Синтез и исследование локальных сегнетоэлектрических свойств тонких пленок цирконат титаната свинца, полученных золь-гель методом

Д. А. Киселев, М. В. Силибин, А. А. Дронов, С. А. Гаврилов, В. М. Рощин, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко

Исследованы морфология поверхности и локальные сегнетоэлектрические свойства тонких пленок цирконат титаната свинца (ЦТС), синтезированных золь-гель методом, с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Показано, что поверхность пленок имеет достаточно малую шероховатость ~ 2 нм, и малый средний размер зерна — 20 нм. Установлено, что пленка поляризуется при приложении как положительного, так и отрицательного потенциала к системе "зонд – образец". Определены времена релаксации сигнала остаточного пьезоотклика и произведен расчет скорости бокового движения доменной стенки для пленок ЦТС.

Ключевые слова: тонкие пленки ЦТС, золь-гель метод, сегнетоэлектричество, доменная стенка, сканирующая зондовая микроскопия

In this paper using scanning probe microscopy investigations of surface morphology and local ferroelectric properties of sol-gel deposited PZT thin films are presented. It is shown that the films have sufficiently low surface roughness about 2 nm, and small grain size about 20 nm. Possibility of the film polarization by applying both positive and negative potential between the SPM probe and the sample is demonstrated. Additionally times of residual piezoresponse signal relaxation are measured and velocity of the domain wall for the PZT films is calculated.

Keywords: PZT thin films, sol-gel method, ferroelectricity, domain wall, scanning probe microscopy.

Введение

Тонкие пленки твердых растворов $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ — ЦТС являются одними из самых эффективных материалов при создании устройств микроэлектромеханики и ИК-сенсоров [1, 2]. Для этих целей оптимальными считают составы, соответствующие области морфотропной фазовой границы (МФГ), которая разделяет тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы, и где практически важные физические параметры проходят через максимум [3]. Исследование переключения поляризации в тонких пленках может дать дальнейшее понимание механизмов переключения в сегнетоэлектрических материалах [4]. Тонкие пленки на основе ЦТС имеют хорошо структурированную решетку, подобную отдельным кристаллам, однако содержат много структурных дефектов, типа дислокаций и дефектов на границах зерен. В то же время, решетка не сочетается между подложкой и объемом пленки, что вызывает механические напряжение в пленке — растягивающие или сжимающие, в зависимости от материала подложки [5]. Эти типы дефектов могут влиять на свойства тонких пленок и исследование таких локальных свойств методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) представляет интерес для практического применения пленок ЦТС в переключаемых устройствах.

Цель настоящей работы — синтез и исследование локальных сегнетоэлектрических свойств золь-гель тонких пленок ЦТС состава близкого к МФГ методами СЗМ.

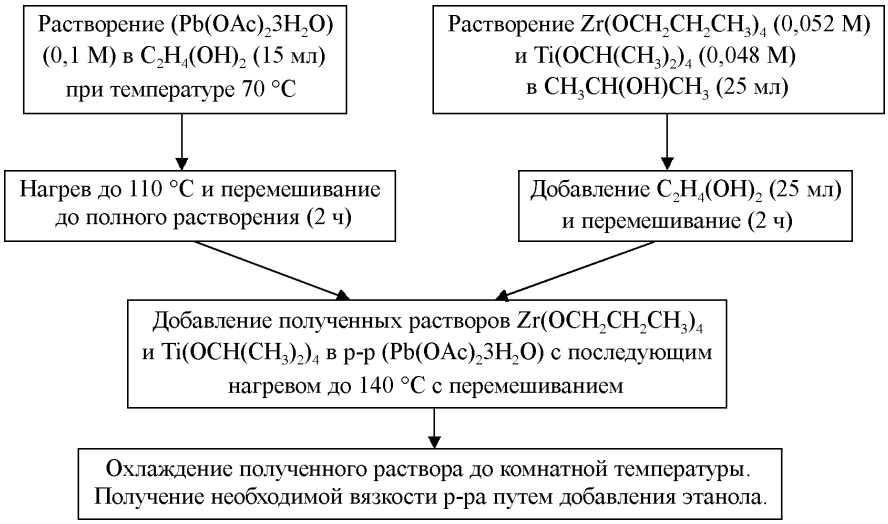

Рис. 1. Схема синтеза рабочего раствора ЦТС.

Методика эксперимента

Образцы пленок ЦТС, были получены золь-гель методом путем многократного вытягивания подложки — пластины кремния с ориентацией поверхности (100). В качестве исходных материалов использовали $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ (Arcos organics), $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, 97% (Aldrich) и $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, 70% раствор в пропаноле (Alfa Aesar).

Синтез прекурсора для осаждения пленок ЦТС представлен в [6] однако в нашем случае на последнем этапе заменен растворитель на этанол для достижения требуемой вязкости прекурсора при спининговании и вытягивании подложки из раствора. Схема синтеза приведена на рис. 1.

Для получения высокой однородности пленок ЦТС, получаемых при вытягивании из раствора, сразу после вытягивания образец сушили на воздухе при 100°С, что позволило добиться наиболее равномерной по толщине и шероховатости пленки на поверхности подложки (рис. 2).

Исследования морфологии поверхности и локального пьезоотклика пленок проводили на зондовой нанолаборатории NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Москва) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) при приложении переменного напряжения U_{AC}= 10 В с частотой f= 150 кГц. Для исследования морфологии поверхности и визуализации доменной структуры использовали кремниевые кантилеверы NSG10/Pt (НТ-МДТ, Москва) с платиновым проводящим покрытием.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена морфология поверхности пленки ЦТС. Из статистического анализа поверхности тонкой пленки установлено, что шероховатость пленки не превышает 2 нм, что говорит о хорошем

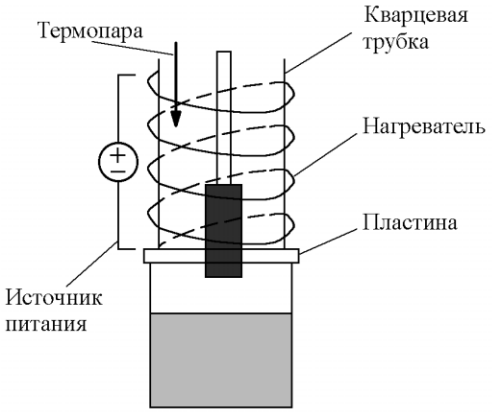

Рис. 2. Схематичное изображение резистивного нагревательного элемента.

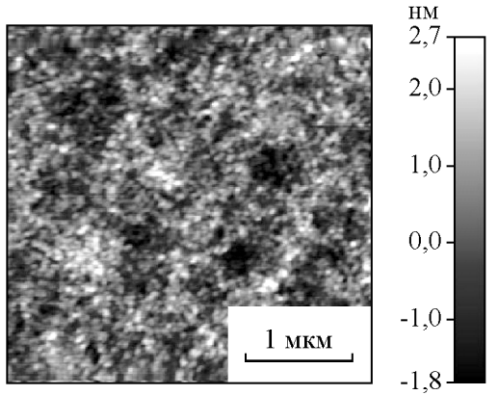

Рис. 3. Топографическое изображение поверхности пленки ЦТС.

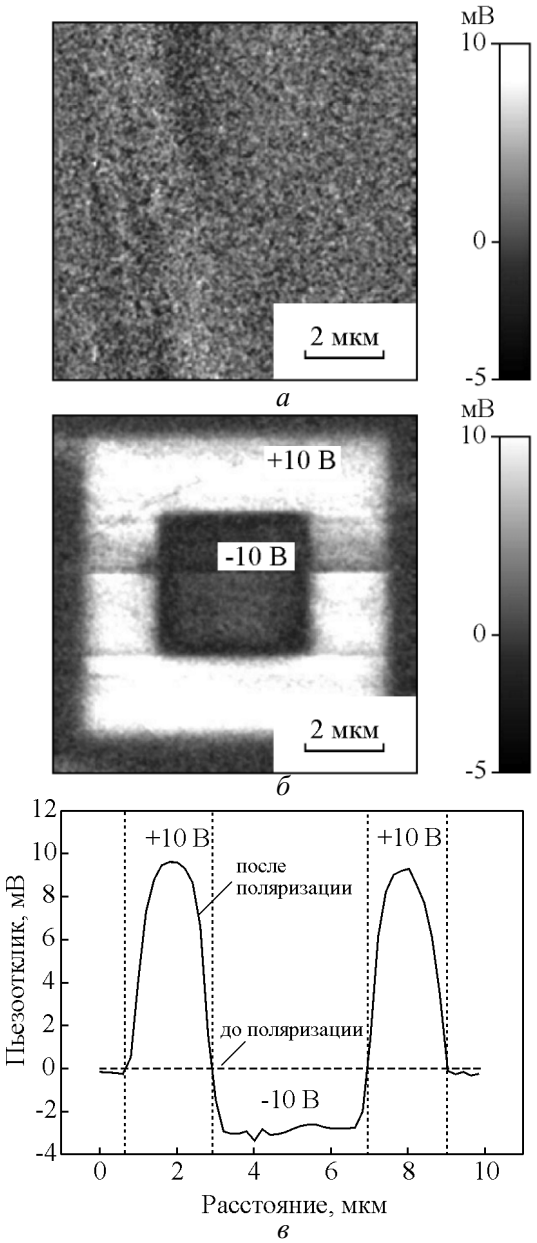

Рис. 4. Пьезоотклик пленки ЦТС до (*а*) и после (*б*) воздействия постоянного потенциала ± 10 В; *в* — профиль пьезоотклика из (*а, б*), проведенный посередине сканируемых областей.

качестве поверхности исследуемого образца. Средний размер зерен равен 20 нм.

На рис. 4 показаны изображения сигнала распределения пьезоотклика, полученные в режиме СМП до и после приложения потенциала (± 10 В — “светлые” и “темные” области) к системе “зонд – образец”. Как видно из рис. 4*а* исходный сигнал пьезоотклика близок к 0. Это говорит о том, что исследуемый образец не обладает спонтанной поляризацией. Однако при приложении постоянного напряжения, происходит переключение пленки ЦТС под действием постоянного напряжения (рис. 4*б*), причем уровень сигнала заполяризованных областей (“светлая” и “темная” области) отличается в 2 раза (рис. 4*в*). По всей видимости, этот эффект связан с анизотропией сегнетоэлектрических свойств пленки ЦТС.

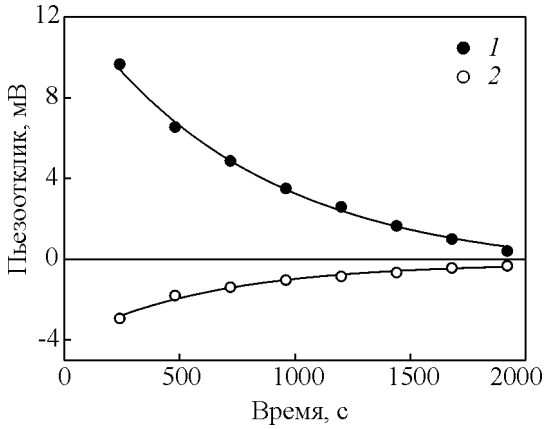

Рис. 5. Кривые релаксации: *1* — “положительной”, *2* — “отрицательной” областей из рис. 4*б*. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация по формуле (1).

Для исследования процесса релаксации сигнала в данном материале заполяризованную область подвергали многократному сканированию. Релаксационные зависимости сигнала пьезоотклика представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, заполяризованные “положительные” и “отрицательные” области неустойчивы во времени, и достаточно быстро релаксируют. Для определения времен релаксации, к полученным релаксационным зависимостям применили формулу Кольрауша – Вильяма – Ваттса, которую обычно используют для описания релаксации в системах с диполь-дипольным взаимодействием [7]:

$$R(t) = R_0 - R_1 \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\beta}\right], \qquad (1)$$

где t — время, t_0 — время релаксации, R_0 и R_1 — параметры пьезоотклика, β — показатель экспоненты. В случае релаксации по Дебаю, значения $\beta = 1$. В нашем случае, для пленки ЦТС получены следующие значения для “положительной” (светлой) области — $t = 230$ с, $\beta = 0{,}3$, для “отрицательной” (темной) — $t = 170$ с, $\beta = 0{,}3$.

Времена релаксации, как для положительной, так и для отрицательной областей малы, что отражает поверхностную природу поляризации в данном

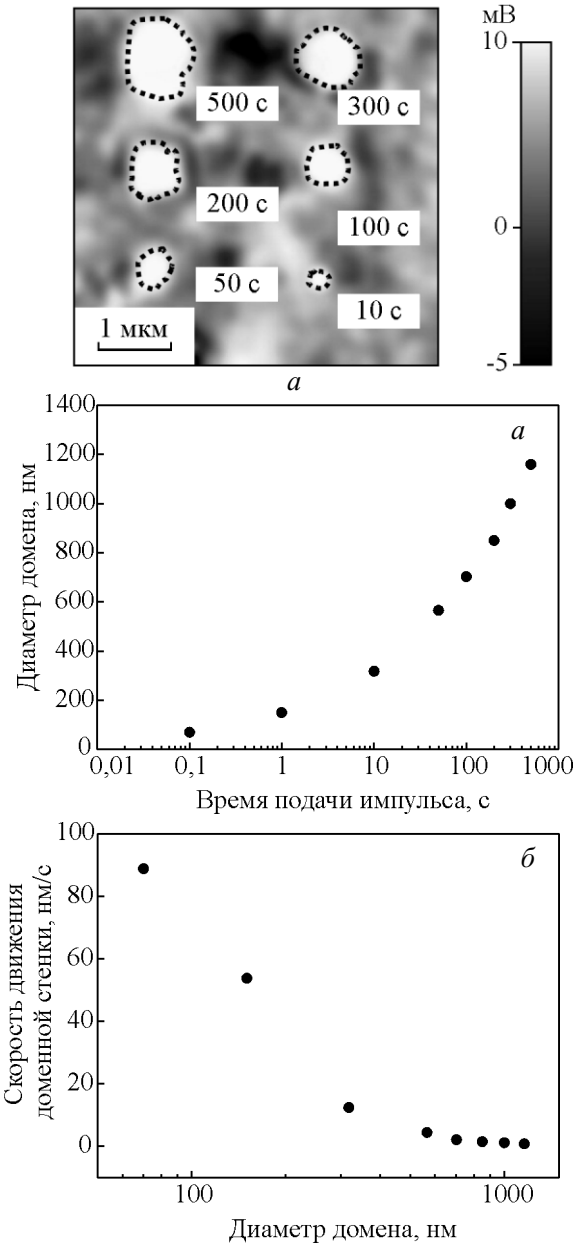

Рис. 6. Локальная поляризация поверхности пленки ЦТС постоянным напряжением (+10 В) различным временем подачи импульса (*а*), диаметр домена как функция времени (*б*), график зависимости бокового движения доменной стенки (*в*).

материале. Это связано с тем, что при многократном сканировании идет процесс перераспределения поверхностного заряда под зондом.

Используя метод СМП с проводящим кантилевером, позволяющим создавать наноразмерные круглые домены путем подачи на него импульсов постоянного напряжения с разной амплитудой (записывающее напряжение) и продолжительностью (время записи), была измерена зависимость размеров индуцированных доменов от указанных параметров. Как сообщалось ранее [8], в эпитаксиальных тонких пленках ЦТС выше некоторого порога, связанного с минимальным полем, необходимым для переключения поляризации, наблюдается линейная зависимость размера домена от величины записывающего напряжения.

На рис. 6*а* показан массив из шести заполяризованных областей, созданных путем приложения импульсов постоянного напряжения фиксированного значения (V_{tip} = +10 В) и разной продолжительности — от 10 до 500 с. Видно, что диаметр домена D сильно зависит от длительности импульса записывающего напряжения τ, приложенного между зондом кантилевера и нижним электродом. Созданные таким образом домены оказались стабильны в течении 30 мин, что позволило получить СМП изображение. Все видимые домены были однородны и хорошо очерчены, случайно возникших доменов не наблюдали. Наименьший стабильный домен, "записанный" приложением постоянного напряжения имеет диаметр D ~ 200 нм (τ = 10 с). Это в нашем эксперименте, вероятно, минимальный размер области, которая может быть создана в неоднородном электрическом поле иглы кантилевера. Логарифмическая зависимость размера домена диаметром D от длительности импульса τ при фиксированном приложенном постоянном напряжении V_{tip} = +10 В показана на рис. 6*б*, при этом диаметр домена изменялся на 600% при увеличении времен записи от 0,1 с до 500 с. Видно, что процесс роста доменов быстрый при малых временах записи τ <100 с, и очень медленный — для τ > 300 с. Минимальное значение диаметра домена фиксировали на уровне 70 нм (не представлено на рисунке), то есть на уровне, который можно соотнести со стандартным радиусом кривизны острия иглы кантилевера, использованной в эксперименте 30 – 40 нм. Полученные данные указывают на то, что процесс переключения состоит из двух этапов. На первом этапе домены быстро зарождаются и прорастают на всю толщину пленки под иглой кантилевера (в нашем случае толщина пленки составляет ~ 100 нм); на втором этапе происходит более медленное радиальное движение доменной стенки наружу, перпендикулярно направлению поляризации, приводящее к увеличению поперечного размера домена.

Мы проанализировали это радиальное движение доменной стенки в рамках модели запиннингованной упругой системы путем сравнения скорости движения доменной стенки и силы, действующей на стенку за счет электрического поля E, приложенного к игле. Рассматривая массив заполяризованных

доменов, полученных при записи с последовательно увеличивающейся длительностью импульса, мы определили скорость движения доменной стенки — $v = \frac{D(\tau_1) - D(\tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}$ — разность диаметров доменов при двух временах записи, деленную на разность самих этих времен (рис. 6*в*). В тоже время, несмотря на то, что поле $E(r)$ является весьма неоднородным на больших расстояниях, его можно считать постоянным при очень малой толщине доменной стенки.

Термоактивационная зависимость скорости движения доменной стенки от диаметра домена (рис. 6), свидетельствует, что наши экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с характерным эффектом ползучести [9], на протяжении нескольких порядков изменения скорости бокового движения доменной стенки в тонких сегнетоэлектрических пленках — 10^{-7} – 10^{-9} м/с. Детальный анализ возможных микроскопических механизмов наблюдаемой ползучести доменных стенок позволяет предположить, что он связан с конкуренцией между упругостью и пиннингом в неупорядоченном потенциале.

Выводы

Разработана новая технология получения пленок ЦТС золь-гель методом. Из статистического анализа морфологии пленки ЦТС получены значения шероховатости (2 нм) и среднего размера зерна (20 нм). Методом СМП установлено, что пленка является несамополяризованной, однако, при приложении как положительного, так и отрицательного постоянного напряжения на ее поверхности возникает поверхностный заряд, который не устойчив при многократном сканировании, что позволило в дальнейшем рассчитать время релаксации заряда в данных материалах. Проведен расчет скорости бокового движения доменной стенки.

Локальные измерения на наномасштабном уровне позволяют утверждать, что данные пленки ЦТС стехиометрического состава могут быть пригодны в качестве потенциальных объектов для создания сегнетоэлектрической памяти.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009 – 2013" ГК 14.740.11.1064 и при финансовой поддержке Минобрнауки России на оборудовании ЦКП "Материаловедение и металлургия" на базе НИТУ "МИСиС".

Литература

1. Shorrocks N.M., Patel A., Walker M.J., Parsons A.D. Integrated thin film PZT pyroelectric detector arrays. Microelectronic Ingineering, 1995, v. 29, p. 59 – 66.
2. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. Rep. Prog. Phys., 1998, v. 61, p. 1267 – 1324.
3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974, 288 с.
4. Ricinschi D., Noda M., Okuyama M., Ishibashi Y., Iwata M., Mithseriu L. A Landau-theory-based computational study of in-plane and out-of plane polarization components role in switching of ferroelectric thin films. J. Korean Phys. Soc., 2003, v. 42, p. 1232 – 1236.
5. Киселев Д.А., Холкин А.Л., Богомолов А.А., Сергеева О.Н., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. Пьезо- и пироэлектрические петли гистерезиса униполярных тонких пленок цирконата-титаната свинца. ПЖТФ, 2008, т. 34, с. 28 – 35.
6. Livage C., Safari A., Klein L.C. Glycol-based sol-gel process for the fabrication of ferroelectric PZT thin films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, v. 2, p. 605 – 609.
7. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q., Rodriguez B.J. Local polarization dynamics in ferroelectric materials. Rep. Prog. Phys., 2010. v. 73, p. 056502(67).
8. Paruch P., Tybell T., and Triscone J.-M.. Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ thin films. Appl. Phys. Lett., 2001, v. 79, p. 530 – 532.
9. Paruch P., Giamarchi T., Tybell T., Triscone J.-M. Nanoscale studies of domain wall motion in epitaxial ferroelectric thin films. J. Appl. Phys. 2006, v. 100, p. 051608(10).

Статья поступила в редакцию 11.07.2012 г.

Киселев Дмитрий Александрович *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области сканирующей зондовой микроскопии. E-mail: dm.kiselev@misis.ru.*

Силибин Максим Викторович *— Национальный исследовательский университет "МИЭТ", кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии наноматериалов. E-mail: sil_m@miee.ru.*

Гаврилов Сергей Александрович *— Национальный исследовательский университет "МИЭТ", доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Специалист в области технологии наноматериалов. E-mail: pcmfe@miee.ru.*

Дронов Алексей Алексеевич *— Национальный исследовательский университет "МИЭТ", аспирант. Специалист в области наноструктурированных материалов. E-mail: noiz@mail.ru.*

Рощин Владимир Михайлович *— Национальный исследовательский университет "МИЭТ", доктор технических наук, профессор, декан. Специалист в области технологии наноматериалов. E-mail: rvm@miee.ru.*

Малинкович Михаил Давыдович *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области сканирующей зондовой микроскопии. E-mail: malinkovich@yandex.ru.*

Пархоменко Юрий Николаевич *— Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", доктор физико-математических, заведующий кафедрой. Специалист в области исследования полупроводниковых материалов.*