

05

Эффективная диэлектрическая проницаемость наноструктурированной пленки, содержащей сегнетоэлектрические гранулы эллиптической формы

© О.Г. Вендик, Н.Ю. Медведева, С.П. Зубко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
E-mail: NYuMedvedeva@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2007 г.

Определяется зависимость эффективной диэлектрической проницаемости наноструктурированной пленки, содержащей сегнетоэлектрические гранулы эллиптической формы, от размера гранулы и толщины „мертвого“ — несегнетоэлектрического — слоя.

PACS: 77.84.-s, 77.22.Ch, 77.55.+f

Как правило, получаемые на сегодняшний день сегнетоэлектрические пленки являются поликристаллическими. Такая пленка представляет собой совокупность гранул сегнетоэлектрического материала, имеющих размеры порядка десятков нанометров. На поверхности каждой гранулы имеется тонкий не обладающий сегнетоэлектрическими свойствами („мертвый“) слой, толщина которого по экспериментальным оценкам составляет приблизительно 2 nm, а диэлектрическая проницаемость 40 [1].

Если размеры гранул поликристаллической пленки меньше некоторой критической величины, свойства материала существенно изменяются (размерный эффект [2]). Действие размерного эффекта проявляется в зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической пленки от размера гранулы и толщины „мертвого“ слоя.

Гранулы сегнетоэлектрика могут иметь произвольную форму: призмы, столбцов или многогранников. Для оценочного расчета можем заменить многогранную гранулу сложной формы гранулой сферической, а гранулу в виде столбца — гранулой эллиптической формы (рис. 1).

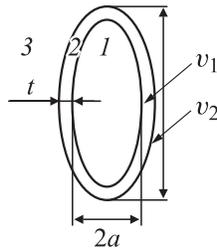


Рис. 1. Структура сегнетоэлектрической гранулы.

Такая замена приведет к появлению незначительной погрешности при оценке диэлектрических свойств пленки.

В предыдущей работе мы рассмотрели задачу определения эффективной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической поликристаллической пленки, содержащей гранулы сферической формы [3].

Однако наиболее часто встречаются пленки столбчатой структуры. Для определения зависимости диэлектрической проницаемости такой пленки от размера гранулы найдем распределение электрического поля в структуре, изображенной на рис. 1, используя уравнение Лапласа в эллиптических координатах [4]:

$$\Delta\psi(u, v) = 0 \quad (1)$$

или для случая независимости от координаты φ ($\partial/\partial\varphi = 0$), когда эллипсоид является фигурой вращения:

$$\frac{1}{\cos u} \frac{\partial}{\partial u} \left(\cos u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{1}{\operatorname{sh} v} \frac{\partial}{\partial v} \left(\operatorname{sh} v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) = 0. \quad (2)$$

Решение данного уравнения в каждой из трех рассматриваемых областей (1 — сегнетоэлектрик, 2 — „мертвый“ слой, 3 — однородная диэлектрическая среда) имеет вид:

$$\psi_1(u, v) = [B_1 \operatorname{ch}(v) + B_2 \operatorname{cr}(v)] \sin u, \quad (3)$$

$$\psi_2(u, v) = [B_3 \operatorname{ch}(v) + B_4 \operatorname{cr}(v)] \sin u, \quad (4)$$

$$\psi_3(u, v) = [B_5 \operatorname{ch}(v) + B_6 \operatorname{cr}(v)] \sin u, \quad (5)$$

где $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6$ — постоянные интегрирования, $\operatorname{cr}(v) = -\operatorname{ch} v \ln(\operatorname{th} \frac{v}{2}) - 1$.

Компоненты векторов электрического поля в эллиптической системе координат будут определяться следующими выражениями [4]:

$$E_{1u}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_1 \operatorname{ch}(v) + B_2 \operatorname{cr}(v)] \cos u, \quad (6)$$

$$E_{1v}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_1 \operatorname{sh}(v) + B_2 \operatorname{sr}(v)] \sin u, \quad (7)$$

$$E_{2u}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_3 \operatorname{ch}(v) + B_4 \operatorname{cr}(v)] \cos u, \quad (8)$$

$$E_{2v}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_3 \operatorname{sh}(v) + B_4 \operatorname{sr}(v)] \sin u, \quad (9)$$

$$E_{3u}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_5 \operatorname{ch}(v) + B_6 \operatorname{cr}(v)] \cos u, \quad (10)$$

$$E_{3v}(u, v) = \sqrt{D(u, v)} [B_5 \operatorname{sh}(v) + B_6 \operatorname{sr}(v)] \sin u, \quad (11)$$

где

$$D(u, v) = \frac{1}{\alpha^2 (\operatorname{ch}^2 v - \sin^2 u)}, \quad \alpha = \sqrt{b^2 - a^2},$$

$$\operatorname{sr}(v) = -\operatorname{sh} v \ln \left(\operatorname{th} \frac{v}{2} \right) - \frac{1}{\operatorname{th} v}.$$

На рис. 2 приведены графики функций $\operatorname{ch}(v)$, $\operatorname{sh}(v)$, $\operatorname{cr}(v)$ и $\operatorname{sr}(v)$.

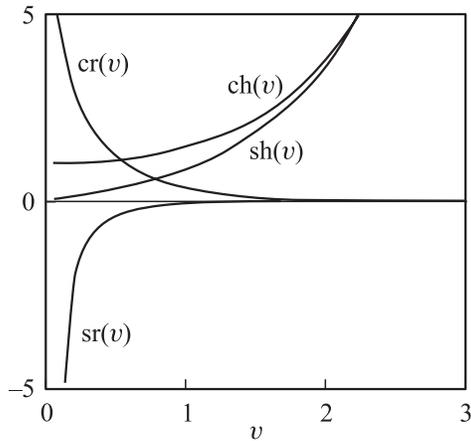


Рис. 2. Графики функций, составляющих решение уравнения Лапласа.

Для решения поставленной задачи будем использовать стандартные граничные условия для электрического поля на границе раздела двух сред:

$$E_{1u}(u, v_1) = E_{2u}(u, v_1), \quad E_{2u}(u, v_2) = E_{3u}(u, v_2), \quad (12)$$

$$E_{1u}(u, v_1)\varepsilon_1 = E_{2v}(u, v_1)\varepsilon_2, \quad E_2(u, v_2)\varepsilon_2 = E_{3v}(u, v_2)\varepsilon_3, \quad (13)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_f(T)$ — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, ε_2 — диэлектрическая проницаемость „мертвого“ слоя, ε_3 — диэлектрическая проницаемость окружающей гранулу среды, причем $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3 < \varepsilon_1$.

В результате получаем систему четырех уравнений с шестью неизвестными ($B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6$). Доопределим систему, добавив еще два граничных условия. Для того чтобы при $v = 0$ решение уравнения не обращалось в бесконечность, приравняем константу B_2 к нулю. Кроме того, будем считать, что внешнее поле (E_{ext}) на удалении от гранулы является однородным, тогда

$$B_5 = \alpha E_{ext} = \text{const}. \quad (14)$$

Ввиду большой громоздкости полученных аналитических выражений для констант B_1, B_3, B_4, B_6 мы их здесь не приводим. Структура этих выражений подобна структуре выражений для констант, определенных для сферических гранул [3].

В результате были получены следующие распределения полей: в сегнетоэлектрике

$$E_{1z}(u, v) = \frac{(E_{1u}(u, v) \cos(u) \text{ch}(v) + E_{1v}(u, v) \text{sh}(v) \sin(u))}{\sqrt{\text{ch}^2(v) - \sin^2(u)}}, \quad (15)$$

в „мертвом“ слое

$$E_{2z}(u, v) = \frac{(E_{2u}(u, v) \cos(u) \text{ch}(v) + E_{2v}(u, v) \text{sh}(v) \sin(u))}{\sqrt{\text{ch}^2(v) - \sin^2(u)}}, \quad (16)$$

в окружающей гранулу среде

$$E_{3z}(u, v) = \frac{(E_{3u}(u, v) \cos(u) \text{ch}(v) + E_{3v}(u, v) \text{sh}(v) \sin(u))}{\sqrt{\text{ch}^2(v) - \sin^2(u)}}. \quad (17)$$

Зная распределение поля в заданной структуре, можно найти дипольный момент гранулы $D = D_1 + D_2$, где D_1 — дипольный момент гранулы и D_2 — дипольный момент „мертвого“ слоя, определяемые как:

$$D_1 = \varepsilon_1 \varepsilon_0 \int_0^{v_1} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} E_1(u, v) V(u, v) du dv, \quad (18)$$

$$D_2 = \varepsilon_2 \varepsilon_0 \int_{v_1}^{v_2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} E_2(u, v) V(u, v) du dv, \quad (19)$$

где $V(u, v) = 2\pi\alpha^3 (\operatorname{ch}^2(v) - \sin^2(u)) \cos(u) \operatorname{sh}(v)$, ε_0 — диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Определив дипольный момент гранулы, можно найти ее усредненную эффективную диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon_{eff, average} = \frac{D_1 + D_2}{\varepsilon_0 E_{ext} V_0}, \quad (20)$$

где $V_0 = \frac{4}{3}\pi(a+t)^2(b+t)$ — полный объем гранулы.

Для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости наногранулированной пленки предположим, что окружающее гранулу пространство равномерно заполнено такими же гранулами, что означает равенство диэлектрической проницаемости окружающего гранулы пространства и найденной усредненной эффективной диэлектрической проницаемости гранулы:

$$\varepsilon_{eff, average}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) = \varepsilon_3. \quad (21)$$

Было получено численное решение данного уравнения. На рис. 3, a, b представлена зависимость эффективной диэлектрической проницаемости пленки, содержащей гранулы эллиптической формы, от размера большой полуоси эллипса при разных значениях толщины „мертвого“ слоя и при разных значениях малой полуоси эллипса.

Полученная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости пленки от размеров гранул эллиптической формы аппроксимируется следующим выражением:

$$\varepsilon_{eff} \cong \varepsilon_1 \begin{cases} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{t}{b} \frac{2}{1+b/a}} & \text{при } b < b_0 \\ \frac{1}{1 + 2\frac{t}{a}} & \text{при } b > b_0 \end{cases}, \quad b_0 = \frac{a}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \right). \quad (22)$$

Пример такой аппроксимации представлен на рис. 4.

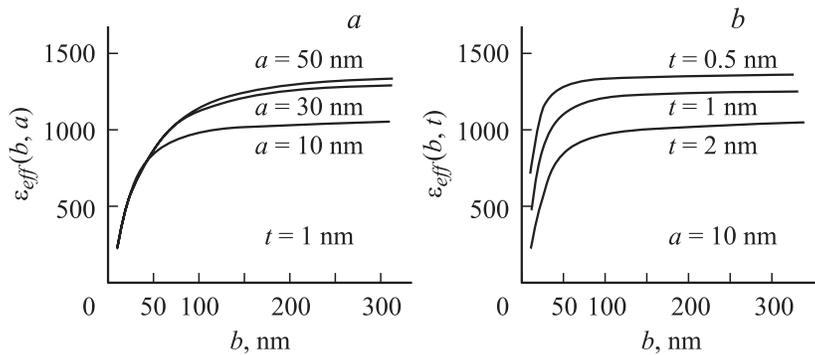


Рис. 3. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости пленки ($\varepsilon_1 = 1500$), содержащей гранулы эллиптической формы, от размера большой полуоси эллипса: *a* — при разных значениях малой полуоси эллипса, *b* — при разных значениях толщины „мертвого“ слоя.

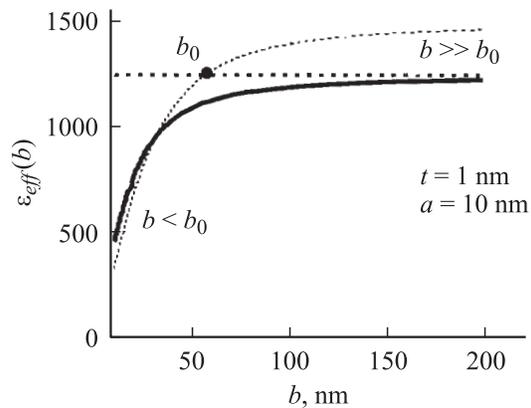


Рис. 4. Пример аппроксимации численного решения по формуле (22).

На рис. 5, *a* приведена температурная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости материала для однородной пленки. Кривая построена по феноменологической модели [5] для пленки $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ с параметром структурного качества образца $\xi_S = 1$.

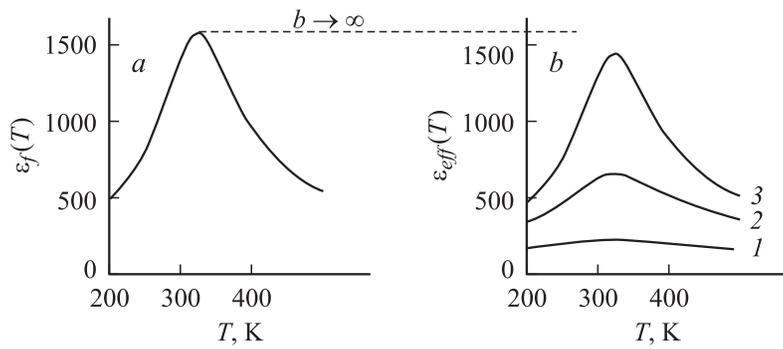


Рис. 5. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического материала от температуры: a — для однородной пленки, b — для поликристаллической пленки, содержащей гранулы эллиптической формы. Большая полуось b : 1 — 20 nm, 2 — 50, 3 — 250 nm.

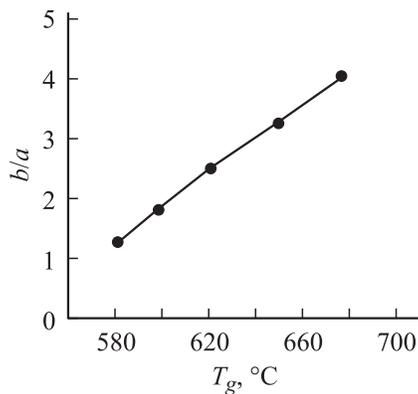


Рис. 6. Зависимость отношения вертикального и горизонтального размеров гранулы от температуры роста пленки.

Рис. 5, b графически иллюстрирует выражение (3). Все кривые на рис. 5, b построены при $a = 20$ nm и $t = 2$ nm.

Как можно видеть из графиков, приведенных на рис. 5, влияние размерного эффекта приводит к значительному уменьшению диэлектри-

ческой проницаемости пленки. Когда гранула по форме приближается к столбцу, свойства наногранулированной пленки почти не отличаются от свойств однородной пленки (рис. 2, *a*).

Форма гранулы зависит от температуры роста пленки. Чем выше температура роста пленки, тем более вытянута по вертикальной оси гранула. На рис. 6 представлена зависимость отношения вертикального и горизонтального размеров гранулы от температуры роста пленки T_g , полученная в результате обработки экспериментальных зависимостей $a(T_g)$ и $\varepsilon_{eff}(T_g)$ [6], предоставленных коллегами из Чалмерского технического университета г. Гетеборга. Для обработки были использованы зависимости $\varepsilon_{eff}(a, b)$, подобные изображенным на рис. 3 и 5, *b*.

Полученная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости наногранулированной пленки от размера гранулы может быть использована при анализе различных технологических способов нанесения тонких пленок.

Данная работа выполнена в рамках Международного проекта „Nanostar“ 6-й Рамочной программы Еврокомиссии.

Список литературы

- [1] *Chen B., Yang H., Zhao L. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. N 4. P. 583–585.
- [2] *Вендик О.Г., Зубко С.П. // Кристаллография.* 2004. Т. 49. В. 5. С. 1144–1150.
- [3] *Вендик О.Г., Медведева Н.Ю., Зубко С.П. // Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33. В. 6. С. 8–14.
- [4] *Маделунг Э. Математический аппарат физики.* М.: Физматгиз, 1961. С. 276–277.
- [5] *Vendik O.G., Zubko S.P. // Journal of Applied Physics.* 1997. V. 82. N 9. P. 4475–4483.
- [6] *Berge J., Vorobiev A., Gevorgian S.* The effect of grown on the nanostructure and dielectric response of $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ ferroelectric films. (to be published in MRS Thin Solid Films).