

Диэлектрическая релаксация в тонкопленочных структурах металл–сегнетоэлектрик PZT–металл

© В.К. Ярмаркин, С.П. Тесленко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Yarmarkin@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 17 февраля 1998 г.
В окончательной редакции 14 апреля 1998 г.)

На основе измеренных частотных зависимостей комплексной емкости конденсаторных тонкопленочных структур металл–сегнетоэлектрик PZT–металл в диапазоне частот 100 Hz–100 MHz определены параметры функции распределения типа Коула–Коула значений постоянной времени слоев сегнетоэлектрических тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ и характер распределения величины удельного объемного сопротивления по толщине пленок.

Важной проблемой физики сегнетоэлектрических тонких пленок является получение достоверной информации об их локальной структуре и электрических параметрах по толщине пленок, определяемых особенностями кристаллизации материалов в тонких слоях (толщиной менее $1 \mu\text{m}$) и их взаимодействием с подложкой и окружающей атмосферой в процессе синтеза. Образование приповерхностных слоев со структурой пироклора в сегнетоэлектрических тонких пленках цирконата-титаната свинца (PZT) может приводить к низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости пленок в результате межслоевой максвелл–вагнеровской поляризации [1]. Определение параметров диэлектрической релаксации пленок в свою очередь может служить источником информации о характере распределения электрических параметров пленок по их толщине [2]. Исследованию этого вопроса применительно к тонким пленкам $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, полученным золь–гель–методом на подложках из платинизированного кремния, и посвящена настоящая работа.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились на тонкопленочных конденсаторных структурах Ni–PZT–Pt, сформированных на поверхности предварительно окисленных пластин (100) Si [3,4]. Толщина слоя термического оксида кремния составляла 500 nm. Нижний электрод (Pt толщиной 100 nm с адгезионным подслоем Ti толщиной 10 nm) наносился методом ВЧ–магнетронного распыления. Использовались растворы метилцеллюлозольватов Pb, Zr и Ti в метилцеллюлозольве с концентрацией 0.2 mol/l при соотношении компонентов Pb:Zr:Ti, равном 1.05:0.52:0.48 (небольшой, 5–10 mol.%, избыток Pb вводился в состав растворов для компенсации испарения свинца в процессе кристаллизационного отжига пленок при температуре 550°C , 20 min). Толщина пленок PZT составляла ~ 200 nm. В качестве верхнего электрода использовались покрытия из Ni толщиной 100 nm и диаметром

0.2 mm, наносимые на поверхность пленок методом термического испарения через маску.

Частотные зависимости комплексной емкости структур изучались в диапазоне частот 100 Hz–100 MHz, при этом в диапазоне частот до 1 MHz использовались мостовые схемы (мосты TM-351-G, МЦЕ-12А и E7-12), позволяющие непосредственно измерять емкость и тангенс угла диэлектрических потерь; в диапазоне частот 60–400 kHz измерения выполнены на Q-метре F9-4, а при частотах более 0.5 MHz измерения проводились на импедансметре VM 508. В последнем случае (т.е. при измерениях в области частот выше примерно 1 MHz) для учета паразитных связей между элементами измеряемой цепи держатель образца и соответствующая часть измерительной схемы импедансметра моделировались эквивалентной схемой, содержащей элементы R , L и C , значения которых определялись из частотных зависимостей импеданса схемы в режиме короткого замыкания. Подбор значений параметров проводился с учетом скин-эффекта в соединительных проводах методом подгонки в интерактивном режиме на основе критерия χ^2 при использовании пакета Mathcad. Найденные по описанной схеме значения импеданса структур $Z(\omega)$ использовались для вычисления их емкости $C = \text{Im}(Z)/\omega|Z|^2$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = -\text{Re}(Z)/\text{Im}(Z)$, $Z = |Z| \exp\{j\varphi\}$, где f , $\omega = 2\pi f$ и φ — частота, круговая частота и фаза измерительного напряжения соответственно.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные значения C и $\text{tg } \delta$ для всего измеренного диапазона частот представлены на рис. 1. Приведенные здесь частотные зависимости, характерные для рассматриваемых структур, имеют типичный для релаксационных процессов вид. Для дальнейшего анализа полученных данных с использованием обычно применяемого в таких случаях метода диаграмм Коула–Коула на основе полученных в эксперименте значений C и $\text{tg } \delta$ рассчитывалась величина комплексной емкости структур

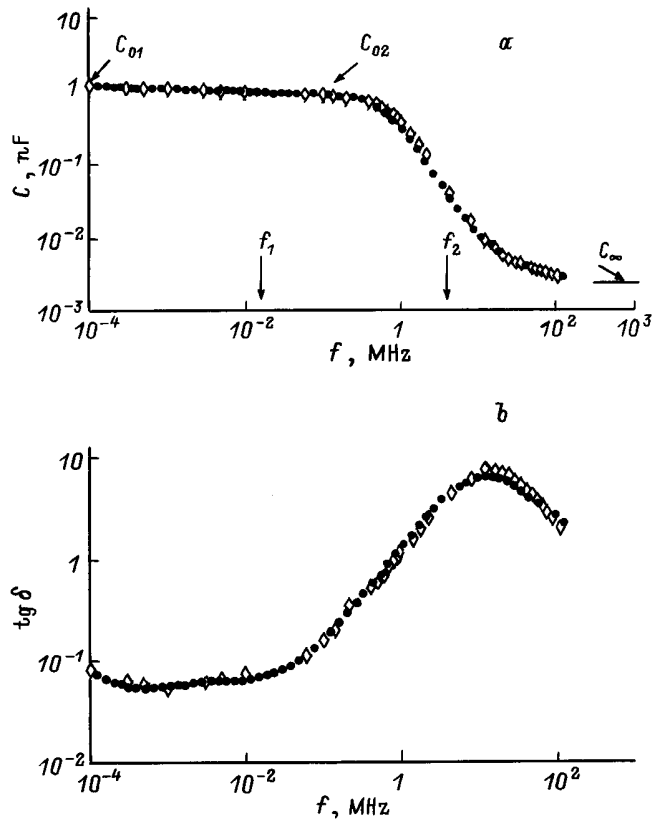


Рис. 1. Частотная зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для структуры Ni-PZT-Pt на кремнии. C_{01} и C_{02} — соответственно низкочастотное и высокочастотное значения емкости структуры для релаксационного процесса с характерной частотой f_1 , C_{02} и C_{∞} — аналогичные параметры для релаксационного процесса с характерной частотой f_2 .

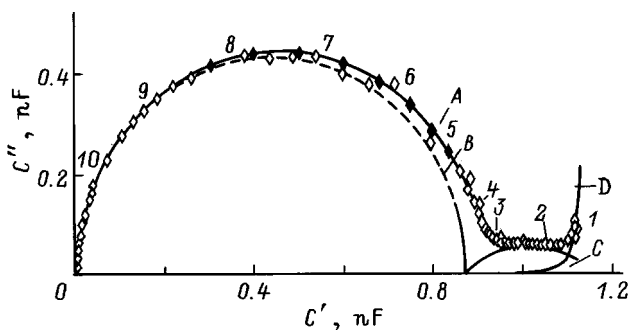


Рис. 2. Диаграмма Коула–Коула (А) и составляющие (В, С, D) релаксационного процесса в структуре Ni-PZT-Pt на кремнии. А — огибающая, рассчитанная по формуле (1), В — высокочастотный релаксационный процесс, С — низкочастотный релаксационный процесс, D — вклад сквозной проводимости. Цифрами отмечены некоторые из экспериментальных данных, соответствующие следующим частотам измерения (МГц): 1 — 0.0001, 2 — 0.001, 3 — 0.01, 4 — 0.1, 5 — 0.2, 6 — 0.4, 7 — 0.7, 8 — 1.0, 9 — 1.8, 10 — 4.4.

$C^* = C(1 - j \operatorname{tg} \delta)$ и определялись значения вещественной C' и мнимой C'' частей C^* (рис. 2). Цифрами на рис. 2 отмечены некоторые из экспериментальных данных, полученных на различных частотах измерительного напряжения при фиксированной амплитуде (20 мВ). Вид приведенной на рис. 2 диаграммы указывает на протекание в рассматриваемых структурах, как минимум, двух релаксационных процессов. С учетом этого результата и данных по проводимости структур на постоянном токе частотная зависимость C^* аппроксимировалась функцией, содержащей два слагаемых релаксационного типа и слагаемое, учитывающее диэлектрические потери, обусловленные сквозной проводимостью [5],

$$C^* = \varepsilon^* C_0, \quad (1)$$

где $\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} - \frac{j}{\varepsilon_0\omega\rho}$, $C_0 = \varepsilon_0 A/d$, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, A , d и ρ — площадь, толщина и эффективная величина удельного объемного сопротивления структуры соответственно.

Значения входящих в формулу (1) параметров определялись подгонкой расчетных кривых к экспериментальным точкам на диаграмме Коула–Коула (рис. 2) с использованием в качестве нулевого приближения для C_{∞} , C_{01} , C_{02} , $\tau_1 = 1/f_1$ и $\tau_2 = 1/f_2$ значений, получаемых из частотных зависимостей емкости и диэлектрических потерь, представленных на рис. 1. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных составило 12% для частотной зависимости емкости структуры и 13% для частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Полученные в результате такого расчета значения параметров, характеризующих релаксационные процессы в исследуемой структуре, приведены в таблице.

Экспериментальные значения параметров, характеризующих диэлектрическую релаксацию в структурах Ni-PZT-Pt

C, nF			τ , s		α		ρ ,
C_{∞}	C_{01}	C_{02}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	$\Omega \cdot \text{cm}$
0.002	1.15	0.875	$5.56 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$	0.49	0.05	$5 \cdot 10^8$

Отсутствие сколько-нибудь выраженной дисперсии ε^* в объемных керамических образцах PZT того же состава [6] позволяет заключить, что наблюдаемые в диэлектрических спектрах тонкопленочных структур особенности могут быть объяснены межслоевой максвелл-вагнеровской релаксацией, обусловленной неоднородным строением пленок по их толщине [6,7]. При этом высокочастотный процесс, характеризующийся узким распределением по времени релаксации ($\alpha_2 < 0.1$), можно связать с границей раздела металлический электрод-сегнетоупленка, а низкочастотный, отличающийся широким спектром времен релаксации ($\alpha_1 \cong 0.5$), — с

наличием в приэлектродных областях пленки слоев с повышенной проводимостью, обусловленной дефицитом атомов кислорода в этих слоях [8]. Учитывая плавный характер изменения концентрации атомов кислорода в приэлектродных областях золь-гель пленок PZT, обнаруженный в [9] методом послойной Оже-спектроскопии, следует признать, что простая двухслойная модель, использованная для описания структуры подобных пленок в [1,6,7], является слишком грубым приближением. Для объяснения наблюдаемого характера дисперсии комплексной емкости структур в низкочастотной области целесообразнее использование модели диэлектрической релаксации в многослойных структурах с плавно изменяющимися параметрами [2]. Основные положения этой модели следующие: 1) каждый слой структуры характеризуется зависящей от координаты постоянной времени $t(x) = \varepsilon_0 \varepsilon(x) \rho(x)$; 2) в рассмотрение вводится функция распределения $g(t)$ по постоянной времени слоя t , выражающаяся через нормированную толщину слоя dx/L

$$g(t(x))dx = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon(x)} \frac{dx}{L},$$

где L — геометрическая толщина структуры; 3) интеграл

$$L(t) = \int_0^t g(u) du$$

выражает эффективную нормированную толщину слоя структуры, в котором постоянная времени не превышает t ; 4) комплексная диэлектрическая проницаемость структуры может быть выражена как через обычно используемую для описания таких структур функцию распределения по времени релаксации $\varphi(\tau)$ в выражении

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\varphi(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau - \frac{j}{\omega\rho},$$

так и через функцию $g(t)$

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \int_0^\infty \frac{g(t)}{1 + \frac{1}{j\omega t}} dt.$$

Аналитическое выражение для $g(t)$, соответствующее релаксации типа Коула–Коула, имеет вид [2]

$$g(t) = \frac{\sin((1 - \alpha)\pi)\varepsilon_\infty}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\pi t \left[\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1-\alpha} (G + 1)^2 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1-\alpha} G^2 + 2G(G + 1) \cos((1 - \alpha)\pi) \right]},$$

где

$$G = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} - \frac{t}{\rho(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}.$$

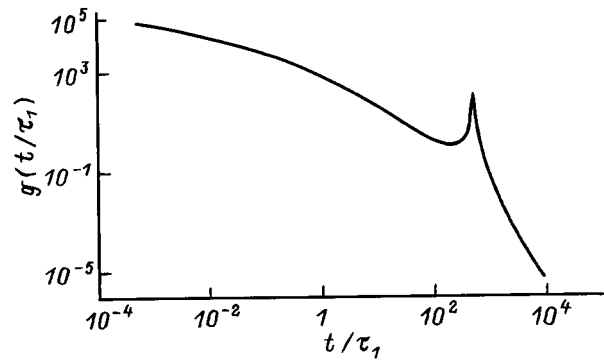


Рис. 3. Функция распределения величины постоянной времени слоев пленки PZT в структуре Ni–PZT–Pt на кремнии.

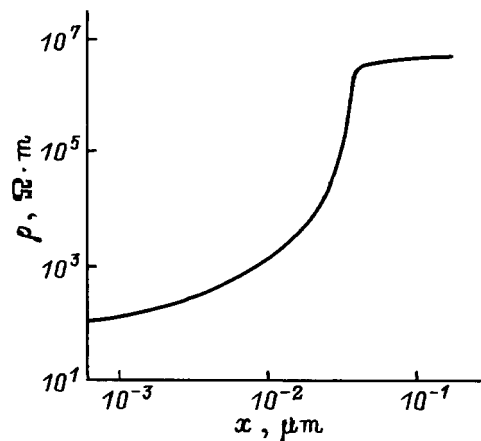


Рис. 4. Распределение значений удельного объемного сопротивления по толщине пленки PZT в структуре Ni–PZT–Pt на кремнии. Отсчет толщины x производится от Ni-электрода структуры.

На рис. 3 представлена функция распределения $g(t)$, рассчитанная на основе данных рис. 1 и 2 для низкочастотного релаксационного процесса. Для оценки изменения удельного электрического сопротивления $\rho(x)$ по толщине пленки диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(x)$ аппроксимировалась монотонно возрастающей функцией при фиксации лишь ее значений на поверхности $\varepsilon_s = 40$ (для фазы пирохлора в приповерхностных областях) и $\varepsilon_v = 800$ в объеме пленки (в соответствии с результатами исследований послойной структуры пленок, выполненных ранее методами рентгенодифракционного и электронно-микроскопического анализа [10,11]). Представленная на рис. 4 зависимость $\rho(x)$ рассчитана на основе экспериментально определенной функции $g(t)$ при варьировании функции $\varepsilon(x)$ с учетом сформулированных выше ограничений; критерием согласия служило требование "гладкости" функции $\rho(x)$. По приведенной на рис. 4 зависимости $\rho(x)$ можно оценить общую толщину пленки ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) и толщину приэлектродного переходного слоя с повышенной проводимостью ($\sim 0.03 \mu\text{m}$), совпадающие соответственно с толщиной

пленки, определенной с помощью интерференционного микроскопа [3], и с толщиной обедненных по кислороду проповерхностных слоев в аналогичных (по составу и методу получения) пленках PZT, указанной в работе [8]. Кроме того, как было показано в [10,11], кристаллическая структура приповерхностных областей пленок толщиной 30–50 nm, непосредственно примыкающих к верхнему Ni-электроду, существенно отличается от структуры материала в объеме пленок, указывая на значительное изменение химического состава пленок в этих областях. Это обстоятельство позволяет предположить, что показанная на рис. 4 область толщин пленки от $x = 0.001$ до $\cong 0.03 \mu\text{m}$ с повышенной проводимостью (по сравнению с областью $0.03 \leq x \leq 0.2 \mu\text{m}$) отражает наличие в пленке приповерхностного переходного слоя, примыкающего к Ni-электроду исследуемых структур Ni-PZT-Pt.

Авторы выражают благодарность В.В. Леманову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-02-18164) и программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект 97-2017).

Список литературы

- [1] Z. Surowiak, D. Czekaj, A.A. Bakirov, E.V. Sviridov, V.P. Dudkevich. *Integrated Ferroelectrics* **8**, 3–4, 267 (1995).
- [2] Y. Kita. *J. Appl. Phys.* **55**, 10, 3747 (1984).
- [3] В.К. Ярмаркин, Н.В. Зайцева, С.В. Штельмах, А.В. Моторный. *ФТТ* **37**, 2, 324 (1995).
- [4] V.V. Lemanov, N.V. Zaitseva, S.V. Shtel'makh, A.V. Motorny, V.K. Yarmarkin. *Ferroelectrics* **170**, 1–4, 231 (1995).
- [5] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. *Теория диэлектриков*. М.–Л. (1965). 344 с.
- [6] M. Sayer, A. Mansingh, A.K. Arora, A. Lo. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 1, 129 (1992).
- [7] M. Sayer, D.S. McIntyre, M. Sedlar, A. Mansingh, R. Tandon, V. Chivukula. *Integrated Ferroelectrics* **11**, 1–4, 277 (1995).
- [8] A.S. Carrico, C.A. Paz de Araujo, T. Michara, H. Watanabe. *Integrated Ferroelectrics* **13**, 4, 247 (1996).
- [9] L.E. Sanchez, D.T. Dion, S.Y. Wu, I.K. Naik. *Ferroelectrics* **116**, 1 (1991).
- [10] В.В. Леманов, В.К. Ярмаркин. *ФТТ* **38**, 8, 2482 (1996).
- [11] В.В. Леманов, Г.Н. Мосина, Л.М. Сорокин, С.В. Штельмах, В.К. Ярмаркин. *ФТТ* **38**, 10, 3108 (1996).