

Научная статья

УДК 538.956

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16102>

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА PMN (111) ОТ ТОЛЩИНЫ

А. Ф. Вакуленко¹ ✉, С. Б. Вахрушев²,
Е. Ю. Королева¹, Е. А. Васильева³

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

³ НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия
✉ sasha705@mail.ru

Аннотация. В работе проведены измерения диэлектрической проницаемости монокристаллов магнониобата свинца PMN (111) с толщинами 400, 25 и 10 мкм на частоте 0,1 Гц. Образцы имели форму плоскопараллельных пластин, полученных шлифовкой вручную и были покрыты металлическими электродами Cr-Au толщиной 80 нм. Топография поверхностей образцов контролировалась методом атомной силовой микроскопии. Были измерены температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне от 150 до 350 К. Проанализировано изменение температурных зависимостей ϵ' при варьировании толщины монокристалла. Показано, что при уменьшении его толщины пик на температурной кривой ϵ' смещается в сторону более высокой температуры, а его ширина значительно увеличивается. Предложено феноменологическое выражение для описания зависимости величины диэлектрической проницаемости от толщины монокристалла.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, релаксор, магнониобат свинца, диэлектрическая проницаемость, температурная зависимость, толщина монокристалла

Финансирование: Вакуленко А. Ф., Вахрушев С. Б., Королева Е. Ю. выполняли исследование при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-02-00724 А). Часть исследований осуществлялась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер – RF – 2296.61321X0014).

Для цитирования: Вакуленко А. Ф., Вахрушев С. Б., Королева Е. Ю., Васильева Е. А. Зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла PMN (111) от толщины // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 1. С. 16–23. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16102>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16102>

THE PERMITTIVITY – THICKNESS RELATIONSHIP OF A PMN (111) SINGLE CRYSTAL

A. F. Vakulenko¹ ✉, S. B. Vakhrushev²,
E. Yu. Koroleva¹, E. A. Vasilyeva³

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia;

³ NRC "Kurchatov Institute" – Central Research Institute KM "Prometheus", St. Petersburg, Russia
✉ sasha705@mail.ru

Abstract. In this work, the permittivity measurements of lead magnoniobate PMN (111) single crystals with thicknesses of 400 μm , 25 μm and 10 μm have been carried out at a frequency of 0.1 Hz. The samples in the form of plane-parallel plates were prepared by hand grinding and then their sides were coated with 80 nm Cr-Au electrodes. The topography of the sample surfaces was controlled by AFM. The temperature dependences of the complex permittivity were obtained in the range from 150 to 350 K. The changes in the temperature dependences of ε with varying the thickness of the single crystals were analyzed. The peak on the temperature curve of ε' was shown to shift to a higher temperature with a decrease in the sample's thickness, and its width increasing significantly. A phenomenological expression was proposed to describe the permittivity – thickness relationship of a single crystal.

Keywords: ferroelectric, relaxor, lead magnoniobate, permittivity, temperature dependence, single-crystal thickness

Funding: Vakulenko A. F., Vakhrushev S. B., Koroleva E. Yu. carried out the research funded by Russian Foundation for Basic Research (grant No. 20-02-00724 A). A part of the research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 13.CCP.21.0014 (075-11-2021-068). The unique identification number is RF – 2296.61321X0014).

For citation: Vakulenko A. F., Vakhrushev S. B., Koroleva E. Yu., Vasilyeva E. A., The permittivity – thickness relationship of a PMN (111) single crystal, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (1) (2023) 16–23. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16102>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Такие устройства, как ультразвуковые двигатели, микронасосы, акселерометры, сонары, созданы на основе сегнетоэлектрических материалов [1 – 3]. Для развития этих и других аналогичных устройств необходимы материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким коэффициентом электромеханической связи [4 – 6]. Указанным требованиям отвечают, в первую очередь, твердые растворы релаксоров с сегнетоэлектриками. В работе [4] подробно рассмотрено развитие и применение нескольких поколений подобных материалов: это бинарные соединения релаксоров с титанатом свинца (PMN-PT, PZN-PT) и тройные соединения – PIN-PMN-PT. Замечательные характеристики данных материалов позволяют значительно расширять возможности пьезоэлектрических преобразователей в различных областях их применения [7]. Известно, что толщина пьезоматериала зависит от используемой рабочей частоты пьезоэлемента [7] (например, в диапазоне 1 – 20 МГц для медицинской визуализации) и обычно находится в интервале от 100 до 1000 мкм. Влияние ограничения геометрических размеров на свойства данных материалов как в виде монокристаллов либо керамики [8, 9], так и в виде тонких пленок [10] является предметом интенсивного изучения. Приводятся различные предположения о причинах связи основных характеристик пьезоматериалов с их толщиной. Так например, в работе [8] ухудшение характеристик материала PMN-PT связывается с образованием поврежденного приповерхностного слоя при подготовке образцов толщиной порядка десятков микрометров, а также с характерными размерами сегнетоэлектрических доменов. В работе [7], наоборот, сообщается о повышении диэлектрической проницаемости при уменьшении толщины монокристалла PZN-PT (12 %) с 750 до 75 мкм. В работе [11] рассмотрены различные факторы влияния на свойства пьезоматериалов и их оценка.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию двух- и трехсоставных пьезоматериалов, практически не изучается основа этих материалов – релаксор магнниобат свинца $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Целями настоящей работы являются измерение, анализ и предварительная интерпретация зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла PMN (111) от его толщины в широком температурном диапазоне.

Подготовка образцов

Для проведения измерений методами диэлектрической спектроскопии и атомной силовой микроскопии были изготовлены монокристаллы PMN с ориентацией поверхностей [111] и значениями толщины от 10 до 400 мкм.

Образцы монокристаллов представляли собой пластины с площадью поверхности порядка 1 – 2 мм² и были получены ручной плоскопараллельной шлифовкой.

Для измерения кристаллографической ориентации образцов использовался рентгеновский дифрактометр Oxford Diffraction SuperNova (производство фирмы Agilent Technologies, США). Резку монокристаллов проводили на станке Struers Accutom 50 (Дания) до толщины пластин порядка 0,5 мм. После этого полученные пластины стачивали вручную до необходимой толщины шлифовкой с помощью наждачной бумаги с зернистостью от P500 до P4000 и полировкой алмазной суспензией DiaPro Nap R (Дания).

Для точного измерения размера в процессе шлифовки образец закрепляли на плоскопараллельной стеклянной призме тонким слоем смолы. Учет толщины слоя смолы и толщины обрабатываемого образца выполняли с помощью рычажной скобы Micron CP-25 (Чехия) и набора концевых мер длины. Измерения проводились с предельно допустимой абсолютной погрешностью $\pm 1,5$ мкм. Все используемые в работе измерительные приборы внесены в Госреестр СИ.

Обе поверхности каждой из пластин покрывали электродами хром-золото толщиной 84 нм (Cr – 4 нм, Au – 80 нм). Напыление электродов проводили при давлении остаточных газов 10^{-6} Торр с использованием вакуумной установки нанесения тонких пленок Moorfield Minilab 080 (Великобритания). Образец подключали к измерительной цепи через проводящий серебряный лак и золотые провода диаметром 25 мкм.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на диэлектрическом спектрометре NOVOCONTROL CONCEPT-80 (Германия), оснащенный системой контроля температуры образца. Измерения проводили в температурном диапазоне от 150 до 350 К; изменение и поддержание температуры образца осуществляли регулированием газообразного потока азота заданной температуры. Для экспериментального исследования возможного наличия полярных структур в ультратонких кристаллах PMN использовали модифицированный метод атомно-силовой микроскопии пьезоотклика (АСМП). При этом использовали атомно-силовой микроскоп AttoAFM I (Германия), снабженный набором внешних измерительных приборов, позволяющих реализовывать метод АСМП.

Результаты и их обсуждение

Методом АСМ были получены изображения топографии поверхности монокристалла PMN (рис. 1); шероховатость поверхности составила величину Ra не более 15 нм на площади размером 20 × 20 мкм.

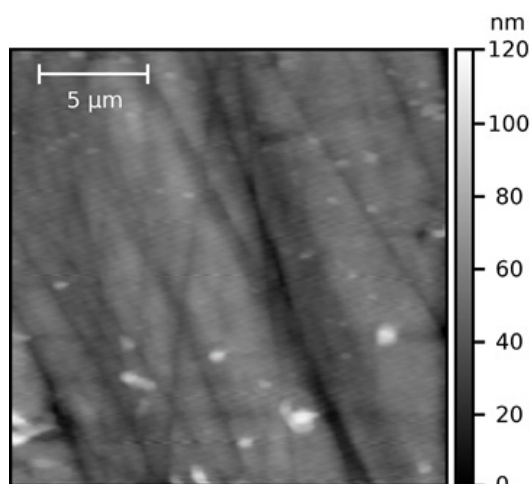


Рис. 1. АСМ-изображение топографии поверхности монокристалла PMN толщиной 10 мкм

Измерения с использованием АСМ проводили при комнатной температуре. Процедура измерения объединяла два метода: АСМП и контактный метод зонда Кельвина [12]. Такая комбинация позволяет проводить измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса и выявлять случаи, когда подобные петли обусловлены не явлением сегнетоэлектричества, а перемещением заряда по поверхности образца.

Результаты измерений указанным комбинированным методом при комнатной температуре показали, что монокристалл PMN с ориентацией поверхности (111) и минимальной толщиной 10 мкм не имеет полярных областей и не находится в сегнетоэлектрическом состоянии.

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры

для монокристаллов PMN разной толщины, мкм: 400, 25 и 10, на частоте 0,1 Гц. Также для наглядной демонстрации уширения пика на измеренной зависимости $\varepsilon'(T)$ приведен график величины $\varepsilon'_{norm} = \varepsilon'/\varepsilon'_{max}$. Результаты для монокристаллов толщиной 25 и 10 мкм были получены усреднением по нескольким измерениям. Суммарная абсолютная погрешность экспериментальных данных оценивается величиной, не превышающей 15 %, и включает как неточность размеров при подготовке образцов, так и вклады от погрешности измерений (влияние контактных эффектов и приборная погрешность).

Анализ полученных данных позволяет отметить, что величина диэлектрической проницаемости чистого PMN убывает на порядок с уменьшением толщины кристалла от 400 до 10 мкм. Позиция максимума кривой $\varepsilon'(T)$ смещается на несколько градусов в сторону повышения температуры. Кроме того, сравнение графиков зависимостей $\varepsilon'_{norm}(T)$ для образцов разной толщины показывает, что пик диэлектрической проницаемости значительно уширяется при уменьшении толщины кристалла.

На рис. 3 представлена зависимость величины диэлектрической проницаемости в максимуме температурной кривой ε'_{max} от толщины образца h . Чтобы количественно охарактеризовать эту зависимость, нами предлагается следующее феноменологическое выражение:

$$\varepsilon'_{max}(h) = A \cdot [1 - \exp(-h/B)], \quad (1)$$

где B – константа, характеризующая скорость спада величины ε' при уменьшении толщины образца; A – безразмерная константа.

Константы данного выражения были найдены путем аппроксимации экспериментальных результатов; они имели следующие значения:

$$A = 37500 \pm 830, B = (70 \pm 44) \text{ мкм.}$$

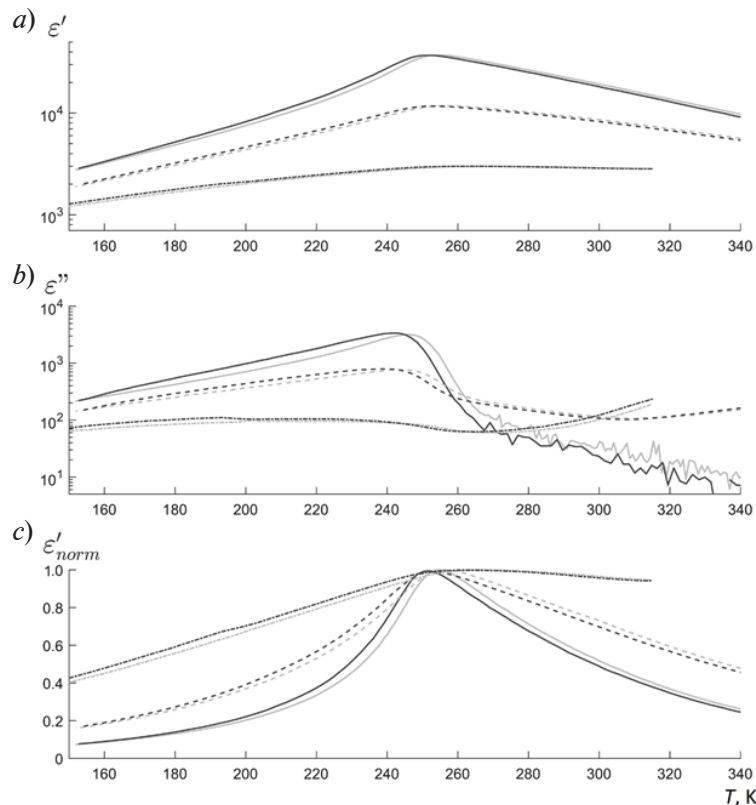


Рис. 2. Температурные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также величины $\varepsilon'_{norm} = \varepsilon'/\varepsilon'_{max}$ (c) для монокристаллов PMN разной толщины, мкм: 400 (сплошные линии), 25 (пунктирные линии) и 10 (точечные линии). Данные получены на частоте 0,1 Гц в режимах нагрева (кривые черного цвета) и охлаждения (серого цвета)

Сравнение полученных нами результатов с данными, которые известны из литературных источников для кристаллов с большей толщиной, указывает на их сходство. Применимость полученного нами феноменологического выражения мы проверили для данных статьи [8], относящихся к релаксору PMN-PT (см. рис. 1 в указанной статье). Несмотря на большую разницу в значениях величины ε'_{\max} (для данных статьи [8] значение $A \approx 6000$), константа B имеет значение, близкое к полученному нами для PMN: $B = (57 \pm 20)$ мкм.

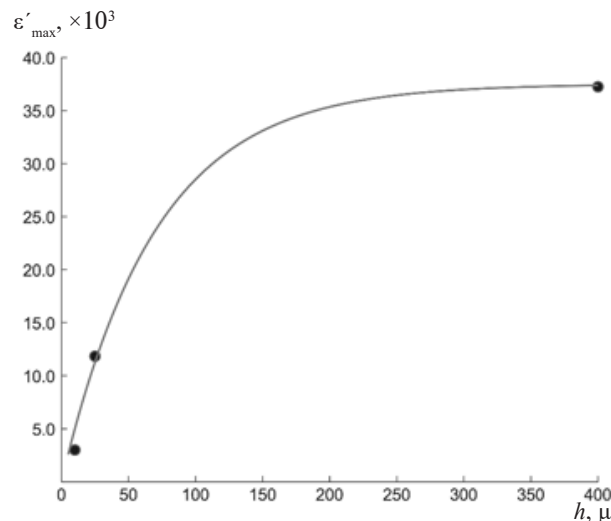


Рис. 3. Зависимость величины ε'_{\max} от толщины образцов (точки) и ее аппроксимация феноменологическим выражением (1) (сплошная линия)

Заключение

В настоящей работе были подготовлены образцы ультратонких монокристаллов магнитообата свинца (111) толщиной от 400 до 10 мкм и измерены их температурные зависимости диэлектрической проницаемости (действительная (ε') и мнимая (ε'') части) в диапазоне от 150 до 350 К. Установлено, что при уменьшении толщины монокристалла позиция пика на кривой $\varepsilon'(T)$ смещается в сторону повышения температуры, а его ширина значительно увеличивается. Для описания зависимости величины диэлектрической проницаемости от толщины монокристалла было предложено феноменологическое выражение $\varepsilon'_{\max}(h)$. Показано, что полученное выражение можно использовать и для описания диэлектрической проницаемости другого сегнетоэлектрика – PMN-PT.

Результаты проведенного исследования являются шагом вперед к объяснению причин связи основных характеристик пьезоматериалов с их толщиной, что весьма полезно при разработке устройств на основе сегнетоэлектриков.

Благодарности

Авторы данной статьи А. Ф. Вакуленко, С. Б. Вахрушев, Е. Ю. Королева благодарят РФФИ (грант № 20-02-00724 А) за финансовую поддержку исследований.

Работа частично выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubois M. A., Murali P. PZT thin film actuated elastic fin micromotor // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 1998. Vol. 45. No. 5. Pp. 1169–1177.
2. Luginbuhl P., Collins S. D., Racine G.-A., Gretillat M.-A., De Rooij N. F., Brooks K. G., Setter N., Microfabricated Lamb wave device based on PZT sol-gel thin film for mechanical transport of solid particles and liquids // Journal of Microelectromechanical Systems. 1997. Vol. 6. No. 4. Pp. 337–346.

3. **Bernstein J. J., Finberg S. L., Houston K., Niles L. C., Chen H. D., Cross L. E., Li K. K., Udayakumar K.** Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 1997. Vol. 44. No. 5. Pp. 960–969.
4. **Baasandorj L., Chen Z.** Recent developments on relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals // *Crystals*. 2022. Vol. 12. No. 1. P. 56.
5. **Chabok H. R., Zhou Q., Alagha Sh., Tian J., Han P., Shung K. K.** Thickness dependent characteristics of high permittivity PMN-0.32 PT single crystal for high frequency medical imaging applications // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 422. No. 1. Pp. 70–76.
6. **Liu G., Zhang Sh., Jiang W., Cao W.** Losses in ferroelectric materials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015. Vol. 89. March. Pp. 1–48.
7. **Dammak H., Guennou M., Ketchazo C., Thi M. Ph., Brochin F., Delaunay T., Gaucher P., Le Clezio E., Feuillard G.** Sample thickness dependence of electromechanical properties of PZN-PT and PMN-PT single crystals // *Proceedings of the 2006 15th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*. 30 July–2 August, Sunset Beach, NC, USA, 2006. Pp. 249–252.
8. **Lee H. J., Zhang S., ShROUT T. R.** Scaling effects of relaxor-PbTiO₃ crystals and composites for high frequency ultrasound // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107. No. 12. P. 124107.
9. **Oh H. T., Joo H.-J., Kim M.-Ch., Lee H.-Y.** Thickness-dependent properties of undoped and Mn-doped (001) PMN-29PT [Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-29PbTiO₃] single crystals // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2018. Vol. 55. No. 3. Pp. 290–298.
10. **Ferri A., Detalle M., Blach J.-F., Warengem M., Rémiencé D., Desfeux R.** Thickness effect on nanoscale electromechanical activity in Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ thin films studied by piezoresponse force microscopy // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110. No. 10. P. 104101.
11. **Ihlefeld J. F., Harris D. T., Keech R., Jones J. L., Maria J.-P., Trolier-McKinstry S.** Scaling effects in perovskite ferroelectrics: Fundamental limits and process-structure-property relations // *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. No. 8. Pp. 2537–2557.
12. **Balke N., Maksymovych P., Jesse S., Kravchenko I. I., Li Q., Kalinin S. V.** Exploring local electrostatic effects with scanning probe microscopy: Implications for piezoresponse force microscopy and triboelectricity // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. No. 10. Pp. 10229–10236.

REFERENCES

1. **Dubois M. A., Muralt P.** PZT thin film actuated elastic fin micromotor, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 45 (5) (1998) 1169–1177.
2. **Luginbuhl P., Collins S. D., Racine G.-A., et al.** Microfabricated Lamb wave device based on PZT sol-gel thin film for mechanical transport of solid particles and liquids, *J. Microelectromech. Syst.* 6 (4) (1997) 337–346.
3. **Bernstein J. J., Finberg S. L., Houston K., et al.** Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 44 (5) (1997) 960–969.
4. **Baasandorj L., Chen Z.** Recent developments on relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals, *Crystals*. 12 (1) (2022) 56.
5. **Chabok H. R., Zhou Q., Alagha Sh., et al.** Thickness dependent characteristics of high permittivity PMN-0.32 PT single crystal for high frequency medical imaging applications, *Ferroelectrics*. 422 (1) (2011) 70–76.
6. **Liu G., Zhang Sh., Jiang W., Cao W.** Losses in ferroelectric materials, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 89 (March) (2015) 1–48.
7. **Dammak H., Guennou M., Ketchazo C., et al.** Sample thickness dependence of electromechanical properties of PZN-PT and PMN-PT single crystals, *Proc. 2006 15th IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, 30 July–2 August, Sunset Beach, NC, USA (2006) 249–252.
8. **Lee H. J., Zhang S., ShROUT T. R.** Scaling effects of relaxor-PbTiO₃ crystals and composites for high frequency ultrasound, *J. Appl. Phys.* 107 (12) (2010) 124107.
9. **Oh H. T., Joo H.-J., Kim M.-Ch., Lee H.-Y.** Thickness-dependent properties of undoped and Mn-doped (001) PMN-29PT [Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-29PbTiO₃] single crystals, *J. Korean Ceram. Soc.* 55 (3) (2018) 290–298.
10. **Ferri A., Detalle M., Blach J.-F., et al.** Thickness effect on nanoscale electromechanical activity in Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ thin films studied by piezoresponse force microscopy, *J. Appl. Phys.* 110 (10) (2011) 104101.

11. Ihlefeld J. F., Harris D. T., Keech R., et al., Scaling effects in perovskite ferroelectrics: Fundamental limits and process-structure-property relations, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (8) (2016) 2537–2557.

12. Balke N., Maksymovych P., Jesse S., et al., Exploring local electrostatic effects with scanning probe microscopy: Implications for piezoresponse force microscopy and triboelectricity, *ACS Nano.* 8 (10) (2014) 10229–10236.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАКУЛЕНКО Александр Феликсович – кандидат физико-математических наук, инженер Научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sasha705@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5541-3409

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4867-1404

КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4370-5417

ВАСИЛЬЕВА Евгения Андреевна – инженер Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов (ЦНИИ КМ) «Прометей», Санкт-Петербург, Россия.

191015, Россия, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
mail@crism.ru

THE AUTHORS

VAKULENKO Aleksandr F.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
sasha705@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5541-3409

VAKHRUSHEV Sergey B.

Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4867-1404

KOROLEVA Ekaterina Yu.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4370-5417

VASILYEVA Evgenia A.

NRC "Kurchatov Institute" - Central Research Institute KM "Prometheus"
49 Shpalernaya St., St. Petersburg, 191015, Russia
mail@crism.ru

*Статья поступила в редакцию 15.12.2022. Одобрена после рецензирования 21.12.2022.
Принята 21.12.2022.
Received 15.12.2022. Approved after reviewing 21.12.2022. Accepted 21.12.2022.*