

PACS: 73.50.H, 77.22.CH

ISSN 1729-4428

Ю.І. Еліяшевський, Б.І. Турко, В.Б. Капустяник, О.П. Крегель

Діелектрична дисперсія наноструктурованих полікристалічних плівок оксиду цинку

*Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень
Львівського Національного університету імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

Проведено дослідження діелектричних властивостей полікристалічних плівок оксиду цинку у широкому діапазоні частот і температур з врахуванням впливу на них технологічних факторів. Досліджено низькочастотний та високочастотний діелектричний релаксаційний процес в наноструктурованих плівках ZnO. Встановлено, що ефекти поляризації на низьких частотах зумовлені об'ємнозарядною поляризацією на границях зерен плівок, які стають електрично активними через високу, порівняно з монокристаллами, концентрацію дефектів. Високочастотний діелектричний релаксаційний процес пов'язано з процесом теплової поляризації, в який залучені електрони, локалізовані на кисневих вакансіях.

Ключові слова: діелектрична проникність, тонкі плівки, оксид цинку, нанокристаліти.

Стаття постуила до редакції 23.01.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Відома низка публікацій, присвячених вивченню модифікації властивостей наноструктурованого оксиду цинку за допомогою варіації різних технологічних факторів, наприклад, зміни розмірів нанокристалітів чи способу синтезу цього матеріалу [1-4]. Модифікація розмірів кристалітів приводить до зміни об'ємної частки міжкристалітного середовища і має сильний вплив на діелектричні властивості й провідність зразка, особливо в радіочастотній області. Вивчення діелектричної дисперсії у широкій області частот електричного поля є одним з найбільш інформативних методів дослідження таких матеріалів. Дослідження діелектричної дисперсії дають можливість пролити світло на дуже складні електронні процеси, зокрема, процеси провідності чи встановлення поляризації в наноструктурованих напівпровідниках. Ця робота присвячена дослідженню діелектричних властивостей полікристалічних плівок оксиду цинку у широкому діапазоні частот і температур з врахуванням впливу на них технологічних факторів.

І. Методика експерименту

Досліджувані плівки отримувались методом ВЧ-магнетронного розпилення в атмосфері аргону при

використанні мішені, виготовленої зі спресованого порошку ZnO марки ЧДА, при тиску робочого газу 10-3 мм.рт.ст., потужності генератора ВЧ коливань 100 Вт, відстані від мішені до підкладки 60 мм та індукції магнітного поля 0,1 Тл. Осадження здійснювалось на скляні підкладки з буферним шаром ІТО (In₂O₃ + SnO) товщиною 300 нм. Згідно з даними еліпсометричних досліджень товщина плівок оксиду цинку становила приблизно рівною 1,2 мкм. Поверх плівок ZnO наносились алюмінієві електроди термічним випаровуванням у вакуумі з резистивних випаровувачів. За даними мікроінтерферометричних досліджень товщина електродів складала приблизно 600 нм. Температура підкладки зразка № 1 при розпиленні була 300 0С. Натомість, зразок № 2 отримано без підігріву підкладки.

Діелектричні вимірювання проводились на зразках прямокутної форми в автоматичному режимі. Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності проводилися традиційним ємнісним методом. Ємність вимірювалась LCR-метром НІОКІ 3522-50 LCF HiTester в діапазоні частот від 4 Гц до 100 кГц. Додатково діелектричні параметри плівок ZnO вимірювались при температурі 350 К у діапазоні частот від 100 кГц до 2 МГц. Під час діелектричних вимірювань зразки знаходились в азотному кріостаті з системою контролю і регулювання температури UNIPAN 680 (точність - 0,1 К).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 та рис. 2 зображено спектри рентгенівської дифракції плівок ZnO. На основі аналізу дифрактограм зроблено висновок про те, що обидві плівки були полікристалічними й текстурованими вздовж кристалографічного напрямку [001]. Водночас зразок №1 мав дещо кращу кристалічну якість, оскільки у його випадку рефлекс від площини (002) інтенсивніший і чіткіший, і крім

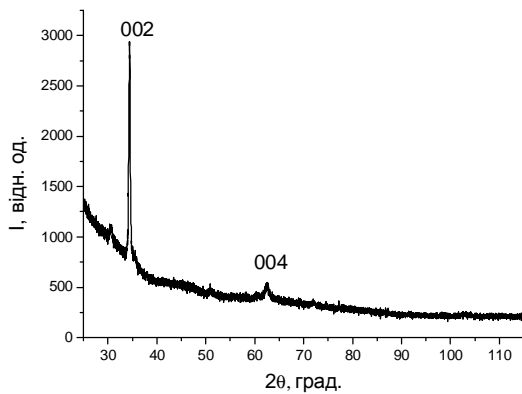


Рис. 1. Дифрактограма (Сука-випромінювання) зразка №1 - ZnO/ІТО/скло, отриманого з підігрівом підкладки до 3000С

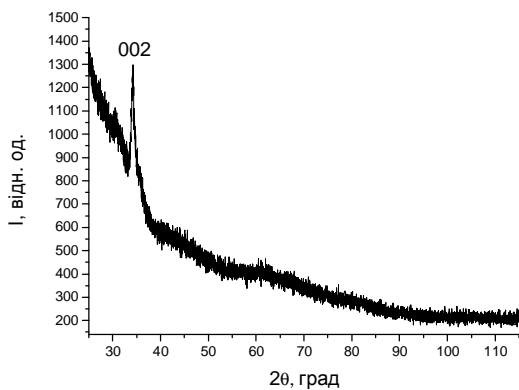


Рис. 2. Дифрактограма (Сука-випромінювання) зразка № 2 – ZnO / ІТО/скло, отриманого без підігріву підкладки

цього спостерігався ще й рефлекс від площини (004).

Розраховані за формулою Дебая-Шерера середні розміри кристалітів у зразках №1 і №2 були близько 53,1 нм та 25,8 нм, відповідно. Доцільно припустити, що як і у випадку оптичних параметрів, різниця в розмірах кристалітів для обох зразків буде істотно впливати і на діелектричні властивості плівок.

Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 1, виміряні у діапазоні частот від 4 Гц до 10 кГц, наведені на рис. 3.

Для усіх досліджуваних частот електричного поля при відносно високих температурах

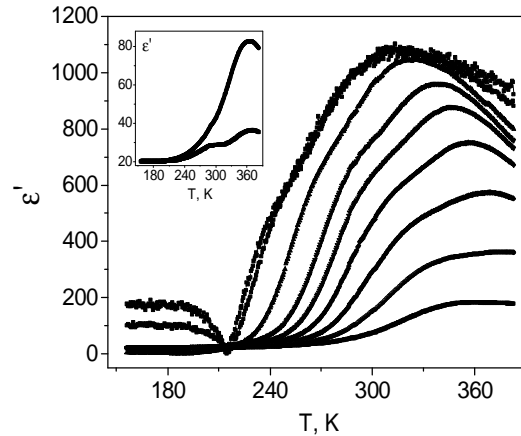


Рис. 3. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка №1. Частоти зверху до низу, в герцах: 4, 7, 40, 137, 252, 466, 862, 1592, 2943, 5437, 10000 відповідно (дані для двох найвищих частот наведені на вставці).

спостерігався широкий асиметричний максимум діелектричної проникності. Цей максимум зсувається до вищих температур при зростанні частоти. Величина діелектричної проникності досягає найбільших значень 1100 при найнижчій частоті електричного поля. Високі значення діелектричної проникності порівняно зі звичайними матеріалами, слід розглядати як особливість наноструктурованого ZnO [5]. Збільшення частоти електричного поля приводить до помітного зменшення діелектричної проникності. Варто відзначити, що температурна залежність діелектричної проникності при частоті 10 кГц має два максимуми – при температурах 295 К і 366 К (рис. 3, вставка). Ці максимуми відповідають двом релаксаційним процесам: об'ємнозарядній релаксації на границях кристалітів і дипольній тепловій релаксації квазівільних носіїв заряду, локалізованих на кисневих вакансіях. Різкий мінімум діелектричної проникності в діапазоні температур 200-230 К, що спостерігався при відносно низьких частотах, зумовлений п'єзоелектричним ефектом.

Дисперсія діелектричної проникності при відносно високих температурах (див. рис. 3) зумовлена діелектричною релаксацією, спричиненою об'ємнозарядною поляризацією неоднорідного зразка ZnO. Зростання числа кристалітів у зразку приводить до зростання відносної частки міжкристалічної (інтерфейсної) області й відповідно до зростання діелектричної проникності у низькочастотній області. Широкий максимум діелектричної проникності поблизу 330 К для всіх досліджуваних частот слід вважати характерною рисою процесу релаксації, пов'язаного з міграцією локалізованого на границях нанокристалічних зерен ZnO електричного заряду.

Наноструктуровані матеріали характеризуються великою часткою атомів, розміщених на границях зерен і в межах декількох атомних шарів від границі [6]. Границя кристаліта в напівпровіднику стає електрично активною в результаті захоплення заряду на приповерхневих станах, локалізованих між двома сусідніми кристалітами [7 - 9]. Такі

інтерфейсні стани, можливо, створюються дислокаціями, які виникають внаслідок кристалографічної невідповідності між сусідніми зернами, що призводить до виникнення обірваних зв'язків або інших міжфазних дефектів [9]. Іншою можливою причиною появи цих станів є наявність контрольованих чи неконтрольованих домішкових атомів, захоплених на інтерфейсі, які спричиняють утворення донорних або акцепторних рівнів. В результаті, поверхня кристаліта наноструктурованого напівпровідника містить велику концентрацію дефектів: вакансій, дислокацій, обірваних зв'язків тощо. Процес поляризації такої структури повинен сильно залежати від частоти зовнішнього електричного поля і відносної частки інтерфейсної області в структурі плівки. Збільшення цієї частки при зменшенні розмірів кристалітів збільшує внесок об'ємозарядної поляризації в діелектричну проникність [10].

Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності зразка № 1 вимірювалися

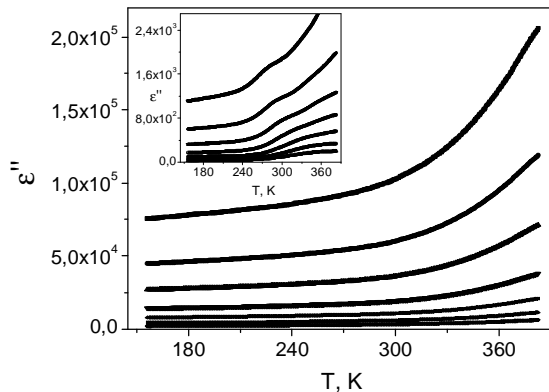


Рис. 4. Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності зразка № 1. Частоти згори вниз: 4, 7, 40, 137, 252, 466, 862, 1592, 2943, 5437, 10000 відповідно. Дані для семи найвищих частот наведені на вставці

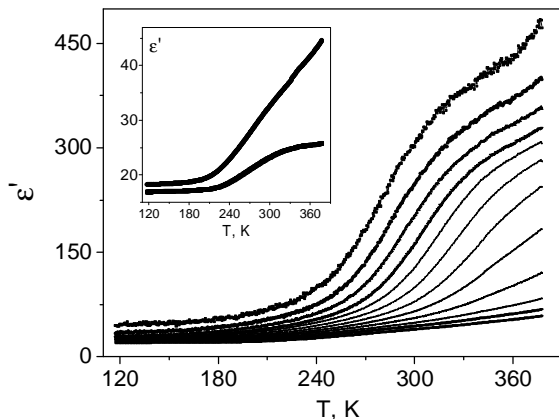


Рис. 5. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 2. Частоти згори до низу в герцах: 10, 20, 41, 84, 170, 346, 702, 1425, 2894, 5878, 11940, 24240, 49240, 100000 відповідно. Дані для двох найвищих

в діапазоні частот від 4 Гц до 10 кГц (рис. 4). Пологий максимум, який спостерігався на фоні експоненціального росту ϵ'' при відносно високих частотах, підтверджує існування процесу діелектричної релаксації в області 240 - 380 К (див. вставку на рис. 4). Як і для дійсної частини діелектричної проникності, цей максимум зміщується зі зростанням частоти в бік вищих температур. Водночас, необхідно взяти до уваги, що точне положення максимуму ϵ'' важко визначити через високу провідність зразка при відносно низьких частотах електричного поля.

Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 2, виміряні в діапазоні частот 10 Гц - 100 кГц, наведені на рис. 5. Спостерігалася дисперсія діелектричної проникності в області високих температур. Тим не менш, величина дійсної частини діелектричної проникності зразка № 2 є значно меншою порівняно з даними для зразка № 1. Це свідчить про менший внесок об'ємозарядної поляризації. Величина дійсної

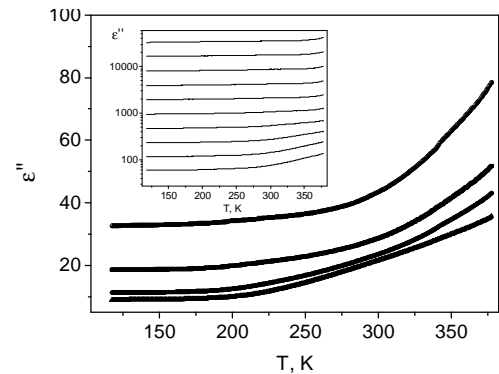


Рис. 6. Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності зразка ZnO-2. Частоти згори до низу, в герцах: 10, 20, 41, 84, 170, 346, 702, 1425, 2894, 5878, 11940, 24240, 49240, 100000 відповідно. Дані для найнижчих десяти частот наведені на вставці.

частини діелектричної проникності зразка № 2 також зменшується зі збільшення частоти електричного поля. П'єзоелектрична аномалія в області низьких температур в температурній залежності діелектричної проникності зразка № 2 не спостерігалася. Найважливішими факторами, які визначають характеристики п'єзоелектричної плівки, вважаються текстурованість та кристалічна структура [11]. Відсутність п'єзоелектричної аномалії при низьких температурах підтверджує дані дифракції X-променів, згідно з якими зразок № 2 є менш текстурованим у напрямі вздовж кристалографічної осі c і має менший середній розмір кристалітів порівняно зі зразком № 1.

Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності зразка № 2, виміряні в діапазоні частот від 10 Гц до 100 кГц, показані на рис. 6.

Експоненціальне зростання уявної частини діелектричної проникності з підвищенням температури для усіх частот пов'язане зі зростанням

провідності зразка № 2. На фоні експоненціального зростання ϵ'' при відносно високих температурах не вдалося виявити жодних максимумів, подібних до тих, що спостерігалися для зразка № 1. Така ситуація очевидно зумовлена більшим розкидом відповідних часів релаксації порівняно з даними для зразка № 1 внаслідок більшої структурної неоднорідності зразка № 2.

Велика провідність обох зразків (див. рис. 4 та рис. 6) порівняно з провідністю монокристалу ZnO може бути пояснена більшою глибиною залягання

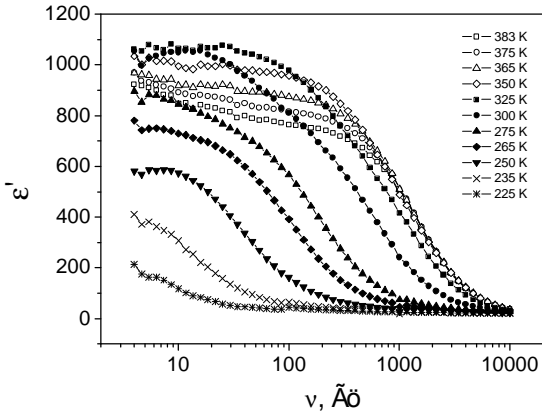


Рис. 7. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 1 для різних температур.

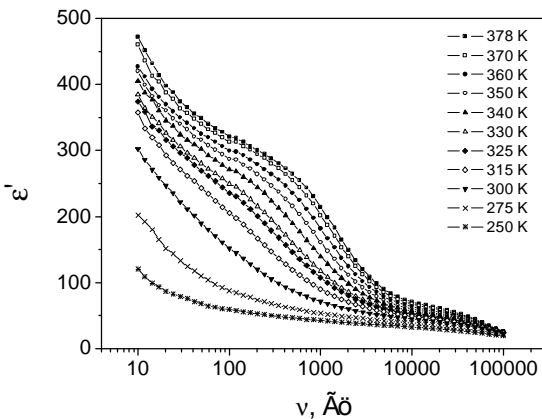


Рис. 8. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 2 для вибраних температур.

пасток носіїв заряду в монокристалі [7, 8]. Вивільнитись захопленим електронам з плитких пасток набагато простіше. Це приводить до підвищення провідності та уявної частини діелектричної проникності в наноструктурованому ZnO.

Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразка № 1 для різних температур наведені на рис. 7. Релаксацийний процес при високій температурі проявлявся у температурній залежності діелектричної проникності у вигляді пологої сходиноподібної аномалії в усьому діапазоні частот вимірювання. Величина зміни

діелектричної проникності $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, де ϵ_0 – квазістатична діелектрична проникність, ϵ_∞ – високочастотне значення діелектричної проникності, зростає з температурою завдяки збільшенню об’ємно-зарядної поляризації на границях крис-талітів. Діелектрична проникність при відносно низькій частоті змінного електричного поля залежить від числа рухомих квазівільних носіїв заряду. Нагрівання зразка збільшує кількість термічно активованих носіїв заряду, які локалізуються на поверхнях кристалітів. Це приводить до збільшення об’ємнозарядної поляризації і діелектричної проникності, особливо на низьких частотах.

Виявлена діелектрична дисперсія характеризується зменшенням часу релаксації при підвищенні температури. Водночас, спостерігалось зменшення амплітуди сходиноподібної аномалії діелектричної проникності при температурах, вищих за 350 K. Таку поведінку діелектричної проникності можна пояснити зменшенням відносної величини задіяного у формування поляризації просторового заряду внаслідок зростання теплових коливань атомів [12]. Зростання інтенсивності цих коливань перешкоджає впорядкуванню релаксацийних носіїв заряду в електричному полі, що приводить до зменшення величини теплової поляризації. Як видно з рис. 7, діелектрична проникність різко зменшується зі зростанням частоти. Це означає, що носії заряду не встигають за зміною електричного поля і $\epsilon' \approx \epsilon_\infty$.

Як показано на рис. 7, плавна сходиноподібна аномалія діелектричної проникності в діапазоні частот 10 – 500 Гц при температурі 300 K складається з двох частин з різним нахилом кривої. Відповідна зміна нахилу спостерігалась і на температурній залежності діелектричної проникності (рис. 3). Це є свідченням існуванням двох релаксацийних процесів з близькими часами релаксації.

Частотна залежність дійсної частини діелектричної проникності за вибраної температури зразка №2 демонструє присутність низки релаксацийних процесів (див. рис. 8). Низькочастотна ділянка (10 - 20 кГц в області температур 378 - 340 K) пов’язана виключно з провідністю зразка. Уявна частина діелектричної провідності у цьому випадку експоненціально зростає зі зменшенням частоти. “Початок” високочастотного процесу релаксації чітко проявляється при частотах, вищих за 30 кГц. Середній діапазон частот характеризується проявом іншого релаксацийного процесу з частотою релаксації в околі 1 - 3 кГц. Ця частота є близькою до частоти релаксації зразка № 1 (див. рис. 7). Відповідний релаксацийний процес пов’язаний з об’ємнозарядною поляризацією заряду, який локалізується на поверхні кристалітів наноструктурованого ZnO. Високочастотний релаксацийний процес відповідає тепловій дипольній релаксації квазівільних носіїв заряду.

На рис. 9 наведені частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразків № 1 і № 2 в низькочастотній області. Вони відображають значні структурні відмінності між двома зразками. Як

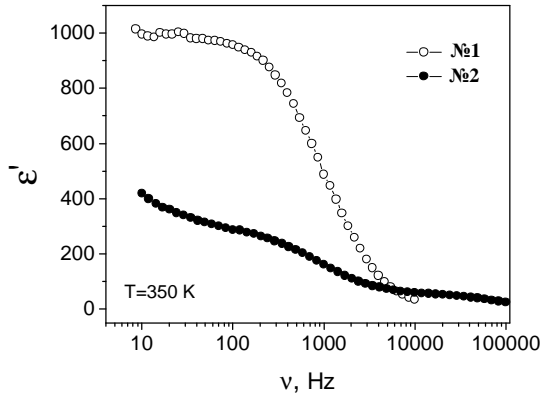


Рис. 9. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності зразків №1 та №2, отримані за температури 350 К.

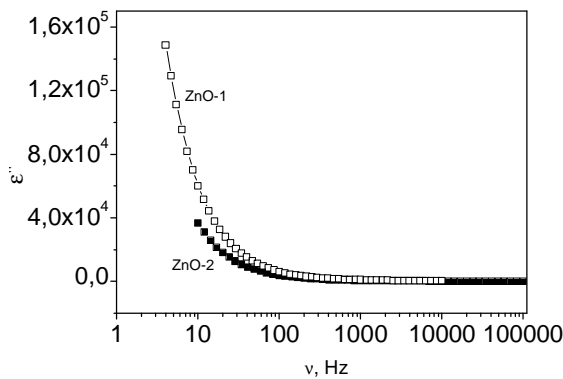


Рис. 10. Частотні залежності уявної частини діелектричної проникності зразків №1 та №2, отримані за температури 350 К.

впливає з діелектричних вимірювань, зразок №1 характеризується більшим значенням зміни діелектричної проникності $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ на низьких частотах завдяки більшій відносній частці інтерфейсної області з електрично активними поверхнями кристалітів.

Зростання уявної частини діелектричної проникності зразка №1 обумовлене ще й зниженням потенціальних бар'єрів для вільних носіїв на границях кристалітів, у зв'язку з інтенсифікацією процесу термічної десорбції кисню з поверхні кристалітів під час росту плівки у вакуумі [13]. Крім цього, більшу величину зміни діелектричної проникності $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ при низькій частоті у випадку зразка №1, можна пояснити зростанням концентрації носіїв заряду за рахунок нагрівання підкладки під час наплення. Цей висновок підтверджується виявленою вищою провідністю зразка №1 в низькочастотній області порівняно зі зразком №2 (див. рис. 10). Таким чином, основний вплив нагрівання підкладки під час наплення проявляється у зростанні провідності та об'ємнозарядної поляризації в низькочастотному діапазоні.

Для отримання детальнішої інформації про характер процесів релаксації доцільно скористатися аналізом діаграм Коул-Коула. Такі діаграми, побудовані для зразків №1 і №2 в діапазоні частот 10 Гц-2 МГц, характеризуються присутністю двох

півкіл, які частково перекриваються, і відповідають двом процесам релаксації (див. рис. 11 і рис. 12). Низькочастотне півколо істотно замасковане високою провідністю зразка, що спостерігається при відносно низькій частоті електричного поля. Тому екстраполяція цієї частини діаграми можлива тільки за кількома експериментальними точками і може бути використана тільки для дуже наближеної оцінки параметрів відповідного релаксаційного процесу. Водночас така екстраполяція має сенс для пояснення процесів на якісному рівні. Оціночні дані стосовно діелектричних параметрів і частоти релаксації для обох зразків в області низьких частот розраховувалися на основі простої монодисперсної моделі Дебая. Приклади такої екстраполяції показані пунктирними лініями на рис. 11 і рис. 12.

Характерний час релаксації для низькочастотного релаксатора, розрахований для зразка №1, становив $4 \cdot 10^{-4}$ с. Для зразка №2 відповідний час релаксації рівний $2,7 \cdot 10^{-4}$ с. Низькочастотний процес релаксації, який спостерігався в обох зразках, пов'язаний з об'ємнозарядною поляризацією на границях кристалітів.

Високочастотна ділянка діаграми Коул-Коула сформована іншим півколом, характерним для Дебайівських релаксаційних процесів. Відповідний

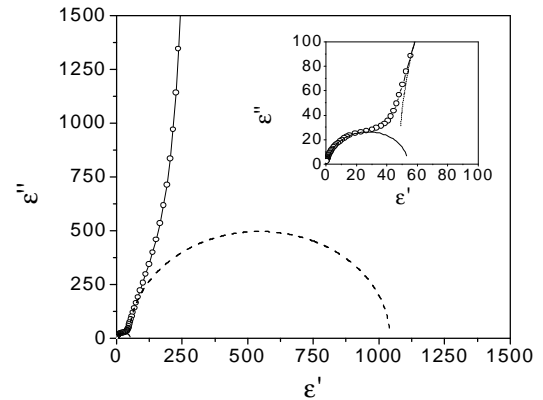


Рис. 11. Діаграма Коул-Коула для зразка ZnO-2 при температурі $T = 350$ К.

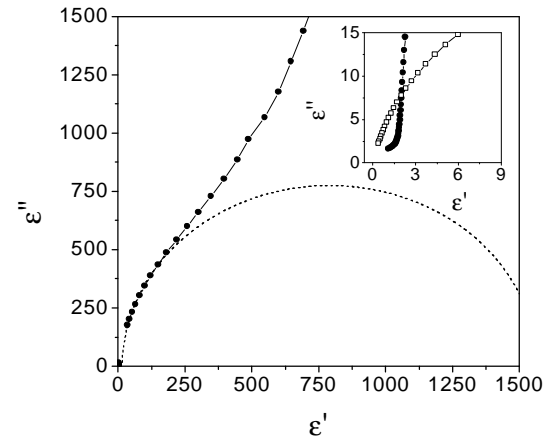


Рис. 12. Діаграма Коул-Коула для зразка ZnO-1 при температурі $T = 350$ К. На вставці для порівняння наведено високочастотну ділянку діаграм Коул-Коула зразків ZnO-1 та ZnO-2.

час релаксації для зразка № 2 становив $2,45 \cdot 10^{-6}$ с. Високочастотний процес релаксації можна пояснити тепловою поляризацією за участю електронів, локалізованих на кисневих вакансіях, що є типовим для оксидних напівпровідників [12]. У найпростішому випадку, заряд може бути захопленим на одному з двох станів. Прикладання зовнішнього електричного поля приводить до перестрибування електрона з одного пасткового рівня на інший відповідно до напрямку змінного електричного поля. Таким чином, внесок у збільшення значення діелектричної проникності в радіочастотному діапазоні, окрім об'ємнозарядної поляризації, вносить й електронно-стрибова поляризація, пов'язана з кисневими вакансіями. Частота релаксації цього типу поляризації має бути вищою, ніж у випадку об'ємнозарядної поляризації [12]. Цей висновок узгоджується з очікуваним зростанням ймовірності появи кисневих вакансій в зразку № 1, отриманому при підігріві підкладки. Вища концентрація кисневих вакансій дає додатковий внесок у поляризацію при відносно високих частотах, що приводить до збільшення величини зміни діелектричної проникності $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ у порівнянні зі зразком № 2 (див. рис 11 та рис. 12, вставка).

Висновки

Низькочастотний діелектричний релаксаційний процес в наноструктурованих плівках ZnO зумовлений об'ємнозарядною поляризацією на границях зерен, які стають електрично активними через високу, порівняно з монокристаллами, концентрацію дефектів. Встановлено, що ефекти

поляризації на низьких частотах істотно залежать від неоднорідності зразка та розмірів кристалітів. Високочастотний діелектричний релаксаційний процес в наноструктурованих плівках ZnO, який спостерігався в околі температури 350 К на частотах, вищих за 100 кГц, зумовлений процесом теплової поляризації, в якій залучені електрони, локалізовані на кисневих вакансіях. Більша величина провідності і зміни діелектричної проникності $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ на низьких частотах для зразка ZnO-1 пояснюється зростанням концентрації носіїв заряду внаслідок зміни умов електронного захоплення на локалізованих станах в межах границь зерен нанокристалічного ZnO і з пониженням потенціальних бар'єрів для вільних носіїв на границях зерен внаслідок інтенсифікації теплової десорбції кисню з поверхні кристалітів під час росту плівки у вакуумі. Виявлено, що температура підкладки при нанесенні прозорих плівок ZnO методом ВЧ магнетронного розпилення є одним з ключових параметрів, які впливають на структурні, електричні та оптичні властивості синтезованих плівок.

Робота виконана за підтримки Державного Фонду фундаментальних досліджень України.

Крегель О.П. – технік НТНЦНД.

Еліяшевський Ю.І. - канд. фіз.-мат. наук, завідувач лабораторії.

Капустяник В.Б. - доктор фіз.-мат. наук, директор Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень (НТНЦНД), завідувач кафедри фізики твердого тіла.

Турко Б.І. - завідувач лабораторії НТНЦНД.

- [1] M. Panasyuk, B. Turko, V. Kapustianyk et al. *Functional Mater* 12 , 746 (2005).
- [2] B. Turko, V. Kapustianyk, V. Rudyk et al. *Journal of Applied Spectroscopy* 73, 222 (2006).
- [3] B. Turko, V. Kapustjanyk, V. Rudyk i dr. *ZhPS* 74, 274 (2007).
- [4] V. Kapustianyk, B. Turko, A. Kostruba et al. *Optics Communications* 269, 346 (2007).
- [5] J. Jose, M.A. Khadar. *Acta mater.* 49, 729 (2001).
- [6] H. Gleiter. *Prog. Mat. Sci.* 33, 223 (1989).
- [7] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3427 (1996).
- [8] C.-W. Nan, S. Holten, R. Birringer et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 164, R1 (1997).
- [9] G. Blatter, F. Greuter. *Phys. Rev. B.* 33, 3952 (1986).
- [10] C.-M. Mo, L. Zhang, G.Wang. *Nanostruct. Mater.* 6, 823 (1995).
- [11] S.H. Lee, J.K. Lee, K.H. Yoon. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 21, 1 (2003).
- [12] Ju.M. Poplavko. *Fizika dijelektrikov.* (Vishha shkola, Kiev, 1980).
- [13] A.Kh. Abdueva, A.K. Akhmedova, A.Sh. Asvarova et al. *Semiconductors.* 44, 32 (2010).

B.I. Turko, Y.I. Elijashevsky, V.B. Kapustianyk, O.P. Krehel

Dielectric Dispersion of The Nanostructured Polycrystalline Zinc Oxide Films

Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv 50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

Study of the dielectric properties of polycrystalline zinc oxide films in a wide range of frequencies and temperatures were performed taking into account the impact of the technological factors. The low and high-frequency dielectric relaxation processes in nanostructured ZnO films have been investigated. The nature of the low frequency relaxation process is connected with volume charge polarization on the grain boundary, which becomes electrically active due to appearance of the high concentration of defects at the interface volume of nanostructured ZnO in comparison with a bulk material. The high-frequency dielectric relaxation process occurs due to the thermal polarization process involving the electrons localized on the oxygen vacancies.