

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТОНКОПЛЕНОЧНОМ КОНДЕНСАТОРЕ

© *О.Г.Вендик, С.П.Зубко, Л.Т.Тер-Мартirosян*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 21 мая 1996 г.)

Обобщены модельные представления о размерном эффекте в сегнетоэлектрических конденсаторах. Приведено математическое описание размерного эффекта в планарном конденсаторе на основе SrTiO_3 . Проведен анализ экспериментальных зависимостей $\epsilon(T, U_B)$ с помощью модели размерного эффекта, получено хорошее количественное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Сопоставление экспериментальных данных, полученных на структурах $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{BCO}$ и $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{Au}$, показало, что граничные условия для динамической поляризации в сегнетоэлектрике на границе с ВТСП или с нормальным металлом различны.

Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости материала, на основе которого образован конденсатор, от размеров конденсатора принято называть размерным эффектом [1].

В случае сегнетоэлектрических материалов, в том числе и виртуальных сегнетоэлектриков, появление размерного эффекта объясняется корреляцией сегнетоэлектрической поляризации [1]. Численные характеристики корреляционных эффектов могут быть получены на основе дисперсии сегнетоэлектрической моды, которая находится из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [1,2].

Количественное описание размерных эффектов важно также и для практических приложений, связанных с использованием тонкопленочных конденсаторов или волноведущих структур в технике СВЧ.

Ранее была предложена простая и наглядная модель сегнетоэлектрической моды [3], позволяющая аналитически описать зависимость диэлектрической проницаемости материала от температуры и напряженности внешнего электрического поля в предположении, что сегнетоэлектрический материал однороден и не содержит дефектов. Однако в рамках этой модели не были учтены некоторые важнейшие особенности свойств сегнетоэлектрика, оказывающие существенное влияние на характеристики приборов. В частности, в [3] не был произведен учет размерных эффектов, обусловленных обращением в нуль высокочастотной поляризации на границе раздела сегнетоэлектрического слоя и металлического электрода [4,5].

Для реальных сегнетоэлектрических образцов, даже монокристаллических, характерна определенная неоднородность структуры. Это обстоятельство в наибольшей степени проявляется в тонких сегнетоэлектрических пленках, нанесенных на подложку, и приводит к изменению электрических свойств сегнетоэлектрика по сравнению с однородным бездефектным образцом. Ранее было предложено производить учет дефектности образца или наличия в нем заряженных дефектов, неоднородных механических напряжений введением в модельные выражения параметра ξ_{st} , который был назван параметром размытия фазового перехода [6].

Целью настоящей работы является обобщение перечисленных модельных представлений и построение единого аналитического описания всех перечисленных эффектов.

1. Исходное уравнение

Используем уравнение, описывающее распределение поляризации в сегнетоэлектрическом слое, в модифицированной форме [5]

$$-2\lambda_1 d^2 P(x)/dx^2 + (\varepsilon(T))^{-1} \cdot D(x) + (1/D_N^2) \cdot D^3(x) = \varepsilon_0 E(x), \quad (1)$$

где

$$(\varepsilon(T))^{-1} = (\varepsilon_{00})^{-1} \cdot \eta(T), \quad (2)$$

$\eta(T)$ — введенная ранее функция температуры.

Для виртуального сегнетоэлектрика типа титаната стронция $\eta(T)$ является обобщением формулы Баррета [7], учитывающей вклад нулевых колебаний кристаллической решетки материала. Позже выражение для $\eta(T)$ было представлено в виде дебаевского интеграла [8,9]. Количественно точная, простая и удобная для практического использования формула для $\eta(T)$ предложена в процессе разработки компьютерных моделей пленочных структур на основе титаната стронция [10]

$$\eta(T) = (T_F/T_c) \cdot \sqrt{1/16 + (T/T_F)^2} - 1, \quad (3)$$

где T_c — эффективная температура Кюри, T_F — аналог температуры Дебая для колебаний подрешеток кристалла, ответственных за сегнетоэлектрическую поляризацию.

Далее также будет использовано обозначение

$$\alpha = 1/\sqrt{2\lambda_1}. \quad (4)$$

Численные значения параметра λ_1 находятся на основе обработки результатов экспериментального исследования дисперсии поперечных и продольных оптических колебаний кристаллической решетки сегнетоэлектрического кристалла методом неупругого рассеяния нейтронов [1,2].

2. Малая, переменная во времени, разность потенциалов

Учтем, что при отсутствии объемных зарядов $D(x)$ не зависит от координат. Тогда

$$D(x) = D_{dc} + D_{ac}, \quad (5)$$

где слагаемые D_{dc} , D_{ac} отвечают постоянной и переменной составляющим заряда Q_{dc} , Q_{ac} на электродах конденсатора, причем $D_{ac} \ll D_{dc}$,

$$D_{dc} = Q_{dc}/S, \quad D_{ac} = Q_{ac}/S, \quad (6)$$

где S — площадь электродов конденсатора.

Для переменной составляющей поляризации имеем

$$P_{ac}(x) = Q_{ac}/S - \varepsilon_0 E_{ac}(x). \quad (7)$$

Положим расстояние между электродами равным h . Тогда, принимая, что малая переменная составляющая поляризации заморожена на электродах, запишем граничные условия для переменной поляризации

$$P_{ac}(x)|_{x=\pm h/2} = 0. \quad (8)$$

Используя введенные обозначения и пренебрегая высшими степенями малых величин, можем записать

$$-2\lambda_1 d^2 E_{ac}(x)/dx^2 + E_{ac}(x) = (Q_{ac}/\varepsilon_0 S) \left[(\varepsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right]. \quad (9)$$

Используя (7) и граничные условия (8), находим $E_{ac}(x)$ (см. Приложение 1). Интегрируем $E_{ac}(x)$ по x от $-h/2$ до $+h/2$. Получаем окончательно

$$U_{ac} = (Q_{ac} h / \varepsilon_0 S) \left[(\varepsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 + 2/\alpha h \right]. \quad (10)$$

Используя полученное выражение, можем записать эффективную диэлектрическую проницаемость материала конденсатора в следующем виде:

$$(\varepsilon_{\text{eff}}(T))^{-1} = (\varepsilon_{00})^{-1} [\eta(T) + y^2 + a^2], \quad (11)$$

где использованы обозначения

$$y = (Q_{dc}/D_N S) \cdot \sqrt{3\varepsilon_{00}}, \quad (12)$$

$$a = \sqrt{2\varepsilon_{00}/\alpha h}. \quad (13)$$

Введенный и использованный ранее $[3,6,9,10]$ параметр ε_{00} выражается через постоянную Кюри-Вейсса материала.

3. Влияние статической разности потенциалов, приложенных к электродам конденсатора

Найдем Q_{dc} как функцию статической разности потенциалов на электродах конденсатора U_B . Для этого используем исходное уравнение (1). Мы не знаем граничных условий для $P_{dc}(x)$ или $E_{dc}(x)$ на электродах конденсатора. Поэтому у нас нет оснований решать (1) как дифференциальное уравнение. Отбросим производную по x и запишем

$$(\varepsilon(T))^{-1} Q_{dc}/S + (Q_{dc}/S)^3/D_N^2 = \varepsilon_0 U_B/h. \quad (14)$$

Введем еще одно обозначение

$$\xi_B = U_B/E_N h, \quad E_N = 2D_N/\varepsilon_0(3\varepsilon_{00})^{3/2}. \quad (15)$$

Используя (12), (13) и (15), перепишем уравнение (14) в следующем виде:

$$y^3 + 3\eta(T)y - 2\xi_B = 0. \quad (16)$$

При $\xi_B^2 + \eta^3(T) > 0$ уравнение (16) имеет следующее решение:

$$y = \left[(\xi_B^2 + \eta^3)^{1/2} + \xi_B \right]^{1/3} - \left[(\xi_B^2 + \eta^3)^{1/2} - \xi_B \right]^{1/3}. \quad (17)$$

Подставляя найденное решение в (11), находим следующее выражение для эффективной диэлектрической проницаемости материала:

$$(\varepsilon_{\text{eff}})^{-1} = (\varepsilon_{00})^{-1} \cdot \left\{ \left[(\xi_B^2 + \eta^3)^{1/2} + \xi_B \right]^{2/3} + \left[(\xi_B^2 + \eta^3)^{1/2} - \xi_B \right]^{2/3} - \eta + a^2 \right\}. \quad (18)$$

4. Усреднение по напряженности смещающего поля

Будем исходить из предположения, что постоянное смещающее поле неоднородно в материале конденсатора. Используем распределение Гаусса и произведем усреднение обратной диэлектрической проницаемости материала. Выделим из (18) часть, зависящую от смещающего поля, и произведем усреднение

$$f_1(\eta, \xi_B, \xi_S) = \frac{1}{2\xi_S\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[(p^2 + \eta^3)^{1/2} + p \right]^{2/3} + \left[(p^2 + \eta^3)^{1/2} - p \right]^{2/3} \right\} \cdot \exp \left(- \left(\frac{p - \xi_B}{2\xi_S} \right)^2 \right) dp. \quad (19)$$

Введенный здесь параметр ξ_S представляет собой меру неоднородности смещающего поля, которая может быть вызвана неоднородностью структуры или дефектностью материала, в том числе и неоднородностью статического смещающего поля, которая может возникнуть благодаря приэлектродным явлениям.

Вычисления (Приложение 2) показывают, что с достаточной точностью можно заменить интеграл (19) следующей простой формулой:

$$f_2(\eta, \xi_B, \xi_S) = [(\xi^2 + \eta^3)^{1/2} + \xi]^{2/3} + [(\xi^2 + \eta^3)^{1/2} - \xi]^{2/3}, \quad (20)$$

где использовано обозначение

$$\xi = \sqrt{\xi_B^2 + \xi_S^2}. \quad (21)$$

Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость материала, заполняющего конденсатор, может быть представлена в виде

$$(\epsilon_{\text{эф}})^{-1} = (\epsilon_{00})^{-1} \left\{ [(\xi^2 + \eta^3)^{1/2} + \xi]^{2/3} + [(\xi^2 + \eta^3)^{1/2} - \xi]^{2/3} - \eta + a^2 \right\}, \quad (22)$$

где параметр ξ_S в виде (21) включает в себя сведения как о смещающем поле, так и о неоднородности или дефектности материала.

Параметр ξ_S был введен для феноменологического описания размытия фазового перехода [6] и успешно использовался для количественного описания зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от поля и температуры без учета эффектов корреляции [11,12]. При этом была найдена и обстоятельно обсуждалась связь параметра ξ_S с неоднородностью материала [12]. В настоящей работе мы показали, что параметр ξ_S можно рассматривать как статистическую характеристику материала, дающую численную оценку однородности состава и структуры материала.

5. Сравнение эксперимента с модельными представлениями

Для сравнения развитых модельных представлений с экспериментом были использованы экспериментальные данные по пленочным конденсаторам на основе SrTiO_3 , полученные разными авторами в течение последних лет. Нужно заметить, что за последние 3–4 года технология выращивания пленок STO в сочетании с пленками YBCO существенно усовершенствована.

Две группы измерений зависимости $\epsilon(E, T)$ относятся к измерениям характеристик сэндвич-конденсаторов. В одном случае оба электрода были изготовлены из YBCO [13], в другом — один электрод из YBCO, второй — из золота [14]. Третья группа измерений представлена данными, полученными для планарного конденсатора с электродами из YBCO [15].

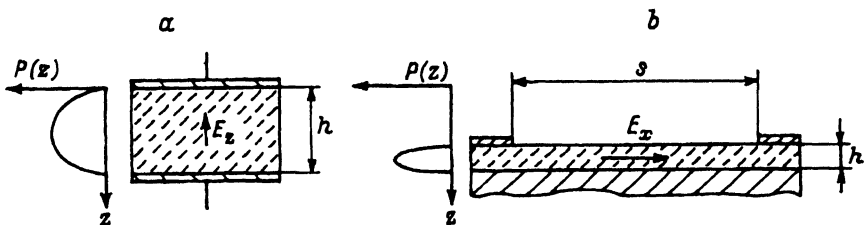


Рис. 1. Направление вектора напряженности смещающего поля и градиента вектора поляризации в сэндвич-конденсаторе (а) и в планарном конденсаторе (б).

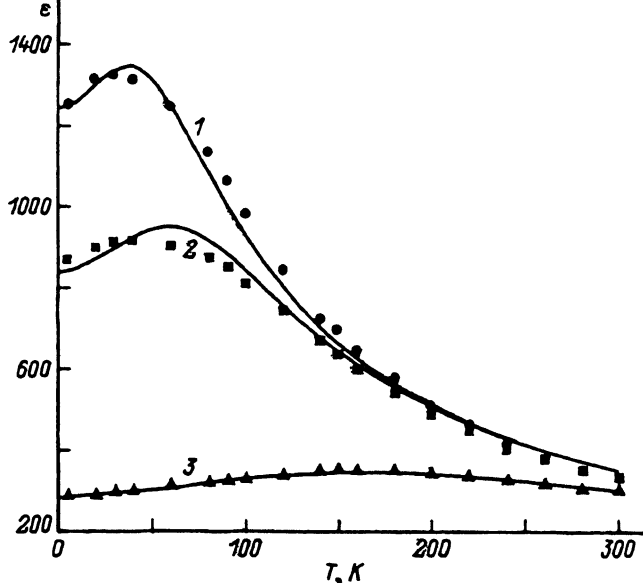


Рис. 2. Экспериментальные данные [13] и расчет зависимости $\epsilon(T, U_B)$ с учетом влияния размерного эффекта.
 U_B (V): 1 — 0, 2 — -1, 3 — -8.

Заметим, что размерный эффект по-разному проявляется при различной ориентации направления размерного эффекта (градиента поляризации) и направления приложенного электрического поля (рис. 1) [16].

В случае, когда направление приложенного поля и градиента поляризации совпадают (случай сэндвич-конденсатора), размерный эффект начинает проявляться при толщинах сегнетоэлектрического слоя $d < 10 \mu\text{m}$ ($\lambda_1 = 10^{-19} \text{m}^2$). В центральной части тонкой пленки в планарных конденсаторах (там, где смещающее поле однородно) направление вектора напряженности электрического поля перпендикулярно градиенту поляризации. В данном случае размерный эффект начинает проявляться при $d \ll 10^{-2} \mu\text{m}$ ($\lambda_1 = 10^{-21} \text{m}^2$) [16]. Такое отличие в проявлении размерного эффекта в двух названных случаях элементарно объясняется различием граничных условий для векторов E и D при величине диэлектрической проницаемости $\epsilon \cong 10^3$.

Численный анализ экспериментальных данных, взятых из работ [13–15], показал, что в случае сэндвич-конденсатора размерный эффект влияет на значение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика. Введение параметра a в выражение, описывающее зависимость проницаемости от приложенного поля и температуры, позволяет с достаточной точностью согласовать экспериментальные и модельные данные (рис. 2, 3). В случае планарного конденсатора [15], в котором использована пленка толщины $5 \mu\text{m}$, параметр a , равный нулю, дает хорошее соответствие расчета с экспериментом (рис. 4). Подчеркнем здесь, что ВТСП-электроды могут снизить эффективность размерного эффекта, так как граничные условия для вектора P на грани-

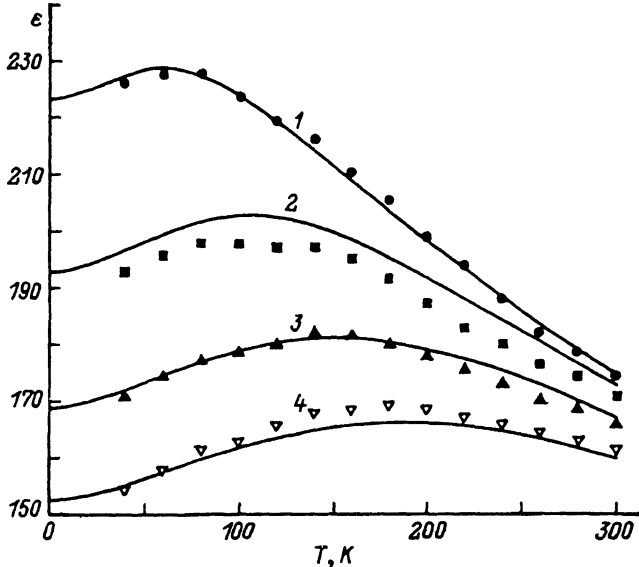


Рис. 3. Экспериментальные данные [14] и расчет зависимости $\epsilon(T, U_B)$ с учетом влияния размерного эффекта.

U_B (V): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3.

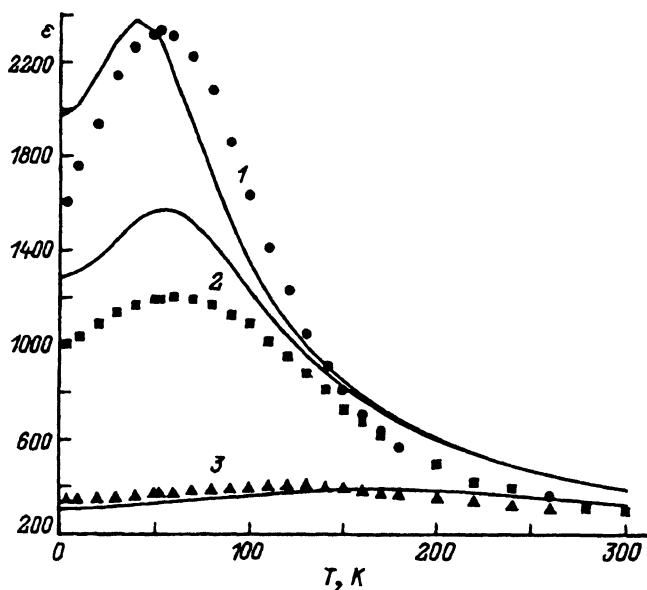


Рис. 4. Экспериментальные данные [15] и расчет зависимости $\epsilon(T, U_B)$ с учетом влияния размерного эффекта.

U_B (V): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 50.

це ВТСП-сегнетоэлектрик отличаются от граничных условий на границе нормальный металл-сегнетоэлектрик (поляризация на границе с ВТСП не «заморожена» [4,5]).

Система	$h, \mu\text{м}$	$T_c, \text{К}$	$\theta_F, \text{К}$	ϵ_{00}	$E_N, \text{кВ/см}$	ξ_S	a	$h_{\text{eff}}, \mu\text{м}$
Сэндвич-конденсатор YBCO/STO/YBCO [13]	0.8	35	152	3090	6.5	0.8	1.2	2.3
Сэндвич-конденсатор YBCO/STO/Au [14]	0.25	34	152	4265	6	2.3	16.5	0.23
Планарный-конденсатор YBCO/STO [15]	s 5	34	145	3000	7	1	0	s_{eff} ∞

Результаты анализа экспериментальных данных из работ [13–15] приведены в таблице. Расчетные кривые получены с помощью формулы (22) путем подбора модельных параметров ($T_c, \theta_F, \epsilon_{00}, E_N, \xi_S, a$). Подбор параметров осуществлялся таким образом, чтобы обеспечить минимум квадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных [11]. В таблице приведен параметр h_{eff} (s_{eff} для планарного конденсатора), который определен по найденному параметру a в соответствии с (13), как

$$h_{\text{eff}} = 2\epsilon_{00}/\alpha a^2. \quad (23)$$

Сопоставление данных, представленных на рис. 2–4, и данных таблицы позволяет прийти к следующим выводам.

В случае тонкопленочных сэндвич-конденсаторов размерный эффект объясняется корреляцией сегнетоэлектрической поляризации, что достаточно хорошо описывается дифференциальным уравнением второго порядка с заданными граничными условиями, причем численное значение корреляционного параметра находится из экспериментальных данных, полученных на основе неупругого рассеяния нейтронов.

Предположение о том, что динамическая составляющая сегнетоэлектрической поляризации «заморожена» на электродах из нормального металла и может быть свободна на ВТСП электродах, подтверждается: так в случае конденсатора с электродами из золота и ВТСП (рис. 3) $h_{\text{eff}} \cong h$, что соответствует «замороженной» поляризации. В случае конденсатора с электродами из ВТСП $h_{\text{eff}} \gg h$, что следует трактовать как свободную, либо частично «замороженную» поляризацию на электродах.

Некоторые замечания о планарном конденсаторе [15]. Толщина пленки STO, на которое сделан планарный конденсатор [15], такая же или меньше, чем в случае сэндвич-конденсаторов [13] и [14]. Измеренная величина диэлектрической проницаемости в случае планарного конденсатора больше, чем в случае сэндвич-конденсаторов. Это говорит о том, что уменьшение емкости сэндвич-конденсатора вызвано не ухудшением структуры материала из-за некачественной технологии получения тонких пленок, а размерным эффектом. Заметим также, что ϵ_{eff} сэндвич-конденсатора хорошо описывается модельными формулами (рис. 2, 3). В случае планарного конденсатора точное описание оказывается хуже при среднем по величине значении смещающей

разности потенциалов (рис. 4, $U_B = 5$ В). Дело в том, что диэлектрическая проницаемость материала планарного конденсатора находится по измеренной емкости на основе метода конформных отображений в предположении, что проницаемость однородна и изотропна. При нулевом смещающем поле это предположение верно; при больших значениях смещающего поля оно также, по-видимому, верно, так как в сильном поле происходит насыщение управляемости ϵ . В случае среднего по величине смещающего поля диэлектрическая проницаемость неоднородна из-за неоднородности смещающего поля по объему планарного конденсатора и расчет методом конформных отображений дает некоторую усредненную связь емкости и проницаемости, которая не учтена в рассматриваемой модели.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Решение дифференциального уравнения (9) и вывод выражения для U_{ac}

Решение дифференциального уравнения (9) относительно $E_{ac}(x)$ находим в виде суммы общего решения соответствующего однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения

$$\begin{aligned} E_{ac}(x) &= E_1(x) + E_2(x), \\ E_1(x) &= A \operatorname{sh}(\alpha x) + B \operatorname{ch}(\alpha x), \\ E_2(x) &= (Q_{ac}/\epsilon_0 S) \left[(\epsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right], \end{aligned} \quad (\text{П1.1})$$

где $\alpha = 1/\sqrt{2\lambda_1}$.

Из симметрии задачи следует, что $A = 0$.

Выражение (7) с учетом (П1.1) примет вид

$$P_{ac}(x) = Q_{ac}/S - (Q_{ac}/S) \left[(\epsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] - \epsilon_0 B \operatorname{ch}(\alpha x). \quad (\text{П1.2})$$

Для нахождения постоянной интегрирования B используем граничные условия (8)

$$B = (Q_{ac}/\epsilon_0 S) \left[1 - (\epsilon(T))^{-1} - 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] / \operatorname{ch}(\alpha h/2).$$

Получив таким путем B , находим полное выражение для $E_{ac}(x)$

$$\begin{aligned} E_{ac}(x) &= (Q_{ac}/\epsilon_0 S) \left\{ \left[(\epsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] + \right. \\ &+ \left. \left[1 - (\epsilon(T))^{-1} - 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] \operatorname{ch}(\alpha x) / \operatorname{ch}(\alpha h/2) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{П1.3})$$

Проинтегрируем выражение (П1.3) по x от $-h/2$ до $h/2$

$$\begin{aligned} U_{ac} &= (Q_{ac}h/\epsilon_0 S) \left\{ \left[(\epsilon(T))^{-1} + 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] + \right. \\ &+ \left. \left(2 \left[1 - (\epsilon(T))^{-1} - 3(Q_{dc}/D_N S)^2 \right] / \alpha h \right) \operatorname{th}(\alpha h/2) \right\}. \end{aligned}$$

Учтем, что для STO $\epsilon(T) \gg 1$; $\alpha h \gg 1$, и получаем (10).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Усреднение обратной диэлектрической проницаемости по значениям смещающего поля

Для осуществления операции усреднения воспользуемся распределением Гаусса, так как на разброс значений смещающего поля влияет большой набор факторов, таких как заряженные дефекты, неоднородность структуры и др.

Распределение Гаусса имеет вид

$$g(p) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp[-0.5((p - m)/\sigma)^2]. \quad (\text{П2.1})$$

В нашем случае математическое ожидание величины p совпадает с параметром ξ_B , т.е. дисперсия пропорциональна введенному параметру ξ_S ,

$$m = \xi_B; \quad \sigma = \sqrt{2}\xi_S. \quad (\text{П2.2})$$

Рис. 5 иллюстрирует результаты численных расчетов, произведенных по (19) или по (20) с учетом (21). Для численной оценки совпадения (19) и (20) использован случай $\xi_S = 2$. При меньшей дисперсии расхождение будет значительно меньше. Как видно из графиков (рис. 5), максимальное расхождение численных значений функций $f_1(\eta, \xi_B, \xi_S)$ и $f_2(\eta, \xi_B, \xi_S)$ при некоторых наиболее неудачных комбинациях значений ξ_B и η не превосходит 6%. Полученные численные оценки позволяют заменить громоздкое вычисление интеграла (19) на сравнительно простые формулы (20) и (21).

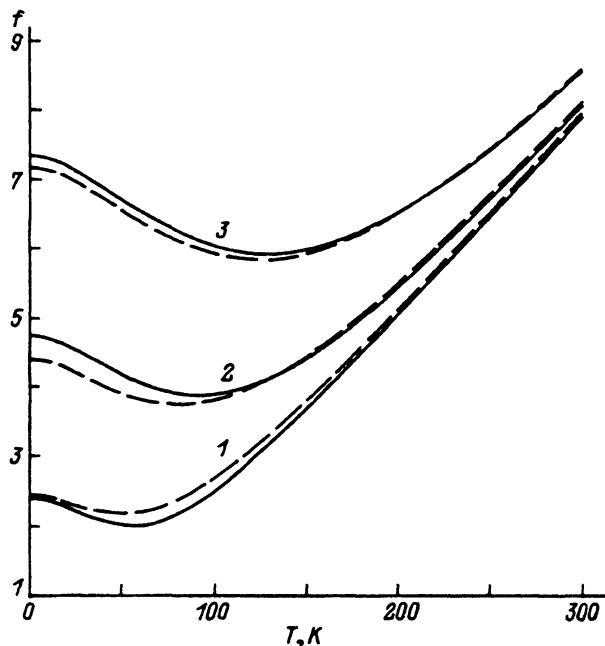


Рис. 5. Сравнение функции, входящей в состав обратной диэлектрической проницаемости, полученной путем усреднения $f_1(\eta, \xi_B, \xi_S)$ (штриховая линия) или путем аппроксимации $f_2(\eta, \xi_B, \xi_S)$ (сплошная линия).

ξ_B : 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10.

- [1] Г.А. Смоленский. Физика сегнетоэлектрических явлений. М. (1985).
- [2] О.Г. Вендик, И.Г. Мироненко. ФТТ **16**, *11*, 3445 (1974).
- [3] О.Г. Вендик. ФТТ **14**, *4*, 989 (1972).
- [4] O.G. Vendik, L.T. Ter-Martirosyan, A.I. Dedyk. Ferroelectrics **144**, 33 (1993).
- [5] О.Г. Вендик, Л.Т. Тер-Мартirosян. ФТТ **36**, *11*, 3343 (1994).
- [6] О.Г. Вендик, А.Б. Козырев. ФТТ **17**, *3*, 846 (1975).
- [7] J.H. Barrett. Phys. Rev. **86**, *1*, 118 (1952).
- [8] S. Nishi, H. Kawamura, K. Murase. Phys. Stat. Sol. (b). **97**, 581 (1980).
- [9] G.V. Belekopytov. Ferroelectrics **168**, 69 (1995).
- [10] S.S. Gevorgyan, D.I. Kaparkov, O.G. Vendik. IEE Proc. Microw. Antennas Propag. **141**, *6*, 501 (1994).
- [11] О.Г. Вендик, С.П. Зубко. ЖТФ **66**, в печати (1996).
- [12] Г.В. Белокопытов. ФТТ **37**, *7*, 1953 (1995).
- [13] A.T. Findikoglu, C. Doughty, S.M. Anlage. Appl. Phys. Lett. **63**, *23*, 3215 (1993).
- [14] F.A. Miranda, C.H. Mueller, G.A. Koepf, R.M. Yandrofski. Supercond. Sci. Technol. **8**, 755 (1995).
- [15] D. Galt, J.C. Price. Appl. Phys. Lett. **63**, *22*, 3078 (1993).
- [16] О.Г. Вендик, И.Г. Мироненко, Л.Т. Тер-Мартirosян. ФТТ **26**, *10*, 3094 (1984).