

УДК 539.232:537.226

©1995

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АНОДНЫХ ОКСИДАХ ТАНТАЛА

*Л.М.Косюк, Л.Л.Одынец*

Петрозаводский государственный университет,  
185640, Петрозаводск, Россия  
(Поступила в Редакцию 21 декабря 1994 г.  
В окончательной редакции 4 апреля 1995 г.)

Изучаются частотные зависимости диэлектрической проницаемости и  $\text{tg } \delta$  планарной структуры Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au, в которой оксидная пленка получена анодным окислением тантала. Были исследованы образцы, на которых путем подбора режима анодирования анодная пленка не содержит локальных кристаллических включений (ее надлежит рассматривать как квазиоднородную) либо содержит такие включения (ее следует считать макронеоднородной). Показано, что в обоих случаях основной вклад в величину диэлектрической проницаемости вносит поляризация электронного и ионного смещений. Кроме того, наблюдается релаксационная поляризация, определяемая электронным перескокковым механизмом. В макронеоднородных пленках помимо этих механизмов наблюдается миграционная поляризация типа Максвелла-Вагнера.

В рентгеноаморфных анодных оксидных пленках (АОП) возможны различные механизмы поляризации, определяющие величину диэлектрической проницаемости (ДП) оксида. В объеме пленки во всем диапазоне частот от 0 до  $10^{11}$ – $10^{14}$  Hz должна наблюдаться деформационная поляризация электронного и ионного смещения. В оксидах вентиляльных металлов, у которых связь смешанная ионно-ковалентная ( $i \sim 50\%$ ), поляризация смещения может быть велика и ДП должна определяться в основном этим видом поляризации. Так, например, в [1,2] показано, что ДП монокристаллов моноклинной модификации Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> остается неизменной в диапазоне частот  $10^2$ – $4.5 \cdot 10^{10}$  Hz и при ориентации поля вдоль осей  $a$  и  $c$  имеет значения  $\epsilon_a = 50$  и  $\epsilon_c = 35$  соответственно. Среднее этих двух значений очень близко к ДП АОП ниобия 41.4, измеренной при 1 kHz [3]. Аналогичный результат получен в [4] для монокристаллов корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), для частот  $10^3$ – $3 \cdot 10^{13}$  Hz ДП остается постоянной и имеет значения 11.6 и 9.35 при направлениях поля параллельно и перпендикулярно оптической оси соответственно. ДП анодных пленок алюминия в зависимости от способа получения имеет значения 8.0–9.5 для частот  $10^3$ – $10^6$  Hz [5,6]. В [7] из косвенных данных были определены ДП смещения АОП тантала и ниобия, оказавшиеся весьма близкими к значениям ДП, измеренным при звуковых частотах. В наших дальнейших расчетах мы будем а priori считать, что значительный вклад в поляризационные процессы в АОП вносит деформационная поляризация электронного и ионного смещений.

Комплексная проводимость, связанная с релаксационными процессами, по современным представлениям [8-10] описывается степенной зависимостью вида

$$Y^*(\omega, T) = A(T)\omega^{n(T)}, \quad (1)$$

где  $A(T)$  и  $n(T)$  — параметры, слабо зависящие от температуры. Согласно [10], для диапазона частот  $10^1 - 10^8$  Hz показатель степени  $n$  практически не зависит от частоты и весьма близок к единице. Из (1) следует, что емкостная и активная компоненты комплексной проводимости имеют вид

$$Y'(\omega) = AC_0\omega^n + \omega C_d, \quad (2)$$

$$Y''(\omega) = AC_0\omega^n \operatorname{ctg} n\pi/2 + G_0, \quad (3)$$

где  $C_0$  — геометрическая емкость конденсаторной структуры и  $C_d$  — емкость, определяемая поляризацией смещения,  $G_0$  — омическая проводимость, измеренная при  $\omega \rightarrow 0$ . Из (2) и (3) находим тангенс угла диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{ctg} n\pi/2}{1 + (C_d/AC_0)\omega^{1-n}} + \frac{G_0}{\omega C_d + AC_0\omega^n}. \quad (4)$$

Здесь первый член определяет релаксационные потери, а второй — потери проводимости.

Макронеоднородные пленки, если степень их неоднородности невелика и объемы отдельных локальных неоднородностей малы, нельзя рассматривать как дисперсные, состоящие из двух и более компонент. В этом случае их можно описывать тривиальной моделью Максвелла-Вагнера, связанной с концентрацией заряда на границах неоднородностей. Поскольку невозможно задать аналитически распределение неоднородностей по объему пленки и их электрические свойства, то формально можно ввести коэффициент, характеризующий степень неоднородности [11]. Будем называть коэффициентом неоднородности  $k$  отношение «абсорбционной» емкости  $\Delta C_a$ , т.е. емкости, определяемой зарядом, накопленным на границах неоднородностей при  $\omega = 0$ , к емкости  $C_d$  ( $k = \Delta C_a/C_d$ ). Для комплексной «абсорбционной» проводимости имеем

$$\omega \Delta C_a^* = \frac{\omega^2 \tau k C_d}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \frac{\omega k C_d}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где  $\tau$  — время релаксации миграционной поляризации.

Объединяя уравнения (2)–(4) и (5), найдем для активной и емкостной проводимостей

$$Y''(\omega) = G_0 + AC_0\omega^n \operatorname{ctg} n\pi/2 + \frac{\omega^2 \tau k C_d}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (6)$$

$$Y'(\omega) = \omega C_d + AC_0\omega^n + \frac{\omega k C_d}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (7)$$

Из (6) и (7)

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(1 + \omega^2 \tau^2)(G_0 + AC_0\omega^n \operatorname{ctg} n\pi/2) + \omega^2 \tau k C_d}{(1 + \omega^2 \tau^2)(\omega C_d + AC_0\omega^n) + \omega k C_d}. \quad (8)$$

Легко видеть, что при очень большой проводимости  $G_0$  должен наблюдаться частотный максимум  $\text{tg } \delta$ .

В конденсаторных структурах на основе АОП помимо рассмотренных процессов должны присутствовать поляризационные процессы на границах оксид/электрод [12,13]. Вклад этих процессов будет становиться ощутимее по мере уменьшения толщины АОП.

Экспериментально определяются эквивалентные параллельные емкость  $C_p$  и сопротивление  $R_p$ , а также тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , включающие все виды поляризации. В данной работе исследуются частотные зависимости этих величин и показано, что, при меняя соответствующие методы анализа, можно из измеренных характеристик найти основные параметры всех поляризационных процессов в объеме пленки, определяющие измеряемые характеристики планарной конденсаторной структуры Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Au.

## 1. Методика эксперимента

Образцы диаметром 10 mm вырубались из танталовой жести чистотой 99.98 wt.%, толщиной 0.5 mm. После гомогенизирующего отжига и электрохимической полировки образцы промывались в растворе HF + NH<sub>4</sub>F для удаления оставшейся после полировки пленки. После тщательной промывки в бидистиллированной воде они анодировались в 1% растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при начальной плотности тока 2 A/m<sup>2</sup> до напряжения  $U_a = 100$  V и выдерживались при этом напряжении в течение 3 часов до установления практически неизменного остаточного тока не более  $1.5 \cdot 10^{-2}$  A/m<sup>2</sup>. После промывки и высушивания поверх оксидной пленки напылялись золотые электроды площадью 0.28 mm<sup>2</sup>. Всего на каждом образце создавалось до 100 МОМ-структур. Для исследования были выбраны два типа образцов: одни (№ 1) анодировались при температуре электролита 290 K, а вторые (№ 2) — при температуре 330 K. Рентгеноструктурный анализ показал, что в образцах № 1 не наблюдались какие-либо заметные следы кристаллизации, и их следует считать квазиоднородными. В образцах № 2 четко наблюдались локальные включения кристаллической фазы, в небольших количествах распределенные по объему, т.е. их надлежит считать макронеоднородными. Измерения частотных характеристик в диапазоне 10<sup>2</sup>–10<sup>5</sup> Hz проводились прибором P5083 при амплитуде сигнала не выше 300 mV. Для области частот 10<sup>6</sup>–10<sup>7</sup> Hz использовался прибор E7-12. Все измерения проводились при температуре 298 K. Значения доверительного интервала получены с вероятностью 95%.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Толщина АОП определялась эллипсометрическим методом и составляла 186±4 nm для образцов № 1 и 225±5 nm для образцов № 2. Толщина переходного слоя на границе Ta/АОП, согласно [14], не превышала 8 nm. При такой толщине переходного слоя его емкость практически не должна влиять на величину емкости всей МОМ-структуры. Если исходить из представлений Симмонса [13] о барьерах Шоттки на границах с электродами, то при очень малой проводимости объема АОП и малой ширине барьерных слоев их влияние на величину емкости объема АОП также будет пренебрежимо мало. Таким образом, для данной

толщины АОП можно с достаточной степенью точности ограничиться рассмотрением поляризационных процессов только в объеме оксида.

Мы приняли, что емкость  $C_d$ , определяемая поляризацией смещения, велика и составляет основную часть измеряемой емкости. Следовательно, нельзя во избежание большой ошибки определять параметры  $n$  и  $A$  из зависимости  $Y''(\omega) \sim Y'(\omega)$ , как это делают некоторые авторы [15]. Поэтому мы использовали для определения этих параметров уравнение (3). Определенная по методике [16] величина проводимости  $G_0$  для АОП обоих типов оказалась в пределах  $1-2 \cdot 10^{-9}$  S, т.е. для выбранного диапазона частот она значительно меньше, чем второй член в (3), и при расчетах  $n$  и  $A$  по формуле (3) величиной  $G_0$  можно было пренебречь. Из зависимости  $Y''(\omega)$  (рис. 1) с использованием высокочастотной области были определены искомые параметры  $n$  и  $A$  (см. таблицу).

1) Квазиоднородные АОП (№1). По найденным параметрам  $n$  и  $A$  с помощью (2) была определена величина емкости  $C_d$  и из нее рассчитана ДП смещения  $\epsilon_d$ . Как и предполагалось, величина

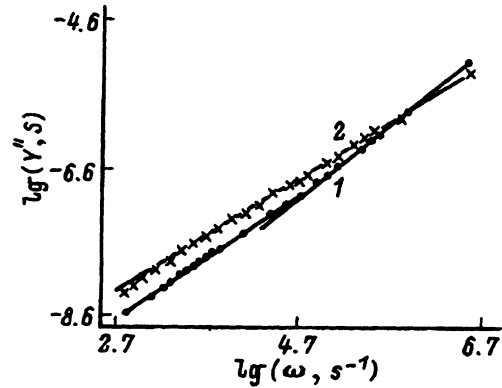


Рис. 1. Зависимость  $Y''(\omega)$ .  
1 — квазиоднородная АОП (№1),  
2 — макронеоднородная АОП (№2).

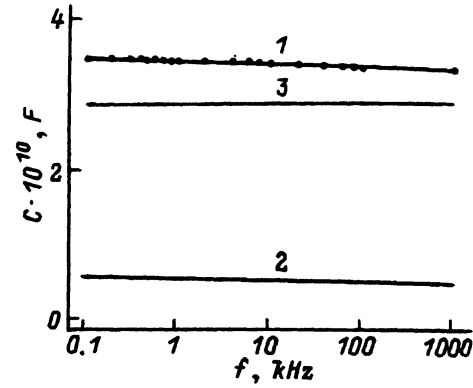


Рис. 2. Частотная зависимость емкости для квазиоднородной АОП (№1).  
1 — измеренные значения; 2, 3 — расчет: 2 — релаксационная емкость, 3 — емкость смещения.

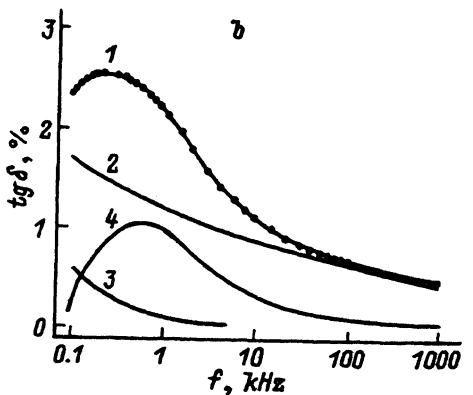
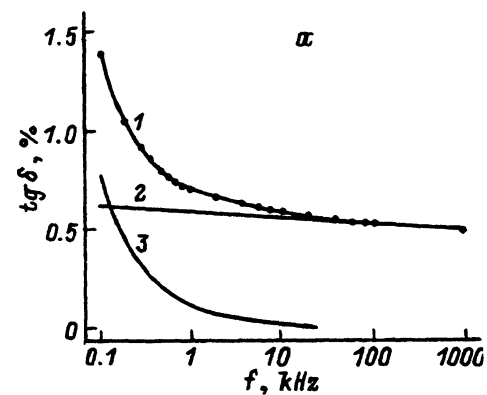


Рис. 3. Частотная зависимость  $\text{tg } \delta$  для квазиоднородной (а) и макронеоднородной АОП (б).  
1 — измеренные значения; 2, 4 — расчет: 2 — релаксационные потери, 3 — потери проводимости, 4 — миграционные потери.

Параметры оксида	Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Au	
	№ 1	№ 2
$C_0 \cdot 10^{11}, F$	$1.30 \pm 0.08$	$1.10 \pm 0.07$
$n$	$0.975 \pm 0.009$	$0.84 \pm 0.01$
$A, s^{-1}$	$5.0 \pm 0.8$	$4.8 \pm 0.7$
$ctg n\pi/2$	$0.04 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$
$C_p, pF (1 kHz)$	$343 \pm 5$	$289 \pm 7$
$C_d, pF$	$284 \pm 8$	$260 \pm 7$
$\epsilon_{meas} (1 kHz)$	$26.4 \pm 0.4$	$26.2 \pm 0.5$
$\epsilon_d$	$21.9 \pm 0.5$	$23.4 \pm 0.6$
$tg \delta_{meas}, \% (1 kHz)$	$0.8 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.6$
$tg \delta_{max}, \%$	-	$1.0 \pm 0.2$
$f, Hz$	-	$650 \pm 50$
$\tau \cdot 10^4, s$	-	$2.4 \pm 0.2$
$k$	-	0.02

этой ДП всего на 10–16% отличается от величины ДП, вычисленной из полной емкости, измеренной на частоте 1 kHz (см. таблицу). На рис. 2 показаны частотные зависимости измеренной емкости и рассчитанной по (2) релаксационной емкости. В интервале частот  $10^2$ – $10^6$  Hz их дисперсия очень мала.

Частотные зависимости  $tg \delta$ , измеренные и рассчитанные по (4), хорошо совпадают. Из рис. 3,а видно, что основной вклад в  $tg \delta$  АОП вносят релаксационные потери, которые меняются с частотой очень слабо. Потери проводимости заметный вклад вносят лишь при частотах ниже нескольких kHz. Обратим внимание на то, что значение  $tg \delta$ , определенное по известному соотношению  $tg \delta = ctg n\pi/2$ , дает значительно большую величину, чем измеренное значение (см. таблицу).

2) М а к р о н е о д н о р о д н а я АОП (№ 2). Для части МОМ-структур, образованных на образцах № 2, наблюдается частотный максимум  $tg \delta$ , тогда как на других этот максимум отсутствует, и для них частотная зависимость  $tg \delta$  такая же, как и для квазиоднородных АОП. По мере увеличения частоты графики  $C_p(f)$  и  $tg \delta(f)$  для обеих структур № 2 сближаются. Таким образом, можно считать, что при достаточно высоких частотах во всех трех структурах дисперсия  $tg \delta$  описывается уравнением (4). По определенным параметрам  $n$ ,  $A$  и  $C_d$  по формуле (4) была рассчитана частотная зависимость  $tg \delta$  релаксации (напомним, что эта формула включает и член, определяемый потерями проводимости). Разность измеренного  $tg \delta_{meas}$  и рассчитанных значений  $tg \delta$  можно с удовлетворительным приближением считать  $tg \delta$  миграционных потерь ( $tg \delta_a = tg \delta_{meas} - tg \delta_{rel} - tg \delta_{cond}$ ) (рис. 3,б). В этом случае можно в уравнении (8) отбросить члены, определяющие релаксационные процессы и потери проводимости. В результате уравнение (8) примет вид [11]

$$tg \delta_a = \frac{\omega^2 k \tau}{1 + k + \omega^2 \tau^2}. \quad (9)$$

$$\omega_{\max} = \frac{(k+1)^{1/2}}{\tau}. \quad (10)$$

Поскольку коэффициент неоднородности в большинстве случаев мал ( $k \ll 1$ ), то из (10) для времени релаксации имеем  $\tau \approx 1/\omega_{\max}$ . Определив на графике рис. 3 величину  $\omega_{\max}$ , найдем значение времени релаксации миграционной поляризации (см. таблицу).

Коэффициент неоднородности можно найти из уравнения (8), а также используя приближенную формулу (9), из которой следует, что

$$\text{tg } \delta_{\max} \approx \frac{k}{(k+1)^{1/2}}.$$

При частоте  $f = f_{\max}$  рассчитанная по обеим формулам величина  $k$  составляла  $\sim 0.02$ . Это вполне разумное значение, например, для пластмассы с наполнителем из стекла  $k = 0.022$  [11].

Таким образом, полуколичественный анализ результатов измерения частотных характеристик МОМ-структуры показал, что такой метод анализа позволяет оценить вклад отдельных механизмов поляризации АОП и определить основные параметры этих процессов. В частности, оказалось возможным показать, что в АОП таптала величина ДП в основном определяется поляризацией электронного и ионного смещений, а остальные механизмы дают незначительный эффект, не превышающий 10–16%. Диэлектрические потери в АОП в основном определяются релаксационными процессами и лишь в незначительной степени проводимостью. В рассмотренных макронеоднородных пленках при частотах ниже 10 кГц начинает сказываться влияние миграционной поляризации.

#### Список литературы

- [1] Emmeneger F.P., Robinson M.Z.A. J. Phys. Chem. Sol. V. **29**, 9, 1673 (1968).
- [2] Бовтун В.П., Цикалов В.Г., Поплавко Ю.М. Диэлектрики и полупроводники. Киев (1982). В. 21. С. 3–10.
- [3] Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л. (1967). 232 с.
- [4] Barker A.S. J. Phys. Rev. **132**, 4, 1474 (1963).
- [5] Argall F., Jonsher A.K. Thin Solid Films **2**, 3, 185 (1968).
- [6] Gervasi C.A., Vilche J.R. Elektrochim. Acta. **37**, 5, 1383 (1992).
- [7] Одынец Л.Л. Электрохимия **19**, 4, 473 (1983).
- [8] Звягин И.П. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **19**, 3, 82 (1978).
- [9] Bottger H., Bryksin V.V. Phys. Stat. Sol. (b) (**113**), 1, 9 (1982).
- [10] Брыксин В.В., Дьяконов М.Н., Муждаба В.М., Ханин С.Д. ФТТ **23**, 5, 1516 (1981).
- [11] Некрасов М.М. Неоднородные диэлектрики. Киев. (1964). Ч. 1. 114 с.
- [12] Fonash S.J. Phys. Nonmetallic Thin Films **14**, 1, 225 (1976).
- [13] Simmons J.G., Nadcarni G. Phys. Rev. **В 6**, 11, 4815 (1972).
- [14] Савинова Н.А. ФТТ **21**, 10, 2889 (1979).
- [15] Одынец Л.Л., Прохорова Л.А., Чекмасова С.С. Электрохимия **10**, 8, 1225 (1974).
- [16] Bispinck H., Janshow O., Wiedeman L., Benninoven A. J. Appl. Phys. **18**, 11, 113 (1979).