

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

©2015 О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. М. Кашкаров, В. О. Чулакова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2015 г.

Аннотация. Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости, проводимости и пироэлектрического заряда композиционных материалов на основе матриц из пористого кремния с включениями триглицинсульфата — ТГС и триглицинсульфата, легированного L, α -аланином — АТГС. Обнаружено расширение сегнетоэлектрической фазы по сравнению с монокристаллами ТГС и АТГС. Абсолютные значения измеренных параметров увеличиваются с ростом диаметра пор, а также во времени после выдержки в нормальных условиях среды. Рассчитаны значения энергии активации проводимости исследованных композитов.

Ключевые слова: пористый кремний, триглицинсульфат, температурная зависимость, диэлектрическая проницаемость, проводимость, пироэлектрический заряд.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к композиционным материалам на основе пористых матриц (в частности, пористых оксидов), заполненных сегнетоэлектриками [1—5], вызван наблюдаемыми в них изменениями свойств по сравнению с объемным сегнетоэлектриком: увеличение абсолютных значений диэлектрических параметров; смещение температуры фазового перехода. Определенное сочетание материала пористой матрицы и внедренного в нее сегнетоэлектрика может привести к заметному расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы, что происходит, преимущественно, в композитах на основе пористых матриц с регулярным массивом относительно глубоких цилиндрических пор [6]. Такие материалы в перспективе могут найти применение в качестве рабочих элементов широкого спектра пироэлектрических и пьезоэлектрических преобразователей, ячеек энергонезависимой памяти, датчиков для мониторинга различных параметров окружающей среды.

Получаемые методом анодирования оксидные пленочные структуры, отличающиеся большой (и варьируемой) толщиной слоя из упорядоченного массива квазицилиндрических пор, являются наиболее привлекательными в качестве матричной основы для создания наноструктур с улучшенными сегнетоэлектрическими свойствами. Внедрение

сегнетоэлектрика в эти пористые структуры позволяет получать материалы, отличающиеся наличием микро- и наноразмерных монофазных сегнетоэлектрических областей, распределенных в пористой пленке, и демонстрирующие в широком интервале температур все свойства, присущие сегнетоэлектрикам. Известны [7] исследования пористого оксида алюминия Al_2O_3 с включениями триглицинсульфата (ТГС) — одноосного сегнетоэлектрика, испытывающего при температуре $T_c = 49^\circ C$ фазовый переход второго рода типа порядок — беспорядок из центросимметричной фазы $2/m$ в полярную 2 и являющегося одним из лучших по пироэлектрической активности материалов.

В литературе отсутствуют сведения по исследованию композиционных структур на основе пористого кремния (Si-SiO) с сегнетоэлектрическими включениями. Вместе с тем, пленки пористого Si-SiO с самоорганизованным массивом квазицилиндрических пор сравнительно просто получают при травлении кремния в смеси плавиковой кислоты и изопропилового спирта, а средний размер пор зависит от условий травления. Поэтому целью настоящей работы было исследование структур Si-SiO+ТГС и Si-SiO+(ТГС+L, α -аланин) для обнаружения у них сегнетоэлектрических свойств и их сравнения со свойствами объемных монокристаллов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовались структуры на основе пористого кремния с включениями триглицидсульфата — ТГС и триглицидсульфата с примесью L, α -аланина — АТГС (10 вес.% L, α -аланина в растворе).

Матрицы пористого кремния формировались в процессе электрохимического травления подложки <100> монокристаллического Si в смеси плавиковой кислоты и изопропилового спирта с добав-

лением перекиси водорода. В результате образовывалась случайная система пор в виде квазицилиндрических ячеек глубиной 10 мкм и средним диаметром 200, 500 и 1000 нм в зависимости от продолжительности травления. Исследования морфологии поверхности пористого Si проводились методом атомной силовой микроскопии (АСМ) пьезоотклик в контактном режиме (микроскоп Solver P47 Pro, кантилеверы NSG 11/TiN). Результаты АСМ наблюдений представлены на рис. 1.

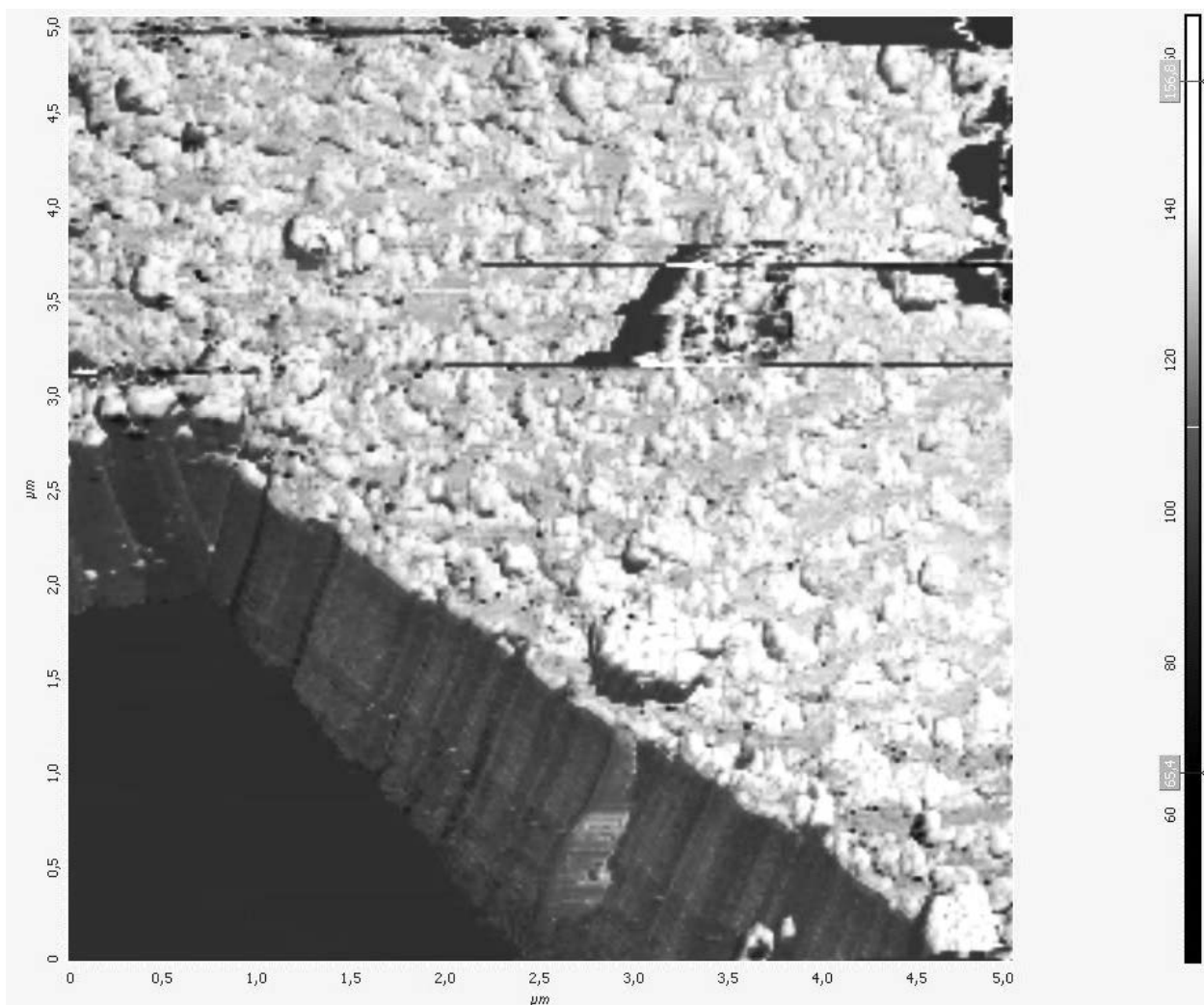


Рис. 1. Изображение поверхности пористого кремния Si-SiO+ТГС, полученное методом АСМ на микроскопе Solver P47 Pro

Из-за высокой адсорбционной способности пористого Si диэлектрические характеристики структур на его основе существенно меняются с течением времени [8]. Поэтому, непосредственно перед внедрением сегнетоэлектрика свежеприготовленные образцы пористого кремния выдерживались 24 ч при комнатной температуре в вакууме

под давлением $P=10^{-4}$ мм рт. ст. Сегнетоэлектрик внедрялся в образцы пористого Si посредством его кристаллизации при понижении температуры пересыщенных водных растворов ТГС и АТГС от 55 °С до 20 °С. Микрочастицы ТГС (АТГС), возникавшие на поверхности пленок вне пор, удалялись тщательной полировкой поверхности образцов.

Электроды наносились путем распыления серебра в вакууме на обе поверхности образцов. На одну поверхность образца серебро наносилось через маску в виде круглого отверстия диаметром 4 мм; другая поверхность образца покрывалась серебром полностью. Образцы помещались в термостат, точность стабилизации температуры в котором составляла ± 0.05 °С. Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости G проводились в интервале температур от 20 до 100 °С с помощью моста ВМ-484 Tesla на частоте 1.592 кГц в переменном электрическом поле с амплитудой $U_0=0.3$ В. Измерения пирозлектрического заряда q проводились в квазистатическом режиме [9] с помощью вольтметра-электрометра В7—30. В промежутках времени между измерениями образцы хранились при комнатной температуре в воздушной среде с постоянной влажностью $\sim 50\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пористые матрицы кремния демонстрируют слабую зависимость ϵ и G от температуры, а их абсолютные значения значительно меньше, чем у исследуемых композиционных материалов. Так, значения ϵ варьируются в пределах от 35 до 40, а значения G не превышают 10^{-3} мкСим.

Температурные зависимости $\epsilon(T)$ и проводимости $G(T)$ образцов Si-SiO+ТГС немонотонны (рис. 2, кривая 1), их максимумы приходятся на температуру $T \approx 55$ °С, свидетельствуя о существовании для структуры Si-SiO+ТГС сегнетоэлектрического фазового перехода и его смещении к более высоким температурам по сравнению с объемным ТГС.

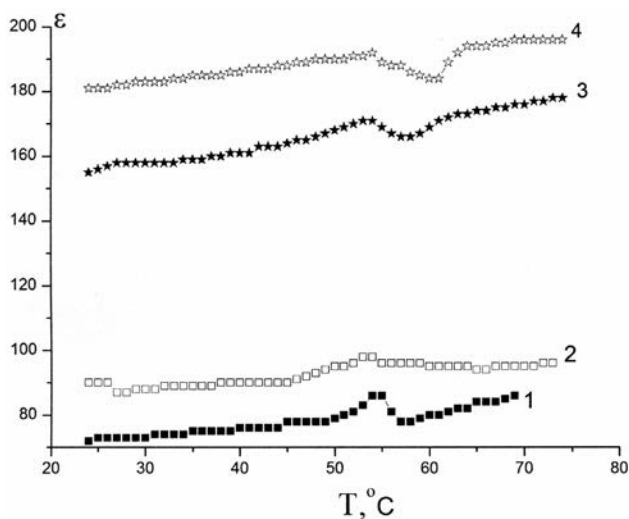


Рис. 2. Зависимости $\epsilon(T)$ для образцов Si-SiO+ТГС — 1, 2 и Si-SiO+АТГС — 3, 4. 1, 3 — свежеприготовленные образцы; 2, 4 — через 3 месяца. Диаметр пор $D=500$ нм

Подобное поведение ϵ наблюдалось ранее для структур на основе пористого оксида алюминия с включениями ТГС [7, 10]. Возможные механизмы расширения температурной области существования сегнетоэлектрической фазы компоненты ТГС в условиях ограниченной геометрии обсуждались в [10].

О том, что исследованные композиты сохраняют свойства, присущие внедренному сегнетоэлектрику, свидетельствуют и результаты измерений заряда, пирозлектрическая природа которого подтверждается сменой знака заряда при изменении знака изменения температуры (рис. 3) [9].

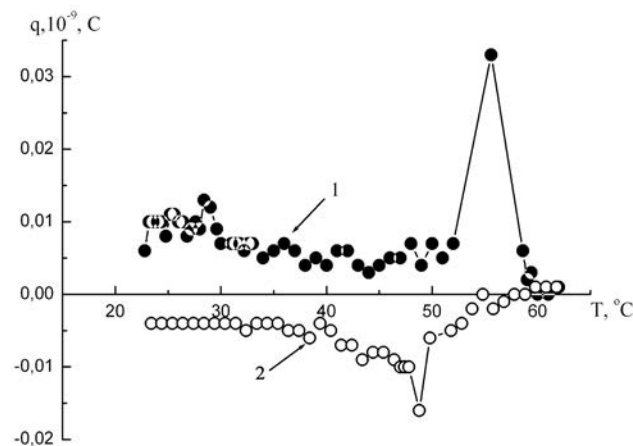


Рис. 3. Температурные зависимости пирозлектрического заряда для композита Si-SiO+ТГС: 1 — нагревание, 2 — охлаждение. Диаметр пор $D=200$ нм

Обращают на себя внимание следующие особенности зависимостей $q(T)$. Во-первых, их максимумы выражены более отчетливо, нежели максимумы диэлектрической проницаемости. Во-вторых, максимум $q(T)$ при нагревании приходится, как и максимум $\epsilon(T)$, на температуру $T \approx 55$ °С, а при охлаждении этот максимум наблюдается практически при температуре T_c объемного ТГС. Последнее обстоятельство может служить дополнительным подтверждением роли адсорбированной воды в проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода в композите «пористый кремний+ТГС» [7]: при прогреве образца до температур 60—70 °С имеет место потеря адсорбированной H_2O и при последующем охлаждении ее роль становится незначительной.

Аномальный характер зависимостей $\epsilon(T)$ со слабым максимумом, приходящимся на температурную область 54÷60 °С (рис. 2, кривая 1), имеет место и для образцов пористый Si+АТГС (рис. 2, кривая 3). Через 3 месяца хранения образцов при

нормальных условиях абсолютные значения ε увеличиваются, а размытый максимум зависимости $\varepsilon(T)$ не меняет своего положения (рис. 2, кривые 2, 4). Поскольку в этот период образцы не подвергались никаким внешним воздействиям, эти изменения можно связать с влиянием воды, адсорбированной поверхностью образцов, и вкладом ее динамики в диэлектрический отклик структуры пористый Si+ТГС [8].

Из сравнения зависимостей $\varepsilon(T)$, представленных на рис. 4, следует, что с увеличением диаметра пор абсолютные значения ε повышаются. Очевидно, это связано с тем, что разветвленная сеть цилиндрических пор-каналов при расширении их диаметра поглощает большее количество сегнетоэлектрика. При этом не происходит изменение температуры фазового перехода, что согласуется с литературными данными для нанокompозитов с включениями ТГС в пористые матрицы иного типа [11].

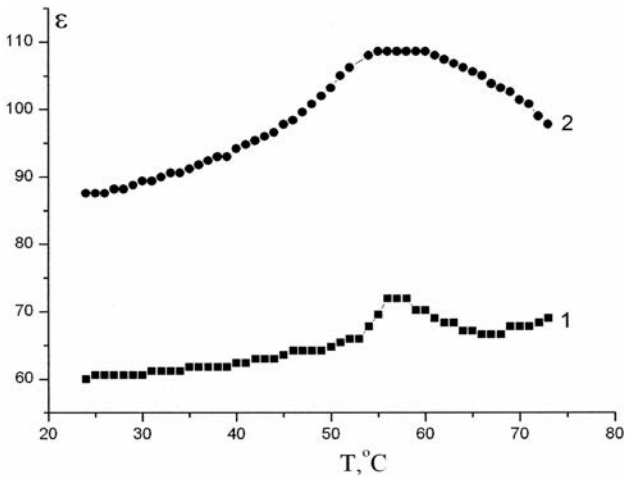


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon(T)$ для свежеприготовленных образцов Si-SiO+ТГС: 1 — $D=500$ нм, 2 — $D=1000$ нм

При повторных (через 3 месяца) измерениях аномальный характер зависимостей $\varepsilon(T)$ сохраняется в указанном интервале температур при характерном для этих материалов увеличении абсолютных значений ε (рис. 5, кривые 1—3) с ростом диаметра пор. Подобная закономерность наблюдалась для мезопористых решеток МСМ-41 с включениями NaNO_2 [12] и для пористых стекол с включениями ТГС [4]: более высокие абсолютные значения ε соответствуют матрице с большим диаметром пор.

Температурные зависимости проводимости G исследованных композитов также демонстрируют немонотонное поведение: начиная с комнатных температур проводимость растет, проходит через

максимум при температурах $55\div 60$ °С (рис. 6), и при дальнейшем нагреве, начиная с температур $70\div 80$ °С, вновь наблюдается интенсивный рост G , механизм которого недостаточно ясен, но предположительно может быть связан с Максвелл-Вагнеровской поляризацией вследствие ослабления химических связей и усиления миграции ионов внутри пор [11].

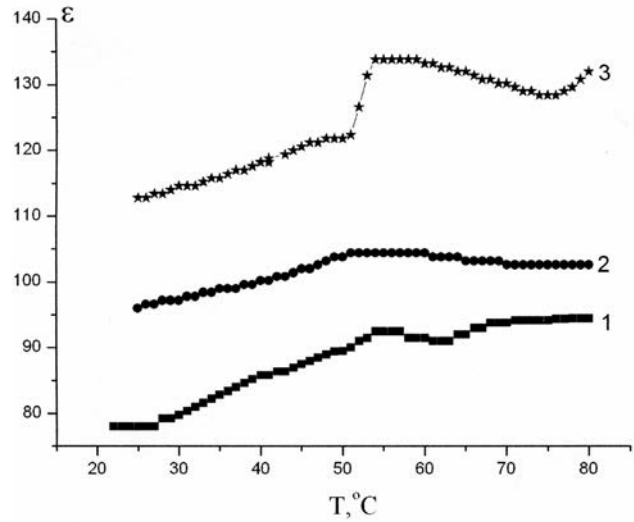


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon(T)$ для образцов Si-SiO+ТГС через 3 месяца, D : 1—200 нм, 2—500 нм, 3—1000 нм

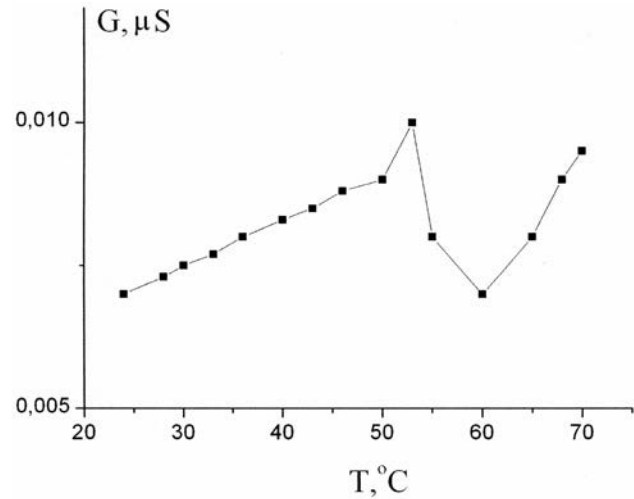


Рис. 6. Зависимость $G(T)$ для образца Si-SiO+ТГС. $D=1000$ нм

Известно [13], что температурная зависимость проводимости сегнетоэлектрических кристаллов может быть описана выражением:

$$G = G_0 e^{-(W/kT)},$$

где W — энергия активации процессов проводимости, k — постоянная Больцмана. Видно (рис. 6),

что в интервалах температур $20 \div 55$ °С, а также выше 65 °С зависимость $G(T)$ имеет термоактивационный характер, что позволяет по зависимостям

$\ln G = f(1/T)$ (рис. 7, рис. 8) рассчитать значения энергии активации W процессов проводимости пористых структур Si-SiO+ТГС (табл.).

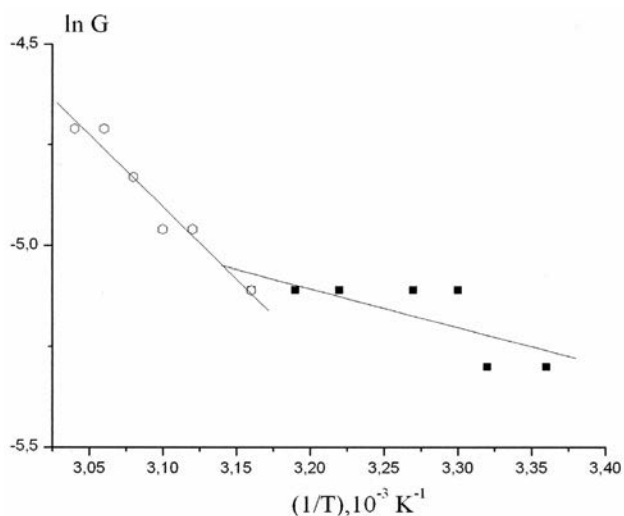


Рис. 7. Зависимость $\ln G=f(1/T)$ для свежеприготовленного образца Si-SiO+ТГС. $D=1000$ нм

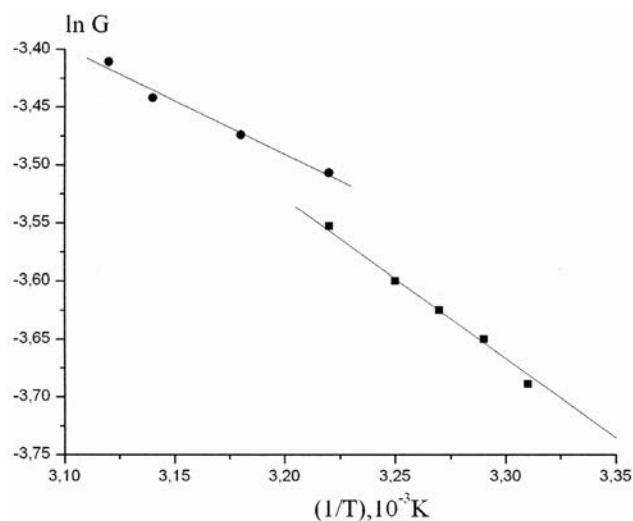


Рис. 8. Зависимость $\ln G=f(1/T)$ для образца Si-SiO+ТГС через 3 месяца. Диаметр пор $D=1000$ нм

Таблица. Значения энергии активации для образцов Si-SiO+ТГС

Свежеприготовленные образцы		
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Энергия активации W , эВ	
	$D=200$ нм	$D=1000$ нм
24—42	0.10	0.10
42—54	0.47	0.31
Через 3 месяца		
30—38	0.11	0.12
38—55	0.38	0.10

Известные из литературы значения W для объемных кристаллов номинально чистого ТГС составляют 0.4 эВ в сегнетофазе и 0.6 эВ — в парафазе [13]. Из данных таблицы следует, что значения W в диапазоне $24 \div 42$ °С (свежеприготовленные образцы) и $30 \div 38$ °С («старенные») невысоки и сравнимы со значениями W , рассчитанными на растущем участке кривых $G(T)$ выше 65 °С (рис. 5). Здесь значения энергии активации составляют 0.10 — 0.13 эВ, что, вероятно, указывает на подавление объемной проводимости сегнетоэлектрических включений и преобладание составляющей

проводимости по поверхности пор в рассматриваемом температурном интервале. Однако при приближении к T_c , где активность дипольных элементов структуры кристаллитов ТГС возрастает, роль сегнетоэлектрической компоненты становится значительной, что проявляется в росте значений W композита Si-SiO+ТГС и их корреляции со значениями для массивного ТГС. «Старение» структур Si-SiO+ТГС сопровождается релаксацией подвижных зарядов с их постепенным закреплением в неоднородной среде, какой является композит, и поэтому значения W уменьшаются с течением времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные результаты показывают:

1. композиционные структуры «пористый Si+ТГС» и «пористый Si+АТГС» демонстрируют признаки сегнетоэлектрического фазового перехода при температурах на 5—6 градусов выше точки Кюри объемных монокристаллов, о чем свидетельствует наличие слабо выраженных максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости, а также отчетливых максимумов на температурных зависимостях пироэлектрического заряда;

2. низкочастотная диэлектрическая проницаемость исследованных структур в целом демонстрирует сравнительно слабую температурную зависимость в интервале температур от 20 до 70 °С с незначительным максимумом при фазовом переходе, а абсолютные значения ϵ при этом сохраняют высокие значения, что может быть полезным для практики;

3. существенна роль адсорбированной воды в проявлении сегнетоэлектричества в исследованных структурах, что, по-видимому, является общим для сегнетоэлектрических композитов на основе пористых анодированных оксидных матриц и сегнетоэлектриков группы ТГС;

4. увеличение размера пор матрицы Si приводит к увеличению абсолютных значений ϵ , размытию фазового перехода без изменения его температуры, что согласуется с литературными данными для нанокompозитов с включениями ТГС в пористые матрицы иного типа;

5. для композитов Si-SiO+ТГС из зависимостей $G(T)$ найдены значения энергии активации W , которые вблизи температуры фазового перехода сегнетоэлектрического включения коррелируют со значениями W объемного ТГС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishina E. D., Zyigalina O. M., Sherstyuk N. E., Vorotilov K. A., Vasil'ev V. A., Sigov A. S., Ohta N., Nakabayashi S. // *Ferroelectrics*, 2003, vol. 286, no. 1, p. 205.
2. Sieradzka A., Komara J, Rysiakiewicz-Pasek E., Cizmana A., Poprawska R. // *Ferroelectrics*, 2010, vol. 402, p. 85.
3. Tien C, Charnaya E. V., Lee M. K., Baryshnikov S. V., Sun S. Y., Michel D., Bohlmann W. // *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, no. 10, p. 104105—1.
4. Rysiakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Sieradzka A., Radojewska E. // *Journ. of Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, no. 33—36 SPEC. ISS, p. 2703.
5. Yadlovker D., Berger S. // *Ferroelectrics*, 2006, vol. 336, no.1, p. 219.
6. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Glinchuk M. D. // *Phys.Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 21, p. 214106—1.
7. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Гриднев А. Е. // *Физика твердого тела*, 2012, т. 54, вып. 10, с. 1839.
8. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Гриднев А. Е., Чернышев В. В., Занин И. Е. // *Известия РАН. Сер. физич.*, 2010, т. 74, с. 1347.
9. Новик В. К., Падо Г. С., Карякина Н. Ф., Дрождин С. Н., Гаврилова Н. Д., Скрябин В. Г. *Пироэлектрический эффект в пьезоэлектрических кристаллах* // Госстандарт СССР, Серия — Государственная служба стандартных справочных данных, 1975, 36 с.
10. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Нечаев В. Н., Висковатых А. В., Кашкаров В. М., Гриднев А. Е., Чернышев В. В. // *Физика твердого тела*, 2013, т. 55, вып. 3, с. 479.
11. Трюхан Т. А., Стукова Е. В., Барышников С. В. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2010, т. 12, № 4, с. 97—99.
12. Барышников С. В., Чарная Е. В., Стукова Е. В., Cheng Tien, Lee M. K., Böhlmann W., Michel D. // *Физика твердого тела*, 2006, т. 48, № 3, с. 551.
13. Желудев И. С. *Основы сегнетоэлектричества*. Москва, Атомиздат, 1973, 472 с.

DIELECTRIC PROPERTIES OF POROUS SILICON WITH INCLUSIONS OF TRIGLYCINESULPHATE

© 2015 O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. M. Kashkarov, V. O. Chulakova

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Received 12.03.2015

Abstract. The temperature dependence of the dielectric permittivity, conductivity and pyroelectric charge of composite materials based on a matrix of porous silicon with inclusions of triglycinesulphate

phate — TGS and triglycinesulphate doped with L, α -alanine — ATGS were investigated. We have found the expansion of the ferroelectric phase in comparison with single crystals of TGS and ATGS. The absolute values of measured parameters increase with increasing of pore diameter, and with the time after exposure of samples at the normal environmental conditions. The values of the activation energy of the conductivity of the investigated composites were calculated.

Keywords: porous silicon, triglycinesulphate, temperature dependences, dielectric permittivity, conductivity, pyroelectric charge.

REFERENCES

- Mishina E. D., Zyigalina O. M., Sherstyuk N. E., Vorotilov K. A., Vasil'ev V. A., Sigov A. S., Ohta N., Nakabayashi S. *Ferroelectrics*, 2003, vol. 286, no. 1, p. 205. DOI: 10.1080/00150190390206383
- Sieradzka A., Komara J., Rysiakiewicz-Pasek E., Cizmana A., Poprawska R. *Ferroelectrics*, 2010, vol. 402, p. 85. DOI:10.1080/00150191003697393
- Tien C., Charnaya E. V., Lee M. K., Baryshnikov S. V., Sun S. Y., Michel D., Böhlmann W. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, no. 10, p. 104105—1. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.104105
- Rysiakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Sieradzki A., Radojewska E. *J. of Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, no. 33—36 SPEC. ISS, p. 2703. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.064
- Yadlovker D., Berger S. *Ferroelectrics*, 2006, vol. 336, no.1, p. 219. DOI: 10.1080/00150190600697582
- Morozovska A. N., Eliseev E. A., Glinchuk M. D. *Phys.Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 21, p. 214106—1. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.214106
- Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Gridnev A. E. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, no. 10, p. 1839.
- Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Gridnev A. E., Chernyshev V. V., Zanin I. E. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010, vol. 74, p. 1347.
- Novik V. K., Pado G. S., Karjakina N. F., Drozhdin S. N., Gavrilova N. D., Skrjabin V. G. *Pyroelectric Effect in Piezoelectric Crystals*. Gosstandart SSSR, The series — The State Service for Standard Reference Data, 1975, 36 p.
- Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Nechaev V. N., Viskovatyh A. V., Kashkarov V. M., Gridnev A. E., Chernyshev V. V. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 3, p. 479.
- Trjuhan T. A., Stukova E. V., Baryshnikov S. V. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2010, vol. 12, no. 4, p. 97—99.
- Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Stukova E. V., Cheng Tien, Lee M. K., Böhlmann W., Michel D. *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, no. 3, p. 551.
- Zheludev I. S. *Fundamentals of ferroelectricity*, Moscow, Atomizdat Publ., 1973, 472 c.

Голицына Ольга Михайловна — к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208625, e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Дрождин Сергей Николаевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: sndrozhdin@mail.ru

Кашкаров Владимир Михайлович — к. ф.-м. н., доцент кафедры твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Чулакова Валерия Олеговна — аспирант кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: chulakovavo@mail.ru

Golitsyna Olga M. — Cand. Sci. (Phys. — Math.), Associate Professor, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: golitsynaom@yandex.ru

Drozhdin Sergey N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: sndrozhdin@mail.ru

Kashkarov Vladimir M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University

Chulakova Valerija O. — postgraduate student of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208625, e-mail: chulakovavo@mail.ru