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, температуры Кюри, увеличивается коэрцитивное поле [1, 2]. Как правило, подобные зависимости интерпретируют в рамках так называемой модели «нарушенного слоя» [2–4]. Эта модель предполагает, что на границах раздела металл–сегнетоэлектрик существуют некие переходные (нарушенные, «мертвые») слои постоянной толщины, обладающие сниженной диэлектрической проницаемостью по сравнению с объемом пленки (рис. 1). Обычно значение диэлектрической проницаемости такого нарушенного слоя принимают равным значению диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической пленки на оптических частотах  $\varepsilon_\delta = n^2$  [5].

Конденсаторная структура в этом случае рассматривается как три последовательно



Рис. 1. Нарушенные слои в конденсаторной сегнетоэлектрической структуре.

соединенных конденсатора, общая емкость которой определяется выражением (рис. 1):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\delta 1}} + \frac{1}{C_b} + \frac{1}{C_{\delta 2}}, \quad (1)$$

где  $C$  – емкость всей структуры;

$C_{\delta 1,2}$  – емкость нарушенного слоя;

$C_b$  – емкость объема пленки.

Соответствие уравнения (1) наблюдаемым экспериментальным зависимостям было продемонстрировано во множестве работ [4–12] и не вызывает сомнений, в то время как природа этих слоев пока не до конца ясна. Взгляды на то, что физически представляет собой так называемые «мертвые» слои и действительно ли такие слои существуют, разделены. Одни авторы утверждают [6–8], что слои с низкой диэлектрической проницаемостью являются неизбежным следствием физики контакта сегнетоэлектрик–металл и это имеет фундаментальные причины. Среди возможных конкретных причин называют такие явления, как эффект Кретчмера-Биндера [6, 8], экранирование Томаса-Ферми [8], барьер Шоттки [9, 10]. По мнению других авторов [4, 11, 12], причина возникновения нарушенных слоев – в большой плотности дефектов в сегнетоэлектрических пленках вблизи электрода, например, вследствие несоответствий параметров кристаллической решетки пленки и подложки, дефектообразования в процессе роста и других явлений.

Таким образом, исследование толщинных зависимостей диэлектрических характеристик конденсаторных структур и их моделирование является актуальной задачей с точки зрения изучения фундаментальных причин возникновения этих явлений, а также для прикладных задач их применений в устройствах электроники. Целью данной работы явилось установление зависимостей диэлектрических характеристик конденсаторных структур на основе плотных и пористых пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) от толщины, моделирование этих зависимостей с учетом наличия нарушенных слоев и определение оптимальной методики моделирования экспериментальных диэлектрических характеристик.

### Экспериментальная часть

Синтез пленкообразующих (ПО) растворов  $Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$  проводили по методике, описанной в работе [13]. Для получения пористой структуры в один из ПО растворов добавляли 10% мас. поливинилпирролидона (PVP) с молекулярной массой 29000.

Пленки осаждали на кремниевые платинизированные подложки со структурой Pt (150 нм) –  $TiO_2$  (10 нм) –  $SiO_2$  (300 нм) – Si. ПО-раствор наносили послойно методом центрифугирования с угловой скоростью 2700 об/мин. Каждый слой подвергали сушке в ИК-печи ( $\approx 150^\circ C$ ), затем изотермической сушке (пиролизу) при температуре  $400^\circ C$  в течение 10 мин. После нанесения требуемого количества слоев проводили завершающий отжиг–кристаллизацию при  $650^\circ C$  в течение 15 мин.

Из ПО-растворов с PVP формировали пористые пленки толщиной 187 нм (3 слоя), 302 нм (5 слоев), 576 нм (10 слоев), 1177 нм (20 слоев); из ПО-растворов без PVP – плотные пленки толщиной 197 нм (5 слоев), 406 (10 слоев), 787 (20 слоев) и 1165 нм (30 слоев).

Толщину  $d$  и показатель преломления  $n$  пленок измеряли методом спектральной эллипсометрии на установке SE 850 Sentech. Микроструктура полученных пористых пленок подробно рассмотрена в работе [14], средний размер пор составлял  $\sim 50$  нм.

Электрические измерения проводили с помощью ртутного зонда (MDC-150) с диаметром контакта 760 мкм. Измерение петель сегнетоэлектрического гистерезиса осуществляли на установке TF Analyzer 2000E компании AixACST на частоте 100 Гц с амплитудой напряженности электрического поля 200–250 кВ/см. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структур металл–сегнетоэлектрик–металл (МСМ) измеряли на частоте 100 кГц LCR-метром модели Agilent 4284A.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены петли сегнетоэлектрического гистерезиса плотных и пористых пленок ЦТС различной толщины. В табл. 1 приведены следующие характеристики:  $d$  – толщина сегнетоэлектрической пленки;  $\epsilon_s$  – малосигнальная (амплитуда сигнала ~25 мВ) диэлектрическая проницаемость при нулевом смещении;  $E_c$  – коэрцитивное

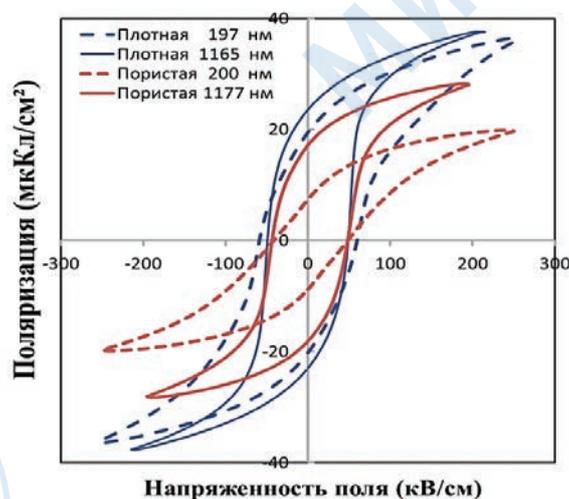


Рис. 2. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса конденсаторных структур с плотными и пористыми пленками ЦТС различной толщины.

Таблица 1. Диэлектрические характеристики конденсаторных структур на основе плотных и пористых пленок ЦТС

Пленки ЦТС	$d$	$\epsilon_s$	$E_{c+}$	$E_{c-}$	$P_r$	$S_{PE}=(dP/dE)_{max}$
	нм		кВ/см		мкКл/см <sup>2</sup>	мкКл/см·кВ
Плотные	197	699	63	-63	19.8	0.47
	406	834	57	-56	24.1	0.85
	787	869	53	-53	24.3	0.99
	1165	849	54	-54	23.3	1.28
Пористые	187	364	49	-41	8.1	0.19
	302	406	52	-43	11.1	0.31
	576	511	50	-39	12.2	0.37
	1177	576	48	-44	17.6	0.74

поле;  $P_r$  – остаточная поляризация;  $S_{PE}=(dP/dE)_{max}$  – крутизна петли гистерезиса при  $P = 0$ , полученная по результатам моделирования петли гистерезиса обратной тригоно-

метрической функцией [15].

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что при сопоставимой толщине пленок остаточная поляризация, поляризация насыщения, а также крутизна (прямоугольность) петель гистерезиса пористых образцов существенно меньше, чем плотных. С увеличением толщины и пористых, и плотных пленок остаточная поляризация, прямоугольность и малосигнальная диэлектрическая проницаемость увеличиваются. Помимо этого, с уменьшением толщины плотных пленок ЦТС наблюдается увеличение коэрцитивного поля  $E_c$ . Все эти полученные зависимости соответствуют модели нарушенного слоя [16].

В то же время коэрцитивное поле структур с пористыми пленками не подчиняется указанной закономерности. В первом приближении можно полагать, что оно не зависит от толщины. Вероятным объяснением наблюдаемого феномена могут быть низкие механические напряжения и сравнительно большая сквозная проводимость пористой пленки [17].

На рис. 3а изображены зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых конденсаторных структур от толщины и соответствующие им моделирующие кривые. Моделирование производили методом нелинейной регрессии, для чего уравнение (1) представляли в следующем виде:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_b \cdot \frac{d \cdot \varepsilon_\delta}{d \cdot \varepsilon_\delta + 2\delta(\varepsilon_b - \varepsilon_\delta)}, \quad (2)$$

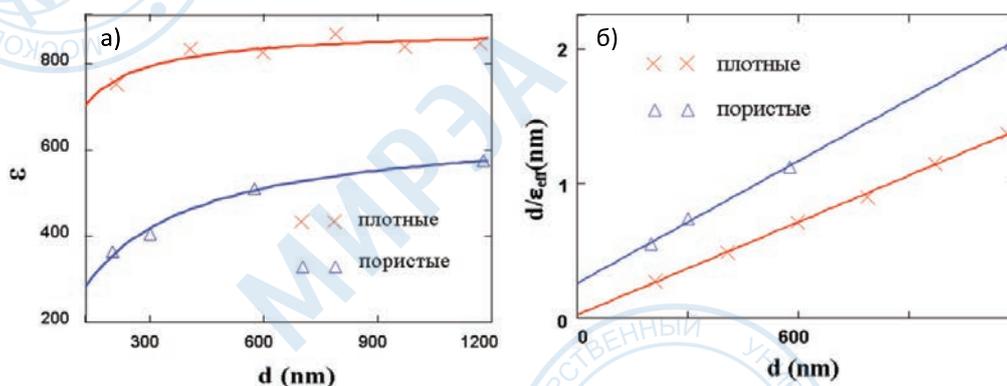
где  $\varepsilon_{eff}$  – экспериментально полученная диэлектрическая проницаемость;

$\varepsilon_b, \varepsilon_\delta$  – диэлектрические проницаемости объема сегнетоэлектрической пленки и нарушенного слоя, соответственно;

$\delta$  – толщина нарушенного слоя.

Необходимо отметить, что используемый метод нелинейной регрессии ранее не применялся для моделирования подобных зависимостей.

Для сопоставления проведено также моделирование исследуемых зависимостей ме-



**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости плотных и пористых пленок ЦТС от толщины и соответствующие уравнению (2) моделирующие кривые (а); зависимость  $d/\varepsilon_{eff}$  от толщины и соответствующие уравнению (3) моделирующие кривые (б).

тодом линейной регрессии, обычно используемым [3]. В этом случае уравнение (1) представляется в линейном виде (при  $\varepsilon_b \gg \varepsilon_\delta$ ):

$$\frac{d}{\varepsilon_{eff}} = \frac{d}{\varepsilon_b} + \frac{2\delta}{\varepsilon_\delta} \left(1 - \frac{\varepsilon_\delta}{\varepsilon_b}\right) \approx \frac{d}{\varepsilon_b} + \frac{2\delta}{\varepsilon_\delta}, \quad (3)$$

Тогда аппроксимация производится в координатах  $d/\varepsilon_{eff}$  от  $d$ .

Полученные результаты представлены на рис. 3б. Диэлектрическую постоянную нарушенных слоев при моделировании данными методами принимали равной оптическому значению, т.е.  $\varepsilon_\delta = n^2$  [5].

В табл. 2 суммированы данные, полученные в результате моделирования:  $\varepsilon_b$  – диэлектрическая проницаемость объема пленки;  $C_\delta$  и  $\delta$  – емкость и толщина нарушенного слоя, соответственно;  $S_{quad}$  – средноквадратическое отклонение модельных значений  $\varepsilon_b$  от экспериментальных.

**Таблица 2.** Параметры нарушенных слоев конденсаторных структур с плотными и пористыми пленками ЦТС

Пленки ЦТС	$\varepsilon_\delta = n^2$	Нелинейная аппроксимация (2)				Линейная аппроксимация (3)			По крутизне петель (5)
		$C_\delta$ мкФ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_b$	$\delta$ Å	$S_{quad}$ %	$\varepsilon_b$	$\delta$ Å	$S_{quad}$ %	$\delta$ Å
Плотные	6.25	47	884	1.2	4.8	870	0.9	6.1	1.7
Пористые	4.57	6.9	659	6	3.7	661	6	3.8	3.8

Как видно из табл. 2, оба метода моделирования дают сопоставимые результаты. Полученное значение толщины нарушенного слоя плотной пленки составило 1.2 Å. Этот результат коррелирует с ранее опубликованными значениями ~1.7 Å, полученными для структур с пленками титаната бария-стронция [18]. Толщина нарушенного слоя структур на основе пористых пленок оказалась примерно в 5 раз больше плотных.

Из приведенных результатов следует, что использование метода нелинейной регрессии обеспечивает более точные результаты определения диэлектрической проницаемости и толщины нарушенного слоя, поскольку  $S_{quad}$  аппроксимации в первом случае несколько меньше.

Для сравнения рассчитана толщина нарушенного слоя  $\delta$  по крутизне петель сегнетоэлектрического гистерезиса с использованием формулы, предложенной А. Таганцевым [2]:

$$\sigma = \left( \frac{S_{PE2} - S_{PE1}}{S_{PE1} \cdot S_{PE2}} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 - d_2} \right) \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_\delta, \quad (5)$$

где  $S_{PE1}$ ,  $S_{PE2}$  – крутизна петли гистерезиса структур с двумя разными толщинами сегнетоэлектрического слоя.

Полученные по формуле (5) значения  $\delta$  также приведены в табл. 2 и, как видно, отличаются от значений  $\delta$ , полученных по диэлектрической проницаемости, на 30–50%. По нашему мнению, точность определения толщины нарушенного слоя методом А. Таганцева ниже.

Для подтверждения полученных результатов построены зависимости значений максимальной поляризации  $P_f$  петель гистерезиса при различных амплитудах прикладываемого напряжения для исследуемых структур с плотными (рис. 4а) и пористыми (рис. 4б) пленками (сплошные линии). Очевидно, что наклоны полученных кривых для пленок разных толщин существенно отличаются, вероятнее всего, за счет влияния нарушенных слоев.

Если учесть, что нарушенные слои в структуре последовательно соединены с объемом пленки, то при приложении внешнего поля к структуре часть поля будет падать на нарушенный слой. Принимая во внимание наличие нарушенных слоев, напряженность поля  $E_f$  действующая на сегнетоэлектрическую пленку, будет определяться следующим уравнением:

$$E_f = E - \frac{\delta}{d} \cdot E_d, \quad (6)$$

где

$$E_d = \frac{P_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta}. \quad (7)$$

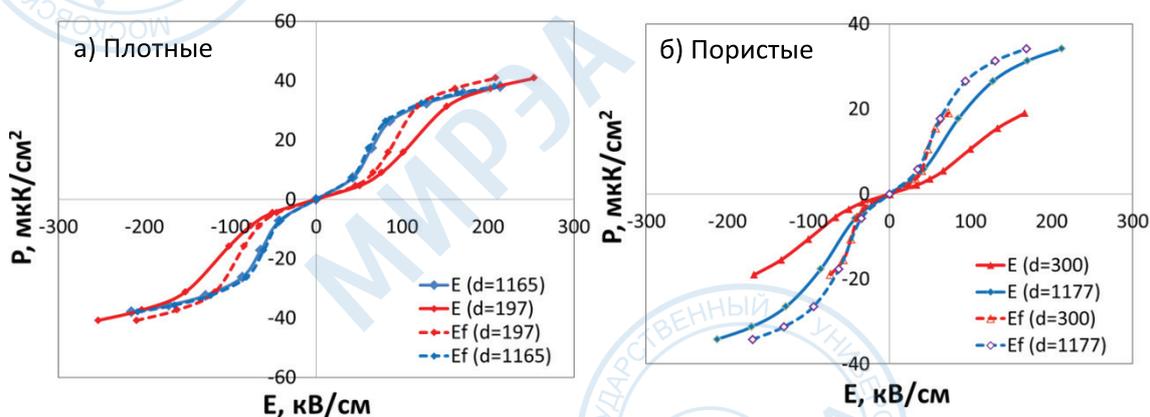


Рис. 4. Зависимости максимальной поляризации  $P_f$  петель гистерезиса от амплитуды прикладываемого поля без учета (сплошные линии) и с учетом (пунктирные линии) влияния нарушенных слоев для структур с плотными (а) и пористыми (б) пленками.

Поскольку максимальная поляризация петли слабо зависит от  $\delta/d$  [2, 16], нами построены зависимости  $P_f$  от  $E_f$ , представленные на рис. 4 пунктирными линиями. При расчете использовали параметры нарушенного слоя, полученные методом нелинейной регрессии.

Как видно из рис. 4а, для структур с плотными пленками полученные пунктирные кривые сходятся при напряженности более 100 кВ/см, при меньшей напряженности сходимости нет, но кривые имеют одинаковый наклон. Для структур с пористыми пленками (рис. 4б) полученные кривые полностью совпадают.

Таким образом, поскольку полученные кривые зависимостей  $P_f$  от  $E_f$  для структур с разной толщиной сегнетоэлектрического слоя совпадают (либо имеют одинаковый наклон), косвенно подтверждается правомерность используемого метода моделирования и достоверность полученных значений толщин нарушенного слоя.

### Выводы

Исследованы зависимости параметров сегнетоэлектрического гистерезиса и эквивалентной диэлектрической проницаемости МСМ-структур на основе плотных и пористых пленок ЦТС от толщины. Установлено, что остаточная поляризация, прямоугольность петель гистерезиса и малосигнальная диэлектрическая проницаемость структур с пористыми пленками существенно ниже, чем структур с плотными пленками. Значения основных диэлектрических характеристик исследуемых структур снижаются с уменьшением толщины сегнетоэлектрического слоя в связи с наличием нарушенных слоев с низкой диэлектрической проницаемостью на границах раздела сегнетоэлектрик–металл. Выполнено моделирование полученных зависимостей диэлектрической проницаемости с использованием модели последовательно включенных конденсаторов методами линейной и нелинейной регрессии. Оптимальным оказалось моделирование методом нелинейной регрессии. Полученные значения толщины нарушенных слоев и диэлектрической проницаемости объема сегнетоэлектрической пленки:  $\delta \approx 1.2 \text{ \AA}$  и  $\epsilon_b \approx 880$  для плотных и  $\delta \approx 6 \text{ \AA}$  и  $\epsilon_b \approx 660$  – для пористых пленок.

### Литература:

1. Sakashita Y., Segawa H. Dependence of electrical properties on film thickness in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films produced by metalorganic chemical vapor deposition // J. Appl. Physics. 1993. V. 73. № 11. P. 7857–7863.
2. Tagantsev A.K., Landivar M., Colla E., Setter N. Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters // J. Appl. Physics. 1995. V. 78. № 4. P. 2623–2630.
3. Amanuma K., Mori T., Hase T., Sakuma T., Ochi A., Miyasaka, Y. Ferroelectric properties of sol-gel derived  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films // Jpn. J. Appl. Physics. 1993. V. 32. № 1. P. 4150–4153.
4. Catalan G., Sinnamon L.J., Gregg J.M. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films // J. Physics: Condensed Matter. 2004. V. 16. № 13. P. 2253–2264.
5. Chen B., Yang H., Zhao L., Duan X.F. Thickness and dielectric constant of dead layer in Pt/

- (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> capacitor // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 4. P. 583–585.
6. Vendik O.G., Zubko S.P., Ter-Martirosyan L.T. Experimental evidence of the size effect in thin ferroelectric films // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 1. P. 37–39.
  7. Tyunina M., Levoska J. Application of the interface capacitance model to thin-film relaxors and ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 26. P. 262904–262904-3.
  8. Gerra G., Tagantsev A.K., Setter N. Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in BaTiO<sub>3</sub> // Phys. Review Lett. 2006. V. 96. № 10. P. 1076031–10760313.
  9. Hwang C.S., Lee B.T. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films // J. Appl. Physics. 1999. V. 85. № 1. P. 287–295.
  10. Kaleli B., Nguyen M.D., Schmitz J., Wolters R.A.M., Huetting R.J.E. Analysis of thin-film PZT/LNO stacks on an encapsulated TiN electrode // Microelectronic Engineering. 2014. V. 119. P. 16–19.
  11. Majdoub M.S., Maranganti R., Sharma P. Understanding the origins of the intrinsic dead layer effect in nanocapacitors // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 11. P. 115412.
  12. Chang L.W., McMillen M., Morrison F.D., Scott J.F., Gregg, J.M. Size effects on thin film ferroelectrics: Experiments on isolated single crystal sheets // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 13. P. 132904-3.
  13. Котова Н.М., Подгорный Ю.В., Серегин Д.С., Воротилов К.А., Сигов А.С. Влияние методики приготовления пленкообразующих растворов на электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок ЦТС // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 10. С. 11–16.
  14. Серегин Д.С., Воротилов К.А., Сигов А.С., Зубкова Е.Н., Абдуллаев Д.А., Котова Н.М., Вишневецкий А.С. Формирование и свойства пористых пленок цирконата-титаната свинца // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 3. С. 487–490.
  15. Подгорный Ю.В., Акыев С.А., Воротилов К.А. Формализация петель гистерезиса сегнетоэлектрических материалов // «INTERMATIC–2010»: Материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., 23–27 ноября 2010 г., Москва. М.: МИРЭА, 2010. С. 60–68.
  16. Tagantsev A.K., Gerra G. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films // J. Appl. Physics. 2006. V. 100. № 5. P. 051607-1-28.
  17. Подгорный Ю.В., Воротилов К.А., Лавров П.П., Сигов А.С. Вольт-амперные характеристики пористых пленок ЦТС // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 9. С. 3–12.
  18. Dawber M., Scott J.F. Negative differential resistivity and positive temperature coefficient of resistivity effect in the diffusion-limited current of ferroelectric thin-film capacitors // J. Physics: Condensed Matter. 2004. V. 16. № 49. P. L515–L521.