

Диэлектрическая проницаемость и проводимость пленок триглицинсульфата на подложках Al/SiO₂ и α -Al₂O₃

© Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов

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

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2009 г.)

Пленки триглицинсульфата (TGS) получены методом испарения из водного раствора на подложках из плавленного кварца, покрытых слоем термически напыленного алюминия (Al/SiO₂), и подложках лейкосапфира (α -Al₂O₃), на поверхность которых методом фотолитографии были нанесены электроды в виде встречно-штыревой структуры. Пленки TGS имеют поликристаллическую структуру, состоящую из блоков с размерами 0.1–0.3 mm (Al/SiO₂) и 0.1 × 1 mm (α -Al₂O₃). Полярная ось в блоках ориентирована в основном в плоскости подложки. Температурные зависимости емкости и диэлектрических потерь в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, и в плоскости пленки имеют максимумы при температуре, совпадающей с температурой T_c сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном кристалле. Низкочастотная проводимость G в структурах TGS/Al/SiO₂ обладает частотной дисперсией, которая описывается зависимостью $G \sim \omega^s$ ($s \approx 0.82$). Возможным механизмом проводимости является прыжковая проводимость, обусловленная локализованными носителями с энергией основного состояния 0.8–0.9 eV. В пленках TGS/ α -Al₂O₃ при температурах выше и ниже T_c низкочастотная проводимость обусловлена термоактивационным механизмом с энергией активации 0.9–1 eV. В области фазового перехода в структурах TGS/ α -Al₂O₃ появляется дополнительный вклад в проводимость, характеризующийся частотной дисперсией $G \sim \omega^{0.5}$, который можно связать с релаксацией доменных стенок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-02-01286 и 08-02-00112).

Сегнетоэлектрические пленки являются в настоящее время предметом интенсивных исследований [1,2]. Это связано прежде всего с тем, что их применение позволяет существенно расширить функциональные возможности сегнетоматериалов для электроники, построения сенсоров различных полей и т.п. Открытый в 1956 г. сегнетоэлектрик триглицинсульфат (TGS) [3] является уникальным материалом для пироэлектрических применений, обладает высокими значениями пирокоэффициента и вольт-ваттной чувствительности [4,5].

Диэлектрические свойства и низкочастотная проводимость, временная эволюция диэлектрической дисперсии и поляризации в монокристаллах номинально чистого TGS и его дейтерированного аналога DTGS, а также в кристаллах, содержащих примесные центры Cr³⁺, примеси органических (α -аланина) и неорганических (H₃PO₄ и H₃PO₃) кислот или дефекты, возникающие при γ - и X-гау-облучении кристаллов, исследовались в [6–13]. В этих работах показано существенное влияние дефектов на диэлектрические характеристики кристаллов TGS в области фазового перехода, проявляющееся, в частности, в подавлении доменного вклада в диэлектрическую проницаемость на низких частотах, изменении частотной дисперсии диэлектрической проницаемости, размытии фазового перехода. Поведение низкочастотной проводимости в кристаллах DTGS исследовалось в [7]. На низких частотах основной вклад определяется dc -проводимостью с энергией активации $E_a \approx 0.9$ eV. Релаксация радиационных дефектов в γ -облученных кристаллах TGS приводит к появлению носителей с энергией активации $E_a \approx 1$ и 2 eV [14].

Поликристаллические сегнетоэлектрические пленки TGS с характеристиками переключения, близкими к объемному кристаллу, были получены методом напыления в вакууме на кремниевые подложки [15,16]. Тем не менее задача получения ориентированных (текстурированных) пленок, сочетаемых с современными планарными технологиями, остается актуальной. В работе [17] изучался рост кристаллов TGS из насыщенного раствора на монокристаллических кремниевых подложках и исследовалось влияние различных типов обработки поверхности подложек на размеры и ориентацию, а также структуру кристаллитов.

В настоящей работе представлены результаты исследования пленок TGS, выращенных на подложках из плавленного кварца, покрытых слоем термически напыленного алюминия (Al/SiO₂), и на подложках лейкосапфира (α -Al₂O₃), с предварительно нанесенными методом фотолитографии электродами в виде встречно-штыревых структур. Пленки TGS были получены методом испарения насыщенного водного раствора объемных кристаллов, нанесенного на подложку при комнатной температуре.

Нанесение на подложку тонкого слоя насыщенного раствора после испарения воды приводит к появлению на поверхности тонкой пленки TGS, состоящей из монокристаллических блоков. Структура пленок контролировалась с помощью поляризационного микроскопа на отражение. На рис. 1 представлены изображения пленок TGS на подложках Al/SiO₂ (a) и α -Al₂O₃ (b), полученные в поляризационном микроскопе на отражение. Поле обзора микроскопа составляло 1 mm. Вра-

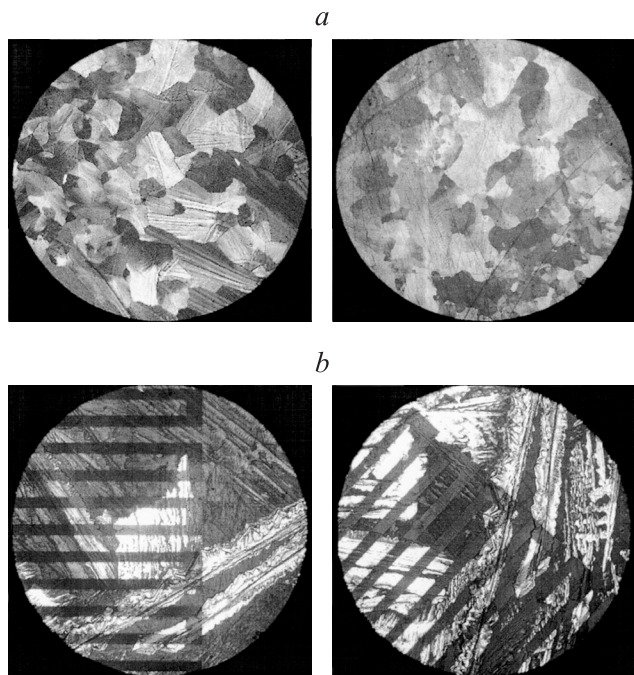


Рис. 1. Изображения пленок TGS на стеклянных подложках, покрытых слоем алюминия (а), и на сапфировых подложках со встречно-штыревыми структурами (b), полученные в поляризационном микроскопе на отражение при различных положениях скрещенных поляризаторов относительно пленки. Диаметр изображения 1 мм.

шение пленок относительно скрещенных поляризаторов показало, что пленки поликристаллические состоят из блоков с размерами 0.1–0.3 мм в случае пленки на Al/SiO₂ (а) и вытянутых блоков с размерами 0.1 × 1 мм на α-Al₂O₃ (b). В отдельных блоках гашение наблюдалось при повороте пленки относительно скрещенных поляризаторов через каждые 90°, что свидетельствует об монокристалличности блоков.

Диэлектрические свойства пленок TGS, выращенных на Al/SiO₂, исследовались в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Для этого на верхнюю поверхность пленки наносился электрод из серебряной пасты. В качестве нижнего электрода использовался слой алюминия. Диэлектрические свойства пленок TGS на подложках α-Al₂O₃ исследовались в плоскости пленки. Измерялись температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь встречно-штыревой структуры после нанесения пленки. Диэлектрические исследования проводились с помощью Digital LCR Meter MIT9216A в диапазоне частот 120 Hz–100 kHz при амплитуде измерительного поля 0.1 V. Толщина пленок определялась с помощью профилометра.

На рис. 2 показаны температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в пленках TGS/Al/SiO₂ (а) и TGS/α-Al₂O₃ (b) на различных частотах в диапазоне 0.12–100 kHz. В обоих случаях температурные зависимости емкости имеют максимум

мы при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном кристалле $T_c = 322$ К. В пленках на Al/SiO₂ на частоте 100 kHz емкость в максимуме увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с комнатной температурой. Емкость встречно-штыревой структуры на подложках α-Al₂O₃ без пленки TGS при комнатной температуре составляла около 19 pF и увеличивалась за счет пленки примерно на 3 pF. Поскольку диэлектрическая проницаемость подложки слабо зависит от температуры, увеличение емкости структуры обусловлено увеличением диэлектрической проницаемости пленки. Емкость, измеряемая в пленках TGS/α-Al₂O₃ с помощью встречно-штыревой структуры, в максимуме при $T = 320$ К примерно в 7 раз превышает значение емкости при комнатной температуре.

Максимальная величина диэлектрической проницаемости пленок на подложке Al/SiO₂ не превышала величины $\epsilon \approx 100$, в то время как в объемных кристаллах, использованных для роста пленок, диэлектрическая проницаемость вдоль полярной оси составляла $\epsilon \approx 2000$. Это указывает на относительно небольшое число кристаллитов в пленке, имеющих ориентацию полярной оси перпендикулярно плоскости пленки. Диэлектрическая проницаемость пленок TGS/α-Al₂O₃ оказалась значительно больше $\epsilon \approx 1000$. Это обстоятельство сви-

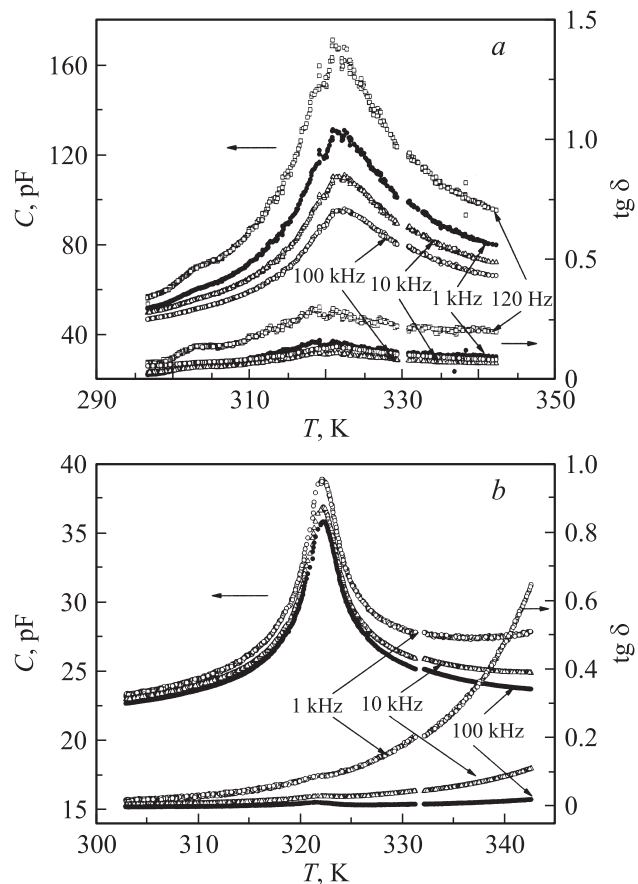


Рис. 2. Температурные зависимости емкости и $\text{tg } \delta$ в пленках TGS, выращенных на подложках Al/SiO₂ (а) и Al₂O₃ (b), на различных частотах.

детельствует о том, что ориентация полярной оси в блоках TGS лежит вблизи направления, ортогонального электродам встречно-штыревой структуры. Для расчета диэлектрической проницаемости пленок использовались формулы, полученные в работе [18], для емкости встречно-штыревой структуры, расположенной на интерфейсе между подложкой и пленкой. В случае тонкой пленки при $\gamma_0^1 h < 1$ и расстоянии между электродами встречно-штыревой структуры, равном ширине электрода, выражение для емкости одной пары электродов встречно-штыревого преобразователя сводится к простому виду

$$C_0 = (\pi^3 w / 32) \{ \varepsilon_0 + \varepsilon_p^{\text{II}} + \varepsilon_p^{\text{I}} \text{th}(\gamma_0^1 h) \}, \quad (1)$$

где w — длина электрода, h — толщина пленки, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_p = [\varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{zx}^2]^{1/2}$ (x — направление в плоскости подложки, перпендикулярное электродам встречно-штыревого преобразователя, z — направление, перпендикулярное плоскости подложки), $\gamma = k \varepsilon_p / \varepsilon_{zz}$ ($k = 2\pi/\lambda$, где $\lambda = 200 \mu\text{m}$ — пространственный период поля встречно-штыревой структуры), $\varepsilon_p^{\text{II}} \approx 9.5$. Верхние индексы I и II относятся к пленке и подложке соответственно. Полная емкость встречно-штыревой структуры определяется произведением C_0 на число пар электродов (N)

$$C = \left(\frac{\pi^3 w N \varepsilon_0}{32} \right) \times \left\{ 1 + 9.5 + (6.5 \varepsilon_{xx})^{0.5} \text{th} \left[\frac{2\pi h}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon_{xx}}{6.5} \right)^{0.5} \right] \right\}, \quad (2)$$

где ε_0 диэлектрическая проницаемость вакуума, $N = 35$, $w = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\varepsilon_p^{\text{I}}(T) \approx (\varepsilon_{xx}(T) \varepsilon_{zz})^{0.5}$, полагая $\varepsilon_{zz} \approx 6.5$ не зависящей от температуры. Расчеты с использованием выражений (1) и (2) показывают, что емкость встречно-штыревой структуры на лейкосапфире в отсутствие пленки TGS ($h = 0$) составляет 19.3 pF в согласии с экспериментально полученными значениями. Для расчета емкости встречно-штыревой структуры в присутствии пленки в выражение (2) были подставлены экспериментальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси объемных кристаллов TGS, использованных для получения пленок. Константа Кюри–Вейса кристаллов составляла $C_+ = 3500 \text{ K}$, а относительная диэлектрическая проницаемость в максимуме $\varepsilon = 2000$. В расчетах с использованием выражения (2) толщина пленки h была подгоночным параметром. Результаты расчетов и экспериментальная зависимость емкости встречно-штыревой структуры с пленкой TGS представлены на рис. 3. Соответствие между экспериментальными температурными зависимостями емкости структуры, измеренными на частоте 100 kHz, и рассчитанными значениями емкости наблюдается при среднем значении толщины пленки $h_m = 0.2 \mu\text{m}$. Превышение экспериментальных значений емкости структуры в сегнетоэлектрической

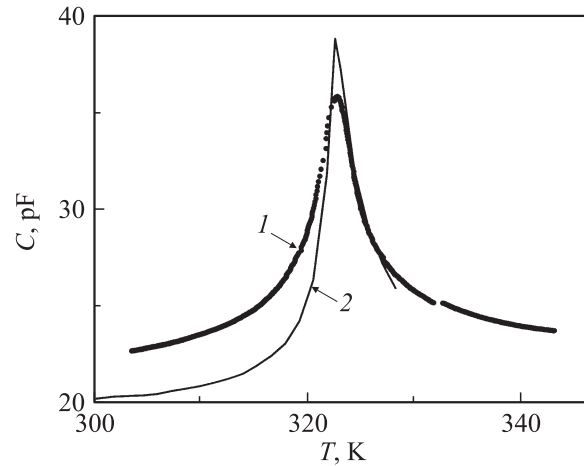


Рис. 3. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) температурные зависимости емкости структуры TGS/ α -Al₂O₃. Расчет произведен для случая, когда полярная ось в пленке перпендикулярна электродам встречно-штыревой структуры.

фазе по сравнению с рассчитанными величинами может быть связано с различным вкладом движения доменных стенок в диэлектрическую проницаемость пленки и объемного кристалла.

В пленках TGS на подложке Al/SiO₂ максимальные значения $\text{tg } \delta$ наблюдаются в области максимума емкости. В отличие от этого в пленках TGS/ α -Al₂O₃ в этой области обнаружены слабые аномалии $\text{tg } \delta$, проявляющиеся на фоне сильного увеличения потерь при повышении температуры. Аналогичное температурное поведение $\text{tg } \delta$ на разных частотах наблюдалось также в пленках бетаин фосфата (BPI), выращенных на подложках α -SiO₂ и LiNbO₃ [19,20]. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ в пленках TGS/Al/SiO₂ и TGS/ α -Al₂O₃ характеризуются частотной дисперсией в исследованном интервале частот и температур (рис. 2, а). Для анализа причин этой дисперсии были проведены расчеты проводимости $G = \omega C \text{tg } \delta$, где ω — круговая частота, C — емкость пленки.

На рис. 4, а представлены температурные зависимости проводимости G , а на рис. 4, б — частотные зависимости проводимости для трех значений температуры в TGS/Al/SiO₂. В низкочастотной области ($f < 1 \text{ MHz}$) проводимость пленок может определяться dc - и ac -проводимостью: $G(\omega) = G_{dc} + G_{ac}$, где G_{dc} — не зависящая от частоты проводимость по постоянному току и $G_{ac} = A\omega^s$ ($s \leq 1$) — зависящая от частоты проводимость по переменному току [21]. Линейные зависимости, представленные на рис. 4, б, показывают, что в пленках TGS/Al/SiO₂ вклад dc -проводимости очень мал и основной вклад определяется проводимостью по переменному току G_{ac} . Частотные зависимости ac -проводимости (рис. 4, б) позволяют определить величину параметра $s \cong 0.82$. Отклонение частотной зависимости ac -проводимости от линейной ($s = 1$) указывает

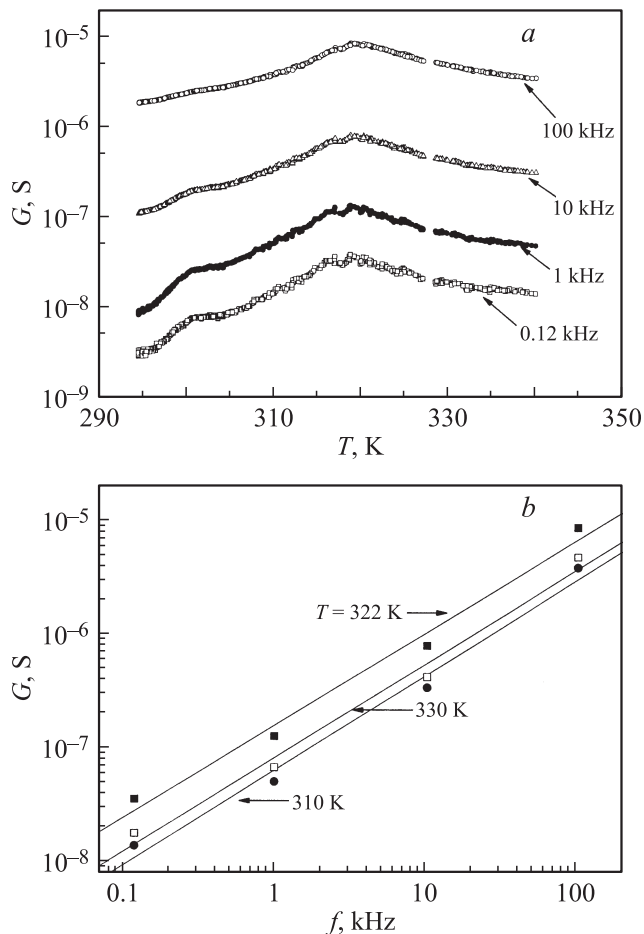


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости в полулогарифмическом масштабе (а) и частотные зависимости проводимости в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах (б) для пленок TGS/Al/SiO₂.

на проявление специфических механизмов проводимости. Наиболее вероятным из них является перенос заряда вследствие прыжковой проводимости между локализованными состояниями, разделенными энергетическим барьером. Теоретическая модель такой проводимости, рассмотренная в [21], учитывает прыжки носителей заряда между состояниями, разделенными потенциальными барьерами, случайным образом распределенными в объеме образца. Эта модель успешно использовалась для описания низкочастотной проводимости в тонких пленках оксида скандия [21], а также в кристаллах бетаин фосфата с 5% примесью ВР1 [22]. Величина параметра s в частотной зависимости ac -проводимости позволяет оценить разницу энергий между основным состоянием в энергетическом минимуме и свободным состоянием, в котором носитель может перемещаться по решетке, $W_m = 6kT/(1-s)$. Расчеты показывают, что в структуре TGS/Al/SiO₂ $W_m \cong 0.9$ eV. Полученные значения W_m и ε позволяют определить боровский радиус локализованного носителя заряда $a = e^2/2\varepsilon W_m \cong 10$ Å, что примерно соответствует параметру решетки TGS.

Температурные и частотные зависимости проводимости в структурах TGS/ α -Al₂O₃, представленные на рис. 5, существенно отличаются от TGS/Al/SiO₂. В пленках TGS/ α -Al₂O₃ в области температур выше ($T > 325$ K) и ниже ($T < 315$ K) температуры фазового перехода $T_c = 322$ K частотная зависимость проводимости весьма слаба и температурные зависимости проводимости на различных частотах практически совпадают (рис. 5, а). Данный факт указывает на то, что в этих температурных областях основной вклад определяется dc -проводимостью, обусловленной процессами термоактивационной диффузии. Однако в области фазового перехода при $315 < T < 325$ K появляется дополнительный вклад в проводимость, обладающий сильной дисперсией (рис. 5, а). Частотная зависимость проводимости для двух температур в области фазового перехода представлена на рис. 5, б. Выше частоты $f = 1$ kHz эта зависимость имеет линейный характер с наклоном $s \approx 0.5$. В низкочастотной области $f < 1$ kHz наблюдается очень слабая зависимость проводимости от частоты. Данное обстоятельство свидетельствует о том,

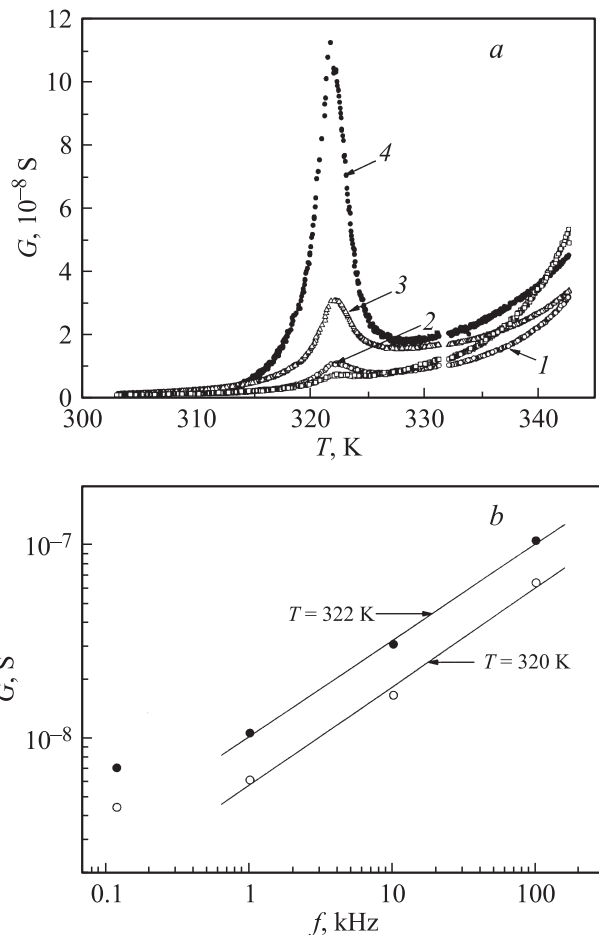


Рис. 5. а) Температурные зависимости проводимости в пленках TGS/ α -Al₂O₃ при частотах 0.12 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 kHz (4). б) Частотные зависимости проводимости в двойном логарифмическом масштабе для двух значений температуры.

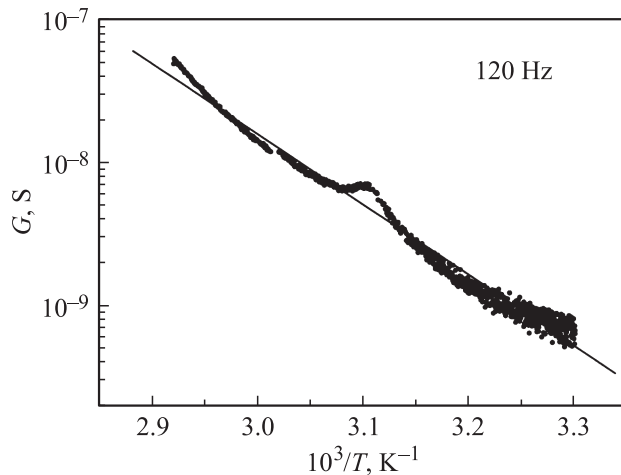


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости в пленках TGS/ α -Al₂O₃ для $f = 120$ Hz.

что она обусловлена в основном dc -проводимостью. На рис. 6 показана температурная зависимость проводимости для $f = 120$ Hz, построенная в полулогарифмическом масштабе. Наклон этой зависимости позволяет оценить энергию активации $E_a \approx 0.9$ – 1 eV. Такое же значение энергии активации было получено для кристаллов DTGS [7]. Как видно из рис. 6, в области фазового перехода наблюдается небольшой максимум проводимости. Аналогичный максимум проводимости на частотах 1–10 Hz наблюдался в монокристаллах DTGS [7]. Отметим, что энергия активации $E_a \approx 0.9$ – 1 eV в пленках TGS примерно на порядок больше, чем наблюдающаяся в пленках BPI ($E_a \approx 0.1$ eV), выращенных методом испарения на подложках LiNbO₃ (Y) и α -SiO₂ (Z) [19,20].

Появление ac -проводимости в температурной области $315 < T < 325$ K свидетельствует о том, что в области фазового перехода появляется дополнительный механизм проводимости, отсутствующий вдали от T_c . Увеличение наклона частотной зависимости низкочастотной проводимости при приближении к T_c наблюдалось также в монокристаллах TGS [8] и сегнетовой соли [23]. С точки зрения модели прыжковой проводимости, рассмотренной в [20], это может быть связано с появлением барьеров и уменьшением степени локализации носителей в области фазового перехода. Отметим, однако, что в случае потенциалов кулоновского типа ($V \sim 1/\epsilon r$, где r — расстояние от локального центра до носителя заряда) в этой температурной области должно наблюдаться не уменьшение, а увеличение степени локализации носителей. Поскольку вблизи T_c диэлектрическая проницаемость увеличивается, кулоновские потенциалы, в которых находятся носители, становятся более узкими и перекрытие потенциалов между соседними центрами уменьшается. Отсюда следует, что ac -проводимость, проявляющаяся в области T_c , не связана с прыжковой проводимостью, а определяется другими механизмами.

В работах [6–10] было показано, что в кристаллах TGS в узкой температурной области вблизи T_c имеется низ-

кочастотный релаксационный вклад в диэлектрическую проницаемость, величина которого очень чувствительна к присутствию дефектов и к качеству кристалла. Наиболее вероятным механизмом этого вклада, а также ac -проводимости в области T_c в структурах TGS/ α -Al₂O₃ является движение стенок доменов или зародышей доменов с малыми радиусами, которые вносят значительный вклад в диэлектрическую проницаемость и обуславливают низкочастотную диэлектрическую дисперсию вблизи фазового перехода [6,9,10].

Авторы выражают благодарность Г.А. Панковой за приготовление монокристаллов TGS и В.К. Ярмаркину за данные по диэлектрической проницаемости монокристаллов TGS.

Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [2] S. Ducharme, S.P. Palto, V.M. Fridkin. In: Ferroelectric and Dielectric thin films / Ed. H.S. Nalwa. Academic, San Diego (2002). 545 p.
- [3] B.T. Matthias, C.E. Miller, J.P. Remeika. Phys. Rev. **104**, 849 (1956).
- [4] R.B. Lal, A.K. Batra. Ferroelectrics **142**, 51 (1993).
- [5] N. Neumann. Ferroelectrics **142**, 83 (1993).
- [6] Cz. Pawlaczyk. Ferroelectrics **140**, 127 (1993).
- [7] А.В. Шильников, Л.А. Шувалов, В.А. Федорихин, А.П. Поздняков, А.В. Сопит. ФТТ **41**, 1073 (1999).
- [8] Л.Г. Брадулина, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. Неорган. материалы **37**, 607 (2001).
- [9] А.В. Шильников, В.А. Федорихин, Б.А. Струков, Н.В. Ратина. Кристаллография **49**, 508 (2004).
- [10] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **48**, 969 (2006).
- [11] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Г.А. Панкова, Н.В. Зайцева, В.В. Леманов. ФТТ **50**, 897 (2008).
- [12] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 353 (1997).
- [13] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **49**, 1268 (2007).
- [14] О.М. Голицина, Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин. ФТТ **40**, 116 (1998).
- [15] P. Wurfel, I.P. Batra, J.T. Jacobs. Phys. Rev. Lett. **30**, 1218 (1973).
- [16] P. Wurfel, I.P. Batra. Phys. Rev. B **8**, 5126 (1973).
- [17] З.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская. ЖПХ **78**, 45 (2005).
- [18] G.S. Kino, R.S. Wagers. J. Appl. Phys. **44**, 1480 (1973).
- [19] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. J. Appl. Phys. **104**, 126 104 (2008).
- [20] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов. ФТТ **51**, 525 (2009).
- [21] G.E. Pike. Phys. Rev. B **6**, 1572 (1972).
- [22] S.L. Hutton, I. Fehst, R. Böhmer, M. Braune, B. Mertz, P. Lunkenheimer, A. Loidl. Phys. Rev. Lett. **66**, 1990 (1991).
- [23] И.А. Мальшикина. Неорган. материалы **38**, 380 (2002).