

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ УСТАЛОСТИ ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

© 2011 г. А. С. Сидоркин, Л. П. Нестеренко, Б. М. Даринский, А. А. Сидоркин, Г. Г. Булавина

Воронежский государственный университет

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2010 г.

Экспериментально изучены полевые и частотные зависимости остаточной поляризации, коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения от количества циклов переключения в тонких сегнетоэлектрических пленках титаната свинца и цирконата-титаната свинца. Предложена модель, описывающая особенности проявления эффекта “усталости” в указанных пленках.

Явление усталости или деградации (ухудшение свойств материала в процессе эксплуатации) тонких сегнетоэлектрических пленок, сопровождающей процессы их переключения, является одним из важнейших факторов, определяющих возможность их практического применения. Для объяснения наблюдаемой в эксперименте усталости тонких сегнетоэлектрических пленок в настоящее время предлагается целый ряд моделей [1–7], объясняющих наблюдаемое уменьшение переключаемой поляризации закреплением доменных границ дефектами, механическими повреждениями сегнетоэлектрика или электродов и др.

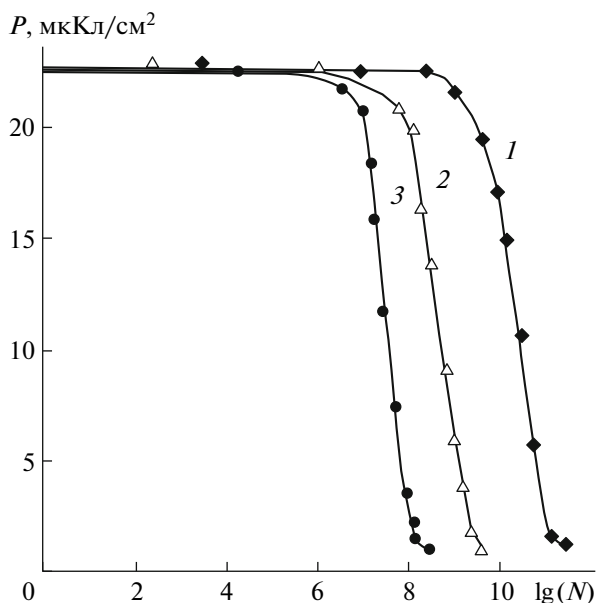
В моделях, связанных с закреплением переключаемой поляризации заряженными дефектами [1–4], ключевым фактором, определяющим их применимость, является разделение зарядов разного знака, необходимо для компенсации зарядов разной полярности на противоположных поверхностях сегнетоэлектрика. Для того чтобы отделить процессы, связанные непосредственно с переключением, было решено исследовать влияние на процессы усталости амплитуды поля со значениями больше коэрцитивного, соответствующими так называемым “усам” петли гистерезиса. Очевидно, что изменение прикладываемого поля в этой области не должно влиять на процессы переключения, которые требуют одного и того же коэрцитивного поля, но в то же время должно сказаться на интенсивности зарядового дрейфа.

Для проведения указанного эксперимента исследуемые сегнетоэлектрические пленки были приготовлены с использованием золь-гель технологии [8]. Для синтеза тонких пленок титаната свинца брались растворы ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  и *n*-бутоксид титана  $Ti(OC_4H_9)_4$  с молярным соотношением компо-

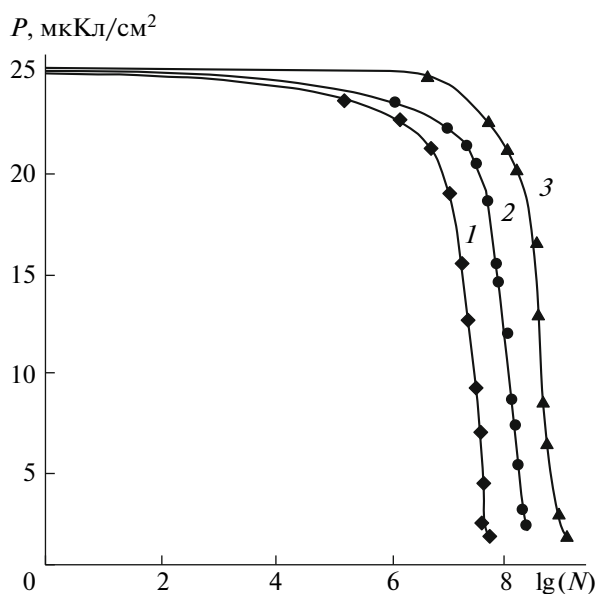
нентов  $Pb:Ti = 1.25:1$ . Получение пленок цирконата-титаната свинца происходило аналогично с добавлением к указанным растворам *n*-бутоксид циркония  $Zr(OC_4H_9)_4$  в молярном соотношении  $Pb:Ti:Zr = 1.25:0.5:0.5$ . Данные составы наносились на поверхность подложки и затем подвергались высокотемпературному отжигу, в процессе которого на подложке происходила химическая реакция получения перовскитовой фазы титаната свинца и цирконата-титаната свинца [8, 9]. В зависимости от количества наносимых слоев (толщина одного наносимого слоя составляла 0.1 мкм) приготавливаемые сегнетоэлектрические пленки имели различную толщину от 0.1 до 1 мкм.

Исследования фазового состава проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 ( $CuK_\alpha$ -излучение), а топографии поверхности – атомно-силового микроскопа Femtoscan-001-Online и электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6380LV, которые показали поликристаллическую структуру полученных образцов с размерами кристаллитов 100–200 нм и достаточную однородность образцов по структуре и фазе.

Изучение явления усталости осуществлялось путем анализа эволюции петель диэлектрического гистерезиса, полученных с помощью схемы Сойера–Тауэра в процессе многократного циклического переключения поляризации исследуемых структур в переменном электрическом поле синусоидальной формы. В качестве подложки использовались монокристаллический кремний Si (100) и поликор ( $Al_2O_3$ ) марки ВК-100-1. Для проведения измерений использовалась следующая система электродов: нижний электрод – Pt, верхний – Au. Измерения проводились на трех фиксирован-



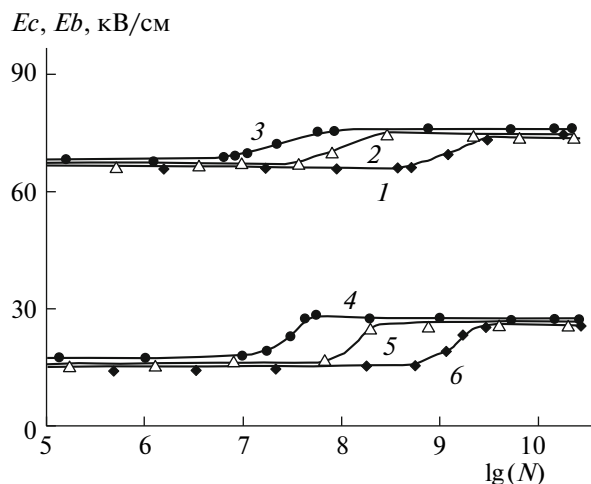
**Рис. 1.** Зависимости переключаемой поляризации от числа циклов переключения для пленок  $\text{PbTiO}_3$  на кремневой подложке при  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $f = 10$  МГц: 1, 2, 3 –  $E = 130, 200, 270$  кВ/см соответственно.



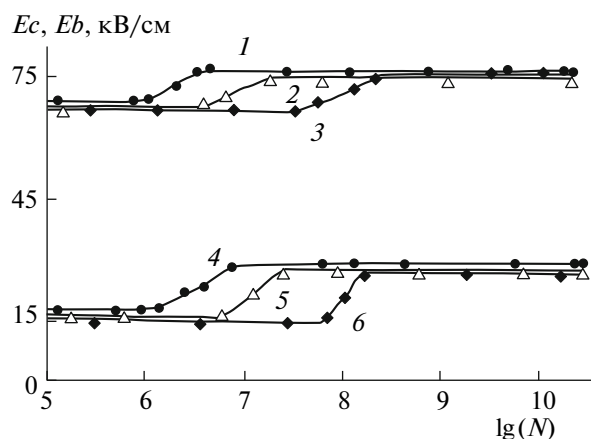
**Рис. 2.** Зависимости переключаемой поляризации от числа циклов переключения для пленок  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  на кремневой подложке при  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $E = 130$  кВ/см: 1 – 100 кГц; 2 – 1 МГц; 3 – 10 МГц.

ных частотах: 100 кГц, 1 и 10 МГц при трех амплитудах переключающего поля: 130, 200 и 270 кВ/см. Все исследуемые в этом эксперименте пленки имели одинаковую толщину  $d = 0.24$  мкм.

Полученные экспериментальные результаты иллюстрируются рис. 1–4, из которых видно, что



**Рис. 3.** Зависимости коэрцитивного поля  $E_c$  (1, 2, 3) и внутреннего поля смещения  $E_b$  (4, 5, 6) от логарифма числа циклов переключения для пленок  $\text{PbTiO}_3$  на кремневой подложке.  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $f = 10$  МГц: 1, 2, 3 –  $E = 130, 200, 270$  кВ/см соответственно.



**Рис. 4.** Зависимости коэрцитивного поля  $E_c$  (1, 2, 3) и внутреннего поля смещения  $E_b$  (4, 5, 6) от логарифма числа циклов переключения для пленок  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  на кремневой подложке.  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $E = 130$  кВ/см: 1 – 100 кГц; 2 – 1 МГц; 3 – 10 МГц.

увеличение амплитуды переменного электрического поля в интервале значений выше коэрцитивного приводит к ускорению процессов усталости (рис. 1, 3). Точно также пороговое значение циклов переключения здесь уменьшается с уменьшением частоты (рис. 2, 4). Все это указывает на то, что с высокой вероятностью в указанных процессах активна диффузия заряженных носителей, эффективность которой возрастает за счет увеличения действующей на них силы вместе с ростом величины поля и времени его воздействия.

При этом основным вопросом, требующим прояснения, конечно, остается причина разделе-

ния эффективных в “усталости” зарядов, поскольку в обычном случае точечных зарядов изменение знака переменного поля влечет за собой и симметричное изменение направления силы воздействия.

Возможная причина указанного разделения возникает в случае, если роль закрепляющих поляризацию дефектов играют дислокации. Существует важная специфика движения дислокаций в сегнетоэлектрических кристаллах в условиях периодического переключения доменной структуры. С учетом того, что дислокации в сегнетоэлектрических кристаллах являются заряженными, они испытывают смещающие силы со стороны приложенного электрического поля. Знак заряда дислокации меняется при изменении вектора спонтанной поляризации. Поэтому одна и та же дислокация будет испытывать силы разного знака в различных доменах. При изменении доменной структуры сегнетоэлектрика в процессе переключения меняется и направление силы, действующей со стороны внешнего поля на дислокацию. Указанная зависимость не симметрична относительно оси времени, в результате чего средняя по времени сила, действующая на заряженную дислокацию, не равна нулю. Таким образом, в процессе периодического переключения доменной структуры сегнетоэлектрика существует постоянная составляющая силы, движущая дислокации данного типа в одном направлении. Длительное действие такой силы приводит к разделению дислокаций разного знака, обеспечивающему накопление необходимых упругих и электрических компенсационных полей вблизи поверхности пленки или границ так называемых “упрямых” доменов.

Критическое значение числа циклов переключения можно оценить из условия равенства переключаемой поляризации, а значит, и поверхностной плотности заряда на поверхности сегнетоэлектрика заряду, приносимому сюда плотностью потока заряженных дислокаций за время, равное суммарной длительности критического количества циклов переключения:

$$P = j \frac{N}{f}. \quad (1)$$

Здесь  $P$  – переключаемая поляризация,  $N$  – критическое количество циклов переключения,  $f$  – частота переключения. Подставляя в (1) поверхностную плотность тока  $j$ , переносимого заряженными дислокациями

$$j = \tau n_s \mu E, \quad (2)$$

с линейной плотностью заряда на дислокациях  $\tau = Pb$  ( $b$  – вектор Бюргерса дислокации,  $n_s$  – поверхностная плотность дислокаций,  $\mu$  – подвижность дислокаций,  $E$  – средняя по времени сила, действующая на единицу заряда дислокации), получим

$$N = \frac{f}{bn_s \mu E}. \quad (3)$$

Как видно из (3), критическое значение циклов переключения уменьшается с ростом амплитуды поля и температуры, поскольку в последнем случае растет подвижность дислокаций. Кроме того, критическое значение циклов переключения уменьшается с уменьшением частоты. Причиной этого в данном случае является нарастание “усталого” состояния не от числа циклов переключения, а от длительности действия электрического поля, способствующего движению заряженных дислокаций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dawber M., Scott J.F.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 3801.
2. *Lee J.S., Joo S.K.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 14. P. 2602.
3. *Tagantsev A.K., Stolichnov I.A.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 1326.
4. *Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., Alexe M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 102908.
5. *Kim Sang-Joo, Jiang Qing* // Smart Mater. Struct. 1996. V. 5. P. 321.
6. *Shvartsman V.V., Kholkin A.L., Verdier C. et al.* // J. Eur. Ceramic Soc. 2005. V. 25. P. 2559.
7. *Леманов В.В., Ярмаркин В.К.* // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 2482.
8. *Сидоркин А.С., Нестеренко Л.П., Смирнов Г.Л. и др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 6. С. 1118.
9. *Сидоркин А.С., Нестеренко Л.П., Смирнов А.Л. и др.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 11. С. 2066.