

Диэлектрические свойства тонких пленок титаната свинца на подложке из поликора

© А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, Г.Л. Смирнов, А.Л. Смирнов, С.В. Рябцев

Воронежский государственный университет,
394062 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

Синтезированы сегнетоэлектрические пленки титаната свинца на подложке из поликора (Al_2O_3). Определены основные параметры, характеризующие наличие диэлектрического гистерезиса: спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, внутреннее поле смещения, температура фазового перехода. Методом импедансной спектроскопии исследована дисперсия диэлектрической проницаемости в широком температурном и частотном диапазонах. Выявлена аномалия на частотных зависимостях комплексной диэлектрической проницаемости в области частот порядка 10^7 Hz.

Работа выполнена при поддержке гранта VZ-010 Американского фонда гражданских исследований и развития, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.

PACS: 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.55.+f, 77.84.Dy

Тонкие сегнетоэлектрические пленки находят широкое практическое применение. На их основе создается новое поколение приборов микроэлектроники и оптоэлектроники, тонкопленочных конденсаторов, пироэлектрических сенсоров, пьезоэлектрических датчиков и т.д. [1–5]. Среди многочисленных сегнетоэлектрических веществ наибольший интерес проявляется к пленкам со структурой перовскита, таким как PbTiO_3 [1,6]. Поэтому важным вопросом является получение и изучение свойств подобных пленок. В настоящей работе исследуются дисперсия диэлектрической проницаемости и изменение с температурой диэлектрических свойств пленок титаната свинца.

1. Синтез и структура пленок

Пленки титаната свинца на подложке из поликора (Al_2O_3) были синтезированы послойным напылением титана и свинца. Металлические слои наносились на подложки методом магнетронного распыления металлов в плазмообразующей среде аргона Ar. Распыление проводилось в едином технологическом цикле при давлении $3.3 \cdot 10^{-3}$ Pa [7]. В дальнейшем производился отжиг полученных структур в атмосфере кислорода. Сначала происходила реакция окисления свинца, а затем активный оксид свинца взаимодействовал с титаном. В результате получались поликристаллические пленки титаната свинца. Толщина пленок составляла $1 \mu\text{m}$.

Выбор поликора в качестве подложки обусловлен преимуществами этого материала по сравнению с другими, исследованными нами ранее [8]. Главное преимущество — химическая инертность данного вещества: при отжиге и дальнейших высокотемпературных измерениях поликор не взаимодействует с веществом пленки и соответственно не влияет на ее свойства.

В процессе исследований был подобран оптимальный режим получения стехиометрического состава пленок PbTiO_3 [9], который определяется тремя основными

условиями: соотношением свинца и титана в исходных компонентах, температурой и временем отжига. Ранее было показано [9], что для получения качественных пленок необходимо избыточное количество свинца в исходных компонентах при напылении, так как при последующем термическом отжиге происходит интенсивное испарение летучего оксида свинца. Экспериментально установлено, что наиболее яркие сегнетоэлектрические свойства проявляются в пленках с соотношением свинца и титана в исходных компонентах: $\text{Pb}/\text{Ti} = 1.25$. Оптимальным оказался режим непрерывного отжига от комнатной температуры до 700°C в течение часа.

Рентгенофазовый анализ синтезированных структур показал, что преобладающей фазой в синтезированной структуре является PbTiO_3 с незначительным включением непрореагировавших оксидов металлов. Исследование морфологии поверхности пленки методом атомной силовой микроскопии показало, что синтезированная пленка является поликристаллической с размерами кристаллитов от 400 до 600 nm в ширину и от 600 до 900 nm в высоту.

2. Характеристика диэлектрических свойств

Для диэлектрических измерений использовались платиновые электроды. Величина измерительного напряжения составляла 0.1 V. Проведенные измерения показали, что температурная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ имеет максимум при температуре 498°C , что соответствует фазовому переходу [10]. Наличие температурного гистерезиса точки Кюри, отличие в 4 раза угловых коэффициентов температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости, значение константы Кюри ($C \sim 4 \cdot 10^5$ °C) подтверждают предположение о реализации фазового перехода первого рода в синтезированных пленках.

Петли диэлектрического гистерезиса для синтезированных пленок титаната свинца имеют характерный для сегнетоэлектрических материалов вид. Коэрцитивное поле E_C пленок колеблется от 30 до 100 кВ/см, значения спонтанной поляризации P_S — от 14 до 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. С ростом температуры значения коэрцитивного поля и спонтанной поляризации убывают и обращаются в нуль в точке Кюри. Вид зависимости $P_S(T)$ также характерен для сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода.

3. Дисперсия диэлектрической проницаемости

Для исследования дисперсии диэлектрической проницаемости проводились измерения полного сопротивления образцов при помощи анализатора импеданса „Solartron-1260“ на различных частотах. Прибор позволял плавно менять частоту, что дало возможность получить практически непрерывный спектр. Измерительное напряжение составляло 100 мВ, относительная

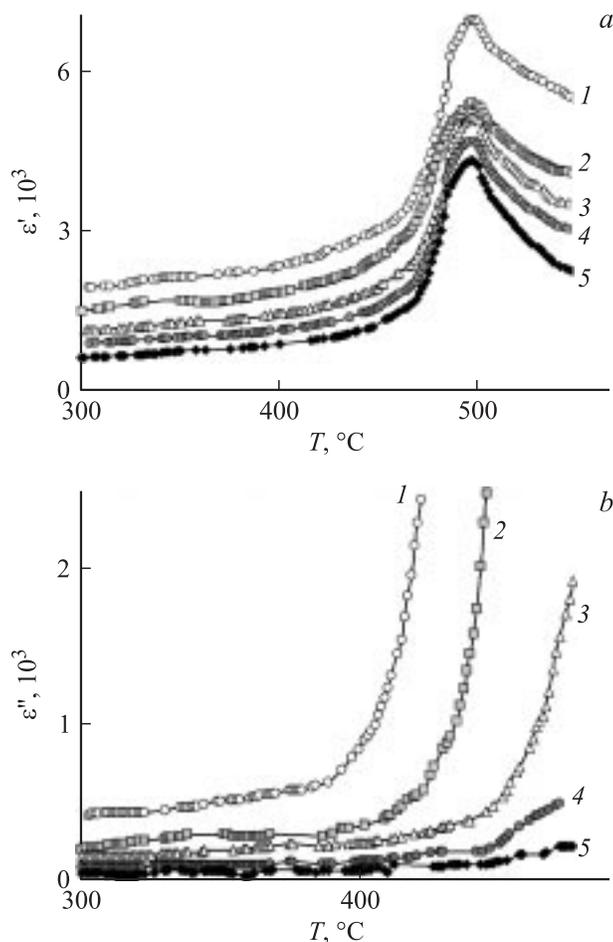


Рис. 1. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) диэлектрической проницаемости тонких пленок титаната свинца на подложке из поликора Al_2O_3 при различных частотах f , kHz: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 100, 4 — 10^3 и 5 — 10^4 .

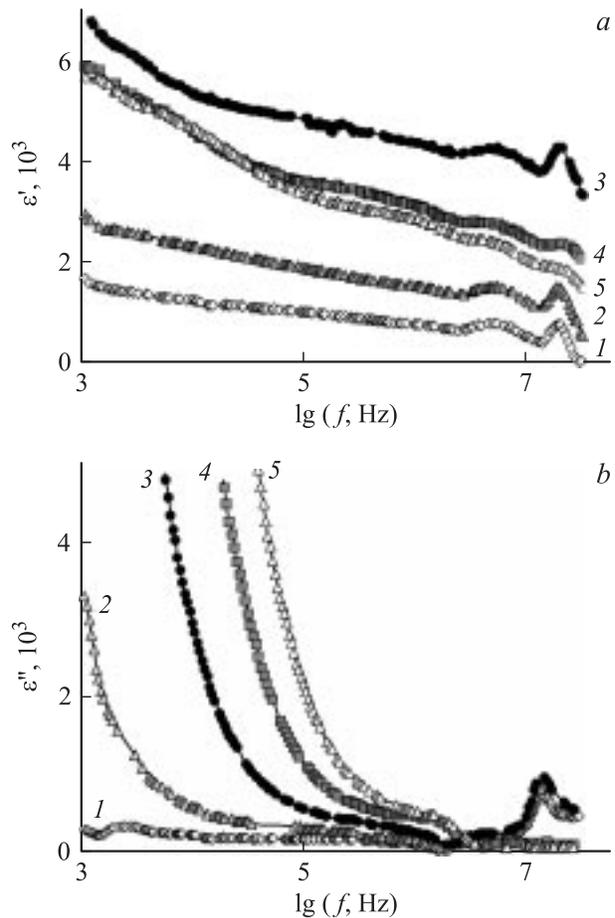


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) диэлектрической проницаемости пленок PbTiO_3 на поликоровой Al_2O_3 подложке при различных температурах T , °C: 1 — 230, 2 — 445, 3 — 498, 4 — 530 и 5 — 550.

погрешность измерений при этом не превышала 0.1%. Исследуемый частотный диапазон составлял от 1 кГц до 30 МГц, температурный интервал — от 20 до 600 °C, т. е. включал в себя и сегнетоэлектрическую, и параэлектрическую фазы PbTiO_3 . Комплексная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась из величины импеданса по традиционным формулам.

На рис. 1, а представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , измеренные на различных частотах. Как видно из представленных графиков, дисперсия диэлектрической проницаемости наблюдается во всем исследуемом температурном интервале как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазе. С увеличением частоты значение ϵ' уменьшается. Наибольшая дисперсия наблюдается при температуре фазового перехода. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T)$ имеет характерный вид (рис. 1, б). Максимумы на кривых отсутствуют. Диэлектрические потери, связанные с проводимостью, уменьшаются с частотой, причем точка перегиба, разделяющая области „слабой“ и „сильной“ дисперсии, при которой начинается резкое

увеличение мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' , смещается в сторону высоких температур с ростом частоты. Таким образом, дисперсия проявляется сильнее при высоких температурах. Поэтому можно предположить, что в пленках PbTiO_3 дисперсия имеет релаксационный характер.

На рис. 2, *a* показаны частотные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные при различных фиксированных температурах. Наибольшее изменение ϵ' происходит приблизительно до частоты 1 МГц, потом значение ϵ' с частотой меняется медленно. В дальнейшем, начиная с 6.5 МГц, наблюдается резкое уменьшение, а затем при 19 МГц — максимум действительной части диэлектрической проницаемости. Точка перегиба находится на частоте 14 МГц. Аналогичная картина наблюдается и для частотной зависимости ϵ'' (рис. 2, *b*). До 1 МГц происходит интенсивное изменение ϵ'' при высоких температурах (начиная с 400°С и в параэлектрической области), а на 14 МГц имеется максимум (что соответствует точке перегиба для $\epsilon'(f)$). Подобная аномалия дисперсии диэлектрической проницаемости может быть связана с колебаниями доменных стенок. В пользу этого говорит тот факт, что в парафазе максимум на зависимостях $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ исчезает. Количественные оценки собственной частоты трансляционных колебаний доменных границ, сделанные в [11], показывают следующее. Частота колебаний доменных стенок $\omega^2 = K/m$, где m — эффективная масса доменной стенки, K — коэффициент квазиупругой силы. Эффективная масса доменной стенки в сегнетоэлектрике с учетом пьезоэлектрического раскачивания окружающей границу поверхностной области материала имеет порядок $m \sim 10^{-2}$ [12], значение $K \sim 10^{12} - 10^{13}$ было оценено в [13,14]. Таким образом, собственная частота колебаний доменных границ по оценкам составляет величину порядка $(1-3) \cdot 10^7$ Hz. Как видно из проведенных оценок, полученное значение соответствует той области, в которой наблюдается аномалия на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости.

4. Заключение

Синтезированные пленки PbTiO_3 обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, наличием значительного диэлектрического гистерезиса, высоким значением спонтанной поляризации, существованием фазового перехода первого рода и высокой температурой Кюри. В исследуемых частотном ($10^3 - 10^7$ Hz) и температурном (20–600°С) диапазонах полученные сегнетоэлектрические пленки PbTiO_3 на подложках из поликора демонстрируют релаксационный характер дисперсии диэлектрической проницаемости. В области частот 10^7 Hz наблюдается аномалия в зависимостях $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$, которая может быть связана с колебаниями доменных стенок.

Список литературы

- [1] L.M. Sheppard. *Ceramic Bulletin* **71**, 1, 85 (1992).
- [2] M. Okuyama, J. Asano, T. Imai, D.H. Lee, Y. Hamakawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 9B, 4107 (1993).
- [3] D.C. Shye, C.C. Hwang, M.J. Lai, C.C. Jaing, J.S. Chen, S. Huang, M.H. Juang, B.S. Chiou, H.C. Cheng. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2A, 549 (2003).
- [4] G. Velu, D. Remiens. *Vacuum* **56**, 199 (2000).
- [5] D.H. Lee, J.S. Lee, S.M. Cho, H.J. Nam, J.H. Lee, J.R. Choi, K.Y. Kim, S.T. Kim, M. Okuyama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5A, 2453 (1995).
- [6] П.А. Щеглов, С.А. Меньших, Л.Ф. Рыбакова, Ю.Я. Томашпольский. *Неорганические материалы* **36**, 4, 470 (2000).
- [7] А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, О.Б. Яценко, В.А. Логачева. *ФТТ* **44**, 745 (2002).
- [8] А.С. Сидоркин, А.М. Солoduха, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1841 (2004).
- [9] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов, С.В. Рябцев. *Матер. Междунар. конф. „Релаксация в полиматериалах“*. МИРЭА, М. (2003). С. 113.
- [10] A.S. Sidorkin, L.P. Nesterenko, I.A. Bocharova, V.A. Sidorkin, G.L. Smirnov. *Ferroelectrics* **286**, 335 (2003).
- [11] Л.П. Нестеренко. *Канд. дис. Воронежский госуниверситет, Воронеж* (1997). С. 58.
- [12] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко. *ФТТ* **37**, 12, 3747 (1995).
- [13] Б.М. Даринский, А.С. Сидоркин, А.М. Косцов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **55**, 3, 583 (1991).
- [14] Б.М. Даринский, В.В. Горбунов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **53**, 7, 1292 (1989).