

6.5;13.1

## Влияние механических напряжений на величину внутреннего поля в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© А.Р. Валеева<sup>1</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>1</sup>, С.В. Сенкевич<sup>1</sup>, И.П. Пронин<sup>1</sup>, С.А. Немов<sup>2</sup>, В.П. Пронин<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 9 июня 2022 г.

Принято к публикации 23 июня 2022 г.

В самополяризованных тонких пленках цирконата-титаната свинца, сформированных на платинированных кремниевых подложках, в результате длительного старения наблюдалось существенное возрастание величины внутреннего электрического поля. Для объяснения этого явления предложен механизм формирования внутреннего поля, связанный с диффузией заряженных кислородных вакансий, которая в свою очередь обусловлена действием градиента механических напряжений. Проведена оценка коэффициента диффузии заряженных кислородных вакансий, величина которого составила  $\sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**Ключевые слова:** тонкие пленки, цирконат-титанат свинца, внутреннее поле, эффект Горского.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.15.53132.19218

В последнее время тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят все большее применение в микроэлектромеханике в качестве акустических излучателей и приемников, разнообразных датчиков, харвактеров, ИК-устройств, магнетоэлектрических преобразователей и т.д. [1–3]. Максимально эффективными считаются самополяризованные тонкие пленки, у которых макроскопическая поляризация возникает в процессе их роста (формирования фазы перовскита) и для которых не требуется последующая поляризационная процедура [4,5].

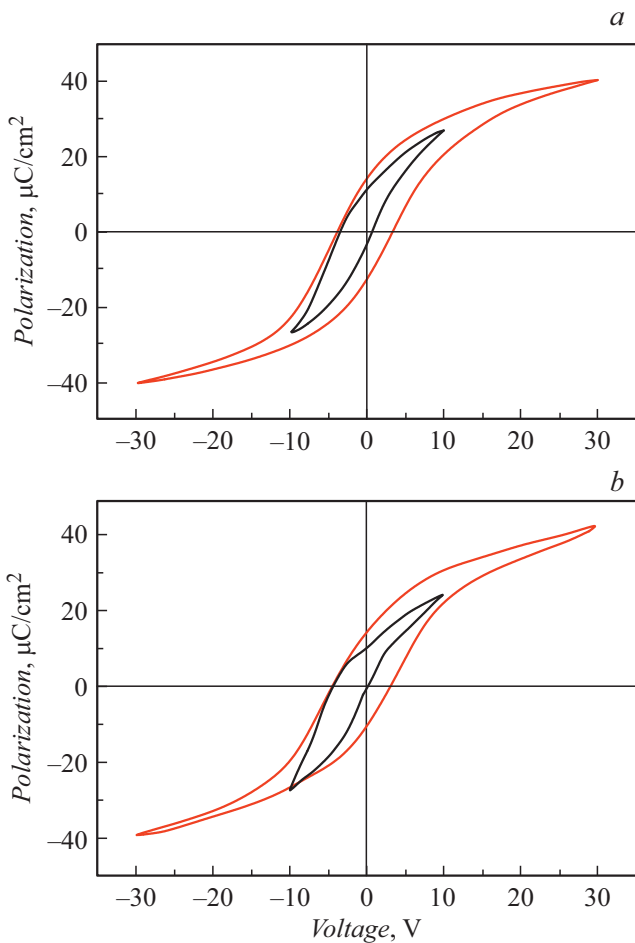
Физические механизмы, приводящие к возникновению в тонком слое сегнетоэлектрика самополяризации, обусловленной появлением внутреннего электрического поля, до сих пор вызывают споры. Наибольший интерес представляет влияние механических напряжений, возникающих в поликристаллических пленках из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения подложки (в большинстве своем кремния) и тонкой пленки, на формирование макроскопической поляризации [6–12]. Градиент механических напряжений в сегнетоэлектрической пленке приводит к флексоэлектрическому эффекту, который в ряде работ рассматривается в качестве одной из основных причин возникновения самопроизвольной поляризации [10–12]. Расчеты величины внутреннего поля исходя из флексоэлектрического эффекта показывают, что оно на несколько порядков меньше, чем наблюдается в действительности [8,12]. Высокотемпературный отжиг тонкопленочных конденсаторных ЦТС-структур при температурах выше температуры Кюри, приводящий к исчезновению внутреннего поля и макроскопической поляризации, также свидетельствует не в пользу флексоэлектрического эффекта как

движущей силы возникновения самополяризованного состояния [13]. В связи с этим требуется разработка нового подхода к выявлению роли механических напряжений. С этой целью в настоящей работе исследовались сегнетоэлектрические свойства как свежеприготовленных тонких пленок ЦТС, так и подвергнутых старению.

Тонкие пленки ЦТС формировались по двухстадийной технологии [7,14]. Осаждение пленок проводилось в камере высокочастотного магнетронного распыления. Состав распыляемой перовскитовой мишени ЦТС соответствовал области морфотропной фазовой границы с элементарным соотношением атомов Zr/Ti  $\approx 54/46$ . Подложкой служила платинированная кремниевая пластина толщиной  $375 \mu\text{m}$ . Платиновый слой толщиной  $150 \text{ nm}$  характеризовался  $\langle 111 \rangle$ -ростовой ориентацией. Толщина пленок ЦТС составляла  $\sim 500 \text{ nm}$ . На второй стадии формирования пленок для получения однофазной перовскитовой структуры они отжигались на воздухе при  $580^\circ\text{C}$  в течение часа. Верхними электродами служили платиновые контактные площадки размером  $100 \times 100 \mu\text{m}$ .

Для определения величины внутреннего поля изучались реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь на измерителе иммитанса E7-20 (измерительное поле  $40 \text{ mV}$ , смещающее напряжение  $0 - \pm 10 \text{ V}$ ), а также петли диэлектрического гистерезиса на модифицированной установке Соьера–Тауэра в переменном электрическом поле (в диапазоне  $0 - 600 \text{ kV/cm}$ ) на частоте  $1 \text{ kHz}$ .

Согласно результатам фазового анализа, все полученные после высокотемпературного отжига пленки характеризовались однофазной перовскитовой структурой с преимущественной ростовой  $\langle 110 \rangle$ -ориентацией. Иссле-



**Рис. 1.** Петли диэлектрического гистерезиса тонких пленок ЦТС сразу после формирования структуры (а) и после длительной выдержки (б) при приложении переменного напряжения амплитудой 10 и 30 В.

дования диэлектрических свойств тонких пленок проводились как на свежеприготовленных конденсаторных ЦТС-структурах, так и на подвергнутых длительному старению ( $\sim 4$  лет, т.е.  $10^8$  с). На рис. 1, а представлены петли диэлектрического гистерезиса, измеренные на свежеполученных пленках при приложении переменного напряжения  $U_{ext} = 10$  и 30 В (т.е. электрического поля  $E_{ext}$  величиной 200 и 600 кВ/см соответственно), а на рис. 1, б — аналогичные петли, полученные на тех же образцах, подвергнутых длительному старению.

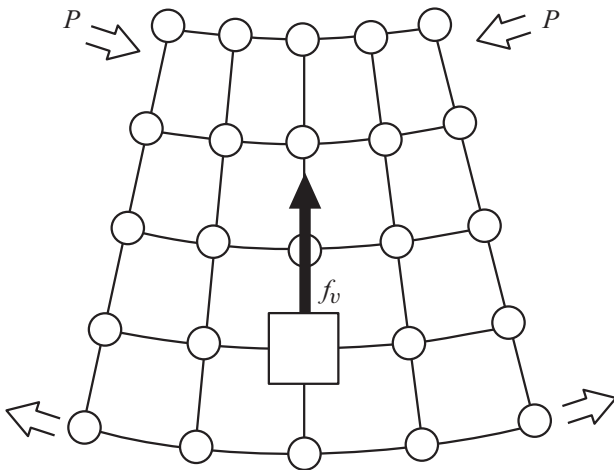
В слабых полях ( $E_{ext} = 200$  кВ/см) асимметрия (сдвиг по оси абсцисс) петель гистерезиса, выраженная величиной внутреннего поля ( $E_{int}$ ), достигала значения  $\sim 28$  кВ/см. Увеличение амплитуды приложенного напряжения ( $U_{ext} = 30$  В или  $E_{ext} = 600$  кВ/см) приводило к существенному снижению  $E_{int}$ , т.е. к тому, что петля гистерезиса становилась более симметричной (рис. 1, а). Существенные изменения происходили с видом петель гистерезиса в результате старения образцов (рис. 1, б). При приложении внешнего поля

$E_{ext} = 200$  кВ/см величина внутреннего поля существенно увеличивалась до значения  $E_{int} \sim 41$  кВ/см. В сильном поле ( $E_{ext} = 600$  кВ/см) величина  $E_{int}$  была также выше, чем в свежеприготовленных пленках, и достигала значений  $E_{int} \sim 22$ –24 кВ/см.

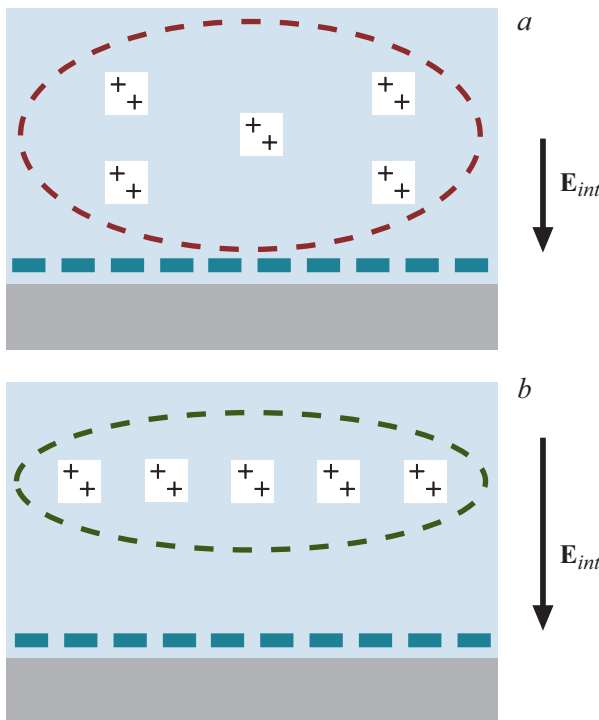
Исходя из того, что самополяризация в первом приближении пропорциональна величине внутреннего поля  $E_{int}$  [4], можно сделать вывод, что длительное старение приводило как к увеличению внутреннего поля и самополяризации, так и к повышению устойчивости макроскопического полярного состояния. Мы полагаем, что увеличение  $E_{int}$  связано с перемещением заряженных кислородных вакансий [15] по толщине пленки, вызванным действием изгибных механических напряжений (эффект Горского) [16–19]. Эффект Горского (который также называют эффектом восходящей диффузии) часто наблюдается в металлических сплавах, подвергшихся воздействию изгибных механических напряжений. Он заключается в том, что тяжелые атомы диффундируют в направлении градиента механических напряжений (т.е. в сторону расширения объема структуры), а легкие атомы — в противоположном направлении (в сторону сжатия структуры) [16]. Этот механизм был использован позднее Косевичем для описания диффузии вакансий в твердом теле (рис. 2) [17]. В дальнейшем эффект использовался для оценки диффузии заряженных кислородных вакансий в сложных оксидных диэлектриках [18].

В сегнетоэлектрических тонких пленках возникновение существенного внутреннего поля и самополяризации вызвано локализованным на глубоких ловушках вблизи нижнего интерфейса отрицательным (электронным) объемным зарядом [4,5,14], а дважды заряженные кислородные вакансии равномерно распределены в объеме пленки (рис. 3, а). Предполагается, что действие механических напряжений, действующих на пленку со стороны кремниевой подложки, приводит к диффузии кислородных вакансий в сторону свободной поверхности пленки и перераспределению объемного заряда (рис. 3, б).

Образование дополнительного объемного заряда ( $\Delta\sigma$ ) в пленке за счет диффузии вакансий в результате старения можно оценить исходя из увеличения внутреннего поля ( $\Delta E_{int} \sim 13$  кВ/см), воспользовавшись соотношением  $\Delta\sigma \sim \varepsilon\varepsilon_0\Delta E_{int}$ , где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость, которая при комнатной температуре имеет значение около 700, а  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная. Расчеты показывают, что величина  $\Delta\sigma$  составляет  $\sim 0.8$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Предполагая, что концентрация кислородных вакансий составляет  $N^V \sim 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , а энергия активации электронов  $E_e \sim 0.22$  эВ [16], концентрацию дважды заряженных кислородных вакансий можно оценить величиной  $N^{V^{2+}} \sim 1.3 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ . Тогда среднее расстояние, на которое за время старения переместился объемный заряд по толщине, оценивается величиной  $d \sim 10^{-11}$  см, а средняя скорость перемещения заряда  $u \sim 10^{-19}$  см/с.



**Рис. 2.** Схематическое изображение движения заряженной кислородной вакансии в условиях градиента механических напряжений в тонкой пленке.



**Рис. 3.** Схематическое изображение распределения объемного заряда и величины внутреннего поля  $E_{int}$ . *a* — в свежеформированной тонкой пленке ЦТС, *b* — после ее длительной выдержки.

В условиях градиента механических напряжений скорость движения вакансии ( $u$ ) выражается как

$$u = (D_v/kT)f_v, \tag{1}$$

где  $f_v = \omega_0 \text{grad}P$  — действующая на вакансию упругая сила,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\omega_0$  — объем вакансии,  $D_v$  — коэффициент диффузии вакансии,  $\text{grad}P$  — градиент механических напряже-

ний [17]. Из этого выражения можно оценить коэффициент диффузии кислородных вакансий

$$D_v = u\omega_0 \text{grad}P/kT. \tag{2}$$

Градиент механических напряжений может быть выражен как  $\text{grad}P = c \text{grad}\eta = c \text{grad}(a/R)$ , где  $c$  — упругая константа для пленки ЦТС,  $\eta$  — градиент деформации, равный отношению параметра решетки ( $a$ ) к радиусу кривизны ( $R$ ) структуры пленка ЦТС/Si-подложка. Величина радиуса кривизны, рассчитанная по формуле Стони, вычислялась исходя из условия, что на тонкую пленку при комнатной температуре действуют растягивающие напряжения величиной  $\sim 60$  МПа, вызванные различием в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки [7]. Исходя из результата расчета  $R \sim 130$  м и литературных данных для  $a \sim 0.4$  нм,  $\omega_0 \sim (0.08)^3$  нм<sup>3</sup>,  $c \sim 75$  ГПа,  $T \sim 300$  К величина  $D_v$  оценивается как  $\sim 3 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с.

Среди приведенных в литературе данных по  $D_v$  отметим полученные в работе [20], где значения в отсутствие приложенного поля составляли порядка  $5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с, что достаточно близко к значениям, определенным в настоящей работе. Отметим также, что подобные (достаточно высокие) значения коэффициента диффузии при комнатной температуре могут быть связаны с увеличением коэффициента диффузии при понижении энергии активации за счет механических напряжений (соотношение Журкова). Для выяснения количественного вклада механических напряжений и эффекта Горского в образование внутреннего поля необходимо проведение дополнительных более тщательных исследований, в том числе с использованием подложек, отличающихся величиной температурного коэффициента линейного расширения.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Ma, J. Son, X. Wang, Y. Liu, J. Zhou, *Coatings*, **11** (8), 944 (2021). DOI: 10.3390/coatings11080944
- [2] L. Song, S. Glinsek, E. Defay, *Appl. Phys. Rev.*, **8** (4), 041315 (2021). DOI: 10.1063/5.0054004
- [3] А.А. Бухараев, А.К. Зvezdin, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов, *УФН*, **188** (12), 1288 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2018.01.038279 [A.A. Bukharaev, A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov, Yu.K. Fetisov, *Phys. Usp.*, **61** (12), 1175 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2018.01.038279].
- [4] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter, *Integr. Ferroelectrics*, **22** (1-4), 525 (1998). DOI: 10.1080/10584589808208071
- [5] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Yu. Kaptelov, J. Graul, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (39), 8755 (2001). DOI: 10.1088/0953-8984/13/39/304
- [6] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (9S), 2145 (1991). DOI: 10.1143/JJAP.30.2145

- [7] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев, *ФТТ*, **45** (9), 1685 (2003). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4769> [I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, A.V. Gol'tsev, V.P. Afanas'ev, *Phys. Solid State*, **45** (9), 1768 (2003). DOI: 10.1134/1.1611249].
- [8] A. Gruverman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, A.K. Tagantsev, J.S. Cross, M. Tsukada, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (4), 728 (2003). DOI: 10.1063/1.1593830
- [9] P.V. Yudin, A.K. Tagantsev, *Nanotechnology*, **24** (43), 432001 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/43/432001
- [10] E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 141 (1994). DOI: 10.1557/PROC-361-141
- [11] L.M. Garten, S. Trolrier-McKinstry, *J. Appl. Phys.*, **117** (9), 094102 (2015). DOI: 10.1063/1.4913858
- [12] Л.А. Делимова, Н.В. Зайцева, В.В. Ратников, В.С. Юфев, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, *ФТТ*, **63** (8), 1076 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51157.052 [L.A. Delimova, N.V. Zaitseva, V.V. Ratnikov, V.S. Yuferev, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, *Phys. Solid State*, **63**, 1145 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421080060].
- [13] S. Okamura, S. Miyata, Y. Mizutani, T. Nishida, T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (9S), 5364 (1999). DOI: 10.1143/JJAP.38.5364
- [14] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, В.П. Афанасьев, *ФТТ*, **44** (9), 1659 (2002). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39669> [I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, E.A. Tarakanov, V.P. Afanas'ev, *Phys. Solid State*, **44** (9), 1736 (2002). DOI: 10.1134/1.1507258
- [15] Д.М. Долгинцев, В.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, *Письма в ЖТФ*, **45** (6), 3 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47488.17628 [D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, I.P. Pronin, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (3), 246 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019030258].
- [16] W.S. Gorsky, *Phys. Z. Sow.*, **8**, 457 (1935).
- [17] А.М. Косевич, *УФН*, **114** (8), 509 (1974). DOI: 10.3367/UFNr.0114.197411e.0509 [A.M. Kosevich, *Sov. Phys. Usp.*, **17**, 920 (1975). DOI: 10.1070/PU1975v017n06ABEH004405].
- [18] В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, *ФТТ*, **47** (2), 229 (2005). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3719> [V.I. Barbashov, Yu.A. Komysa, *Phys. Solid State*, **47** (2), 238 (2005). DOI: 10.1134/1.1866400].
- [19] I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva, *Mater. Phys. Mech.*, **30** (1), 20 (2017). [https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no\\_13017/MPM130\\_02\\_pronin.pdf](https://www.ipme.ru/e-journals/MPM/no_13017/MPM130_02_pronin.pdf)
- [20] G. Holzlechner, D. Kastner, C. Slouka, H. Hutter, J. Fleig, *Solid State Ionics*, **262**, 625 (2014). DOI: 10.1016/j.ssi.2013.08.027