

06;11;12

Особенности диэлектрических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных методом термического испарения

© Д.Н. Санджиев, К.Г. Абдулвахидов, В.Ю. Шонов, И.П. Раевский

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kam@phys.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 12 января 2009 г.)

Исследованы структура, микроструктура, температурные и полевые зависимости диэлектрических свойств тонких ($0.5\text{--}8\mu\text{m}$) пленок сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных методом вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме на подложках из стекла и алюминиевой фольги. Зависимость диэлектрических свойств от толщины и частоты, а также униполярность вольт-фарадных характеристик, объясняются наличием приповерхностных барьерных слоев типа Шоттки.

PACS: 77.55.+f, 77.80.-e

Введение

Сегнетоэлектрик-полупроводник $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ является интересным материалом как для фундаментальных исследований, так и для практического применения. Благодаря высокой чувствительности монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ к объемному (гидростатическому) возбуждению и высоким значениям пьезоэлектрических параметров этот материал является перспективным для применения в пьезо- и пьезоэлектрических преобразователях [1–3]. На основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ созданы пьезоэлектрические композиты и пьезоэлектрическая керамика [4–6]. Проблемы миниатюризации датчиков различного типа и энерго-независимых элементов памяти делают актуальными исследования тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7,8]. В настоящей работе описан метод получения пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, изучена структура пленок и исследованы их свойства.

Получение тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Основная проблема при получении тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами вакуумного термического испарения заключается в восстановлении стехиометрического состава пленки на подложке, так как испарение данного соединения происходит инконгруэнтно с разложением на P_4S_3 , S_2 и SnS , причем парциальные давления составляющих пара существенно различаются [9], т. е. при обычном термическом испарении фактически происходит фракционная перегонка материала в вакууме.

Проблема конгруэнтного испарения исходного вещества решается благодаря использованию методов дискретного термического и лазерного испарения [10], но при этом рост и формирование структуры пленок происходят в сильно неравновесных условиях, при значительной разнице температур зон испарения и конденсации (до 700°C), отсутствует обменное взаимодействие конденсируемой и паровой фаз, результатом чего является структурная и фазовая неоднородность пленок во

всем диапазоне условий конденсации (сосуществование аморфной и кристаллической фаз, сильный разброс кристаллитов по размерам).

Квазиравновесные условия при осаждении пленок можно обеспечить при использовании метода вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме (метод „горячей стенки“) [11]. Суть метода состоит в том, что испаритель и подложка окружены нагреваемой кварцевой трубкой, температура которой поддерживается выше температуры испарителя, что позволяет уменьшить градиент температур зоны испарения исходного материала и зоны конденсации пленки. За счет реиспарения осаждаемой пленки в зоне конденсации создается избыточное давление легколетучих компонент пара (P_4S_3 , S_2), которые не удаляются из рабочего объема, а отражаются от нагретой стенки, что способствует конденсации пленок стехиометрического состава.

Нами реализованы два варианта метода „горячей стенки“: подложка находится как выше, так и ниже испарителя. В качестве исходного материала использованы растертые в порошок монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, выращенные методом газотранспортных реакций. Осаждение проводилось на подложки из алюминиевой фольги толщиной $40\text{--}100\mu\text{m}$ и из стекла (на стеклянные подложки предварительно напылялись алюминиевые электроды). Расстояние испаритель–подложка задавалось в диапазоне $10\text{--}30\text{mm}$. Скорость испарения составила от $10\text{--}30$ (испарение снизу вверх) до $60\text{--}100\text{Å/s}$ (испарение сверху вниз). Давление в рабочем объеме — $(3\text{--}4) \cdot 10^{-4}\text{Torr}$. Температура испарителя варьировалась от 500 до 550°C , температура подложки — от 150 до 350°C . По окончании осаждения пленки дополнительно выдерживались в вакууме еще $2\text{--}3\text{h}$ при температуре подложки $180\text{--}200^\circ\text{C}$ с целью устранения неоднородностей, дефектов и механических напряжений. Для проведения электрофизических измерений на поверхность пленок методом термического испарения в вакууме наносились электроды из алюминия.

Структурные параметры монокристалла и тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, deg	B_{200}, deg	$I_{\text{int}}, \text{pulse/s}$
Монокристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	6.529	7.485	11.317	124.11	0.14	1300
Пленка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на алюминиевой фольге	6.5137	7.4663	11.4994	125.5318	0.22	315
Пленка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на стекле	6.5274	7.4569	11.4933	125.7498	0.12	1249

Морфология пленок изучалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEduktor, структурные параметры определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для изучения электрофизических свойств пленок применялась стандартная измерительная аппаратура — мост ВМ484 с внешним генератором (ГЗ-34) и внешним индикатором (Ф582). Вольт-фарадные характеристики измерялись в квазистатическом режиме с подачей сдвигающего напряжения от блока питания УИП-2.

Морфология и структурные характеристики тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Изучение пленок с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 позволило установить, что поверхность пленок на подложках обоих типов была однородной, без посторонних включений, кристаллиты занимали

всю поверхность пленки. Толщина пленок имела значения от 0.5 до $8 \mu\text{m}$ и определялась, главным образом, временем напыления. При исследовании поперечных срезов пленок обнаружено наличие промежуточного слоя на границе пленка–подложка. С увеличением температуры подложки более 200°C толщина промежуточного слоя уменьшалась, но полного его отсутствия во всем диапазоне технологических условий добиться не удалось. По результатам изучения пленок с помощью сканирующего зондового микроскопа обнаружено, что кристаллиты прорастают через всю толщину пленки, а разброс их размеров относительно невелик. Фрагмент поверхности пленки на стеклянной подложке показан на рис. 1, *a*, пленки на алюминиевой подложке — на рис. 1, *b*. Различие микрорельефов обусловлено, очевидно, различной шероховатостью поверхности подложки.

По результатам обработки дифрактограмм пленок на подложках обоих типов с использованием программы PowderCell 2.3 установлено, что кристаллическая структура пленок относится к пространственной группе симметрии Pc моноклинной сингонии, посторонние примесные фазы отсутствуют, а в структурном отношении пленки можно разделить на два типа: поликристаллические и поликристаллические текстурированные.

Из таблицы видно, что полуширина B_{200} пленки на алюминиевой подложке почти в два раза больше, чем для пленки на стеклянной подложке, а значения интегральной интенсивности J_{int} — примерно в четыре раза меньше, что обусловлено несколькими причинами, среди которых доминирующую роль играют термические напряжения, возникающие из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, а также напряжения, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом [12]. Как известно, деформация и напряжения для аморфной стеклянной подложки однородны, а величина сжимающих напряжений вдоль оси, перпендикулярной плоскости пленки, меньше, чем для алюминиевой подложки.

Основные структурные параметры монокристалла и пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приведены в таблице.

Диэлектрические свойства тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

При исследовании свойств пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на подложках из стекла и алюминиевой фольги обнаружено, что у пленок на стеклянных подложках сегнетоэлектрические

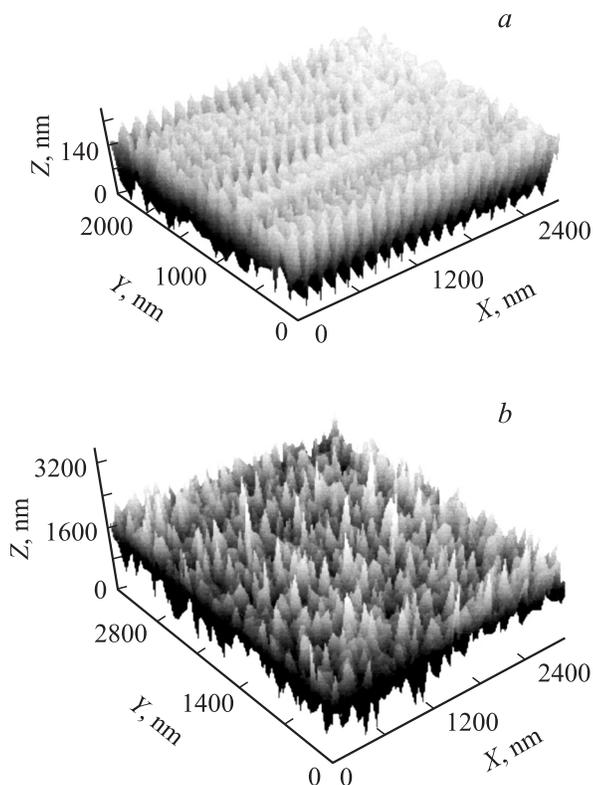


Рис. 1. Фрагмент поверхности пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на подложках различного типа: *a* — пленка на стеклянной подложке; *b* — пленка на алюминиевой подложке.

свойства были выражены лучше по сравнению с пленками близкой толщины на подложках из алюминия, в частности, величина диэлектрической проницаемости ϵ у пленок толщиной $4\ \mu\text{m}$ на стеклянной подложке составляла 70–100, у пленок такой же толщины на алюминиевой подложке — 40–70, что можно объяснить влиянием механических напряжений на границе пленка–подложка, о которых было упомянуто выше. По этой причине в дальнейшем речь будет идти в основном о пленках на стеклянной подложке.

Установлено, что у пленок толщиной менее $1\ \mu\text{m}$ сегнетоэлектрические свойства выражены довольно слабо: значения диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной поляризованности P_s при комнатной температуре составили 30–50 и $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ соответственно, максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости не наблюдается вообще или он сильно размыт в области температур $65\text{--}80^\circ\text{C}$ (сегнетоэлектрический фазовый переход в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит при 66°C). Это может быть объяснено наличием несегнетоэлектрического промежуточного слоя. У пленок толщиной более $1\ \mu\text{m}$ доля этого слоя в общем объеме уменьшается, и сегнетоэлектрические свойства проявляются более отчетливо: значения диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной поляризованности P_s при комнатной температуре составили 80–120 и $0.7\text{--}1.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ соответственно. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода, оцениваемая по максимуму температурной зависимости $\epsilon(T)$, лежит в пределах от 68 до 80°C , фазовый переход из сегнето- в парафазу размыт.

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, измеренные на различных значениях частоты измерительного поля. Имеет место низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости: на зависимость $\epsilon(T)$, соответствующих „низким“ частотам измерительного поля (80–2000 Hz), у пленок малой толщины наблюдается участок резкого роста диэлектрической проницаемости без характерного максимума в области температур, соответствующих сегнетоэлектрическому фазовому переходу, причем с ростом частоты этот участок смещается в область высоких температур. Данные особенности могут быть объяснены наличием приповерхностных слоев с меньшими значениями диэлектрической проницаемости и проводимости по сравнению с объемом. Эти слои, по-видимому, представляют собой барьеры Шоттки с глубокими ловушками. С таким предположением согласуются и особенности пьезоэлектрических свойств данных пленок [7].

Известно, что монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризуются достаточно высокими значениями пиро- и пьезоэлектрических модулей [3,13]. Измерения пьезоэлектрического коэффициента γ и объемной (гидростатической) пьезочувствительности α , проведенные на неполяризованных пленках при комнатной температуре (измерения проведены методами синусоидальной тепловой волны с

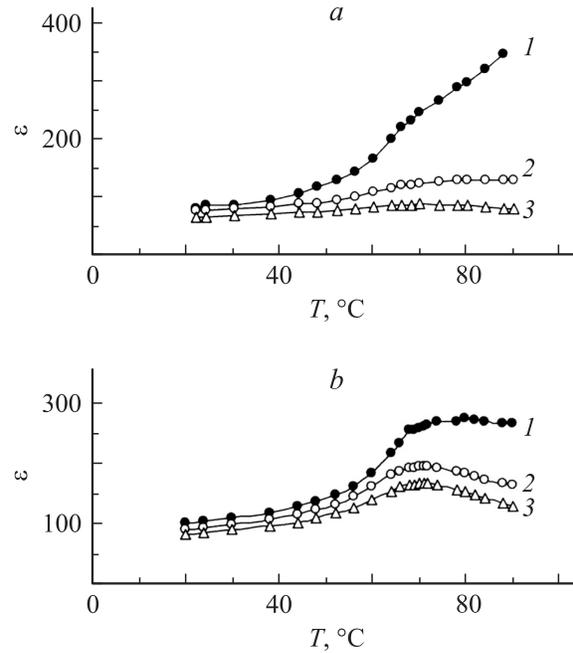


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ различной толщины: *a* — толщина пленки $1\ \mu\text{m}$; *b* — $5\ \mu\text{m}$; частота измерительного поля: 1 — 80, 2 — 2000, 3 — 10 000 Hz.

частотой модуляции 20 Hz и объемного акустического возбуждения в акустической камере на частоте возбуждения 80 Hz соответственно), дали следующие результаты: $\gamma = (0.5\text{--}1.5) \cdot 10^{-8}\ \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$, $\alpha = 0.3\text{--}1.0\ \mu\text{V}/\text{Pa}$, причем с ростом толщины пленки значения γ и α также возрастали. Пиро- и пьезоэлектрическая активность даже у неполяризованных пленок указывает на наличие некоего внутреннего поля, обусловленного естественной униполярностью пленок.

Для исследования эффектов униполярности были проведены исследования вольт-фарадных характеристик (ВФХ) пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Вольт-фарадные характеристики пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, снятые при различных значениях частоты измерительного поля, при различных температурах и амплитудах смещающего напряжения, показаны на рис. 3, 4. Можно выделить следующие особенности ВФХ: а) при амплитуде смещающего напряжения менее 10 V петля не имеет формы „бабочки“, характерной для сегнетоэлектриков;

б) при всех напряженностях смещающего поля вплоть до максимально достигнутого в эксперименте участков насыщения без гистерезиса не наблюдалось;

в) петли асимметричны, что указывает на наличие униполярности;

г) при температурах, соответствующих сегнетоэлектрической фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вид ВФХ не зависит от частоты измерительного поля, а при температуре, превышающей температуру фазового перехода, вид ВФХ, полученных при низкочастотных измерительных полях, существенно отличается от вида „высокочастотных“ ВФХ (рис. 3).

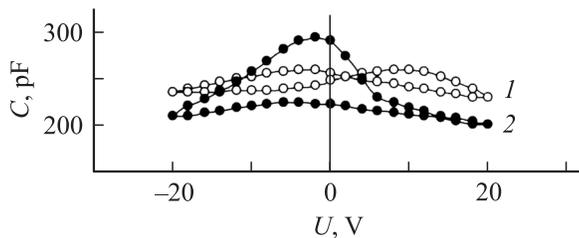


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при амплитуде смещающего напряжения 20 В и частоте измерительного поля 80 Hz: 1 — 20; 2 — 80°C.

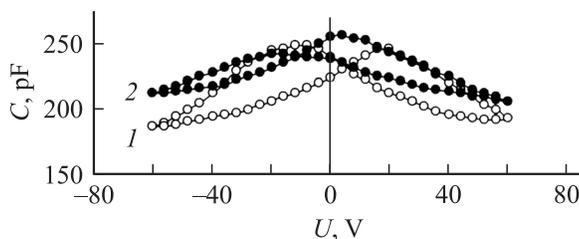


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при амплитуде смещающего напряжения 60 В и частоте измерительного поля 2000 Hz: 1 — 20; 2 — 80°C.

С ростом температуры максимумы на ВФХ, свидетельствующие о переполяризации пленки, появляются уже при меньших значениях смещающего напряжения, что согласуется с уменьшением коэрцитивного поля E_c с температурой. Вместе с тем насыщения ВФХ не наблюдается, т.е. полной переполяризации пленки не происходит даже при максимально достигнутых в эксперименте напряженностях смещающего поля, что обусловлено наличием в пленке областей, сохраняющих сегнетоэлектрическое состояние даже при существенном перегреве через температуру фазового перехода. Униполярность пленок может иметь своей причиной внутреннее поле, появляющееся из-за асимметрии приповерхностных барьеров. Наличие барьеров проявляется и в различной форме петель, полученных на низких частотах измерительного поля, когда определяющий вклад в емкость пленки вносят именно барьеры, и ВФХ подобна ВФХ барьера (барьер Шоттки, $p-n$ -переход). С увеличением частоты измерительного поля свойства сегнетоэлектрического объема проявляются более отчетливо, и ВФХ приобретают характерную для сегнетоэлектриков форму. Концентрация ловушек, участвующих в процессах перезарядки при данных значениях частоты измерительного поля, оцененная по „низкочастотным“ ВФХ, полученным в параэлектрической фазе, составила $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Таким образом, изучение морфологии, структурных параметров и электрофизических свойств пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных методом вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме на алюминиевых и стеклянных подложках, показало, что пленки явля-

ются поликристаллическими со структурой кристаллитов, аналогичной структуре исходного монокристалла. Сегнетоэлектрические свойства пленок зависят от их толщины, существенное влияние на свойства оказывают приповерхностные барьерные слои, представляющие собой барьеры типа Шоттки с глубокими ловушками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Южного федерального университета № К-08-Т-11 и гранта РФФИ № 08-02-92006 ННС.

Список литературы

- [1] *Lupeiko T.G., Lopatin S.S.* // Inorganic Materials. 2004. Vol. 40. Suppl. 1. P. S19–S32.
- [2] *Tyagur Y., Tyagur I., Kopal A., Burianova L., Hana P.* // Ferroelectrics. 2005. Vol. 320. P. 35–42.
- [3] *Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю.* Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 141.
- [4] *Samulionis V., Banyys J.* // J. Europ. Ceramic Soc. 2005. Vol. 25. P. 2543–2546.
- [5] *Maior M.M., Prits I.P., Gurzan M.I., Vysochanskii Yu.M.* // Ferroelectrics. 2001. Vol. 249. P. 227–236.
- [6] *Maior M.M., Prits I.P., Vrabel V.T., Vysochanskii Yu.M., Potorii M.V., Kikineshi A.A., Kis-Varga M., Csik A.* // Ferroelectrics. Letters Section. 2006. Vol. 33. P. 31–38.
- [7] *Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Raevsky I.P., Protzenko N.P., Sandjiev D.N.* // J. Europ. Ceramic Soc. 2007. Vol. 27. P. 3835–3838.
- [8] *Arnautova E., Sviridov E., Rogach E., Savchenko E., Grekhov A.* // Integrated Ferroelectrics. 1992. Vol. 1. P. 1–4.
- [9] *Шаркань И.П., Микуланинец С.В., Довгошей Н.И., Фирцак Ю.Ю., Гурзан М.И.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. Вып. 4. С. 731–732.
- [10] *Довгошей Н.И.* Тонкие пленки новых сложных полупроводников. Ужгород: Изд-во УжГУ, 1986. С. 65.
- [11] *Кондратов А.В., Потапенко А.А.* Термическое испарение в вакууме при производстве изделий радиоэлектроники. М.: Радио и связь, 1986. С. 12.
- [12] *Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г.* Физика сегнетоэлектрических пленок. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. С. 190.
- [13] *Майор М. М., Высочанский Ю.М., Рогач Е.Д., Савенко Ф.И., Кудинов А.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. Вып. 3. С. 604–606.