

УДК 537.226:537.312.62

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

А.И.Дедык, С.Ф.Карманенко, М.Н.Малышев, Л.Т.Тер-Мартиросян

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 января 1995 г.

В окончательной редакции 15 мая 1995 г.)

Экспериментальные исследования диэлектрического гистерезиса в структурах на основе монокристаллического титаната стронция с электродами из нормального металла и из высокотемпературного сверхпроводника YBCO проводились путем толщинных измерений начальной емкости и вольт-фарадных характеристик при 4.2 К с целью выяснения влияния материала и геометрии электродов на диэлектрический гистерезис. Установлено, что диэлектрический гистерезис может проявляться как в уменьшении, так и в увеличении емкости структур после воздействия напряжения. Уменьшение емкости свидетельствует о преобладании инжекции носителей заряда из электродов в процессе образования объемного заряда. Увеличение свидетельствует о том, что перед экспериментом распределение объемного заряда приближается к равномерному. Установлено также, что инжекция в случае электродов из YBCO в значительной степени подавлена.

Развитие сверхпроводниковой электроники азотного уровня температур усилило интерес к низкотемпературным сегнетоэлектрикам, в частности к виртуальному сегнетоэлектрику — титанату стронция (STO) [1–3]. При $T < 100$ К STO обладает значительной диэлектрической нелинейностью; реализация многослойных структур, содержащих слои STO и высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), открывает возможность создания новых приборов с электрическим управлением [1], отличающихся быстродействием и низкими потерями.

Однако создание устройств на основе STO затруднено гистерезисным характером зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля [4], обусловленным наличием избыточного объемного заряда (OЗ) в STO [5]. Образование избыточного OЗ связано с существованием широкого спектра ловушек в запрещенной зоне STO [7].

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей, связанных с проявлением диэлектрического гистерезиса в структурах на основе монокристаллического титаната стронция с электродами из нормального металла (Ni) и из высокотемпературного сверхпроводника YBCO.

1. Подготовка образцов

В работе использовались монокристаллы STO, выращенные методом Вернейля и методом оптической зонной плавки. Суммарная чистота монокристаллов составляла 99.995 вес.%. Подготовленные для нанесения электродов кристаллы имели ориентацию [100].

Были изготовлены две группы образцов (по 20 образцов в каждой группе) для двух видов конденсаторных структур: с электродами из Ni и с электродами из YBCO. Толщина H монокристаллов STO в каждой группе варьировалась в пределах 0.23–2 мм, площадь пластины составляла $S = 7.3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. На пластины первой группы методом термического испарения в вакууме были нанесены электроды из Ni. На пластины второй группы методом магнетронного распыления на постоянном токе были нанесены электроды из YBCO. Толщина электродов составляла 0.4 мкм. Критическая температура электродов из YBCO лежала в пределах $T_c = 83\text{--}90 \text{ К}$, ширина перехода $\Delta T_c = 1\text{--}2 \text{ К}$.

Следует отметить, что при изготовлении структуры YBCO-STO-YBCO электроды напылялись последовательно, при этом оба электрода имели одинаковую структуру и T_c (различие не превышало 2 К). Исследование структуры пленок YBCO проводилось методом КРС и дифракцией быстрых электронов. Структура пленок характеризовалась высокой степенью ориентированности с осью c , перпендикулярной поверхности подложки, причем пленки, дважды подвергавшиеся температурной обработке, имели несколько большее содержание аморфной фазы.

Контакты к электродам YBCO наносились термическим испарением Ag в вакууме. У всех образцов электроды занимали всю поверхность подэлектродной грани пластины STO.

Все измерения проводились при $T = 4.2 \text{ К}$; хранение, охлаждение до рабочей температуры и отогрев до 300 К производились при короткозамкнутых электродах. Измерялись начальная емкость C_0 структур до приложения напряжения и емкость $C(0)$ структур в нулевом внешнем поле, но после воздействия напряжения U . В некоторых случаях измерялась зависимость емкости от напряжения (вольт-фарадная характеристика).

Частота измерительного сигнала составляла 1 кГц, амплитуда — 0.1 В. Относительное разрешение по емкости и по напряжению составляло $5 \cdot 10^{-3}$.

2. Экспериментальные результаты

В качестве параметра, характеризующего диэлектрический гистерезис, было принято, как обычно, относительное изменение емкости в результате воздействия напряжения (см. врезку на рис. 1)

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C(0) - C}{C}$$

Результаты, полученные нами ранее [5], а также приведенные в работах других авторов [2,4,6], позволяли сделать вывод о том, что после первоначального воздействия внешнего напряжения на конденсаторную структуру с диэлектрической нелинейностью ее начальная емкость уменьшалась ($\Delta C/C_0 < 0$), т.е. наблюдался «отрицательный»

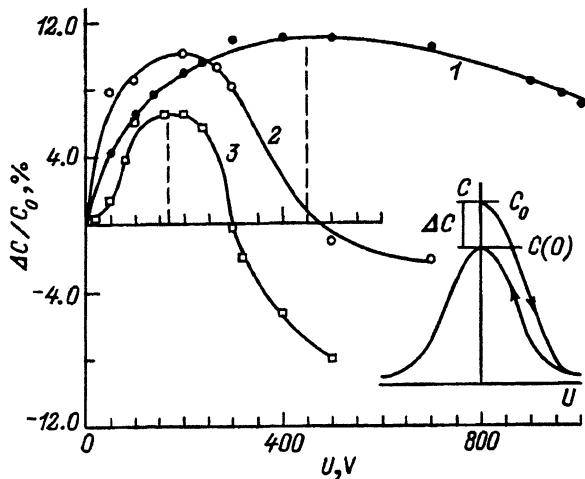


Рис. 1. Зависимости $(\Delta C/C_0) = f(U)$ для структур Me/STO/Me с различной толщиной кристаллов STO при 4.2 К.
 H (μm): 1 — 700, 2 — 510, 3 — 310.

гистерезис. В [8] нами впервые было обнаружено возрастание начальной емкости структуры после воздействия напряжения ($\Delta C/C_0 >$), т.е. «положительный» гистерезис. Изменение знака диэлектрического гистерезиса ($\Delta C/C_0$) от положительного к отрицательному на одних и тех же образцах ранее не наблюдалось.

На рис. 1 приведены зависимости параметра $\Delta C/C_0$ от приложенного напряжения U для трех структур с электродами из Ni и с различной толщиной кристаллов STO. Подобные зависимости («положительный» гистерезис при малых значениях U) наблюдались для всех образцов шести толщин с электродами из Ni. На всех кривых заметен максимум ($(\Delta C/C_0)_{\text{max}} > 0$), который смещается вправо с увеличением толщины кристалла STO. Средняя напряженность поля E_{av} , соответствующая $(\Delta C/C_0)_{\text{max}}$, составляет $(5-7) \cdot 10^5$ В/м для всех структур. При дальнейшем увеличении напряжения U параметр $\Delta C/C_0$ проходит через нуль и становится отрицательным. Средняя напряженность поля, соответствующая нулевому значению параметра $\Delta C/C_0$, составляет $(1-1.5) \cdot 10^6$ В/м.

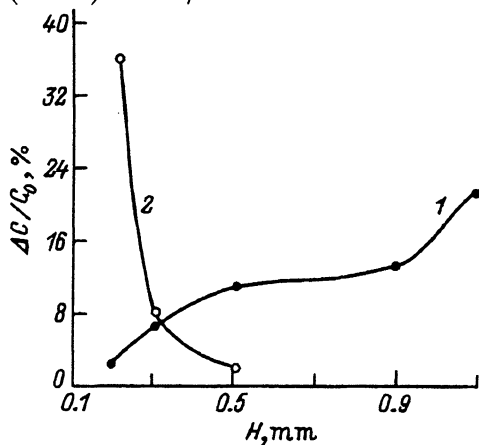


Рис. 2. Зависимости $(\Delta C/C_0) = f(H)$ при различных значениях E_{av} .

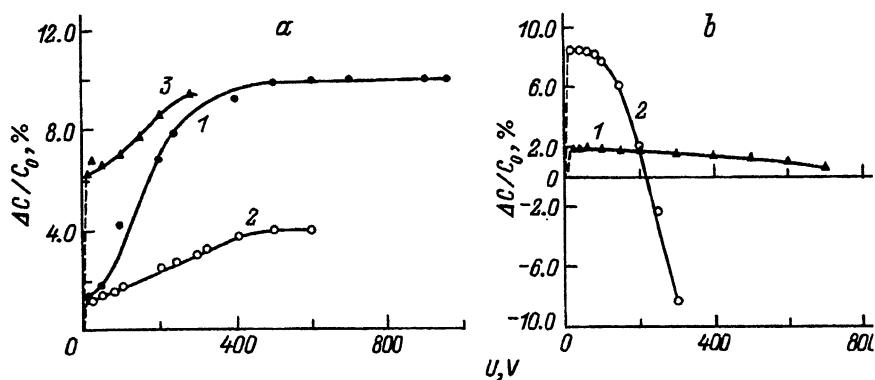


Рис. 3. Зависимости $(\Delta C/C_0) = f(U)$ для структур YBCO/STO/YBCO с различной толщиной кристаллов STO при 4.2 К.
 H (μm): а) 1 — 960, 2 — 475, 3 — 280; б) 1 — 460, 2 — 225.

На рис. 2 (кривая 1) приведена толщинная зависимость максимальных положительных значений $(\Delta C/C_0)_{\text{max}}$ для структур с электродами из Ni. Кривая 2 (рис. 2) соответствует участкам отрицательных значений параметра $\Delta C/C_0$ при $E_{\text{ав}} (1-1.5) \cdot 10^6 \text{ V/m}$ (рис. 1). Таким образом, для структур с электродами из Ni значения параметра $(\Delta C/C_0)$ при «положительном» гистерезисе возрастают с ростом толщины (кривая 1), а при «отрицательном» гистерезисе уменьшаются с ростом толщины (кривая 2).

Следует подчеркнуть, что при измерениях значения $E_{\text{ав}}$ не превышали $(2-3) \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Отогрев образцов до 300 К с выдержкой при этой температуре приводил к возврату структуры в первоначальное состояние, так что при последующем охлаждении ее до 4.2 К начальная емкость структуры оказывалась равной C_0 ; при воздействии внешнего напряжения вновь наблюдался «положительный» гистерезис.

В отличие от структур с металлическими электродами, у которых гистерезис проявлялся на всех образцах независимо от времени, прошедшего после изготовления структуры, около половины образцов с электродами из YBCO сразу после изготовления не проявляло гистерезисных особенностей [8]; как правило, «положительный» гистерезис наблюдался у этих структур после длительного хранения. Остальные образцы проявляли «положительный» гистерезис сразу после изготовления; для таких образцов характерно самопроизвольное изменение начальной емкости (до воздействия напряжения), обнаруживаемое при повторном измерении емкости при 4.2 К после выдержки структуры при 300 К.

На рис. 3 приведены зависимости параметра $\Delta C/C_0$ от приложенного напряжения U для пяти структур с электродами из YBCO и с различной толщиной кристаллов STO, измеренные сразу после изготовления структур. Максимумы зависимостей на рис. 3, а сильно размыты; при больших толщинах изменение знака параметра $\Delta C/C_0$ должно, по-видимому, соответствовать значительно более высоким значениям $E_{\text{ав}}$. Для кривых, приведенных на рис. 3, б, характерна другая зависимость $\Delta C/C_0$ с ростом напряжения: изменение знака параметра $\Delta C/C_0$ наблюдалось при наименьшей толщине кристалла STO. Образец с большей толщиной кристалла также имеет тенденцию к измене-

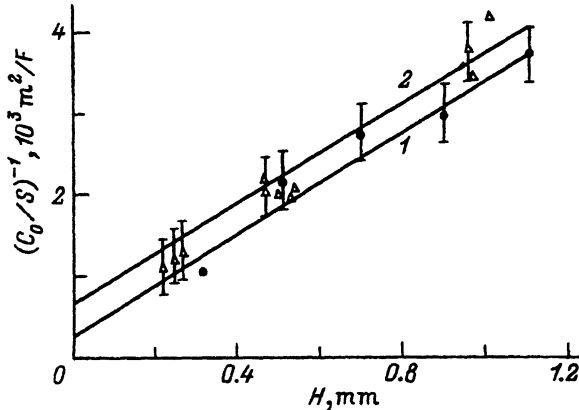


Рис. 4. Зависимости обратной удельной емкости от толщины структур до воздействия напряжения смещения при $T = 4.2$ К.
1 — Me/STO/Me, 2 — YBCO/STO/YBCO.

нию знака диэлектрического гистерезиса, которое должно, вероятно, произойти при большем значении E_{av} . Следует также отметить, что для всех кривых рис. 3 характерным является скачкообразное возрастание $\Delta C/C_0$ после воздействия первого, незначительного по величине, напряжения. Поэтому начальные участки на всех кривых показаны штриховой линией.

Толщинные зависимости начальной (до первичного приложения напряжения) удельной емкости структур с электродами из Ni и из YBCO приведены на рис. 4. Видно, что в структурах с электродами из YBCO диэлектрическая проницаемость меньше, чем в структурах с электродами из Ni.

3. Обсуждение результатов

Ранее было высказано предположение о том [5], что «отрицательный» гистерезис обусловлен инжекцией электронов из катода, интенсивность которой определяется напряженностью электрического поля у электрода. Неоднородность поля в структурах, площадь отрицательного электрода которых меньше площади подэлектродной грани пластины STO, приводила к появлению «отрицательного» гистерезиса при средней напряженности поля $E_{av} \sim 10^5$ В/м [5]; напряженность же поля у катода была, очевидно, существенно выше.

В обсуждаемых экспериментах, как уже отмечалось, площадь электрода совпадала с площадью подэлектродной грани пластины STO; однородность поля была значительно выше, чем в предыдущем случае, и напряженность электрического поля у катода была, очевидно, близка к средней напряженности поля E_{av} . В этих условиях инжекция, а следовательно, и «отрицательный» гистерезис должны были проявляться при значениях E_{av} , существенно превышающих 10^5 В/м. Действительно, как видно из рис. 1, преобладание отрицательной составляющей параметра $\Delta C/C_0$, обусловленной инжекцией, наблюдалось при $E_{av} > 10^6$ В/м.

Таким образом, можно считать установленным то, что «отрицательный» гистерезис является признаком существенного вклада инжекции электронов из катода в образование ОЗ в STO.

«Положительный» гистерезис обусловлен, по-видимому, перераспределением избыточного ОЗ, содержащегося в кристалле STO до первичного приложения напряжения к структуре [9,10]. Происхождение этого избыточного ОЗ может быть связано с предшествующими технологическими процессами (обработка кристаллов, нанесение электродов), а также с контактными явлениями на границе электрод-STO.

Для объяснения «положительного» гистерезиса можно предположить, что первоначальный избыточный ОЗ при достаточно длительном хранении структур с электродами из Ni при 300 К равномерно распределяется за счет диффузии по толщине кристалла STO; внешнее напряжение стягивает этот ОЗ к одному из электродов, что приводит к повышению эффективной диэлектрической проницаемости. Результаты численного решения уравнения Пуассона для конденсаторов на основе STO показывают [11], что начальная емкость оказывается наименьшей при равномерном распределении избыточного ОЗ по толщине кристалла STO; перераспределение ОЗ к одному из электродов повышает значение емкости.

Заметим, что после воздействия напряжения длительное хранение конденсаторных структур при 300 К в короткозамкнутом состоянии в случае электродов из Ni приводило к возврату начальной емкости к исходному значению C_0 , т.е. очевидно, стянутый к электроду ОЗ вновь распределялся равномерно по толщине кристалла.

Из рис. 1, 3 следует, что при приложении к конденсаторной структуре напряжения сначала происходит перераспределение имеющегося в кристалле избыточного ОЗ; при дальнейшем увеличении U становится заметным влияние инжекции, и рост параметра $\Delta C/C_0$ замедляется. При дальнейшем росте U влияние инжектированного ОЗ становится преобладающим, параметр $\Delta C/C_0$ уменьшается и становится отрицательным.

Сказанное полностью относится к структурам с электродами из Ni. В случае электродов из YBCO значительное влияние оказывают также, по-видимому, условия на контакте YBCO-STO. Эти условия самопроизвольно медленно изменяются (при хранении структур при 300 К), обуславливая появление «положительного» гистерезиса у образцов, не проявлявших его сразу после изготовления, а также обуславливая самопроизвольное изменение начальной емкости.

Сравнение рис. 1 и 3 приводит также к выводу о том, что в случае электродов из YBCO замедление роста параметра $\Delta C/C_0$ с увеличением напряжения, свидетельствующее о начале инжекции, происходит при гораздо больших значениях приложенного напряжения, чем в случае электродов из Ni. Это означает, что инжекция в случае электродов из YBCO в значительной степени подавлена. Различный характер зависимостей $\Delta C/C_0(U)$ для образцов с электродами из YBCO, а также наличие резкого скачка, различного по величине, на начальном участке кривых (рис. 3) могут быть связаны с неконтролируемыми условиями на границе в процессе создания контакта YBCO-STO. Это возможно, например, из-за осаждения на поверхность STO разного числа заряженных частиц из плазмы при напылении YBCO.

Линейная аппроксимация толщинных зависимостей обратной удельной емкости через начало координат (рис. 4) может служить подтверждением высказанного выше предположения о том, что после хранения структур при 300 К исходный избыточный ОЗ оказывается равномерно распределенным по толщине кристалла STO. Однако метод наимень-

ших квадратов дает пересечение прямых $(C_0/S)^{-1} = f(H)$ с осью ординат несколько выше нуля, что характеризует неравномерное распределение ОЗ по толщине образца. Тогда одно из возможных объяснений снижения эффективной диэлектрической проницаемости кристалла STO в случае электродов из YBCO, иллюстрируемое рис. 4, может заключаться в том, что при напылении YBCO в кристалл вводится больший избыточный ОЗ, чем при напылении Ni. Другое возможное объяснение заключается в том, что при напылении YBCO приповерхностные слои STO восстанавливаются, и диэлектрическая проницаемость в этих слоях понижается.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные для структур с электродами из Ni уточняют представления о механизмах, связанных с явлением диэлектрического гистерезиса: 1) диэлектрический гистерезис может быть как «отрицательным», так и «положительным»; 2) отрицательный знак гистерезиса свидетельствует о том, что в процессе образования ОЗ преобладает инжекция, положительный знак свидетельствует о том, что перед экспериментом распределение ОЗ приближается к равномерному. Что же касается структур с электродами из YBCO, то неопределенность условий на контакте YBC-O-STO затрудняет выявление закономерностей, характеризующих диэлектрический гистерезис в таких структурах. В то же время полученные данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что в случае электродов из YBCO инжекция из электрода подавлена, а «положительный» гистерезис у значительной части образцов проявляется лишь спустя некоторое время после изготовления структуры [8]. По-видимому, здесь играет роль деградация слоя YBCO, прилегающего к кристаллу STO.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность О.Г.Вендику за полезные дискуссии и А.М.Балбашеву за предоставленные кристаллы STO, выращенные методом оптической зонной плавки.

Работа выполнена в рамках Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость», (проект № 94051).

Список литературы

- [1] Vendik O.G., Ter-Martirosyan L.T., Dedyk A.I., Karmanenko S.F., Chakalov R.A. *Ferroelectrics*. **144**, 1-4, 33 (1993).
- [2] Galt D., Price J.C., Beall J.A., Ono R.H. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 22, 3078 (1993).
- [3] Findikoglu A.T., Doughty C., Anlage S.M., Qi Li, Xi X.X., Venkatesan T. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 23, 3215 (1993).
- [4] Saifi M.A., *L.E. Phys. Rev.* **B2**, 3, 677 (1970).
- [5] Вендик О.Г., Дедык А.И., Дмитриева Р.В., Зайончковский А.Я. *ФТТ* **26**, 3, 684 (1984).
- [6] Fuji Y., Sakudo T. *J. Phys. Soc. Jap.* (1976).
- [7] Дедык А.И., Прудан А.М., Тер-Мартirosян Л.Т. *ФТТ* **27**, 6, 1615 (1985).
- [8] Dedyk A.I., Plotkina N.W., Ter-Martirosyan L.T. *Ferroelectrics* **144**, 1-4, 77 (1993).
- [9] Дедык А.И., Лебедева М.Н., Лосс Г.Д. *ФТТ* **25**, 2, 559 (1983).
- [10] Бабинский А.В., Дедык А.И., Зайончковский А.Я., Трепаков В.А. *Изв. ЛЭТИ. Науч. тр. Л.* (1984). В. 343. С. 55-60.
- [11] Вендик О.Г., Дедык А.И., Зайончковский А.Я., Смурова Н.А. *Изв. вузов. Физика* **3**, 68 (1987).