

05

Размерный эффект в наноструктурированных сегнетоэлектрических пленках

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

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

Поступило в Редакцию 19 сентября 2006 г.

Определяется зависимость эффективной диэлектрической проницаемости наноструктурированной сегнетоэлектрической пленки от размера гранулы и толщины „мертвого“ — несегнетоэлектрического — слоя.

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

Когда размеры гранул поликристаллического образца или толщина монокристаллической пленки становятся меньше некоторой критической величины, свойства материала существенно изменяются. Появляется зависимость эффективной диэлектрической проницаемости образца от размера гранулы. Такое явление принято называть размерным эффектом [1].

Большинство из получаемых на сегодняшний день сегнетоэлектрических пленок являются поликристаллическими (или наноструктурированными). Наноструктурированная пленка представляет собой совокупность гранул сегнетоэлектрического материала, имеющих размеры порядка десятков нанометров. Исследования показали, что на поверхности каждой гранулы имеется тонкий несегнетоэлектрический слой („мертвый слой“) [2], толщина которого составляет приблизительно 3 nm, а диэлектрическая проницаемость порядка 40. Наличие такого слоя приводит к уменьшению эффективной диэлектрической проницаемости образца. В связи с этим большой интерес представляет определение зависимости диэлектрической проницаемости пленки сегнетоэлектрика от размера гранулы и толщины „мертвого“ слоя.

Гранулы сегнетоэлектрика могут иметь произвольную форму. При плотном заполнении образца гранулами они могут иметь вид призмы, столбцов или многогранников — додекаэдров или икосаэдров. В первом

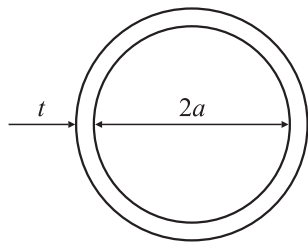


Рис. 1. Структура сегнетоэлектрической гранулы.

приближении замена гранулы сложной формы гранулой сферической формы даст незначительную погрешность при оценке диэлектрических свойств наноструктурированной пленки. Возможная структура сегнетоэлектрической гранулы показана на рис. 1, где a — радиус гранулы сегнетоэлектрика, t — толщина „мертвого“ слоя, окружающего гранулу сегнетоэлектрика.

Для того чтобы найти распределение электрического поля в такой структуре, необходимо решить уравнение Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0. \quad (1)$$

Решение данного уравнения в сферической системе координат будет иметь вид [3]:

$$\varphi(r, \theta) = (C_1 r + C_2 r^{-2}) \cos \theta. \quad (2)$$

Распределение электрического поля для каждой из трех рассматриваемых областей (1 — сегнетоэлектрик, 2 — „мертвый“ слой, 3 — однородная диэлектрическая среда) будет определяться следующими выражениями:

$$E_{1\theta}(r, \theta) = -A_1 \sin \theta, \quad E_{1r}(r, \theta) = A_1 \cos \theta; \quad (3)$$

$$E_{2\theta}(r, \theta) = -(A_2 + B_2 r^{-3}) \sin \theta, \quad E_{2r}(r, \theta) = (A_2 - 2B_2 r^{-3}) \cos \theta; \quad (4)$$

$$E_{3\theta}(r, \theta) = -(A_3 + B_3 r^{-3}) \sin \theta, \quad E_{3r}(r, \theta) = (A_3 - 2B_3 r^{-3}) \cos \theta, \quad (5)$$

где A_1 — постоянная, характеризующая поле внутри гранулы (в сегнетоэлектрике); A_2, B_2 — постоянные, определяющие поле в „мертвом“ слое; A_3, B_3 — постоянные, характеризующие поле в среде, окружающей гранулу. Заметим, что в первых двух уравнениях фигурирует только

одна постоянная, а вторая B_1 приравнивается к нулю. В противном случае при условии $r = 0$ решение уравнения Лапласа будет обращаться в бесконечность.

Для решения поставленной задачи будем использовать стандартные граничные условия на границе раздела двух сред

$$E_{1\theta}(a, \theta) = E_{2\theta}(a, \theta), \quad E_{2\theta}(b, \theta) = E_{3\theta}(b, \theta); \quad (6)$$

$$E_{1r}(a, \theta)\varepsilon_1 = E_{2r}(a, \theta)\varepsilon_2, \quad E_{2r}(b, \theta)\varepsilon_2 = E_{3r}(b, \theta)\varepsilon_3, \quad (7)$$

где $b = a + t$, ε_1 — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, ε_2 — диэлектрическая проницаемость „мертвого“ слоя, ε_3 — диэлектрическая проницаемость среды, окружающей гранулу с „мертвым“ слоем, причем $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3 < \varepsilon_1$.

Но этих условий явно недостаточно для решения системы с пятью неизвестными (A_1, A_2, B_2, A_3, B_3), поэтому необходимо сформулировать еще одно, которое будет следующим:

$$A_3 = E_{ext} = const. \quad (8)$$

Данное равенство обуславливается заданием однородного электрического поля на удалении от гранулы.

Подставляя решения (3)–(5) в (6)–(7) и учитывая (8), получаем

$$A_1 = \frac{9A_3\varepsilon_2\varepsilon_3b^3}{\varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2\varepsilon_3(a^3 + 2b^3)}, \quad (9)$$

$$A_2 = \frac{3A_3\varepsilon_3(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)b^3}{\varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2\varepsilon_3(a^3 + 2b^3)}, \quad (10)$$

$$B_2 = \frac{3A_3\varepsilon_3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)a^3b^3}{\varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2\varepsilon_3(a^3 + 2b^3)}, \quad (11)$$

$$B_3 = \frac{A_3[\varepsilon_2\varepsilon_3(a^3 + 2b^3) + (\varepsilon_1\varepsilon_3 - 2\varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) - \varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3)]b^3}{\varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2\varepsilon_3(a^3 + 2b^3)}. \quad (12)$$

Таким образом, определив распределение поля в заданной структуре, можно найти дипольный момент гранулы $D = D_1 + D_2$, где D_1 —

дипольный момент сегнетоэлектрика и D_2 — дипольный момент „мертвого“ слоя, определяемые как

$$D_1 = 2\pi \int_0^a \int_0^\pi \varepsilon_0 \varepsilon_1 E_1(r, \theta) r^2 \sin(\theta) d\theta dr, \quad (13)$$

$$D_2 = 2\pi \int_a^b \int_0^\pi \varepsilon_0 \varepsilon_2 E_2(r, \theta) r^2 \sin(\theta) d\theta dr, \quad (14)$$

где $E_1(r, \theta) = E_{1r} \cos \theta - E_{1\theta} \sin \theta$; $E_2(r, \theta) = E_{2r} \cos \theta - E_{2\theta} \sin \theta$.

В результате получаем следующие выражения для дипольных моментов:

$$D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 V_1 A_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 V_1 \times \frac{9A_3 \varepsilon_3 \varepsilon_2 b^3}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2 \varepsilon_3 (a^3 + 2b^3)}, \quad (15)$$

$$D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 V_2 A_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 V_2 \times \frac{3A_3 \varepsilon_3 (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) b^3}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2 \varepsilon_3 (a^3 + 2b^3)}, \quad (16)$$

где $V_1 = \frac{4}{3} \pi a^3$ — объем гранулы без учета объема „мертвого“ слоя, $V_2 = \frac{4}{3} \pi (b^3 - a^3)$ — объем „мертвого“ слоя.

Зная дипольный момент гранулы, можно определить ее усредненную эффективную диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{D_1 + D_2}{\varepsilon_0 E_{ext} V_0}, \quad (17)$$

где $E_{ext} = A_3$ — однородное внешнее электрическое поле, а $V_0 = \frac{4}{3} \pi b^3$ — полный объем гранулы.

В результате усреднения эффективная диэлектрическая проницаемость гранулы будет определяться следующим выражением:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{9\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 a^3 + 3\varepsilon_2 \varepsilon_3 (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)(b^3 - a^3)}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2 \varepsilon_3 (2b^3 + a^3)}. \quad (18)$$

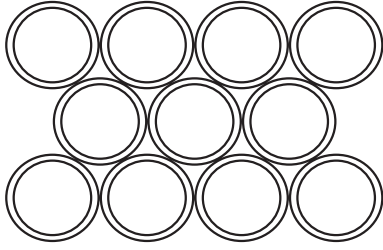


Рис. 2. Структура наноструктурированной пленки.

Предположим, что окружающее гранулу пространство равномерно заполнено такими же гранулами (рис. 2). Сделанное предположение позволяет, приравнявая диэлектрическую проницаемость окружающего пространства к найденной усредненной эффективной диэлектрической проницаемости гранулы, найти эффективную проницаемость всего образца.

Полагая $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_3$, получаем следующее уравнение:

$$1 = \frac{9\varepsilon_1\varepsilon_2a^3 + 3\varepsilon_2(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)(b^3 - a^3)}{\varepsilon_1\varepsilon_2(2a^3 + b^3) + 2(\varepsilon_1\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2^2)(b^3 - a^3) + 2\varepsilon_2\varepsilon_{eff}(2b^3 + a^3)}. \quad (19)$$

Решая данное уравнение, находим

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_1(2a^3 + b^3) + 2\varepsilon_2(b^3 - a^3)}{[\varepsilon_1/\varepsilon_2](b^3 - a^3) + (2b^3 + a^3)}. \quad (20)$$

Учитывая, что $b = a + t$, где t — толщина „мертвого“ слоя, и пренебрегая слагаемыми, содержащими высшие степени малой величины t , получим $b^3 \cong a^3 + 3a^2t$. Тогда выражение для эффективной проницаемости можно переписать в следующем виде:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{t}{a} + 2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{t}{a} \right] / \left[1 + 2 \frac{t}{a} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{t}{a} \right]. \quad (21)$$

В заключение приведем рассчитанные по полученной формуле зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от температуры для разных значений радиуса гранулы и толщины „мертвого“

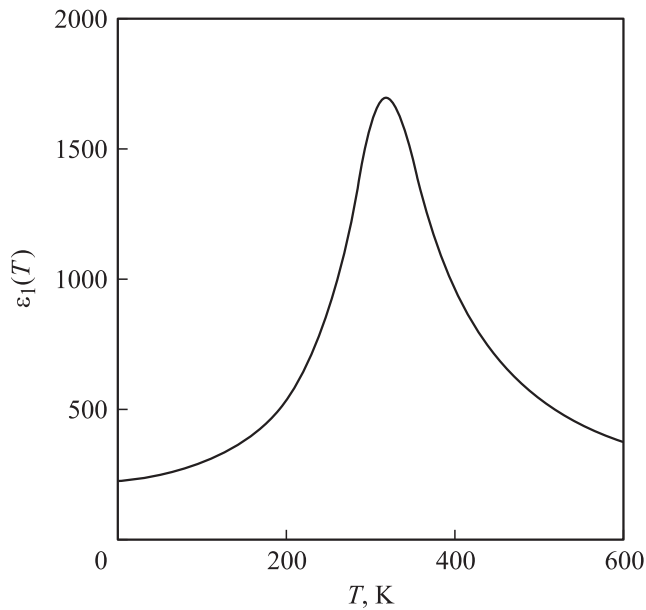


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости однородной сегнетоэлектрической пленки от температуры.

слоя. Диэлектрическая проницаемость „мертвого“ слоя принималась равной 40 и не зависящей от температуры, для задания зависимости $\epsilon_1(T)$, представленной на рис. 3, использовалась хорошо известная феноменологическая модель [4].

На рис. 4, *a* представлены зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от температуры для разных значений радиуса гранулы при $t = 3$ nm, а на рис. 4, *b* приведена зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от температуры для разных значений толщины „мертвого“ слоя при $a = 15$ nm.

Все приведенные графики были построены для пленки BSTO со следующими параметрами: параметр структурного качества образца $\xi_s = 0.9$; содержание бария $x = 0.65$.

Интересно сравнить зависимости, приведенные на рис. 4, с зависимостью рис. 3, представляющей зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллической сегнетоэлектрической пленки от температуры. Графики рис. 4 наглядно иллюстрируют влияние на

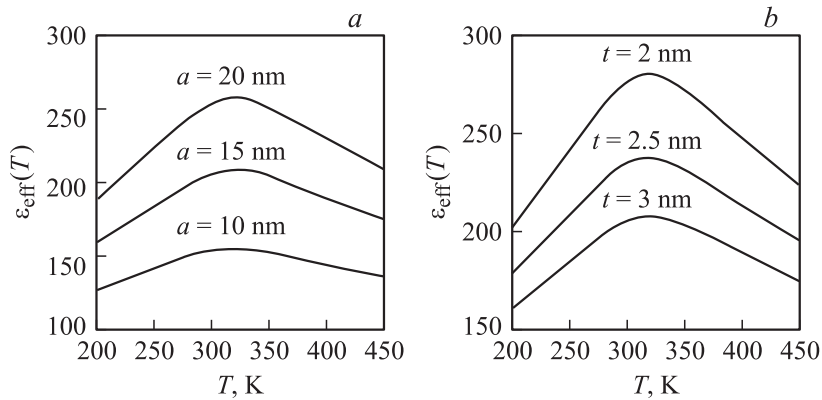


Рис. 4. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости наноструктурированной пленки от температуры для разных значений радиуса гранулы (*a*) и от температуры для разных значений толщины „мертвого“ слоя (*b*).

свойства пленки размерного эффекта, приводящего к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости наноструктурированной пленки по сравнению с монокристаллической пленкой. Эффективная проницаемость наноструктурированной сегнетоэлектрической пленки уменьшается с размером гранулы и увеличивается при уменьшении толщины „мертвого“ слоя.

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

Данная работа является частью международного проекта „NanoStar“ 6-й рамочной программы еврокомиссии.

Список литературы

- [1] Вендик О.Г., Зубко С.П. // Кристаллография. 2004. Т. 49. В. 5. С. 1–7.
- [2] Chen B., Yang H., Zhao L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 4. P. 583–585.
- [3] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для работников и инженеров. М.: Наука, 1984.
- [4] Vendik O.G., Zubko S.P. // Journal of Applied Physics. 1997. V. 82. N 9. P. 4475–4483.