

Внутреннее поле в сегнетоэлектрических пленках с разными электродами

© Б.М. Даринский, А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, А.А. Сидоркин

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия,
E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Показано, что вследствие различия энергии связи электронов для разных электродов в объеме сегнетоэлектрической пленки возникает электрическое поле, которое можно трактовать как одну из разновидностей внутреннего поля смещения. Найдены значения внутреннего поля смещения для пленок различной толщины и проведено сопоставление с теоретическими расчетами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00583).

1. Введение

Смещение петли диэлектрического гистерезиса, которое трактуется как результат наличия в кристалле некоего внутреннего поля, может создаваться системой упорядоченных в определенном направлении полярных дефектов, способствующих появлению в кристалле выделенного направления поляризации [1,2], различными электродами на противоположных полярных поверхностях [3,4], наличием подложки на одной из сторон образца [5,6] и др.

В настоящей работе рассматривается один из возможных механизмов возникновения в кристалле внутреннего смещающего электрического поля вследствие различия работ выхода электронов из электродов на противоположных поверхностях сегнетоэлектрического образца. Сравнение с экспериментальными данными проведено на примере пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца с различными электродами.

2. Синтез тонкопленочных структур

В настоящей работе экспериментальными объектами являлись пленки титаната свинца $PbTiO_3$ и цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$. Получение пленок титаната свинца $PbTiO_3$ осуществлялось при помощи метода магнетронного напыления и золь-гель технологии, получение пленок цирконата-титаната свинца — при помощи золь-гель технологии. При магнетронном напылении пленочные образцы $PbTiO_3$ были изготовлены послойным напылением титана и свинца на подложку. Металлические слои наносились магнетронным распылением металлов в плазмообразующей среде аргона. Распыление проводилось в едином технологическом цикле, камера откачивалась до давления $P = 0.33 \cdot 10^{-2}$ Па [7,8]. Для получения перовскитовой структуры производился высокотемпературный отжиг при температуре 700–750°C с соотношением $Pb/Ti = 1.25$ в исходных компонентах в течение 1 h.

Синтез пленок при помощи золь-гель технологии [9,10] осуществлялся с использованием растворов органических соединений металлов: ацетата свинца

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и *n*-бутоксид титана $Ti(OC_4H_9)_4$. Соединения свинца и титана были смешаны и полностью растворены в избытке органического растворителя — 2-метаксетанол $HOCH_2CH_2OCH_3$. Полученный раствор был стабилизирован путем добавления к нему ацетилацетона $-CH_3COCH_2COCH_3$. Далее осуществлялось нанесение прекурсора на подложки с использованием центрифуги. В дальнейшем производился окончательный высокотемпературный отжиг на подложке, при котором происходила химическая реакция получения перовскитовой фазы. Для получения соединения титаната свинца $PbTiO_3$ образцы так же отжигались до температуры 700–750°C.

Процесс получения пленок $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ золь-гель методом осуществлялся аналогично, но с добавлением в раствор циркония — в виде нитрата $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Окончательный высокотемпературный отжиг происходил при температуре 600–650°C. Микроструктуру поверхности полученных пленок наблюдали при помощи атомно-силового микроскопа Femtoscan-001-Online или электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6380LV. Синтезированные пленки имели поликристаллическую структуру с достаточно однородной поверхностью. Размеры кристаллитов составляли 200–300 nm. Для определения фазового состава пленок использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН (CuK_α -излучение). Результаты анализа дифрактограмм показывают, что при уменьшении толщины синтезированных пленок преобладающей становится одна преимущественная ориентация кристаллитов. В то же время для „толстых“ пленок (более 900 nm) на фазовой диаграмме наблюдаются пики интенсивности, относящиеся к различным ориентациям, как это видно из рис. 1.

3. Эксперимент

Для проведения электрических измерений были использованы различные виды электродов: золото Au, платина Pt, титан Ti, хром Cr, низкоомный кремний Si. Определение внутреннего поля смещения проводилось по измерениям параметров петель диэлектрического

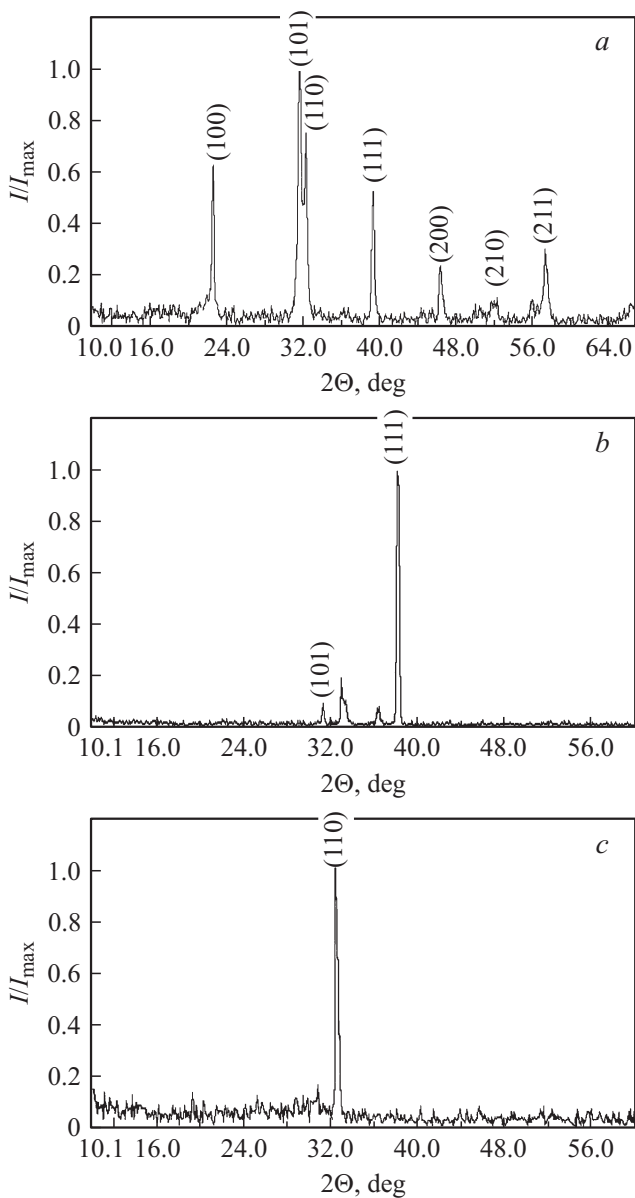


Рис. 1. Дифрактограммы пленок титаната свинца толщиной 900 нм (а), 400 нм (б) и 200 нм (с) на кремниевой подложке.

гистерезиса, при помощи модифицированной схемы Сойера–Тауэра с компенсацией проводимости и схемы Мерца. На рис. 2 представлены петли диэлектрического гистерезиса для пленок титаната свинца различной толщины. Видно, что петля смещена относительно центра по горизонтальной оси, что является свидетельством наличия внутреннего поля смещения E_{bs} , которое, как следует из рисунка, увеличивается с уменьшением толщины. С уменьшением толщины также увеличивается и коэрцитивное поле E_c (рис. 3).

При использовании методики Мерца для переключения образца использовался сигнал прямоугольной формы, который подавался на сегнетоконденсатор с пленкой, соединенный последовательно с эталонным сопротивлением. На образцы подавались равноотстоящие

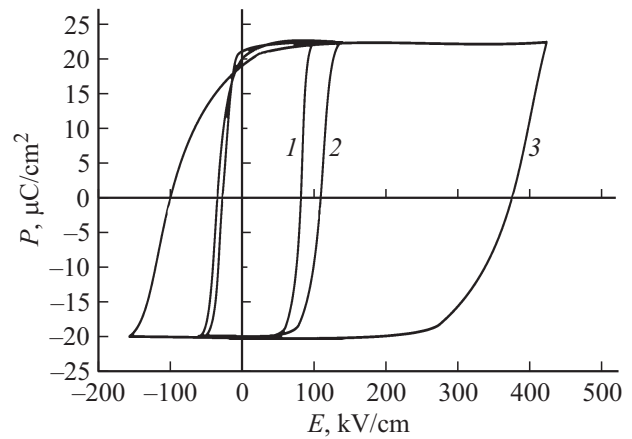


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса для пленок цирконата-титаната свинца различной толщины с системой электродов Au/Pt: 1 — 1000 нм, 2 — 800 нм, 3 — 200 нм.

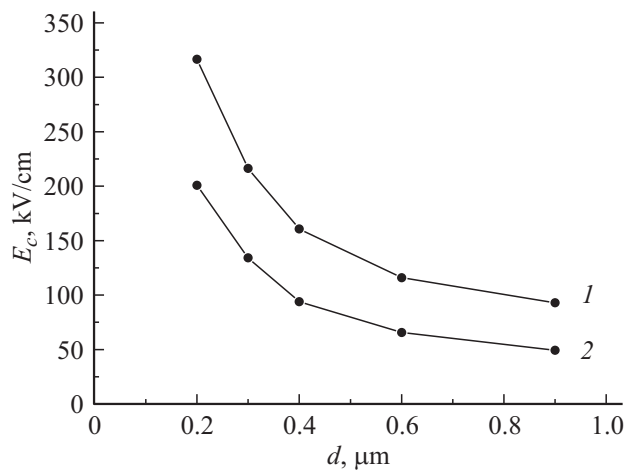


Рис. 3. Зависимость коэрцитивного поля E_c от толщины пленок: 1 — титаната свинца PbTiO_3 , 2 — цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$.

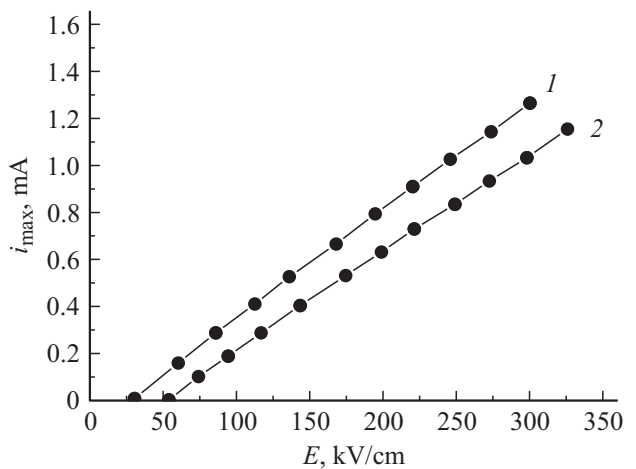


Рис. 4. Зависимости максимального тока переключения $i_{\max}(E)$ от напряженности внешнего поля пленок титаната свинца толщиной: 1 — 1000 нм, 2 — 800 нм.

Таблица 1. Внутреннее поле смещения E_{bs} для пленок титаната свинца $PbTiO_3$ толщиной 1000 nm с различными электродами

Электроды	Разность работ выхода электронов, eV	Внутреннее поле смещения E_{bs} , kV/cm теоретическое	Внутреннее поле смещения E_{bs} , kV/cm экспериментальное
Au–Pt	0.5	50	45–65
Au–Si	0.2	20	20–35
Au–Ti	0.3	30	30–35
Cr–Si	0.02	2	1–5
Cr–Ti	0.1	10	5–10

Таблица 2. Величина коэрцитивного поля E_c и ориентация кристаллитов в пленках титаната свинца $PbTiO_3$ и цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

Величина E_c для пленок $PbTiO_3$, kV/cm	Величина E_c для пленок $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, kV/cm	Ориентация кристаллитов	Толщина пленки, nm
92	50	(100)–(111)	900
160	95	(110)	400
315	200	(111)	200

биполярные прямоугольные периодические импульсы напряжения одинаковой длительности. Ток переключения находился вычитанием из общего импульса тока разряда линейной составляющей емкости. На основании полученных данных строились зависимости токов переключения от напряженности внешнего поля E для исследуемых образцов. На рис. 4 представлены зависимости $i_{max}(E)$ для полей больших коэрцитивного. Эти зависимости для области сильных полей являются прямыми линиями и при продолжении их до пересечения с осью абсцисс, точка пересечения будет соответствовать значению внутреннего поля смещения.

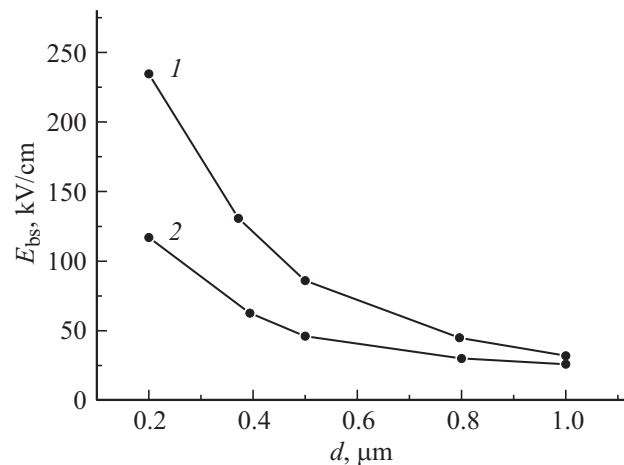
Проведенные эксперименты с использованием гистерезисной методики и с использованием анализа токов переключения показали наличие внутреннего поля смещения E_{bs} для пленок с разными электродами на противоположных поверхностях, перпендикулярных полярной оси, которое как видно из рис. 5, оказывается обратно пропорциональным толщине образца.

4. Обсуждение результатов

Для объяснения существования внутреннего поля смещения E_{bs} для исследуемых пленок с верхними и нижними электродами, сделанными из различных металлов, в настоящей работе предложена следующая модель. Существование внутреннего поля смещения в указанных образцах связывается с возникновением в пленках в приповерхностном слое объемного заряда вследствие разной величины значения уровня Ферми и, соответственно, различной работы выхода электронов для различных электродов. При таком объяснении природы внутреннего поля электроны переходят с электрода, где уровень Ферми меньше, на электрод, у которого уровень Ферми больше, тем самым выравнивая уровень

Ферми в системе электрод/пленка/электрод. Результирующее изменение энергии электронной подсистемы будет определяться формулой $U = -eEd$, где d — толщина пленки, e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля. Отсюда легко следует обратная зависимость внутреннего поля от толщины образца, которая и наблюдается в эксперименте (рис. 5).

Используя указанную модель, можно количественно оценить значение величины внутреннего поля смещения и сравнить его с экспериментальными данными. Для пленок цирконата-титаната свинца толщиной 1000 nm, $E_b = 50$ kV/cm. Работа выхода электрона из платины составляет 5.30 eV, из золота — 4.8 eV. Разница указанных работ выхода (0.5 eV), обеспечивает разность потенциалов между поверхностями сегнетоэлектрической пластины 0.5 V. Деля указанную разность потенциалов на толщину пленки 1000 nm, мы получим то внутреннее

**Рис. 5.** Зависимость внутреннего поля смещения E_{bs} от толщины пленок: 1 — титаната свинца $PbTiO_3$, 2 — цирконата-титаната свинца $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$.

поле, которое наблюдается в эксперименте. При этом вектор напряженности внутреннего поля смещения будет направлен к электроду, у которого работы выхода электрона больше.

В табл. 1 представлены исследуемые в эксперименте комбинации электродов и значения величины E_{bs} расчетные и экспериментальные для пленок титаната свинца толщиной 1000 нм. Из сопоставления этих данных видно, что указанная модель удовлетворительно объясняет и описывает тенденцию изменения внутренних полей смещения в сегнетоэлектрических пленках с разными электродами.

Отметим, что вместе с увеличением внутреннего поля для более тонких пленок наблюдается рост коэрцитивного поля с уменьшением толщины пленок. Как видно из табл. 2 и рис. 3, увеличение коэрцитивного поля с уменьшением толщины пленок, в том числе, может быть связано с изменением преимущественной ориентации осей кристаллитов, что, в свою очередь, влечет изменение барьеров между различными направлениями поляризации, а, значит, и изменение соответствующего им коэрцитивного поля.

5. Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно считать, что одной из причин существования внутреннего поля смещения в тонких сегнетоэлектрических пленках с различными электродами является разница работ выхода электронов для различных материалов электродов. Увеличение коэрцитивного поля с уменьшением толщины пленок может быть связано с изменением преимущественной ориентации осей кристаллитов в пленках различной толщины, что влечет за собой изменение барьеров между различными направлениями поляризации в кристаллитах и соответствующее изменение коэрцитивного поля.

Список литературы

- [1] K.L. Bye, P.W. Whipps, E.T. Keve. *Ferroelectrics* **4**, 253 (1972).
- [2] B.M. Darinskii, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova. *Ferroelectrics* **142**, 45 (1993).
- [3] A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 607 (2006).
- [4] K.W. Lee, Y.I. Kim, W.J. Lee. *Ferroelectrics* **271**, 1769 (2002).
- [5] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 3517 (2004).
- [6] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. Springer, NY (2010). 821 p.
- [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. Солодуха, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1841 (2004).
- [9] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, Б.М. Даринский, А.А. Сидоркин, Г.Г. Булавина. *Кристаллография* **56**, 90 (2011).
- [10] А.С. Сидоркин, Л.П. Нестеренко, А.Ю. Пахомов, А.А. Сидоркин, Н.Н. Матвеев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **75**, 1385 (2011).