

Zygmunt SUROWIAK

Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, Katowice

Aleksander OPILSKI

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice

## STRUKTURA I NIEKTÓRE WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

### WARSTW FERROELEKTRYCZNYCH NA BAZIE $BaTiO_3$

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono rezultaty badań własności dielektrycznych warstw  $BaTiO_3$ ,  $Ba(Ti_xSn_{1-x})O_3$ ,  $(Ba_xSb_{1-x})TiO_3$  oraz  $BaTiO_3$  domieszkowanych selenem lub tlenkiem kadmu. Warstwy te otrzymane metodą elektroforezy lub sitodruku poddane wyprężaniu na termicznie odpornym podłożu wykazują typowe własności ferroelektryczne. Grubość ich wynosiła od 1-100  $\mu m$ . Wybierając odpowiednio warunki technologiczne, otrzymano warstwy polikrystaliczne wyraźnie stekstrowane. Ze względu na wysokie wartości przenikalności elektrycznej, stosunkowo małe straty dielektryczne, zdolność do przepolaryzacji, silne własności piezoelektryczne oraz fotoczułość - warstwy takie są interesujące nie tylko jako obiekt badań podstawowych, lecz również ze względów aplikacyjnych.

W artykule wykazano, że na własności dielektryczne otrzymanych warstw obok warunków technologicznych silny wpływ mają stałe pomiarowe, zewnętrzne stałe pole elektryczne, rodzaj naniesionych elektrod, naświetlenie promieniowaniem ultrafioletowym oraz sama grubość warstw. Wszystkie te czynniki decydują o stopniu koncentracji nierównowagowych ładunków w warstwie, a tym samym o jej własnościach ferroelektrycznych.

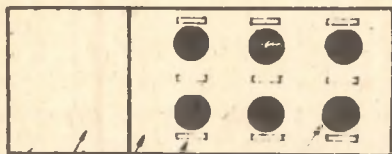
### 1. Wprowadzenie

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań struktury i własności dielektrycznych warstw ferroelektrycznych otrzymanych metodą wyprężania past lub proszków na termicznie odpornym podłożu. Metoda ta pozwala uzyskać warstwy ferroelektryczne o grubości większej od 1  $\mu m$  i strukturze polikrystalicznej wyraźnie stekstrowanej. Materiałem wyjściowym do otrzymania warstw były ceramiczne materiały ferroelektryków tlenkowych, a przede wszystkim czysty  $BaTiO_3$ , stałe roztwory  $Ba(Ti_xSn_{1-x})O_3$ ,  $(Ba_xSb_{1-x})TiO_3$  oraz  $BaTiO_3$  domieszkowany selenem lub tlenkiem kadmu.

Wprowadzenie do  $BaTiO_3$  niewielkiej procentowo domieszki  $SnO_2$  zwiększa prostokątność pętli histerezy i poprawia własności przepolaryzacyjne warstwy ferroelektrycznej. Tak jak podstawienie jonów  $Sn^{4+}$  w miejsce  $Ti^{4+}$  wpływa na zmianę własności dielektrycznych warstw, tak wprowadzenie do  $BaTiO_3$  domieszki nie przekraczającej 0,2% molowych  $Sb_2O_3$  wpływa wyraźnie na włas-

ności półprzewodnikowe warstwy ferroelektrycznej. Stosując technologię podaną w pracach [1-2], można stworzyć warunki dla wbudowywania jonów  $Sb^{+3}$  w miejsca  $Ba^{+2}$  w sieci krystalicznej, o ile wytworzy się uprzednio wakanse baru. Małe dodatki selenu lub tlenku kadmu wpływają na fotozużość ferroelektrycznej warstwy.

Proszek ferroelektryczny uzyskany po rozdrobieniu ceramiki lub specjalną pastę z zawartością tego proszku nanoszono na folię platynową względnie na mikię, szafir lub kwarc pokryte uprzednio cienką warstwą naporowanej platyny.



Rys. 1. Układ metal - warstwa  $BaTiO_3$  - metal

1 - platynowe podłoże, 2 - warstwa  $BaTiO_3$ , 3 - rysa dla określenia grubości warstwy, 4 - elektroda górna

na termicznie odporne podłoże nanosi się warstwę specjalnej pasty, której podstawowym składnikiem jest ferroelektryczny proszek oraz odpowiednie wiążące i plastyczne domieszki organiczne [11]. Osadzoną warstwę pasty lub proszku poddawano wyprażaniu w temperaturze od  $1000-1350^{\circ}C$  w ciągu 1-3 godzin w atmosferze tlenowej. Na warstwę ferroelektryczną nanoszono drugą elektrodę przewodzącą w postaci  $Ag$ ,  $Al$ ,  $Pt$  napyłanych w próżni lub w formie pasty  $Ag$ ,  $Pt$  lub  $Au$ . W wyniku przedstawionego procesu technologicznego otrzymano układy metal - warstwa ferroelektryczna - metal, których geometrię przedstawia rys. 1.

Na temat własności warstw ferroelektrycznych otrzymanych metodami bezpróżniowymi ukazało się już kilka interesujących prac [12-18], lecz miały one najczęściej charakter wycinkowy i dotyczyły nieporównywalnych obiektów badawczych.

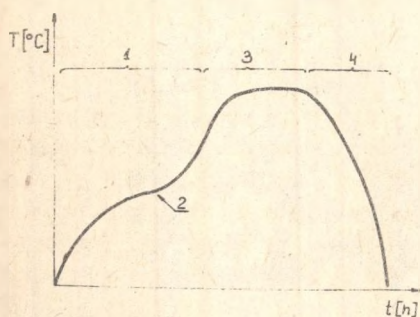
Z tych to względów podjęto próbę przeprowadzenia badań bardziej kompleksowych. Niniejszy artykuł przedstawia niektóre podstawowe rezultaty badań dotyczących wpływu koncentracji nierównowagowych nośników ładunku na dielektryczne własności warstw  $BaTiO_3$ .

Celem równomiernego rozproszczenia proszku na całej powierzchni podłoża oraz uzyskania warstw silnie powiązanych z podłożem w procesie osadzania wykorzystano zjawisko elektroforezy oraz metodę sitodruku. Metodę elektroforezy w technologii warstw ferroelektrycznych o grubości od  $1-80 \mu m$  zastosował już w 1958 r. S. Yamanaka [3-4], a następnie wykorzystywano ją w wielu pracach, a między innymi w [5-10]. Metoda sitodruku stosowana powszechnie w technologii grubowarstwowej pozwala na uzyskanie warstw ferroelektrycznych o grubości od  $10-100 \mu m$ . W metodzie tej

## 2. Wyniki badań i ich omówienie

### 2.1. Struktura warstw

Budowa strukturalna warstw ferroelektrycznych jest ściśle uzależniona od parametrów procesu technologicznego wykorzystanego do ich otrzymania. Metody elektroforezy i sitodruku pozwalają uzyskać warstwy o polikrystalicznej strukturze, stekstrowane lub niestekstrowane. Głównym czynnikiem



Rys. 2. Profil temperatury wzdłuż pieca do wyprężania warstw ferroelektrycznych

1 - strefa suszenia, 2 - strefa usuwania składników organicznych, 3 - strefa wyprężania zasadniczego, 4 - strefa chłodzenia

procesu technologicznego decydującym o strukturze warstw był proces wyprężania. Warstwy nie poddane wyprężaniu są porowate, słabo związane z podłożem, amorficzne, nie wykazujące własności ferroelektrycznych. W stosowanym procesie wyprężania warstw  $\text{BaTiO}_3$  wyróżnić można trzy etapy: suszenie (ok.  $100^\circ$ ), usuwanie ewentualnych składników organicznych (w metodzie sitodruku do  $600^\circ\text{C}$ ), wyprężanie zasadnicze (od  $600^\circ\text{C}$  do  $1350^\circ\text{C}$ ) i chłodzenie (rys. 2). Ostateczna postać warstwy i jej struktura formują się w czasie wyprężania zasadniczego. W czasie tego procesu w wyniku zachodzących zjawisk syntezy i rekrytalizacji powstają jednak w warstwie dodatkowe pory i prześwi-

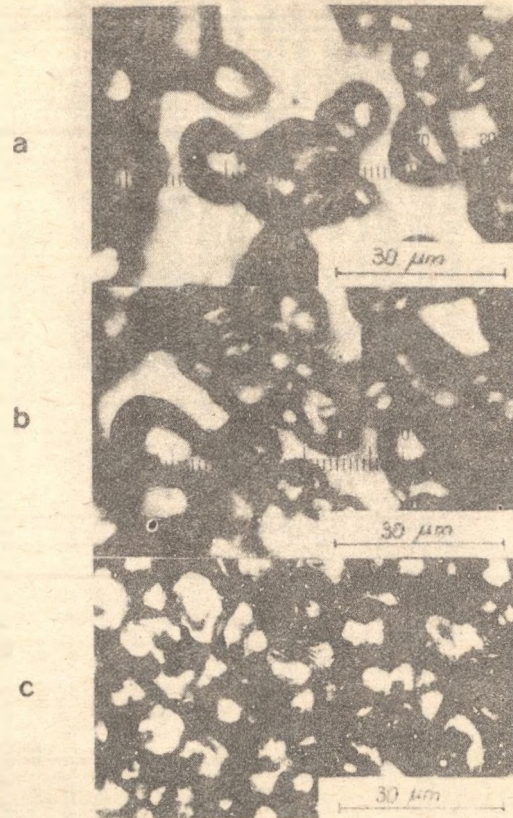
ty. Dlatego też cykl osadzenia i wyprężania warstwy należało powtórzyć dwu- a nawet trzykrotnie. Dopiero na takie warstwy nanoszono górną elektrodę przewodzącą.

Przykładowe dyfraktogramy (rys. 3a, b, c) stałego roztworu  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})_3\text{O}_9$  wykazują, że strukturalnie warstwa niestekstrowana (rys. 3b) jest identyczna z wyjściową ceramiką o tym samym składzie chemicznym (rys. 3a). Warstwa stekstrowana posiada już nieco inny dyfraktogram (rys. 3c). Widoczny jest na nim znaczny wzrost natężenia refleksów (100), (200) i (400) oraz obniżenie natężenia refleksów (101) i (002). Wskazuje to na pojawienie się tekstury, gdyż w badanym przypadku uprzywilejowany został kierunek (100) prostopadły do powierzchni podłoża.

Badania mikroskopowe i elektromikroskopowe warstw, po kolejnych etapach technologicznych, wykazały, że w procesie formowania się warstwy wyróżnić można dwa zasadnicze stadia: zarodkowania oraz koalescencji (zlewania się) sąsiednich mikrokryształów. W pierwszym stadium formowania się warstwy w procesie wyprężania powstaje struktura drobnoziarnista z licznymi prześwitami (rys. 4a). W następnych stadiach osadzenia i wyprężania warstwy następuje stopniowe wypełnianie por i prześwitów i zlewania się

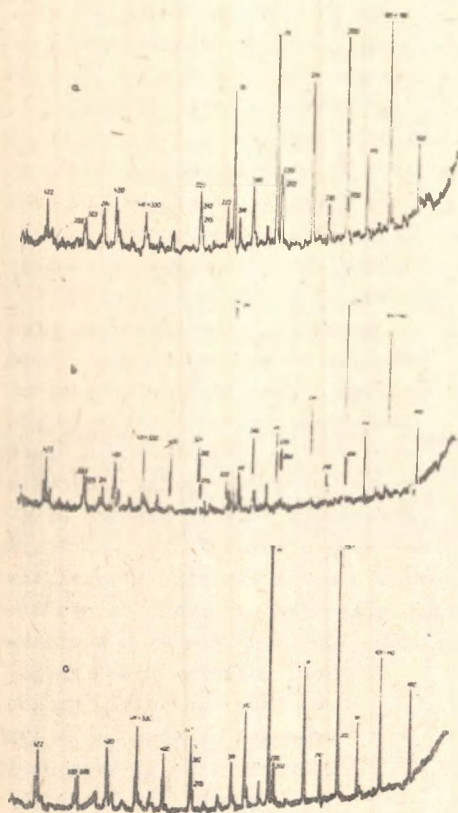


Rys. 3. Dyfraktoqramy stałego roztworu  $Ba(Ti_{0.98}Sn_{0.02})O_3$   
 a) ceramika, b) warstwa niestekturowana, c) warstwa stekturowana



Rys. 4. Mikrofotografie powierzchni warstwy  
 a) stadium zarodkowania, b) początkowe stadium koalescencji, c) końcowe stadium koalescencji

poszczególnych mikrokrystalitów (rys. 4b). Otrzymana w ten sposób warstwa ferroelektryczna jest dość szczelnie upakowana, a średni rozmiar ziaren wynosi ok. 10  $\mu\text{m}$  (rys. 4c).



Rys. 5. Dyfraktogramy  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Sn}_{0.02})\text{O}_3$  w różnych stadiach formowania warstwy

- po pierwszym cyklu technologicznym,
- po drugim cyklu technologicznym,
- po trzecim cyklu technologicznym

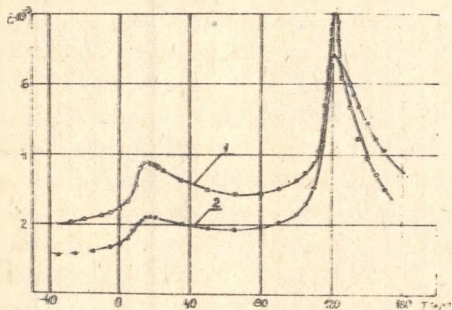
stwy konieczne jest ścisłe podobieństwo budowy krystalicznej podłoża i materiału osadzanego, a nawet bliskie wartości ich parametrów sieciowych. Okazało się, że nie jest to wystarczający warunek zorientowanego formowania się warstwy [19-21].

Powstawanie tekstury ma miejsce wówczas, gdy w procesie technologicznym zostaną zapewnione dogodne warunki dla translacyjnych i obrotowych ruchów zarodków. Osiągnięto taki stan przez pokrycie podłoża odpowiednią ilością rozdrobnionego ferroelektryka w postaci warstwy proszku lub pasty

Proces teksturowania zachodzi we wszystkich stadiach formowania się warstwy. Już po pierwszym osadzeniu i wyprażeniu warstwy w 1000°C przez 1 godzinę (rys. 4a) dyfraktogram wykazuje częściowe stekstrowanie (rys. 5a). Aczkolwiek natężenie refleksu (101) jest jeszcze większe niż refleksu (200), to jednak, porównując z dyfraktogramem zdjętym dla ceramiki (rys. 3a), widzimy, iż stosunek natężeń tych dwóch refleksów jest znacznie mniejszy. Po drugim cyklu technologicznym, a więc po ponownym osadzeniu warstwy i wyprażeniu w 1200°C przez 1 godzinę, natężenie refleksu (200) jest już większe od natężenia refleksu (101) i wzrosło znacznie natężenie refleksu (400) (rys. 5b). Po trzecim cyklu technologicznym (wyprażanie w 1350°C przez 3 godz. w atmosferze powietrza) warstwa staje się już wyraźnie stekstrowana (rys. 5c).

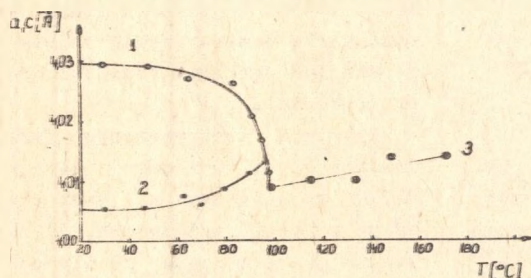
Zjawisko zorientowanego formowania się i wzrostu warstwy  $\text{BaTiO}_3$  na podłożach nie jest jeszcze w pełni wyjaśnione. Pierwotnie przypuszczano, że dla zorientowanego formowania się war-

oraz przeprowadzenie wyprężania w odpowiednio wysokiej temperaturze. Masa jednorazowo nasł. sionej pasty nie może być jednak zbyt duża, gdyż zastosowanie później nawet maksymalnie wysokich temperatur wyprężania nie prowadzi już do stekstrowania war-



Rys. 6. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej warstwy  $\text{BaTiO}_3$  stekstrowanej (krzywa 1) i nistekstrowanej (krzywa 2). (Pole miernicze  $100 \text{ V/cm}$ ,  $800 \text{ Hz}$ , grubość warstwy  $20 \mu\text{m}$ , układ elektrod Pt-Pt)

nikalności elektrycznej niż warstwa nie wykazująca tekstury (rys. 6). Przyczyną takiej różnicy jest częściowe uporządkowanie i zorientowanie krystalitów tworzących warstwę stekstrowaną. W naszym przypadku uprzywilejowanym kierunkiem formowania się warstwy jest kierunek (100) prostopadły do powierzchni podłoża. Tytania



Rys. 7. Zależność temperaturowa stałych sieciowych warstwy  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_3$  1 - c układu tetragonalnego, 2 - a układu tetragonalnego, 3 - a układu regularnego

Na rys. 7 przedstawiono przykładowo temperaturowe zmiany stałych sieciowych  $a$  i  $c$  wyznaczone dla układu tetragonalnego oraz zmianę  $a$  w układzie regulowanym dla warstwy  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_3$  na podłożu platynowym. W okolicy  $100^\circ\text{C}$  występuje wyraźnie przejście fazowe.

warstwy. Nie bez znaczenia jest również jakość stosowanej pasty oraz rozmiary ziaren sproszkowanego ferroelektryka. Jeśli użyto do wytwarzania pasty proszku o zbyt dużej granulacji, to otrzymano warstwę nistekstrowaną. Nie wykazują tekstury również warstwy  $\text{BaTiO}_3$  o grubości większej od  $60 \mu\text{m}$ .

Warstwy stekstrowane i nistekstrowane różnią się dość znacznie niektórymi własnościami dielektrycznymi. I tak np. warstwa  $\text{BaTiO}_3$  stekstrowana ma w fazie ferroelektrycznej prawie dwukrotnie wyższą wartość przenikalności elektrycznej niż warstwa nie wykazująca tekstury (rys. 6). Przyczyną takiej różnicy jest częściowe uporządkowanie i zorientowanie krystalitów tworzących warstwę stekstrowaną. W naszym przypadku uprzywilejowanym kierunkiem formowania się warstwy jest kierunek (100) prostopadły do powierzchni podłoża. Tytania baru, jako kryształ anizotropowy, ma właśnie w tym kierunku dużo większe wartości przenikalności elektrycznej aniżeli np. w kierunku (001).

Identyfikacja poszczególnych linii dyfraktogramów rentgenowskich (według tablic ASTM) wykazała, że otrzymane warstwy ferroelektryczne miały w pokojowej temperaturze strukturę tetragonalną.

Stwierdzono, że chociaż materiał wyjściowy (np. ceramika  $\text{BaTiO}_3$ ) wykazuje bardzo wyraźnie wszystkie typowe własności ferroelektryczne, to nie zawsze takie własności posiada warstwa ferroelektryczna utworzona z tego materiału. Składa się na to szereg przyczyn, a szczególnie: niejednorodność chemiczna warstwy, drobnoziarnistość i porowatość warstwy, redukcja chemiczna, obecność fazy heksagonalnej w  $\text{BaTiO}_3$  oraz wpływ warstw powierzchniowych ładunku przestrzennego. Proces technologiczny zastosowany w niniejszej pracy pozwolił zmniejszyć do minimum wpływ wymienionych czynników na strukturę warstw i dlatego też wykazują one własności typowe dla dobrych ceramicznych materiałów ferroelektrycznych.

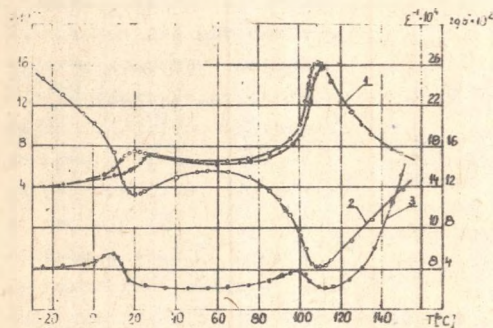
Polaryzacja spontaniczna dla otrzymanych warstw w zależności od ich grubości i składu chemicznego w temperaturze pokojowej wynosiła od 8-16  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , pole koercji było rzędu 1 kV/cm, a współczynnik piroelektryczny dynamiczny około  $2 \cdot 10^{-9}$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Napięcie przebicia warstw było stosunkowo bardzo wysokie i przekraczało 20 kV/cm.

## 2.2. Dyspersja przenikalności elektrycznej

Pomiarów  $\epsilon$  i  $\text{tg} \delta$  dokonano w procesie grzania i chłodzenia w przedziale temperatur od  $-25$  do  $150^\circ\text{C}$  dla warstw o grubości od 1 do 100  $\mu\text{m}$ . W miarę zmniejszania grubości warstwy maleją wartości przenikalności elektrycznej, przejścia fazowe stają się coraz bardziej rozmyte, a punkt Curie przesuwają się w stronę wyższych temperatur.

Po przejściu do fazy paraelektrycznej przenikalność elektryczna zmieniała się zgodnie z prawem Curie-Weissa. Wartość stałej Curie-Weissa wynosiła około  $0,5 \cdot 10^5$   $^\circ\text{K}$  (rys. 8).

Te efekty rozmiarowe tłumaczyć można głównie wpływem warstw powierzchniowych ładunku przestrzennego na własności cienkich warstw ferroelektrycznych. Wpływ ten daje się zauważyć już w przypadku warstw o grubości mniejszej od 10  $\mu\text{m}$  i jest tym większy, im warstwy są cieńsze (rys. 9). Wartości przenikalności elektrycznej warstw są



Rys. 8. Temperaturowa zmiana przenikalności elektrycznej (1), odwrotności przenikalności (2) oraz tangensa kąta strat (3) dla warstwy  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_3$  o grubości 42  $\mu\text{m}$  (pole pomiarowe 100 V/cm, elektrody Pt-Al)

zawsze mniejsze od wartości przenikalności elektrycznej próbek ceramicznych lub monokryształów. Natomiast  $\text{tg} \delta$  dla warstw jest kilkakrotnie większy w porównaniu z  $\text{tg} \delta$  dla ceramiek ferroelektrycznych. Podobnie jak dla ceramiek powyżej  $T_c$  występuje w przypadku warstw typowe minimum, a powyżej  $T_c$  maksimum  $\text{tg} \delta$ .

Przedstawione wartości charakteryzują zarówno warstwy  $\text{BaTiO}_3$ , jak i warstwy otrzymane ze stałych roztworów na bazie  $\text{BaTiO}_3$ . Niewielka domieszka jonów Sn obniża jednak wyraźnie temperaturę Curie i podwyższa temperaturę

przejścia z fazy tetragonalnej do romboedrycznej. Tak więc w warstwach  $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$  przedział temperaturowy fazy tetragonalnej jest zawężony (rys. 10).

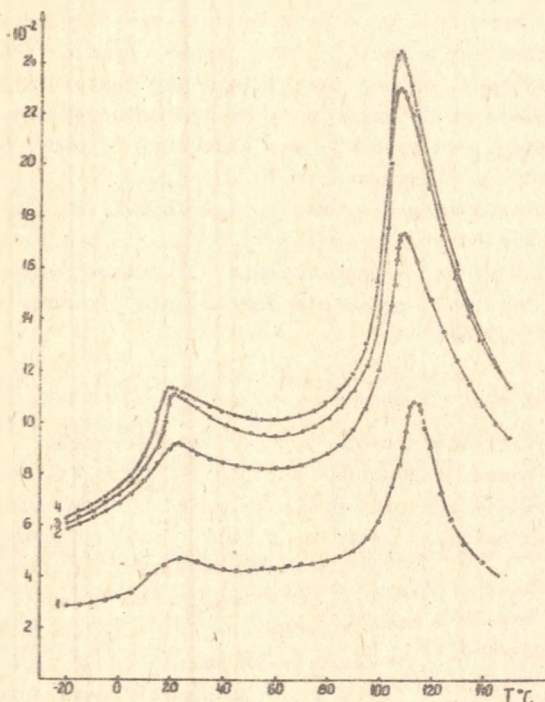
Na podstawie pomiarów  $\epsilon = f(T)$  w zakresie częstotliwości od 1 kHz do 7 MHz oraz 9,375 GHz wykonano wykresy temperaturowych zmian tzw. głębokości dyspersji:

$$Q = \frac{\epsilon_{9,375 \text{ GHz}}}{\epsilon_{\text{MHz}}} 100\% \quad (1)$$

W miarę przybliżania się do punktu Curie głębokość dyspersji wzrasta, osiągając minimum dla wszystkich podanych wartości przenikalności niskoczęstotliwościowych w pobliżu  $T_C$  (rys. 11). Świadczy to o przesuwaniu się obszaru dyspersji w tych materiałach w kierunku niższych częstotliwości, w miarę jak temperatura

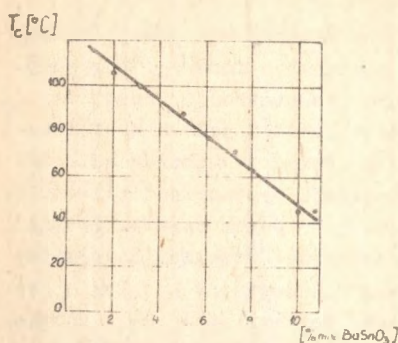
zbliża się do  $T_C$ . Efekt ten był wyraźniej widoczny dla warstw charakteryzujących się większymi rozmiarami kryształitów niż dla warstw drobnoziarnistych. Wiąże się to prawdopodobnie z większymi rozmiarami domen. Bowiem - jak już wykazano - rezonansowa częstość ścianek domenowych jest odwrotnie proporcjonalna do średnich rozmiarów domen [22]. Efekty te są szczególnie silnie widoczne w przypadku warstwy  $(\text{BaSb})\text{TiO}_3$ , gdzie wpływ nośników elektryczności na własności ferroelektryczne odgrywa zasadniczą rolę.

Kompensacja swobodnymi nośnikami pola depolaryzacji stwarza w warstwie ferroelektrycznej  $(\text{BaSb})\text{TiO}_3$  warunki do powstania lokalnych obszarów monodomenowych. Wynika to z faktu, że struktura monodomenowa lub polidomenowa powstaje w warunkach osiągnięcia przez ferroelektryk minimum energii

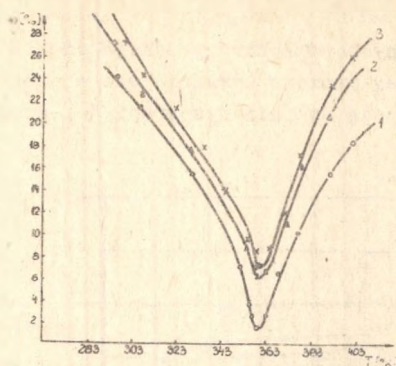


Rys. 9. Temperaturowa zależność elektrycznej przenikalności dla warstwy  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_3$  grubości: 1 - 32  $\mu\text{m}$ , 2 - 52  $\mu\text{m}$ , 3 - 83  $\mu\text{m}$ , 4 - 97  $\mu\text{m}$  (Pola pomiarowe 100 V/cm, elektrody Pt-Al)





Rys. 10. Zależność temperatura Curie od zawartości tytanianu baru w warstwie  $Ba(Ti_xSn_{1-x})O_3$



Rys. 11. Temperaturowa zależność głębokości dyspersji dla warstwy  $Ba(Ti_{0,98}Sn_{0,02})O_3$  1-0,1 MHz, 2-1 MHz, 3-7 MHz

elektrostatycznej i do bilansu energetycznego domen oraz ich ścianek trzeba wprowadzić energię potencjalną nośników elektryczności. Dla określenia średniej szerokości domeny ferroelektrycznej wygodnie jest wykorzystać wzór Känziga dla ferroelektryka-półprzewodnika [23]:

$$D = K \frac{A_{el}}{(P_S - P_O)^2} \quad (2)$$

gdzie:

- K - stała,
- $A_{el}$  - energia elektryczna krystalitu,
- $P_S$  - polaryzacja spontaniczna,
- $P_O$  - polaryzacja przeciwna indukowana ładunkami powierzchniowymi, które napływają z wnętrza krystalitu i ośrodka otaczającego go z zewnątrz (w tym przypadku z nieferroelektrycznej fazy międzykrystalicznej warstwy).

Jeśli teraz weźmiemy pod uwagę ferroelektryk izolowany, bez nałożonych elektrod (jak to np. ma miejsce w przypadku pomiarów falowodowych), to podwyższenie w nim koncentracji nośników typu n na drodze domieszkiowania prowadzi do częściowej kompensacji dodatnich końców dipoli elektrycznych na ok. 50% powierzchni całkowitej ziarn ferroelektrycznych.

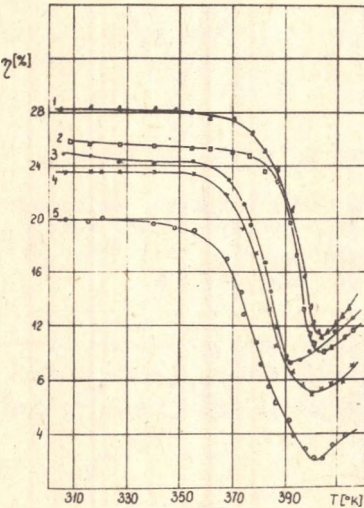
Wynikiem tego procesu jest jednoczesne zmniejszanie się energii elektrycznej krystalitu  $A_{el}$  i zwiększenie  $P_O$ , co wywołuje powiększenie średniego parametru D. Fakt ten był obserwowany eksperymentalnie w szeregu przewodzących monokryształach ferroelektrycznych. Efekt powyższy nie pozostaje bez wpływu na dyspersję przenikalności dielektrycznej badanych warstw  $(BaSb)TiO_3$ . Jak widać na rys. 12, zwiększenie koncentracji nośników swo-

bodnych pogłębia dyspersję od 28% do 20% w temperaturze pokojowej. Zmiany te są jeszcze wyraźniejsze w pobliżu punktu przemiany fazowej. Pogłębia nie się stopnia dyspersji  $\eta$ , przy zwiększeniu koncentracji nośników i stałej częstotliwości pola mikrofalowego 9,725 GHz, świadczy o przesuwaniu się obszaru dyspersji wysokoczęstotliwościowej w kierunku niższych częstotliwości. Jeżeli za podstawę rozważań przyjmiemy model zjawisk dyspersyjnych Demianowa [22], to mamy do czynienia ze zjawiskiem przesuwania się częstości rezonansu ścianek domenowych  $\text{BaTiO}_3$ , w wyniku zwiększenia się koncentracji nośników swobodnych. Demianow, normalizując współczynniki równania dla domeny - oscylatora w stosunku do objętości całej domeny, otrzymał następującą zależność pomiędzy częstością rezonansową i średnią szerokością domeny D:

$$f_0 \sim \frac{1}{D} \quad (3)$$

Rys. 12. Temperaturowa zależność głębokości dyspersji  $n$  dla różnych stężeń molowych domieszki  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  w warstwie ferroelektrycznej  $(\text{BaSb})\text{TiO}_3$  o grubości 60  $\mu\text{m}$

1 - 0,15%, 2 - 0,15%, 3 - 0,20%,  
4 - 0,25%, 5 - 0,3%



Oprócz tego znana jest i potwierdzona doświadczalnie [24] zależność:

$$D \sim L, \quad (4)$$

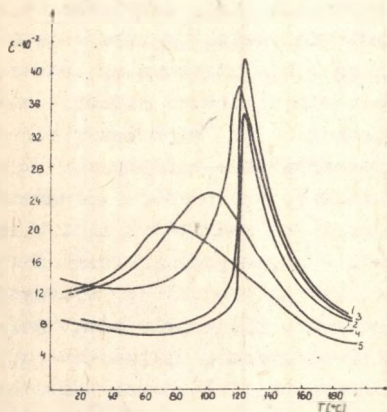
gdzie:

L - średni rozmiar krystalitu.

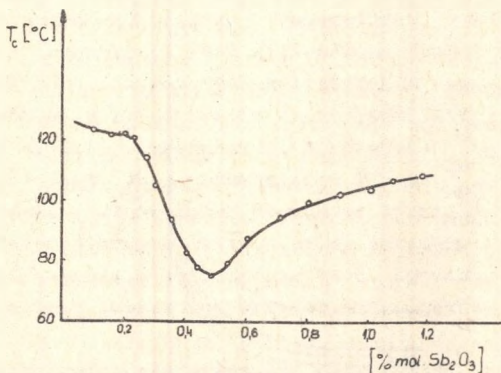
Ponieważ w interesującym nas przedziale koncentracji domieszek antymonu technologia warstw dawała stały średni rozmiar krystalitów (około 10  $\mu\text{m}$ ), więc pogłębienie stopnia dyspersji wydaje się być efektem przesunięcia  $f_0$  do niższych częstości, zgodnie ze wzorem (3), przy zwiększeniu średniej szerokości domeny przez podwyższenie koncentracji domieszki, co wynika ze wzoru (2). Wyniki powyższe stanowią potwierdzenie słuszności rezonansowego charakteru dyspersji w ferroelektrykach typu tytanianu baru, czyli w materiałach o przejściu fazowym typu przesunięcia.

Rysunek 13 przedstawia temperaturową zależność przenikalności dielektrycznej warstw  $\text{BaTiO}_3$  o różnych zawartościach antymonu. Pomiar przeprowadzono metodą mostkową, przy częstotliwości 100 kHz i amplitudzie pola pomiarowego  $10^{-2}$  V/cm. Domieszki  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  w temperaturach pokojowych wywołują na ogół podwyższenie wartości przenikalności, przy jednoczesnym przesunięciu punktu przemiany fazowej w kierunku niższych temperatur i obniżeniu "piku" przenikalności w tym punkcie. Na podstawie tego wykresu i

temperaturowych zmian polaryzacji spontanicznej sporządzono zależność przesunięcia punktu przemiany fazowej  $T_c$  w funkcji stężenia molowego  $Sb_2O_3$  (rys. 14).



Rys. 13. Temperaturowe zmiany niskoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej warstw stałego roztworu  $(BaSb)TiO_3$  o różnej zawartości  $Sb_2O_3$   
 1 - 0,15% i  $T_c = 123^\circ C$ , 2 - 0,2% i  $T_c = 122^\circ C$ , 3 - 0,25% i  $T_c = 120^\circ C$ , 4 - 0,3% i  $T_c = 105^\circ C$ , 5 - 0,5% i  $T_c = 76^\circ C$



Rys. 14. Zależność temperatury Curie ( $T_c$ ) od stężenia molowego  $Sb_2O_3$  w warstwie  $(BaSb)TiO_3$

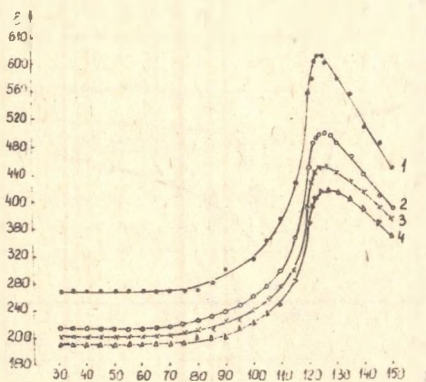
Charakterystyczne przesunięcie punktu Curie w kierunku niższych temperatur może być - ogólnie rzecz biorąc - zinterpretowane zachwianiem równowagi pomiędzy siłami krótkiego i dalekiego zasięgu w sieci perowskitu. Bezinercyjne (dla częstotliwości rzędu kHz) nośniki elektryczności w półprzewodnikach typu n [25] swym działaniem ekranującym zmniejszają stałą sprzężenia zwrotnego i tym samym prowadzą do wcześniejszego przejścia w stan paraelektryczny. Zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego w przypadku wyższych koncentracji domieszki wywołuje ponowny wzrost temperatury przejścia fazowego, przy jednoczesnym zwiększeniu jego rozmycia temperaturowego.

Celem określenia wpływu iniekcji nośników ładunków z elektrod oraz warstw powierzchniowych ładunku przestrzennego na własności warstw  $BaTiO_3$  przeprowadzono pomiary  $\epsilon(T)$  i  $tg\delta(T)$  w funkcji grubości warstw, natężenia i częstotliwości sinusoidalnego pola pomiarowego, rodzaju układu elektrod przewodzących oraz natężenia stałego pola elektrycznego przyłożonego do układu M-F-M.

### 2.3. Rewersywna przenikalność elektryczna

Stałe pole elektryczne obniża wartość przenikalności elektrycznej warstw  $BaTiO_3$  w całym obszarze temperatur, przesuwając punkt Curie ku wyższym tem-

peraturam, wywołuje rozmycie przejść fazowych (rys. 15), wpływa na wartość tangensa kąta strat dielektrycznych. Stwierdzono również, że po włączeniu i wyłączeniu stałego pola elektrycznego następują zmiany przenikalności elektrycznej w czasie, czyli tzw. zjawisko opóźnione [26]. Zachowanie się



Rys. 15. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej warstwy  $\text{BaTiO}_3$  przy różnych wartościach stałego pola dielektrycznego

1 - 2 kV/cm, 2 - 4 kV/cm, 3 - 6 kV/cm,  
4 - 8 kV/cm

warstw ferroelektrycznych w stałym polu elektrycznym ma istotne znaczenie z punktu widzenia zastosowania ich w elektronice. Cienkowarstwowe kondensatory ferroelektryczne pracują wprawdzie najczęściej pod stałym napięciem (0-12 V), lecz przy grubości ferroelektryka rzędu  $1 \mu\text{m}$  wytwarza się bardzo silne pole elektryczne (0-12 kV/cm) wpływające zasadniczo na własności dielektryczne układów M-F-M. Pola o takiej wartości przewyższają często wytrzymałość dielektryczną ceramicznych ferroelektryków, natomiast nie wywołują jeszcze przebiecia elektrycznego cienkiej warstwy.

W celu wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania stałego pola elektrycznego na własności  $\text{BaTiO}_3$  utworzono szereg teoretycznych modeli, z których kilka daje pewną zgodność teorii z wynikami eksperymentu, np. [26-28]. Zmniejszenie wartości  $\epsilon'$ , mierzonej słabym zmiennym polem mierzonym pod wpływem stałego pola elektrycznego w cienkich warstwach ferroelektrycznych o strukturze polikrystalicznej jest przede wszystkim wynikiem efektu nasycenia. Przy odpowiednio silnym polu stałym w procesie przepolaryzacji zmniejsza się udział orientacyjnej polaryzacji domenowej. W wyniku orientacji domen w kierunku pola mierzy się dla  $\text{BaTiO}_3$  głównie wartość  $\epsilon_c$ , która - jak wiadomo - jest mniejsza od  $\epsilon_a$ . Zmierzona w tych warunkach przenikalność elektryczna (słabe pomiarowe pole zmienne i silne stałe pole przyłożone do układu M-F-M) nazywa się zazwyczaj przenikalnością elektryczną odwracalną lub rewersywną.

Najsilniejszy wpływ pola elektrycznego obserwuje się w temperaturach  $25-30^\circ\text{C}$ , poniżej i powyżej  $T_c$ . Zmiana przenikalności elektrycznej obliczona dla temperatur równoległych od punktu Curie jest przy tym nieco większa w obszarze ferroelektrycznym. W obszarze tym obok polaryzacji indukowanej stałym polem elektrycznym występuje polaryzacja spontaniczna (domenowo-orientacyjna) oraz tzw. polaryzacja międzywarstwowa. Poniżej punktu Curie silne, stałe pole elektryczne łączy elementy polarne odpowiedzialne za polaryzację domenowo-orientacyjną, co powoduje zmniej-

azenie wartości rewersywnej przenikalności elektrycznej. Przesunięcie punktu Curie pod wpływem stałego pola elektrycznego w stronę temperatur wyższych dla warstw można tłumaczyć rosnącą koncentracją swobodnych ładunków wstrzykiwanych z elektrod w wyniku działania stałego pola elektrycznego. Te swobodne nośniki są prawdopodobnie źródłem pola przeciwdziałającego zanikowi  $P_3$ , w wyniku czego punkt Curie przesuwają się ku temperaturom wyższym. Pewnym potwierdzeniem takiej interpretacji jest stwierdzona zależność przesunięcia  $T_C$  od rodzaju elektrod przewodzących nałożonych na cienką warstwę  $BaTiO_3$ . Największe przesunięcie  $T_C$  otrzymano w przypadku elektrody aluminiowej o mniejszej pracy wyjścia elektronów w porównaniu na przykład z elektrodą srebrną. Możliwe jest, że o przesunięciu  $T_C$  ku wyższym temperaturom decydują równocześnie jeszcze inne, dodatkowe zjawiska, jak na przykład deformacja komórek elementarnych  $BaTiO_3$  przez przyłożone stałe pole elektryczne. Deformacja ta zwiększa anizotropię tych komórek, co utrudnia przejście do sieci o symetrii kubicznej, wskutek czego temperatura Curie podwyższa się.

Stwierdzono, że na wartość przenikalności elektrycznej odwracalnej w warstwach  $BaTiO_3$  ma wpływ nie tylko wartość przyłożonego stałego pola elektrycznego, lecz również tzw. efekt uprzedniej polaryzacji [26]. Temperaturowe przebiegi  $\epsilon(T)$  zdejmowano kolejno - jedno po drugim - stosując coraz silniejsze stałe pole elektryczne lub postępowano nieco inaczej, a mianowicie przed pomiarem  $\epsilon(T)$  przykładano i zdejmowano pole stałe przez okres kilku dni, zwracając uwagę na to, aby kierunek pola był zawsze taki sam. Po tej wstępnej polaryzacji otrzymane przebiegi  $\epsilon(T)$  wykazywały o wiele większe zmniejszenie  $\epsilon$  pod wpływem stałego pola elektrycznego. Podobny efekt uzyskano dla przebiegów  $tg\delta(T)$ .

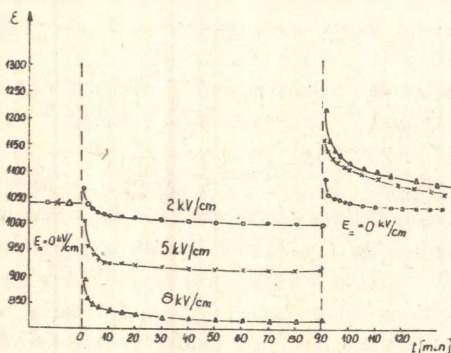
W niskich temperaturach straty dielektryczne maleją ze wzrostem natężenia przyłożonego pola stałego. W temperaturach wyższych straty dielektryczne zwiększają się ze wzrostem natężenia pola stałego. Prawdopodobnie jest to związane ze wzrostem strat na przewodnictwo elektryczne w wyższych temperaturach. Potwierdzają to wyniki otrzymane dla cienkiej warstwy z naporowaną elektrodą aluminiową, a więc z mniejszą od srebra pracą wyjścia elektronów. Wzrost  $tg\delta$  w przypadku układu Pt-Al rozpoczyna się w niższych temperaturach niż dla układu Pt-Ag. Dla pola 8 kV/cm straty dielektryczne rosną tak gwałtownie z temperaturą, że stają się niemierzalne. Efektów takich nie stwierdzono dotychczas w grubych próbkach  $BaTiO_3$ , dla których ze wzrostem wartości natężenia pola stałego znikają maxima  $tg\delta$  w okolicach  $T_C$ , a straty dielektryczne powyżej punktu Curie tylko nieznacznie różnią się od strat przy nieobecności elektrycznego pola przemieszczającego [29]. W przypadku warstw  $BaTiO_3$ , wykazujących stosunkowo małe wartości polaryzacji spontanicznej, główną przyczyną strat zarówno powyżej, jak i poniżej punktu Curie są straty związane z przewodnictwem elektrycznym. Występowanie maximum  $tg\delta$  tuż przed punktem Curie w słabszych polach dowodzi jednak

również tego, że istnieją straty dielektryczne związane z procesami przepolaryzowania, a więc z histerezą elektryczną.

Na wartość odwracalnej przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat badanych cienkich warstw  $\text{BaTiO}_3$  ma także wpływ natężenie zmiennego pola pomiarowego. W słabszym polu mierniczym charakter zależności  $\epsilon(T)$  oraz  $\text{tg}\delta(T)$  jest podobny do zależności otrzymywanych w silnym polu mierniczym, lecz odpowiednie wartości  $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$  są niższe.

#### 2.4. Zjawiska opóźnione

Zjawiska opóźnione przebadano dla warstw o różnej grubości w układzie Pt-Al (naparowane) przy różnych wartościach zmiennego pola pomiarowego o częstotliwości 1 kHz, w szerokim zakresie temperatur i natężeń stałego pola elektrycznego. Po włączeniu stałego pola elektrycznego w temperaturze pokojowej (rys. 16) następuje wzrost, a następnie spadek wartości  $\epsilon$  w czasie. Po wyłączeniu pola stałego w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  występuje także najpierw wzrost, a następnie powolne zmniejszanie się wartości  $\epsilon$  w czasie. Wzrost  $\epsilon$  jest tym większy, im silniejsze pole zostało usunięte z próbki.



Rys. 16. Czasowe zmiany przenikalności elektrycznej warstw  $\text{BaTiO}_3$  po włączeniu i wyłączeniu stałego pola elektrycznego

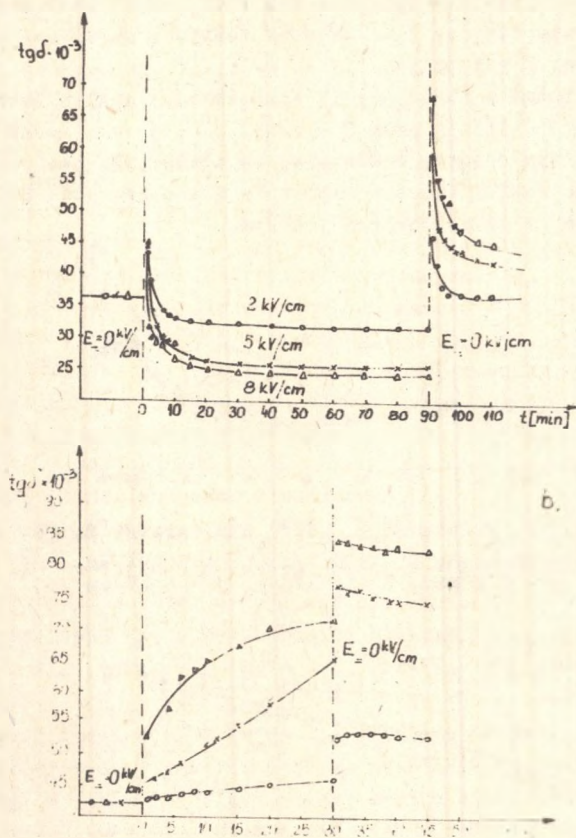
W pobliżu punktu Curie oraz temperaturach wyższych obserwowano podobne zmiany wartości  $\epsilon$ , jak i w temperaturze pokojowej, z tą tylko różnicą, że po włączeniu pola  $\epsilon$  zmniejsza się dużo szybciej.

Wzrost  $\epsilon$  jest tym większy, im silniejsze pole zostało usunięte z próbki.

Za zmiany  $\epsilon$  w czasie dla różnych pól i różnych temperatur warstw  $\text{BaTiO}_3$  odpowiada wiele czynników, lecz przede wszystkim:

lecz przede wszystkim:

- proces polaryzacji warstwy polikrystalicznej, polegający na porządkowaniu kierunków  $P_s$  w poszczególnych domenach, wzdłuż kierunku zewnętrznego pola elektrycznego,
- zmiany ruchliwości ścian międzydomenowych,
- zmiana polaryzowalności jonowej, spowodowana deformacją komórek elementarnych  $\text{BaTiO}_3$  w wyniku elektrostrykcji,
- indukowanie stanu ferroelektrycznego w ziarnach  $\text{BaTiO}_3$ , nieferroelektrycznych w danej temperaturze,
- obecność przyelektrodowej warstwy Schottky'ego z małą wartością  $\epsilon$  (warstwa ta przy wzroście natężenia pola zwiększa swą grubość, obniżając efektywną grubość próbki [30]).



Rys. 17. Czasowe zmiany  $\text{tg} \delta$  po włączeniu i wyłączeniu stałego pola elektrycznego dla warstw  $\text{BaTiO}_3$   
 a) pomiary w  $25^\circ\text{C}$ , b) pomiary w  $140^\circ\text{C}$

Zmiany tangensa kąta strat dielektrycznych, po włączeniu i wyłączeniu pola, w temperaturach niższych od  $T_c$  są podobne do zmian  $\epsilon$  i również zależą od temperatury, wartości natężenia przyłożonego pola stałego oraz od rodzaju materiału elektrod naporowanych na cienką warstwę  $\text{BaTiO}_3$  (rys. 17a). Bardzo szybki wzrost strat dielektrycznych w czasie, obserwowany w temperaturze  $140^\circ\text{C}$  (rys. 17b) w silnych polach, wiąże się ze wzrostem strat na przewodnictwo w wyższych temperaturach.

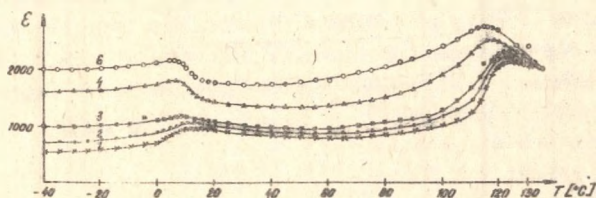
## 2.5. Wpływ amplitudy pola pomiarowego na $\epsilon(T)$ i $\text{tg} \delta(T)$

Jak już wspomniano, na własności dielektryczne warstw ferroelektrycznych silny wpływ ma amplituda sinusoidalnego pola pomiarowego stosowanych mostków C oraz mierników dobroci. Dla pełniejszej oceny wpływu pola pomia-

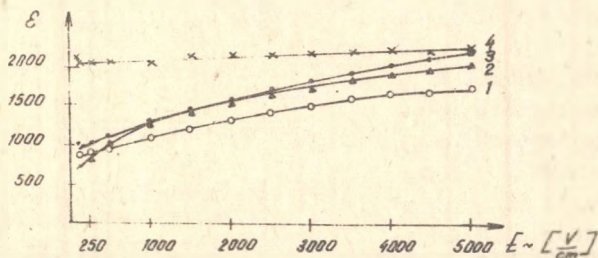
rowego na  $\epsilon(T)$  i  $\text{tg}\delta(T)$  ferroelektrycznych warstw wykonano dla tych samych próbek w identycznej kolejności dwa różne cykle pomiarowe:

- I. Przebiegi temperaturowe  $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$  przy różnych polach pomiarowych  $E$ ,  $\text{tg} = f(T)$  przy  $E = \text{const}$ .
- II. Przebiegi  $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$  w funkcji pola pomiarowego przy wybranych temperaturach  $\epsilon, \text{tg}\delta = f(E)$  przy  $T = \text{const}$ .

Przyjęto przy tym robocze założenie, że słabe pole pomiarowe częstotliwości 800 Hz to takie, którego amplituda nie przekracza 200 V/cm, średnie 200-1000 V/cm, a silne powyżej 1 kV/cm.



Rys. 18. Zależność  $\epsilon = f(T)$  dla warstwy  $\text{BaTiO}_3$   
 Natężenie pola pomiarowego: 1 - 100 V/cm, 2 - 500 V/cm, 3 - 1,5 kV/cm,  
 4 - 3 kV/cm, 5 - 4 kV/cm, 6 - 5 kV/cm

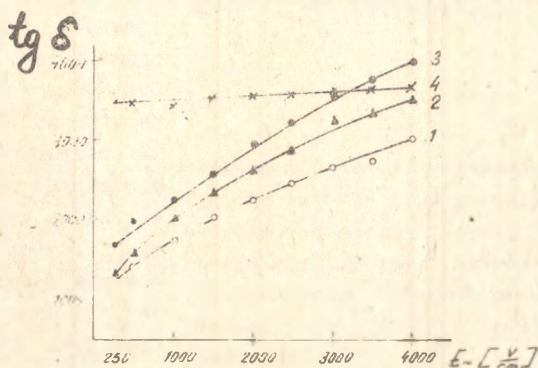


Rys. 19. Zależność  $\epsilon$  od natężenia pola pomiarowego ( $E$ ) dla warstwy  $\text{BaTiO}_3$   
 1 - 25°C, 2 - (-10°C), 3 - 100°C, 4 - 130°C

Przebiegi temperaturowe  $\epsilon(T)$  według pierwszego cyklu pomiarowego przedstawia rys. 18, zaś zależności  $\epsilon(E)$  i  $\text{tg}\delta(E)$  pokazano na rysunkach 19 i 20. Stwierdzono, że wzrost pola pomiarowego wywołuje wzrost wartości  $\epsilon$  oraz przesunięcie  $T_c$  w kierunku temperatur niższych. Dla silnych pól przyrost  $\Delta\epsilon = \epsilon_{T_c} - \epsilon_{25^\circ\text{C}}$  w zasadzie nie zależy od grubości warstwy, podczas gdy dla pól słabych  $\Delta\epsilon$  jest procentowo znacznie większy i rośnie bardzo wyraźnie ze wzrostem grubości warstw  $\text{BaTiO}_3$ . Wynika to z faktu, że słabe pola pomiarowe w temperaturze pokojowej nie jest w stanie przeorientować większej ilości silnie zamocowanych domen i stąd też wartość  $\epsilon$  jest mała. Ze wzrostem grubości warstwy maleje pole koercji, słabnie zamocowanie domen i następuje wzrost  $\epsilon$ . Natomiast w silnych polach pomiarowych prawie



wszystkiẽ domeny będa orientować siã zgodnie z polem i  $\epsilon$  tylko nieznacznie wzrasta ze wzrostem gruboœci warstwy, jak równie¿ ze wzrostem temperatury. Powy¿ej temperatury Curie przenikalnoœć elektryczna warstw o ró¿nej gruboœci wzrasta minimalnie w sposób liniowy ze wzrostem natężenia pola pomiarowego. Natomiast zarówny w fazie rombowej, jak i tetragonalnej wzrost  $\epsilon$  ze wzrostem pola pomiarowego ma charakter nieliniowy.



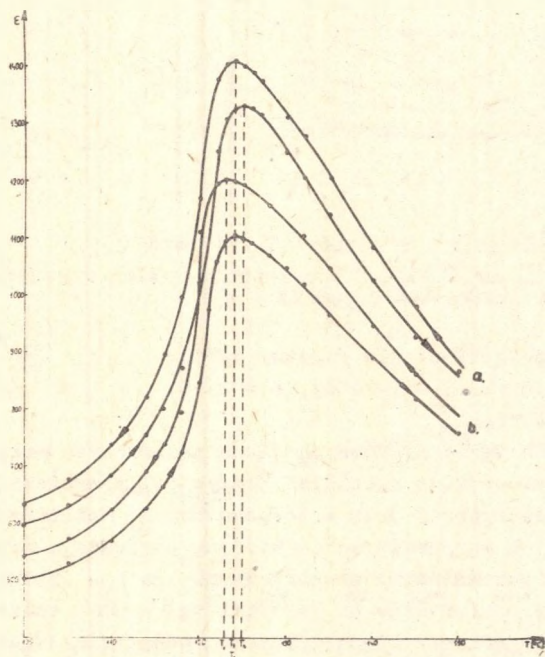
Rys. 20. Zależnoœć  $\text{tg}\delta(E \sim)$  dla warstwy  $\text{BaTiO}_3$   
1 -  $130^\circ\text{C}$ , 2 -  $100^\circ\text{C}$ , 3 -  $(-10^\circ\text{C})$ , 4 -  $25^\circ\text{C}$

W przebiegach temperaturowych  $\text{tg}\delta$  przy ró¿nych polach pomiarowych szczególnie charakterystyczny jest stosunkowo niewielki wpływ pól mierniczych na wartoœci  $\text{tg}\delta$  w fazie paraelektrycznej oraz w temperaturach zbli¿onych do "obszaru Curie", a wiãc w tych temperaturach, w których przeważajã straty dielektryczne spowodowane przewodnictwem elektrycznym. Bardzo silnie wpływa natomiast amplituda pola pomiarowego na wartoœci  $\text{tg}\delta$  w fazie tetragonalnej i rombowej, a wiãc tam, gdzie występujã przede wszystkim straty zwiãzane z procesem przepolaryzacji ferroelektryka i proporcjonalne w przybli¿eniu do iloczynu polaryzacji domenowo-orientacyjnej oraz pola koercji. Przebiegi  $\text{tg}\delta(T)$  przy polach słabych majã typowy charakter w obszarze poni¿ej i powy¿ej  $T_c$  z wyraźnym minimum w obszarze temperatur  $20-70^\circ\text{C}$  i ostrym wzrostem strat przy przejœciu do fazy rombowej. Dla pól pomiarowych 3 kV/cm i wy¿szych, minimum  $\text{tg}\delta(T)$  w fazie tetragonalnej nie występuje, a przy przejœciu do fazy rombowej obserwuje siã spadek  $\text{tg}\delta$ . Ró¿nice w wartoœciach  $\text{tg}\delta(E \sim)$  w fazie tetragonalnej sã bardzo silne w obszarze pól słabych, a bardzo nieznaczne przy polach silnych, co zdaje siã wskazywaã na to, że iloœć przeorientowanych domen praktycznie ju¿ nie wzrasta i wzrost strat w polach wy¿szych od 3 kV/cm zwiãzany jest tylko ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego. Potwierdzajã to badania  $\text{tg}\delta$  dla warstw  $\text{BaTiO}_3$  z elektrodami o mniejszej i wiãkszej pracy wyjœcia elektronów, badania pola koercji i przewodnictwa elektrycznego warstw o ró¿nej

grubości oraz badania wpływu domieszek  $Sb_2O_3$  na temperaturowe przebiegi  $tg\delta$  w różnych polach pomiarowych.

## 2.6. Fotoczulość warstw ferroelektrycznych

Wpływ swobodnych nośników ładunku na własności dielektryczne warstw ferroelektrycznych potwierdziły również badania  $\epsilon(T)$  oraz  $tg\delta(T)$  w ciemni i przy naświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym. Stwierdzono znaczną fotoczulość warstw  $BaTiO_3$ , która prowadzi do pojawienia się w nich nowych efektów, takich jak foto-



Rys. 21. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej dla warstw  $BaTiO_3$   
a) w ciemni, b) przy oświetleniu ultrafioletem

przesunięcie temperatury Curie czy fotohistereza temperaturowa [31-33]. Efekty te uwarunkowane są nierównowagowymi nośnikami ładunku, które generowane są promieniowaniem świetlnym z obszaru fotoczulości. Fotoczulość warstw ferroelektrycznych zwiększa się po wprowadzeniu do czystego  $BaTiO_3$  domieszek  $Sb_2O_3$ ,  $CdO$  względnie selenu. Domieszki musiały być jednak tak nieznaczne, aby otrzymane warstwy wykazały optymalną fotoczulość przy zachowaniu podstawowych wartości ferroelektrycznych. Pomiar  $\epsilon(T)$  w ciemni i przy oświetleniu wykazały, że naświetlanie warstw promieniowaniem ultrafioletowym przesunęło  $T_C$  w stronę temperatur niższych oraz wpływa na obniżenie przenikalności elektrycznej w całym zakresie

temperatur (rys. 21). Przesunięcie  $T_C$  w stronę niższych temperatur jest wynikiem wkładu nierównowagowych nośników do energii swobodnej ferroelektryka. Przesunięcie to daje się wyrazić wzorem [33]:

$$T_{C1} = T_C - \alpha \frac{n}{\alpha_T} \quad (5)$$

gdzie:

- $T_{C1}$ ,  $T_C$  - temperatura Curie odpowiednio w obecności i nieobecności nierównowagowych nośników ładunku,  
 $a$  - współczynnik charakteryzujący związek elektronowo-fononowy,  
 $\alpha_m$  - odwrotność stałej Curie-Weissa,  
 $n$  - koncentracja nierównowagowych nośników.

Wytworzenie zatem w warstwie ferroelektrycznej dużej koncentracji nośników nierównowagowych powoduje przesunięcie  $T_C$ , a wielkość i kierunek tego przesunięcia określa się wartością i znakiem stałej  $a$ .

### 3. Zakończenie

W niniejszej pracy przedstawiono te podstawowe własności warstw ferroelektrycznych, które są szczególnie istotne z punktu widzenia technologii kondensatorowej. Stąd też w badaniach zwrócono szczególną uwagę na wpływ różnych czynników na przenikalność elektryczną i straty dielektryczne otrzymanych warstw. Własności dielektryczne badanych warstw należy rozumieć w tym przypadku jako własności całego układu podłoże - warstwa ferroelektryczna - elektroda przewodząca.

Układ taki charakteryzuje się szeregiem osobliwości w porównaniu z własnościami ferroelektrycznych próbek ceramicznych czy monokrystalicznych. Szczególny wpływ na własności dielektryczne układu M-F-M wywierają swobodne nośniki ładunku wstrzykiwane z elektrod, warstwy przejściowe na granicy podłoże - warstwa ferroelektryczna, stopień stekstrowania warstwy i jej grubość.

W poszczególnych etapach badań uczestniczyli również najbliżsi współpracownicy: R. Dytry, J. Dec, J. Kwapiński, M. Łoposzko, M. Pawełczyk. Wszystkim im składamy serdeczne podziękowania.

### LITERATURA

- [1] Schmelz H., Phys. Stat. Sol. 31, 121 (1969).
- [2] Schmelz H., Phys. Stat. Sol. 35, 219 (1969).
- [3] Yamanaka S., J. Inst. Electr. Engrs. Japan, 7, 908 (1958).
- [4] Yamanaka S., i inni, J. ETJ Japan, 7, 1 (1962).
- [5] Surowiak Z., Acta Phys. Polon., 30, 731 (1966).
- [6] Surowiak Z., Problemy fizyki cienkich warstw. Cz. I. Prace naukowe Uniw. Śl. Katowice, 1977, s. 136-156.
- [7] Surowiak Z., Ann. Soc. Chim. Polon. 47, 327 (1973).
- [8] Surowiak Z., Acta Phys. Polon., A 43, 543 (1973).
- [9] Mesnard G., Immediato H., Acta Phys. Polon. 34, 5, 847 (1968).

- [10] Technologia i własności warstw ferroelektrycznych. Praca zbiorowa pod red. Z. Surowiaka, Prace Naukowe Uniw. Śl. nr 157, Katowice 1976, 19-22.
- [11] Niektóre metody badawcze w fizyce ferroelektryków. Praca zbiorowa pod red. Z. Surowiaka. Prace Fizyczne nr 6, wyd. Uniw. Śl. Katowice 1978.
- [12] Tada O., Shintani Y., Yoshida Y., J. Appl. Phys. 10, 2, 498-501 (1969).
- [13] Wierbickaja T.N., Aleksandrowa Ł.M., Izw. AN ZSRR, ser. fiz. 29, 2104 (1965).
- [14] Bursjan E.W., Smirnowa N.P., ŻFTT, 4, 1675 (1962).
- [15] Niekrasow N.N., Chraszczewskij W., Izw. Akad. Nauk ZSRR, ser. fiz. 29, 11 (1965).
- [16] De Vries R.C., U. Am. Ceram. Soc. 45, 25 (1962).
- [17] Chapman W.D., J. Appl. Phys., 40, 2381 (1969).
- [18] Lurie M.S., Dokł. AN ZSRR, 1281, 73, (1959).
- [19] Yamanaka S., ETJ Japan, 4, 132 (1958).
- [20] Wiendik O.G., Kozyriew A.B., Łoos G.D., Pawluk E.G., Ruban A.S., Tier-Martirosjan Ł.T., PTT, 16, 4, 1224 (1974).
- [21] Krimienesugskij Ł.S., Segnietoelektriczeskije priomniki izłuczzenia, Kijów 1971.
- [22] Demianow W.W., Sołowiew S.P., Żrn. Eksp. Teor. Fiz., 54, 5 (1968).
- [23] Kanzig W.: Ferroelectrics and Antiferroelectrics, N.Y. (1957).
- [24] Mitsui T., J. Phys. Rev., 90, 193 (1953).
- [25] Heywang W., J. Mater. Seamic., 6, 1314 (1971).
- [26] Piekara A., Pająk Z., Acta Phys. Polon., 12, 170 (1953).
- [27] Kaczmarek T., Zeszyty Naukowe UAM, Poznań 5, 33 (1962).
- [28] Pietrzak J., Fizyka dielektryków II, Poznań 149, 163 (1964).
- [29] Sinjakow J.W. i inni, Żrn. Eksp. Teoret. Fiz., 21, 1396 (1951).
- [30] Triebwasser S., Phys. Rev., 118, 100 (1960).
- [31] Wołk T.R., Grekow A.A., Kristallografia, 16, 1, 241 (1971).
- [32] Gahwiller Ch., Phys. Kander. Materie, 6, 269 (1967).
- [33] Fridkin W.M., Ż.E.T.F., 3, 252 (1966).

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ  $\text{BaTiO}_3$

Р е з ю м е

В статье представлены результаты исследований диэлектрических свойств слоёв  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_x\text{Sb}_{1-x})\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  с примесью селена или окиси кадмия. Эти слои, полученные методом электрофореза или ситопечати и обожжённые на термически устойчивом основании, проявляют типичные ферроэлектрические свойства. Толщина слоёв составляла 1-100 мкм. При соответствующем подборе технологических условий, были получены поликристаллические слои с отчётливой текстурой. Из-за высокой электропроницаемости, сравнительно небольших диэлектрических потерь, способности к переполяризации, сильных пьезоэлектрических свойств, фоточувствительности, эти слои представляют интерес как объект основных исследований, но тоже с точки зрения их применения.

В статье показано, что на диэлектрические свойства полученных слоёв рядом с технологическими условиями большое влияние имеют измерения, внешнее постоянное электрическое поле, вид электродов, облучение ультрафиолетовым излучением, а также толщина слоёв. Все эти факторы влияют на степень концентрации неравновеликих зарядов в слое, значит влияют и на его ферроэлектрические свойства.

## STRUKTURE AND SOME DIELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC LAYERS BASED ON $\text{BaTiO}_3$

### S u m m a r y

The paper presents the experimental results of the research done with dielectric layers containing  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_x\text{Sb}_{1-x})\text{TiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  with selenium (Se) and cadmium oxide additives. These layers obtained either through electrophoresis or perforated printing were calcinated on heat resistant matrix, and show typical ferroelectric properties. Layer thickness ranges from 1-100  $\mu\text{m}$ . By selecting and adjusting proper technological conditions polycrystalline layers of marked texture have been obtained. Since the layers are characterized by high electric penetration, relative low dielectric losses, ability to polarize, strong pyroelectric properties and photosensitivity, they are interesting both from theoretical and practical points of view. It has been found that dielectric properties of layers are strongly affected by a field of measurements, exterior stable electric field, a kind of plated electrodes, light exposure, ultraviolet radiation, layer thickness. All these factors influence upon a concentration degree of irregular weight charges in a layer, in consequence upon ferroelectric properties.