

## Поляризационные характеристики градиентных толстых пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский  
Институт технической акустики НАН Беларуси

По толстопленочной технологии (методом шликерного литья) получена керамика титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с пространственным изменением состава. В градиентных материалах содержание стронция по толщине изменялось от 0 до 30 мол%. Исследованы структура и поляризационные характеристики полученных образцов. Сдвига петель гистерезиса (ни по оси  $E$ , ни по оси  $P$ ) в градиентных структурах  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x=0-0.3$ ) не обнаружено. Проведен анализ полученных результатов в рамках современных теоретических подходов.

Ключевые слова: многослойные структуры, градиентная керамика, поляризация.

## Polarization characteristics of gradient thick films $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovskiy  
The Institute of technical Acoustics of National Academy of Science of Belarus

**Summary.** Homogeneous and graded  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ceramics was produced by thick-film technique. In the gradient materials the content of strontium changed from 0 to 30 mol% in the direction normal to the surface. The microstructure, phase composition and polarization characteristics of the samples were investigated.

С середины 1990-х годов сформировалось и быстро развивается новое направление в физике полярных диэлектриков – создание и исследование сегнетоэлектрических структур с изменяющимися по объему характеристиками [1]. Достигнут существенный прогресс в получении градиентных структур различного состава с электрофизическими характеристиками, превосходящими параметры пространственно однородных образцов. Особенно большой объем исследований был выполнен по изучению структур на основе твердых растворов титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) с пространственным изменением соотношения барий/стронций [2–3].

Отличительной особенностью BST является то, что его сегнетоэлектрические характеристики (температура Кюри, спонтанная поляризация и др.) монотонно меняются с увеличением концентрации стронция [4–5]. Высокие диэлектрические характеристики этих материалов и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое применение при изготовлении элементов памяти, конденсаторов, варисторов, СВЧ-устройств. Создание градиентных структур на основе BST позво-

лило во многом преодолеть основной недостаток, присущий однородным материалам, – их температурную нестабильность, обусловленную сильным изменением диэлектрических характеристик в рабочей области температур [2, 6].

Кроме несомненной практической перспективы градиентные сегнетоэлектрики весьма интересны и с научной точки зрения, в плане исследования в них особенностей сегнетоэлектрической неустойчивости, процессов поляризации и т.п. В отличие от однородных сегнетоэлектриков, характеризующихся симметричной петлей гистерезиса относительно осей поляризации  $P$  (заряда  $Q$ ) и приложенного поля  $E$ , в некоторых градиентных тонкопленочных структурах наблюдается смещение петли только вдоль оси поляризации [1]. Несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических исследований градиентных сегнетоэлектриков (отраженный в большом числе публикаций в авторитетных изданиях), четкого понимания природы поляризационных процессов в градиентных структурах до сих пор не достигнуто. Большинство исследований по данной тематике посвящено изучению тонкопленочных материалов (толщиной менее 1 мкм). На их свойства значитель-

ное влияние оказывает подложка и в большинстве случаев можно говорить о сегнетоэлектрических характеристиках «тонкая пленка–подложка». Остается во многом «загадочным» наличие в поляризационных экспериментах по тонким пленкам сдвига петли гистерезиса лишь вдоль оси поляризации  $P$  и его отсутствие по оси  $E$ . В то же время известно, что для монокристаллов с градиентом состава (примеси) характерно наличие сдвига петли по обеим осям ( $P$  и  $E$ ). Поэтому исследование процессов поляризации в толстых градиентных (многослойных) пленках, которые могут быть получены в свободном состоянии (без подложки), представляется актуальным. Учитывая, что данные по зависимости величины сдвига петли гистерезиса от толщины структур, полученные в рамках различных теоретических подходов, существенно отличаются, проведение подобных исследований весьма интересно и с точки зрения проверки соответствия указанных теорий эксперименту. Целью данной работы является исследование процессов поляризации градиентных (многослойных) толстых пленок на основе твердых растворов титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0 - 0,3$ ).

**Материал и методы.** Объектом исследования являлись многослойные структуры  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , состоящие из чередующихся слоев, содержание стронция в которых менялось на 5 мол% от  $x = 0$  до  $x = 0,3$ . Для их получения использовался метод шликерного литья. Более подробно технология изготовления указанных материалов приведена в [6].

Кристаллическая структура и фазовый состав исследовались с помощью рентгеновского дифракционного анализа с использованием  $CuK\alpha$  излучения. Исследование микроструктуры и пространственное распределение элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе MIRA (TESCAN) с микроанализатором. Диэлектрические измерения выполнялись с использованием универсального LCR-моста E7–8 на частоте 1 кГц. Определение спонтанной поляризации  $P_s$  и величины коэрцитивного поля  $E_c$  проводилось путем исследования петель гистерезиса (по схеме Сойера–Тауэра). Для электрофизических измерений на поверхности керамики наносились серебряные электроды.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1,а приведена микроструктура градиентной керамики с изменяющимся по толщине составом от  $x = 0$  до  $x = 0,3$ .

Микроструктура различных областей градиентной керамики подобна микроструктуре однородных материалов [6]. В частности, наблюдалось характерное для системы BST уменьшение размера зерна с увеличением концентрации Sr. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях спекания значительного растворения соседних слоев не происходит. Исследование распределения элементов показало, что при высокотемпературной термообработке происходит изменение ступенчатого закона пространственного распределения бария и стронция на квазинепрерывный (рис. 1,б).

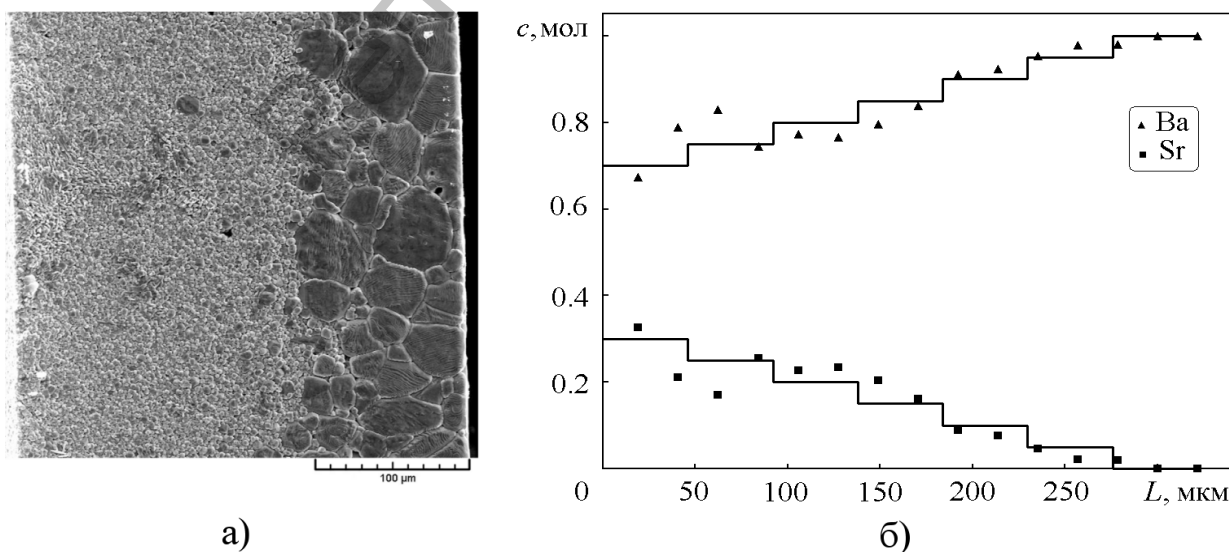


Рис. 1. Градиентная керамика  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с изменением состава от  $x = 0$  до  $x = 0,3$ : а) микроструктура (фотография торца), б) распределение Ba и Sr по толщине.

Типичные дифрактограммы с двух сторон (соответственно для  $x = 0$  (а) и  $x=0.3$  (б)) градиентных толстых пленок  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  приведены на рис. 2. Они свидетельствуют о том, что используемая в данной работе технология позволяет получать однофазные структуры во всем диапазоне концентрации Sr ( $x=0-0.3$ ). При увеличении концентрации стронция имеет место смещение рентгеновских пиков в сторону больших углов. Указанное смещение, т.е. уменьшение пара-

метров ячейки, связано с ростом катионной фракции  $Sr^{2+}$ , поскольку ионный радиус стронция составляет  $1.44 \text{ \AA}$ , а замещает он позиции бария, имеющего больший ионный радиус  $1.61 \text{ \AA}$  [4]. Приведенные данные позволяют предположить, что каждый из пространственных слоев градиентной структуры имеет параметры (в частности диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и спонтанную поляризацию  $P_s$ ), близкие к параметрам однородных материалов соответствующего состава.

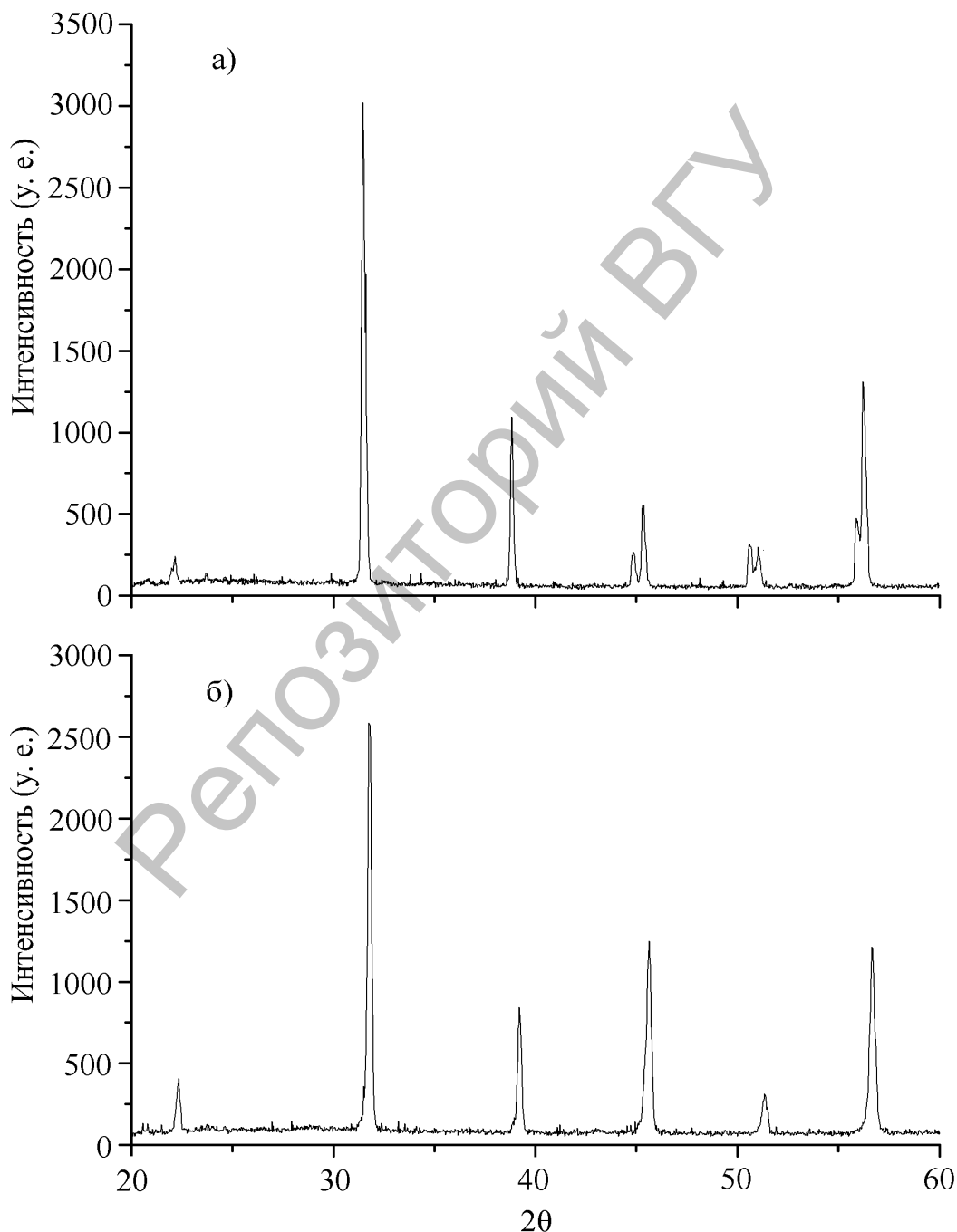


Рис. 2. Рентгенограммы противоположных поверхностей градиентной керамики  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ :  
а)  $x = 0$ , б)  $x = 0,3$ .

Были изучены поляризационные характеристики однородных пленок с составом от  $x=0$  до  $x=0.3$ , (используемых при создании градиентных структур). Зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  от концентрации Sr (при комнатной температуре) представлена на рис. 3. Величина  $P_s$

с увеличением концентрации стронция уменьшается. Изменение поляризации составляет  $dP_s/dx \sim 0.12$  мкКл/(см<sup>2</sup>·мол%), что соответствует литературным данным для объемных керамических соединений [5].

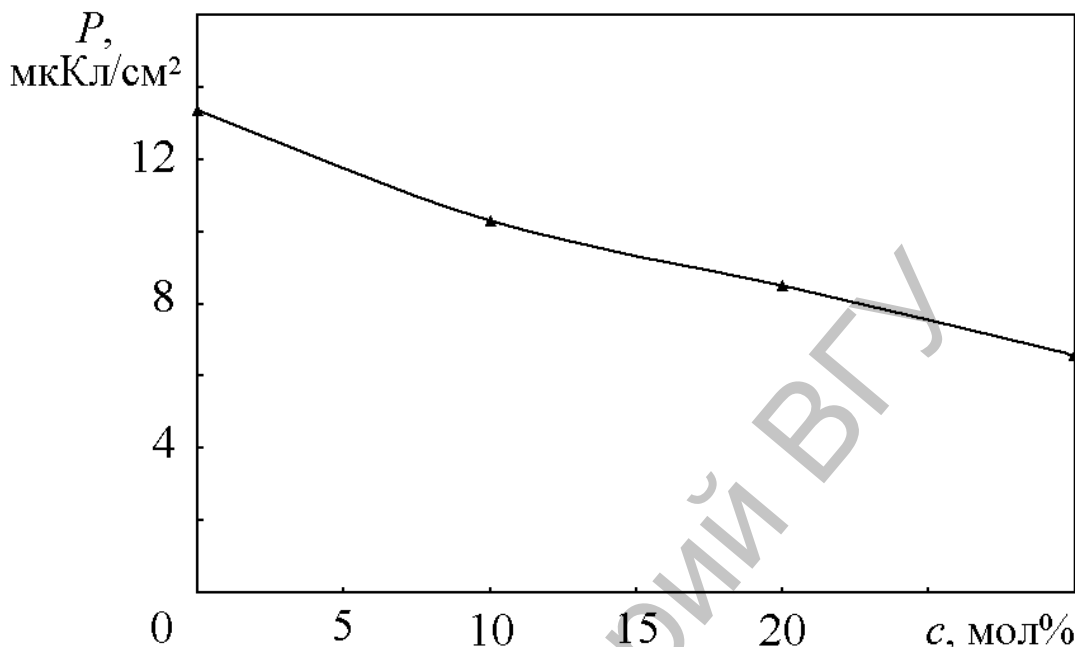


Рис. 3. Зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  однородной керамики  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  от концентрации стронция.

Как было отмечено, наличие в градиентных системах пространственно зависящей поляризации (со своей температурной зависимостью  $P_s(T)$  в каждом из слоев) может приводить к существенным особенностям поляризационных процессов в них, а именно к сдвигу петли гистерезиса вдоль оси поляризации. Однако заметного сдвига петель гистерезиса в исследуемой градиентной BST-керамике обнаружено не было. Они имели практически симметричный вид с  $E_s \approx 9$  мкКл/см<sup>2</sup> и были подобны петлям однородных материалов.

В теоретических исследованиях, выполненных в рамках феноменологического подхода, различие между функцией свободной энергии неоднородного сегнетоэлектрика  $F(P)$  и стандартной функцией Ландау–Гинзбурга  $F_L(P)$  обусловлено пространственной зависимостью термодинамических коэффициентов и учетом градиентного члена  $\sim (dP/dz)^2$  [1]. Было получено простое выражение для «встроенного» заряда, проявляющегося в сдвиге петли гистерезиса вдоль оси поляризации:

$$\Delta Q = \frac{k}{L_0} \int_0^L z \frac{dP}{dz} dz, \quad (1)$$

где  $k = C_Q/C_F$ ,  $C_F$  – емкость сегнетоэлектрика,  $C_Q$  – эталонная емкость в схеме Сойлера–Тауэра,  $L$  – толщина сегнетоэлектрика.

Аналогичное выражение для сдвига петли гистерезиса (без наличия коэффициента  $k$ ) получено в работе [7] на основе микроскопической модели, описывающей поведение многослойных градиентных сегнетоэлектриков (поперечная модель Изинга). В альтернативном подходе, развитом М. Marvan и J. Fousek [8], обосновывается необходимость учета в разложении свободной энергии добавочного члена  $\Delta F = -\gamma P \text{grad} c$ , обусловленного изменением химического состава  $c(z)$ . Введение такого члена эквивалентно наличию в системе эффективного «градиентного» электрического поля  $E_{\text{эф}} = \gamma \text{grad} c$ , обеспечивающего ориентацию спонтанной поляризации и появление индуцированной поляризации  $P_i = \epsilon_0 \epsilon \gamma \text{grad} c$ . Подчеркивая динамический характер эффектов, проявляющихся при поляризации градиентных структур в сильных электрических

полях  $E=E_0 \cos \omega t$ , авторы показали, что количественное описание их возможно лишь на основе строгого решения кинетических уравнений. При разумных допущениях было установлено, что величина смещения центра петли гистерезиса пропорциональна градиенту состава в образце:

$$\Delta Q = f(P_s, E_0, T) \gamma \text{grad}c. \quad (2)$$

Подобный результат ( $\Delta Q \sim \text{grad}c$ ) был получен J.V. Mantese [9] в рамках модифицированной модели Слэтера в одной из первых работ, посвященной теоретическому описанию поведения градиентных сегнетоэлектриков.

Ряд работ посвящено теоретическому исследованию поведения многослойных сегнетоэлектрических структур на основе анализа уравнений электродинамики. Наиболее последовательно данный подход был реализован в работе L. Pintilie и I. Voeragu [10], в которой были учтены особенности процессов поляризации в отдельных слоях структуры. Поляризационный сдвиг петли гистерезиса был объяснен присутствием непереключаемой части поляризации, обусловленной различием состава слоев, который определяется выражением:

$$\Delta Q = \sqrt{n \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{\varepsilon_i} \right)^{-1} \left( \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{\varepsilon_i} \right)}, \quad (3)$$

где  $P_i$  – непереключаемая часть поляризации  $i$ -го слоя,  $n$  – число слоев в структуре.

Отметим, что в указанных работах отсутствует последовательный анализ влияния размеров структур (толщины) на величину  $\Delta Q$ . В то же время функциональная зависимость величины  $\Delta Q$  от толщины градиентных структур, в рамках различных подходов, существенно отличается. Как следует из (1), при фиксированной разности концентрации  $\Delta c$  (и, соответственно,  $\Delta P(c)$ ) на границах пленки величина  $\Delta Q \sim L$ , т.е. увеличивается с ростом ее толщины. В то же время согласно (2) величина поляризационного сдвига определяется значением  $\text{grad}c$ , в этом случае (при  $\Delta c = \text{const}$ )  $\Delta Q \sim 1/L$ , т.е. эффект будет значителен только в тонкопленочных градиентных сегнетоэлектриках. В рамках электродинамического подхода оценить влияние размерных факторов (на основе соотношения (3)) на процессы поляризации градиентных структур затруднительно.

Концентрация Sr в исследуемых нами материалах изменялась по толщине в интервале от  $x=0$  (чистый титанат бария) до  $x=0.3$  (с шагом  $\Delta x=0.05$ ). Общая толщина образцов составляла  $L \approx 330$  мкм. Заметного сдвига петель гистерезиса в градиентных толстопленочных структурах не наблюдалось. Оценка величин «встроенного» заряда для объемных материалов BST (с  $x=0-0.3$ ), сделанная по формулам (1) и (2), дает значения 1500 и 2.5 мкКл/см<sup>2</sup> соответственно. Сдвиг петли

на такую величину, очевидно, должен регистрироваться экспериментально. Отметим, что максимальное значение напряженности переменного электрического поля, используемого в наших экспериментах, составляло  $E=3$  кВ/мм. При таких напряженностях в градиентных тонкопленочных структурах BST аномальные поляризационные эффекты ( $\Delta Q \neq 0$ ) уже проявляются [1].

Количественные оценки сдвига в рамках теории Marvan–Fousek затруднены из-за неопределенности значения ключевого феноменологического параметра  $\gamma$ . Однако в рамках этого подхода можно провести сравнительный анализ для тонкопленочных и объемных структур. Действительно, суммарная величина изменения концентрации химического состава  $\Delta c$  (или  $\Delta x$ ) в тонкопленочных структурах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и исследуемых в нашей работе равны. Однако толщины  $L$  образцов существенно отличаются (в  $10^2-10^3$  раз). Поэтому из (3) следует, что для толстопленочных (объемных) материалов сдвиг петли будет незначителен ( $\Delta Q \approx 0.1$  мкКл/см<sup>2</sup>). «Встроенный» заряд такой величины не может привести к значительному смещению петли гистерезиса, что согласуется с нашими экспериментами.

Отметим, что в работе [11] особенности поведения градиентных тонких пленок в сильном переменном электрическом поле связываются с контактными явлениями на границе электродпленка и наличием в образце асимметричного тока проводимости. Исследуемые в нашей работе материалы имели достаточно большое сопротивление по постоянному току ( $\rho \approx 2 \cdot 10^{11}$  Ом·м), не зависящее от полярности приложенного поля. С помощью создания искусственной асимметрии проводимости по методу, описанному в работе [11] (при включении параллельно исследуемому образцу диода с ограничительным сопротивлением), нами наблюдались эффекты, характерные для тонкопленочных градиентных сегнетоэлектриков (в частности, сдвиг петли гистерезиса вдоль оси поляризации). Очевидно, что наличие такого сдвига не связано с «внутренними» процессами, проходящими в градиентных объемных материалах.

**Заключение.** Наличие эффективного поля  $E_{\text{вн}}$  в теории Marvan–Fousek должно также приводить к горизонтальному сдвигу петли гистерезиса (вдоль оси  $E$ ). В выполненных нами исследованиях поляризационных характеристик градиентных толстых пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  такого сдвига зафиксировано не было. Можно предположить, что это связано со следующим обстоятельством. В системе BST изменение состава происходит за счет замены элементов, являющихся гомологами (Ba и Sr), обладающих близкими электронными конфигурациями и одинаковым

зарядом ионов. Поэтому величина  $\gamma$  (и соответственно,  $E_{\text{вн}}$ ) мала для проявления указанного эффекта. В других системах, где происходит замена (внедрение) химических элементов с различными зарядами ионов (например, в градиентных монокристаллах ТГС:Cr<sup>3+</sup>), величина  $\gamma$  может оказаться существенно выше, что позволяет наблюдать эффект даже при меньших градиентах состава [12].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponders / J.V. Mantese, S.P. Alpay. – Springer, New York, 2005. – 153 p.
2. Slowak, R. Functional graded high-K Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for capacitor structures with low temperature coefficient / R. Slowak, S. Hoffmann, R. Liedtke, R. Waser // Integrated Ferroelectrics. – 1999. – Vol. 24. – P. 166–179.
3. El-Naggar, M.Y. Graded ferroelectric capacitors with robust temperature characteristics / M.Y. El-Naggar, K. Dayal, D.G. Goodwin, K. Bhattacharya // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 114115–114120.
4. Lemanov, V.V. Phase transition and glasslike behavior in Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> / V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 3151–3157.
5. Hilton, A.D. Dielectric properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics / A.D. Hilton and B.W. Ricketts // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – Vol. 29. – P. 1321–1325.
6. Shut, V.N. Compositionally Graded BST Ceramics Prepared by Tape Casting / V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko // Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 386. – P. 125–132.
7. Cao, H.-X. Thermodynamic properties of compositionally graded Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films / H.-X. Cao, Y.-H. Gao, Q. Jiang, Z.-Y. Li // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 1628–1634.
8. Marvan, M. Theory of compositionally graded ferroelectrics and pyroelectricity / M. Marvan, P. Chvosta, J. Fousek // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 221922–221924.
9. Mantese, J.V. Slater model applied to polarization graded Ferroelectrics / J.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71. – P. 2047–2049.
10. Pintilie, L. Simple model of polarization offset of graded ferroelectric structures / L. Pintilie, I. Boerasu, M.J.M. Gomes // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 9961–9967.
11. Bouregba, R. Asymmetrical leakage as a possible origin of the polarization offsets observed in compositionally graded ferroelectric films / R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, G. Le Rhun // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 5583–5591.
12. Шут, В.Н. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ТГС с неоднородным распределением примеси хрома / В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 115–119.

Поступила в редакцию 15.04.2010

Адрес для корреспонденции: e-mail: ita@vitebsk.by – Шут В.Н.