

06,13

Пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства тонких пленок PZT на морфотропной фазовой границе

© О.Н. Сергеева¹, А.А. Богомолов¹, Д.А. Киселев², М.Д. Малинкович², И.П. Пронин³,
Е.Ю. Каптелов³, С.В. Сенкевич³, В.П. Пронин⁴

¹ Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: petrovich@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2013 г.)

Показано, что в поликристаллических тонких пленках PZT с соотношением ионов $Zr/Ti = 0.535/0.465$ в октаэдрических положениях перовскитовой структуры диэлектрическая проницаемость, пироэлектрический и пьезоэлектрический отклики увеличиваются с ростом линейных размеров ростовых блоков, достигая anomalously больших величин. Предполагается, что причины наблюдаемых эффектов вызваны сочетанием двух факторов — возможным присутствием моноклинной фазы и развитой доменной структурой в пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на приобретение оборудования ЦКП „Материаловедение и металлургия“ на базе НИТУ „МИСиС“, при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 8516, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12096 оф.

Тонкие пленки $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) со структурой перовскита, состав которых ($x = 0.46-0.48$) соответствует морфотропной фазовой границе (MPB — Morphotropic Phase Boundary), являются базовыми материалами для создания нового поколения устройств памяти и микроэлектромеханики [1–7]. Исследования показали, что свойства этих пленок в области MPB (диэлектрические, электромеханические, пироэлектрические) варьируются в очень широких пределах, заметно отличаясь по параметрам от их объемных аналогов. Это связано в основном с большим разнообразием способов и технологических параметров формирования тонких слоев PZT, а также с использованием подложек (как поликристаллических, так и монокристаллических), отличающихся типом и параметрами кристаллических решеток.

Как следствие, микроструктура, элементный и фазовый составы исследуемых пленок характеризуются чрезвычайным разнообразием, вызванным химическим взаимодействием, диффузионными процессами, механическими условиями на интерфейсе подложка–пленка, и т.д. [5,7–9], что ведет к вариации ростовой текстуры пленок, размеров зерен, развитию морфологии поверхности и фазовой неоднородности [6,8–10]. Кроме того, ощутимые изменения физических свойств могут быть связаны с существованием моноклинной фазы, расположенной в области MPB между ромбоэдрической и тетрагональной модификациями сегнетоэлектрической фазы. Моноклинная фаза была обнаружена не так давно в объемных поликристаллических образцах PZT [11,12]

(рис. 1). Следы ее существования подтверждаются также исследованиями эпитаксиальных и поликристаллических тонких пленок, выращенных на монокристаллических ($SrRuO_3/SrTiO_3$) и кремниевых ($Pt/TiO_2/SiO_2/Si$) подложках [13,14]. Предполагается, что именно моноклинная фаза является „источником“ anomalously высокой

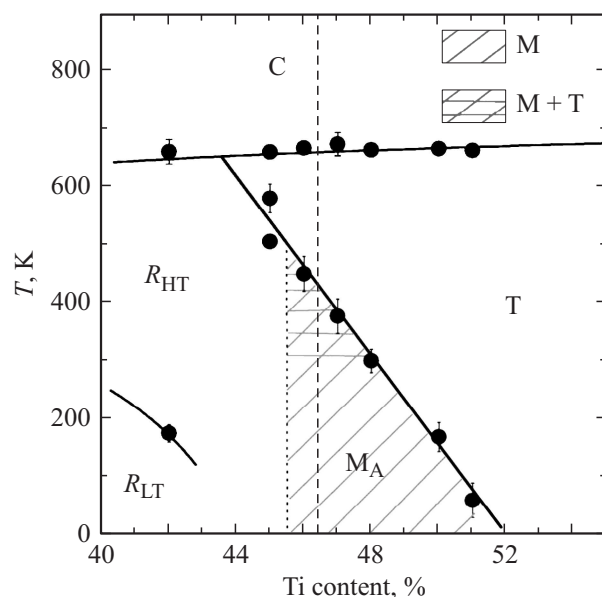


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов PZT [12]. Пунктиром обозначен исследуемый состав тонкой пленки.

пьезоактивности на МРВ не только в твердых растворах PZT, но и в других системах твердых растворов [15,16].

В ряде случаев отмечалось, что тонкие пленки PZT, относящихся к МРВ, характеризуются аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости ϵ_k ($\approx 1500-4000$), измеренными при комнатной температуре [17–21]. Подобные высокие значения ϵ_k могут быть связаны с особенностями кристаллизации тонкого слоя PZT, когда в процессе высокотемпературного отжига островки фазы перовскита могут разрастаться до достаточно больших размеров. Это приводит к формированию блочной перовскитовой структуры с размерами $40-50 \mu\text{m}$ в поперечнике [17]. Целью настоящей работы являлось исследование связи размера таких блоков с величиной диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами.

Тонкие пленки PZT формировались методом ВЧ-магнетронного распыления, подробное описание которого можно найти в [17,22]. Микроструктура и состав пленок определялись с помощью растрового электронного микроскопа EVO-40 (Zeiss), оснащенного энергодисперсионной приставкой INCA. Диэлектрическая проницаемость пленок определялась измерителем иммитанса E7-20 на частоте 10 kHz (измерительное напряжение — 40 mV). Измерение диэлектрических параметров в сильных измерительных полях проводилось фазомет-

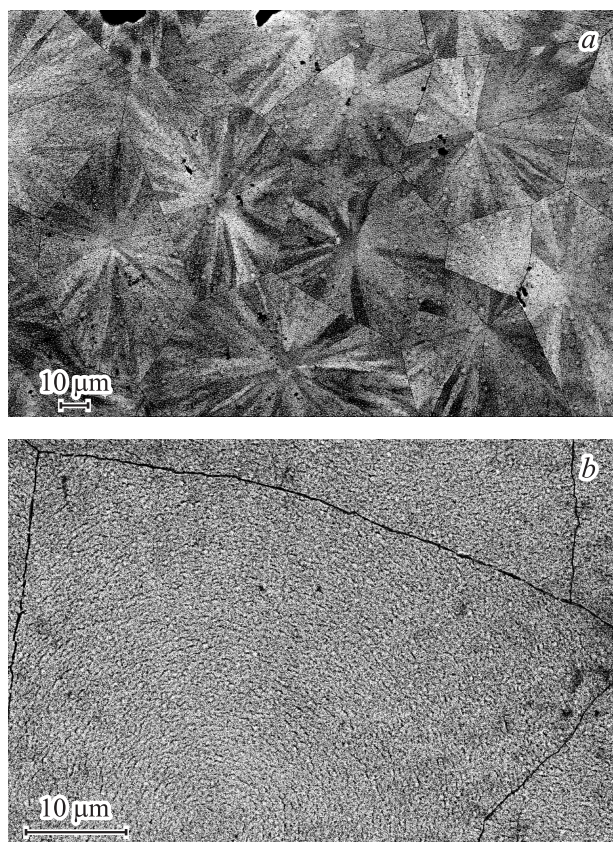


Рис. 2. Микроструктура тонких пленок PZT, отличающихся сферолитовым (a) и радиально-ступенчатым (b) характером роста.

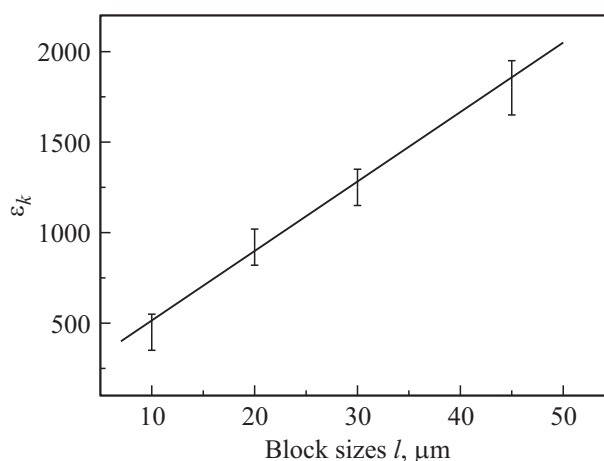


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок ϵ_k от линейного размера сферолитовых блоков.

рическим методом. Для получения пьезоэлектрического отклика использовался динамический метод (режим короткого замыкания), основанный на стробировании теплового потока, создаваемого лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (частота стробирования — 24 Hz). Пьезоэлектрический отклик пленок PZT изучался с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT). Вертикальная составляющая пьезоэффекта определялась в контактном режиме приложением на проводящий зонд переменного напряжения амплитудой 5 V и частотой 150 kHz.

Анализировались два типа пленок, отличающихся ростовой микроструктурой. В одном случае она представляла собой сферолитовые блоки с радиально разрастающимися „лучиками“, рис. 2, a [17], в другом — блоки с выраженным радиально-ступенчатым ростом, рис. 2, b [23]. Блоки имели форму многогранников. Толщина пленок составляла 500 nm. Диэлектрическая проницаемость пленок ϵ_k , в первом приближении, линейно возрастала с увеличением размера сферолитовых блоков (l), рис. 3. У таких пленок при размерах блоков $l \sim 20-25 \mu\text{m}$, величина ϵ_k достигала значений 800–900, а при увеличении размеров блоков до $l \sim 40-50 \mu\text{m}$ это значение удваивалось (рис. 2, a). В пленках 2 типа увеличение размера блоков не приводило к существенному увеличению ϵ_k (рис. 2, b).

Пьезоэлектрический отклик, величина которого пропорциональна продольному пьезомодулю d_{33} , исследовался в областях пленок с различными величинами диэлектрической проницаемости — от низких до высоких значений ϵ_k . Рис. 4 отражает остаточный пьезоэлектрический отклик в пленке PZT, снятый в микрообластях, отличающихся значениями ϵ_k от $\sim 300-400$ до $\sim 1600-1800$. Такие участки пленки подвергались локальной поляризации путем приложения на кантилевер отрицательного (-25 V — „темная“ область) или положительного ($+25 \text{ V}$ — „светлая“ область) напряжения относительно нижнего электрода. Из профилей

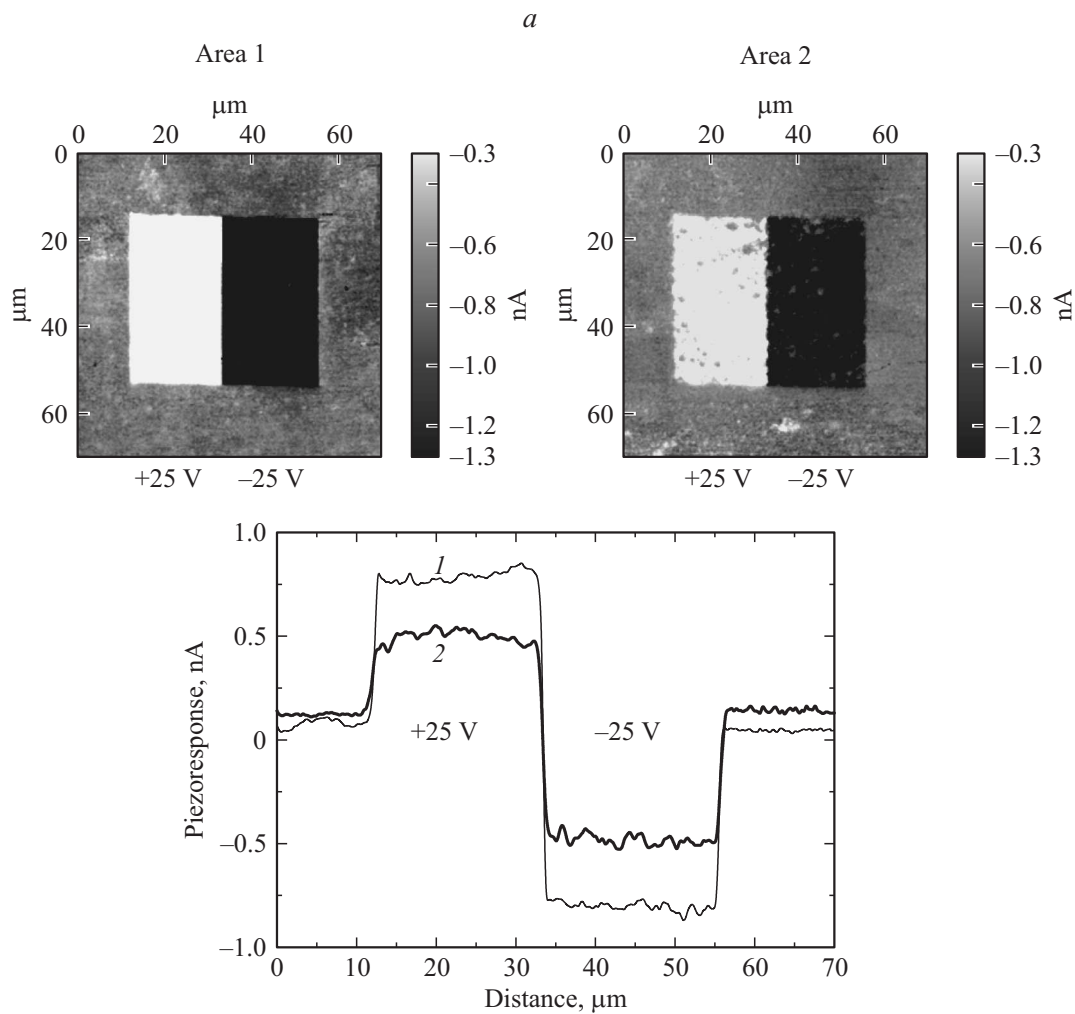


Рис. 4. Локальный пьезоэлектрический отклик областей пленок с различными значениями диэлектрической проницаемости: (1 — $\epsilon_k \approx 800-1000$, 2 — $\epsilon_k \approx 1200-1400$, 3 — $\epsilon_k \approx 1600-1800$, 4 — $\epsilon_k \approx 300-400$).

сигнала вертикального пьезоотклика, проведенных по середине сканируемых областей, включающей также поляризованные участки пленки, видно, что величина пьезоэлектрического отклика возрастает с ростом ϵ_k (кривые 1–4 на рис. 4, а и б).

Слабый пьезоотклик в области пленки с низкими значениями ϵ_k (кривая 4), по всей видимости, вызван повышенной концентрацией микро- и наночастиц оксида свинца с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{PbO} \approx 10$), расположенных последовательно к перовскитовому слою с высокой проницаемостью ($\epsilon_{PZT} \approx 1000$ и выше). Электрическое поле, приложенное к такой структуре, перераспределяется между сегнетоэлектрическим и несегнетоэлектрическим слоями в пользу последнего, что ведет к уменьшению как пьезоотклика, так и емкости.

Пироэлектрический отклик изучался на контактных платиновых площадках диаметром $\sim 400 \mu\text{m}$ в двух областях пленки с различной величиной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_k = 900$ и 400) в зависимо-

сти от величины и направления внешнего электрического поля. Методика подачи электрического поля отвечала прохождению ветвей петли гистерезиса. Измерения пироэлектрического отклика проводились в каждой точке после снятия приложенного напряжения (время его воздействия — 10 s, время выдержки после снятия напряжения — 60 s), направление обхода показано стрелками, рис. 5. Максимальное напряжение, подаваемое на образец, составляло $\pm 12 \text{ V}$. Хорошо видно, что величина остаточного пироотклика для области пленки с высокой ϵ_k , измеренная после снятия поляризирующего поля ($E_{\text{ext}} = 0$) (кривая 1), в несколько раз превышала величину пироотклика, для области с относительно невысоким значением ϵ_k (кривая 2). Асимметрия пироэлектрических петель свидетельствовала о наличии достаточно сильного встроенного поля величиной $\sim 50 \text{ kV/cm}$ и, как следствие, самопроизвольной поляризации, ориентированной к нижнему электроду тонкопленочной конденсаторной структуры.

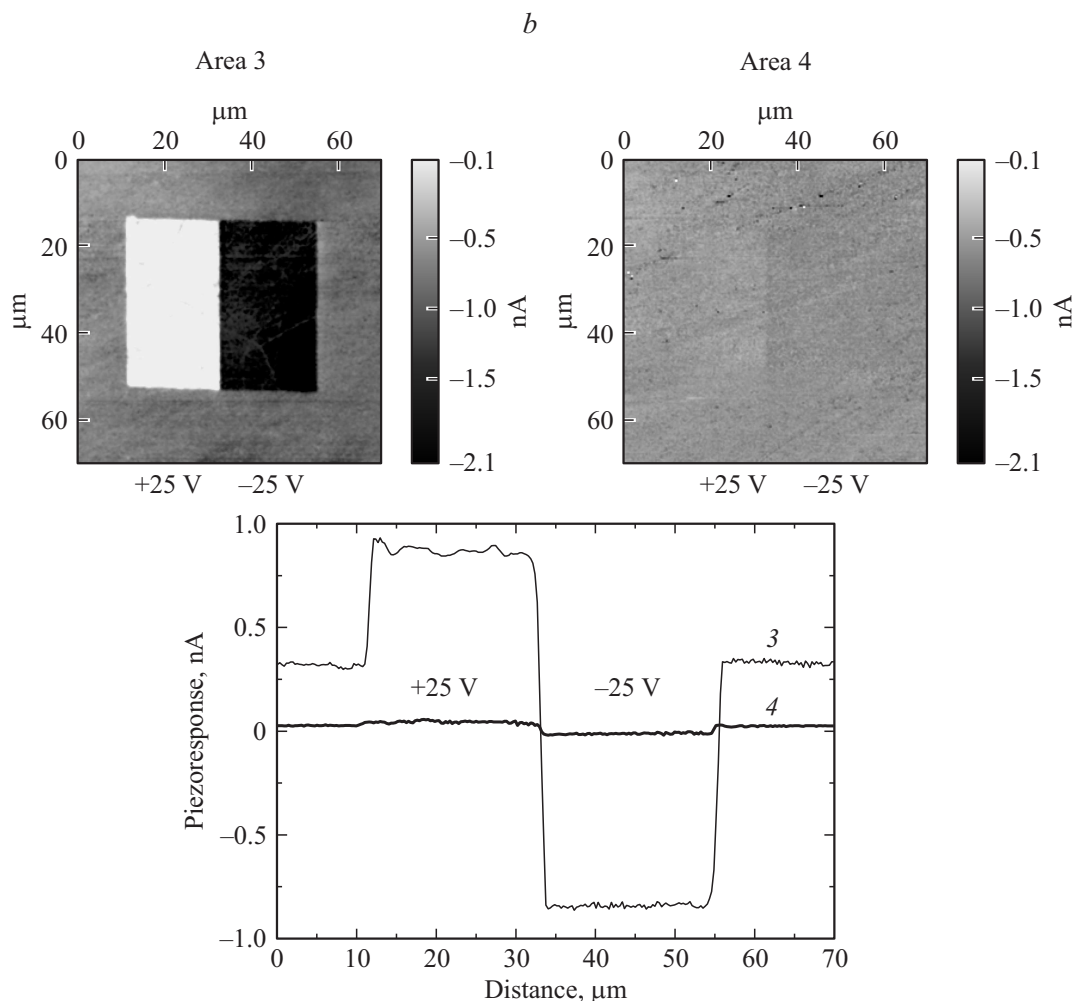
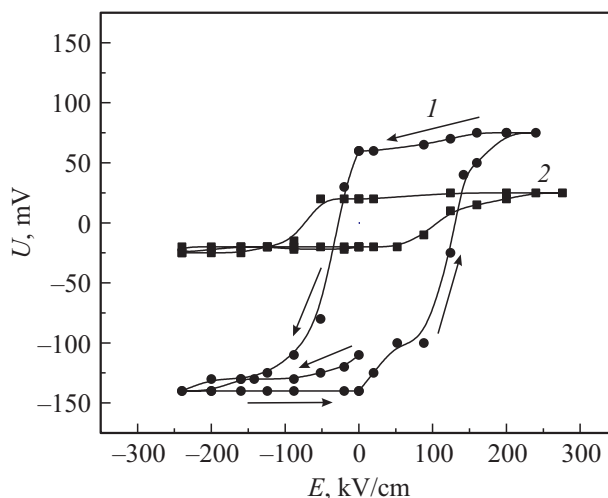


Рис. 4 (продолжение).

Приведенные выше результаты показывают, что области пленки PZT, разбитые на микроблоки больших размеров со сферолитовой микроструктурой, отличаются как аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости, так и более высокими значениями пьезоэлектрических и пирозлектрических параметров по сравнению с блоками меньших размеров. Можно полагать, что в сферолитовых блоках с характерными размерами $l > 20-30 \mu\text{m}$ эффект механического зажатия сегнетоэлектрических доменов практически нивелируется, и создаются условия для формирования достаточно плотной доменной структуры, приводящей к росту диэлектрической проницаемости. Согласно [24], увеличение плотности доменных границ является причиной усиления пьезоэлектрического эффекта за счет слабого искажения псевдокубической перовскитовой решетки в областях, прилегающих к доменной границе, и, соответственно, их большей поляризуемости. Так, огромный вклад в диэлектрическую проницаемость, превышавшую 10^4 , наблюдался в монокристаллах титаната бария [25,26] в области существования ромбоэдрической фазы, где так же, как и в [24], была реализована высокая

Рис. 5. Петли пирозлектрического гистерезиса в двух областях пленки с различной величиной диэлектрической проницаемости (1 — $\epsilon_k \approx 900$ и 2 — $\epsilon_k \approx 400$).

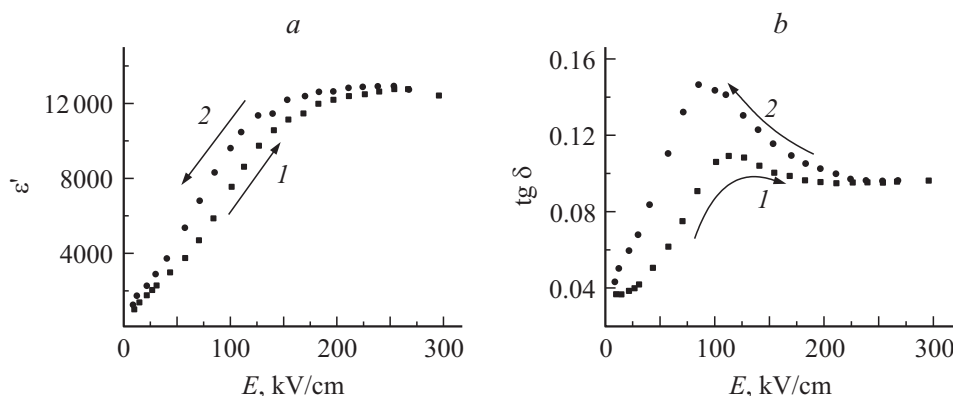


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_k и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ пленок от приложенного переменного электрического поля.

плотность доменных границ — их ширина не превышала $0.2\text{--}3\ \mu\text{m}$.

В пользу „доменной“ версии свидетельствует сильная нелинейность диэлектрической проницаемости, наблюдаемая в настоящей работе (рис. 6). С ростом измерительного поля величина диэлектрической проницаемости практически линейно возрастала вплоть до полей $\sim 100\ \text{kV/cm}$, а затем достигала насыщения (рис. 6, *a*). Диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) претерпевали максимум в электрическом поле, соответствующем коэрцитивному, а затем наблюдался незначительный спад (рис. 6, *b*).

Возможным объяснением наблюдавшихся нами эффектов может быть моноклинный характер искажения перовскитовой решетки пленок PZT. В пользу этого свидетельствует состав исследуемых в работе пленок ($x = 0.465$), хорошо „вписанный“ в достаточно узкую концентрационную область существования моноклинной фазы при комнатной температуре (рис. 1). Можно полагать, что появление моноклинной фазы в тонких пленках неразрывно связано с повышенной плотностью доменных границ, более высокой чем в ромбоэдрической или тетрагональной модификациях сегнетоэлектрической фазы, либо меньшим искажением псевдокубической кристаллической решетки. Вместе с тем тот факт, что в абсолютном большинстве работ моноклинная фаза в тонких пленках PZT не прослеживается, может свидетельствовать в пользу „доменной“ версии. Индикатором моноклинной фазы может быть аномально высокая диэлектрическая проницаемость, вызванная высокоплотной микро/нанодоменной структурой. Это предположение требует дополнительных рентгеноструктурных экспериментов.

Список литературы

[1] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
 [2] C.A. Paz de Araujo, G. Taylor. *Ferroelectrics* **116**, 215 (1991).
 [3] D.L. Polla. *Microelectron. Eng.* **29**, 51 (1995).
 [4] R.W. Whatmore. *Ferroelectrics* **225**, 179 (1999).
 [5] P. Muralt. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 1339 (2001).

[6] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoc, H. Lee, Y.-S. Kang. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 111 (2007).
 [7] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
 [8] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, O.A. Dorokhova. *Integr. Ferroelectrics* **3**, 33 (1993).
 [9] J.M. Bell, P.C. Knight, G.R. Johnston. *Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties* / Eds C.A. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. Gordon and Breach, Amsterdam (1996). P. 93.
 [10] G.J. Willems, D.J. Wouters, H.E. Maes. *Integr. Ferroelectrics* **15**, 19 (1997).
 [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
 [12] B. Noheda, L. Wu, Y. Zhu. *Phys. Rev. B.* **66**, 060 103(R). (2002).
 [13] D.-S. Sheen, J.-J. Kim. *Phys. Rev. B.* **67**, 144 102 (2003).
 [14] L. Yan, J.-F. Li, H. Cao, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262 905 (2006).
 [15] B. Noheda, D.E. Cox. *Phase Trans.* **79**, 5 (2006).
 [16] E. Aksel, J.S. Forrester, J.L. Jones, P.A. Thomas, K. Page, M.R. Suchomel. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 152 901 (2011).
 [17] С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, О.Н. Сергеева, Н.А. Ильин, В.П. Пронин. *Письма в ЖТФ* **39**, 86 (2013).
 [18] S. Shannigrahi, K. Yao. *J. Appl. Phys.* **98**, 034 104 (2005).
 [19] R. Dudde, D. Raden, H.-J. Quenzer, B. Warner. *NSTI-Nanotech.* **2**, 348 (2010).
 [20] P. Gerber, U. Bottger, R. Waser. *J. Appl. Phys.* **100**, 124 105 (2006).
 [21] M. Es-Souni, A. Piorra. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2563 (2001).
 [22] В.П. Афанасьев, С.В. Богачев, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, Г.П. Крамар, А.А. Петров, И.П. Пронин. *ЖТФ* **66**, 160 (1996).
 [23] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* **9**, 1 (2010).
 [24] S. Wada, T. Muraishi, K. Yokoh, K. Yako, H. Kamemoto, T. Tsurumi. *Ferroelectrics* **355**, 37 (2007).
 [25] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062 905 (2007).
 [26] Y.L. Wang, Z.B. He, D. Damjanovic, A.K. Tagantsev, G.C. Deng, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **110**, 014 101 (2011).