

05;08;11;12

Исследование пьезоактивности тонких пленок цирконата-титаната свинца

© С.В. Бирюков, Ю.И. Головки, С.И. Масычев, В.М. Мухортов, А.П. Шелепо

Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: muhortov@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 14 июля 2008 г.)

Изучены особенности проявления пьезоактивности тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца, полученных высокочастотным катодным распылением мишеней стехиометрического состава. Установлено, что пленки обладают естественной униполярностью. Обсуждаются возможные причины этого явления. Экспериментально построено семейство петель пьезоэлектрического гистерезиса при различных значениях частоты и напряженности внешнего смещающего поля. Полученные зависимости сравниваются с классическими петлями диэлектрического гистерезиса.

PACS: 77.55.+f, 77.65.-j, 77.80.-e

Введение

В последние годы в литературе неоднократно отмечалась перспективность применения тонких сегнетоэлектрических пленок в качестве датчиков динамических деформаций [1,2]. Малые габариты пленочных датчиков позволяют, в принципе, надеяться на возможность получения широкого диапазона частот регистрируемых колебаний, недостижимого для датчиков объемного исполнения. Малая масса, высокая механическая прочность и гибкость пленочных преобразователей обеспечивают возможность контроля поверхностей переменной во времени кривизны в условиях больших механических нагрузок без внесения искажений в регистрируемую деформацию. Очень перспективным представляется также применение тонких сегнетоэлектрических пленок в микроэлектромеханических системах.

Однако несмотря на очевидный научный и практический интерес сведения о пьезоактивности тонких сегнетоэлектрических пленок фрагментарны. В нескольких работах приводятся только результаты исследования продольной пьезодеформации под действием внешнего электрического поля (обратный пьезоэффект), измеренные методом атомной, сканирующей или пьезоэлектрической силовой микроскопии [3–10]. Подобный способ измерения пьезоконстант тонких пленок позволяет получать лишь данные о пьезоактивности отдельных микрообъемов образца, существенно изменяющейся при его сканировании, и не позволяет получить адекватных сведений о пьезочувствительности пленочных датчиков реальных размеров [11]. Как было отмечено в работе [12], в литературе не всегда присутствуют корректные результаты измерения такого важного параметра сегнетоэлектриков, как поляризация из-за искажения формы петель диэлектрического гистерезиса вследствие тока проводимости через образец, захвата зарядов на ловушки, наличия переходного слоя между пленкой и подложкой [5] и т.д.

В настоящей работе проведено исследование влияния внешнего электрического поля на величину продольного пьезомодуля d_{33} тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) при различных значениях частоты воздействия. Ожидается, что этот метод способен дать более адекватное представление о динамике переключения поляризации тонких пленок под действием внешнего электрического поля.

Методика

Тонкие поликристаллические пленки ЦТС — $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ — были получены методом высокочастотного реактивного распыления мишеней стехиометрического состава в атмосфере кислорода повышенного давления на подложках из фольги нержавеющей стали. Толщина пленок составляла $\sim 3 \mu\text{m}$. Верхние контрэлектроды площадью $\sim 1 \text{mm}^2$ наносились с подслоем ванадия методом термического испарения алюминия. Более подробно методики получения и рентгенографирования тонкопленочных образцов описаны в [13–14].

Продольный пьезомодуль d_{33} измерялся квазистатическим методом на частоте $\sim 800 \text{Hz}$. Для этих целей была сконструирована измерительная установка, позволяющая создавать в измеряемом пленочном образце переменное механическое напряжение. Возникающий на электродах образца вследствие прямого пьезоэффекта переменный электрический сигнал подавался на вход зарядового усилителя, напряжение на выходе которого было пропорционально величине выделившегося пьезозаряда. Далее сигнал усиливался, обрабатывался с помощью синхродетектора и подавался на аналого-цифровой канал платы сбора данных. Особенности схемы регистрации более подробно описаны в [15].

Измерительная схема позволяла во время измерений подавать на образец внешнее смещающее поле.

Калибровка установки производилась при помощи образцов поляризованной керамики ЦТС-23 с известными значениями пьезомодуля d_{33} . Известно, что d_{33} прямо пропорционален величине выделяющегося пьезозаряда и обратно пропорционален силе, действующей при этом на образец. С другой стороны, d_{33} пропорционален поляризации образца. Таким образом, действуя на образец силой с постоянной амплитудой, по изменению величины пьезозаряда можно судить об изменениях поляризации пленки при различных внешних воздействиях. Исследование петель электрического гистерезиса проводилось по методике, описанной в [15].

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных измерений было установлено, что все образцы обладали естественной униполярностью, т.е. отличным от нуля значением $d_{33} \sim (5-10) \cdot 10^{-12}$ C/N. При этом вектор остаточной поляризации был направлен от поверхности пленки к подложке. Возможной причиной возникновения униполярности может быть градиент механических напряжений в направлении нормали к плоскости пленки, возникающий из-за ростовых и термоупругих напряжений на границе раздела пленка-подложка [16].

При подаче на образец внешнего циклического поля были получены петли пьезоэлектрического гистерезиса. На рис. 1 показано семейство таких петель, полученных при различных напряжениях развертки. Значениям продольного пьезомодуля d_{33}^+ и d_{33}^- условно соответствуют пьезосигналы, полученные при направлении внешнего смещающего поля, совпадающем и противоположном направлению естественной униполярности соответственно. Из представленных данных видно, что при малых внешних полях не происходит смены знака пьезоотклика, который только изменяется по величине при изменении внешнего поля по амплитуде и знаку.

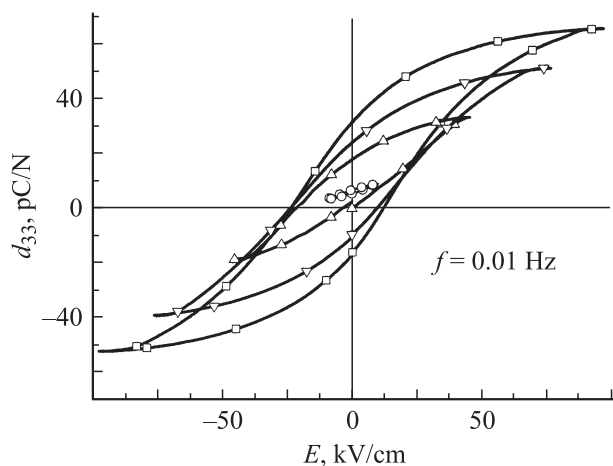


Рис. 1. Семейство петель пьезоэлектрического гистерезиса, полученных при различных напряжениях развертки (\square — 31, ∇ — 23, \triangle — 14, \circ — 3.2 V).

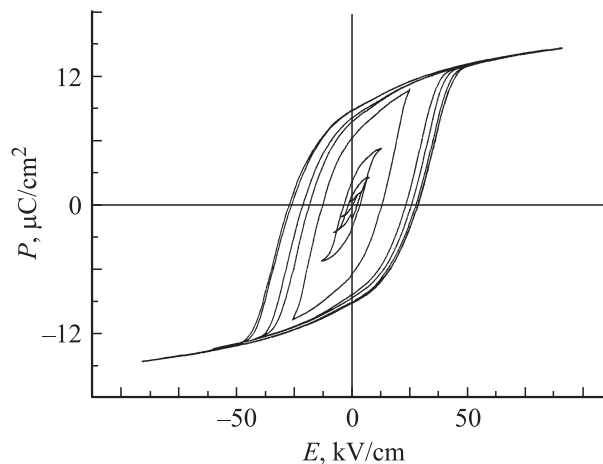


Рис. 2. Семейство петель диэлектрического гистерезиса, полученных при различных напряжениях развертки.

При увеличении амплитуды развертки внешнего смещающего поля петли пьезоэлектрического гистерезиса приобретают вид, характерный для петель диэлектрического гистерезиса с асимметрией, указывающей на присутствие внутреннего смещающего поля. Для сравнения на рис. 2 показано семейство петель диэлектрического гистерезиса пьезоэлектрического и диэлектрического гистерезисов, полученные при различных частотах внешнего поля.

Анализ полученных зависимостей позволяет отметить различия в поведении поляризации тонких пленок ЦТС, измеренной различными методами. Сохранение знака пьезозаряда в слабых полях и эффект униполярности образцов указывают на присутствие в пленках микрообъемов, не участвующих в процессе переключения под действием внешнего циклического поля. Вклад в наблюдаемую петлю диэлектрического гистерезиса дает только реориентационная поляризация переключаемых микрообъектов, в то время как вклад в пьезоактивность дает полная поляризация образца.

Различие в численных значениях d_{33}^+ и d_{33}^- , измеренных в сильных полях, показывает, что в пленках существуют микрообъемы, „зажатые“ внутренними локальными полями и не участвующие в процессе переключения даже в сильных полях. Напряженность макроскопического внутреннего поля, рассчитанная по разнице значений коэцитивных полей E_c^+ и E_c^- петель пьезоэлектрического гистерезиса, составляет $E \sim 10^6$ V/m. Напряженность локальных внутренних полей в отдельных микрообъемах может, судя по всему, превышать напряженность внешнего поля (в нашем случае $E_{\max} = 10^7$ V/m). Физическая причина возникновения подобных локальных внутренних полей может быть связана как с полями заряженных точечных дефектов, так и с полями, возникающими вследствие протяженных дефектов структуры.

Определенные различия наблюдаются и в частотных зависимостях формы петель диэлектрического и

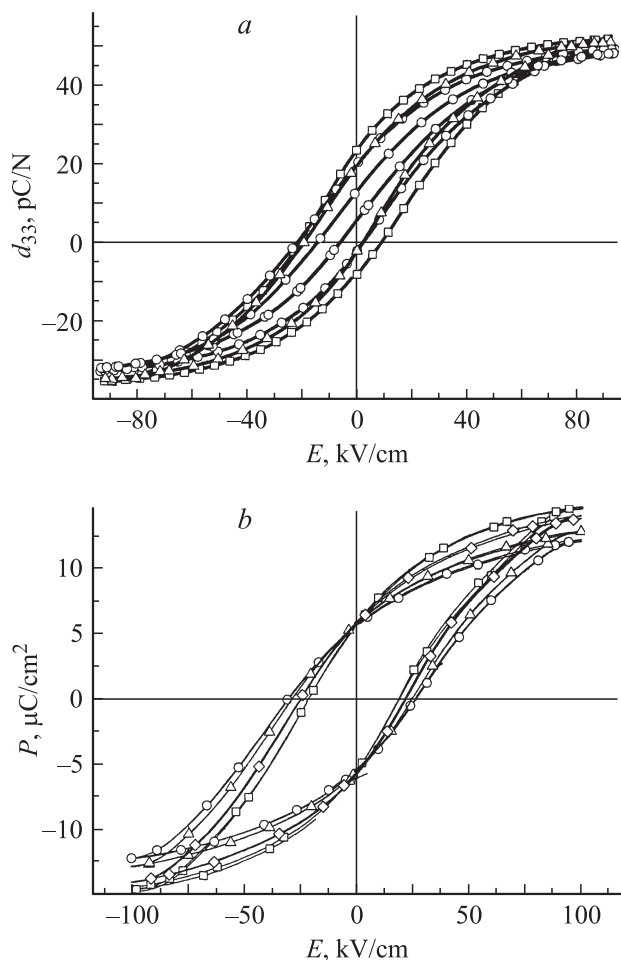


Рис. 3. Семейства петель пьезоэлектрического (a) и диэлектрического (b) гистерезисов, полученных при различных значениях внешнего поля (\square — 0.005, \triangle — 0.01, \diamond — 0.05, \circ — 0.1 Hz).

пьезоэлектрического гистерезисов. Коэрцитивное поле пленок, измеренное по петлям диэлектрического гистерезиса, уменьшается с уменьшением частоты развертки, как уже ранее было описано в работе [15]. В то же время коэрцитивное поле петель пьезоэлектрического гистерезиса незначительно возрастает с уменьшением частоты. Численные значения коэрцитивного поля, измеренного по форме петель диэлектрического гистерезиса $((3-4) \cdot 10^4 \text{ V/m})$, несколько выше значений, полученных по результатам измерения пьезосигнала $((1.5-3) \cdot 10^4 \text{ V/m})$.

На наш взгляд, исследование пьезоактивности образцов является более адекватным способом изучения динамики переключения поляризации тонких пленок, чем измерение параметров петель диэлектрического гистерезиса, поскольку, во-первых, вклад в пьезоотклик дает именно полная поляризация образца, во-вторых, форма петель диэлектрического гистерезиса может быть искажена из-за эффектов, не связанных напрямую с переключением — инъекцией зарядов, сквозной проводимостью образца, захватом зарядов на ловушки и т. д. [12].

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. На основе тонких пленок ЦТС могут быть созданы миниатюрные пьезоэлектрические датчики, способные функционировать без предварительного создания в них устойчивого поляризационного состояния (явление униполярности). Зависимость величины пьезоотклика от напряженности внешнего смещающего поля позволяет надеяться на возможность создания датчиков с электрически регулируемой чувствительностью.

Измерение пьезоотклика образцов при воздействии внешнего поля является эффективным методом для исследования динамики переключения поляризации тонких сегнетоэлектрических пленок.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 06-08-01259а, 08-02-13511-офи_ц.

Список литературы

- [1] Scott J.F. // *Ferroelectrics Rev.* 1998. Vol. 1. P. 1.
- [2] Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77. P. 1083.
- [3] Nagarajan V., Jia C.L., Kohlstedt H., Waser R., Misirlioglu I.B., Alpay S.P., Ramesh R. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 192910.
- [4] Uleinas A., Es-Souni M., Snitka V. // *Sensor and Actuators.* 2005. Vol. 109. P. 97.
- [5] Ahn W.S., Jung W.W., Cho S.K. // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 014103.
- [6] Morita T., Cho Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 45. N 5B. P. 4489.
- [7] Harnagea C., Pignolet A., Alexe M., Hesse D. // *IEEE Trans. Ultr., Ferroel. and Freq. Contr.* 2006. Vol. 53. N 12. P. 2309.
- [8] Vrejoiu I., Le Rhun G., Pintilie L., Hesse D., Alexe M., Gosele U. // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 1657.
- [9] Cojocary C.V., Harnagea C., Pignolet A. // *IEEE Trans. on Nanotech.* 2006. Vol. 5. N 5. P. 470.
- [10] Park Y.-B., Min B., Vahala K.J., Atwater H.A. // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 1533.
- [11] Roytburd A.L., Alpay S.P., Nagarajan V., Ganpule C., Aggarwal S., Williams E., Ramesh R. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. N 1. P. 190.
- [12] Alemany C., Jimenez R., Revilla J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999. Vol. 32. P. L79.
- [13] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. // *ЖТФ.* 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 87.
- [14] Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Tolmachev G.N., Maschenko A.I. // *Ferroelectrics Rev.* 2000. Vol. 247. N 1-3. P. 75.
- [15] Мухортов В.М., Колесников В.В., Бирюков С.В., Головки Ю.И., Мащенко А.И. // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 126.
- [16] Мухортов С.В., Головки Ю.И., Дудкевич В.П., Марголин А.М., Мухортов В.М., Фесенко Е.Г. // *Электронная промышленность.* 1983. Вып. 8. С. 47.