

# Применение метода TSW для исследования профиля поляризации в пленочных сегнетоэлектриках

© О.В. Малышкина

Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2009 г.)

Рассмотрена возможность применения метода TSW для анализа распределения поляризации по толщине тонкопленочного сегнетоэлектрика. Проведен расчет распределения температуры в системе сегнетоэлектрическая пленка–подложка. Для апробации метода использованы пленки тригиподифосфата олова на алюминиевой подложке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-97502-р\_центр\_а и Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

## 1. Введение

Метод прямоугольной тепловой волны с использованием одной частоты (thermal square wave method at single-frequency — метод TSW) разрабатывался для исследований профиля поляризации в объемных сегнетоэлектрических материалах [1–3], поскольку при использовании методов, основанных на анализе частотных зависимостей пиротока, имеются ограничения по толщине исследуемых образцов. Эти ограничения обусловлены использованием в эксперименте вольтметров переменного напряжения, минимальная рабочая частота которых не превышает 3–5 Hz.

В то же время метод TSW имеет ряд преимуществ перед получившим широкое распространение методом LIM (laser intensity modulation method) [4–10] и при исследовании тонких сегнетоэлектрических материалов.

Во-первых, в методе LIM при синусоидальной модуляции теплового потока пироток определяют обычно синхронным усилителем, который чувствителен только к определенной частоте. Выходной сигнал синхронного усилителя пропорционален отклику заданной частоты, находящемуся в фазе с опорным сигналом. Для исследования фазового сдвига фазу опорного сигнала можно вращать и представлять результат в комплексной форме. Таким образом, мнимая часть пиротока определяется сдвигом фаз между тепловой волной и пиротоклом. Она характеризует изменение фазы и амплитуды тепловой волны при ее проникновении в глубь образца. Для восстановления распределения поляризации по частотным зависимостям пиротока и сдвига фаз между пиротоклом и тепловым потоком в этом случае необходимо решить интегральное уравнение Фредгольма первого рода [4–7]. Оно относится к классу некорректных задач, в которых малым возмущением данных наблюдений могут соответствовать сколь угодно большие возмущения решения. Для получения распределения поляризации поэтому используется метод регуляризации Тихонова [4]. Исходя из гладкости

искомого решения отфильтровываются осциллирующие высокочастотные решения, не имеющие физического смысла. Но ряд вопросов, в частности подбор параметра регуляризации, остается открытым [8–10]. Метод TSW позволяет избежать решения сложной математической задачи за счет использования прямоугольной модуляции теплового потока и записи пиротокла только на одной частоте (т.е. измерений временной зависимости пиронапряжения). В этом случае, согласно [11], отсутствует сдвиг фаз между падающей волной и тепловой волной, распространяющейся в образце, а изменение ее характеристик по мере продвижения в образце учитывается введением в расчетные уравнения конечной скорости распространения температурной волны в теле [12–14]. Преимущество использования прямоугольной тепловой волны для модуляции температуры в теле состоит также и в том, что в этом случае осуществляется линейный нагрев поверхности образца и, следовательно, можно использовать более простой (по сравнению с методом LIM) математический аппарат.

Во-вторых, несмотря на то что теория метода LIM разработана для частотных зависимостей пиротока, на практике измеряется пиронапряжение — т.е. перед синхронным усилителем используется преобразователь ток–напряжение (операционный усилитель (ОУ)). Собственные характеристики ОУ накладывают определенные ограничения на высокочастотный диапазон. Так, при частоте выше критической ( $f_{cr}$ ) коэффициент усиления ОУ уменьшается, и появляется собственный произвольный сдвиг фаз между входным и выходным сигналами. Это делает невозможным корректный расчет распределений поляризации в поверхностных слоях пленок меньше определенной толщины. Поскольку в методе TSW измеряются временные зависимости пиронапряжения, в эксперименте используется минимально возможная частота для данного образца, определяемая тепловыми условиями (температурная волна не должна достигать тыльной поверхности образца).

## 2. Теория

Использование прямоугольно модулированной тепловой волны одной частоты позволяет анализировать состояние поляризации в полярном материале не только обратным методом, когда профиль пироэлектрического коэффициента рассчитывается по экспериментальным данным — частотным зависимостям пиротока [4–10] или временной зависимости пироотклика [1–3], но и прямым методом. Последний состоит в том, что в образце задается известное распределение поляризации по толщине образца и с его учетом производится расчет формы пироотклика [15,16]. Поскольку пироэлектрические исследования тонкопленочных материалов имеют ряд особенностей, оба подхода одинаково актуальны.

В процессе изготовления такие материалы, как правило, наносятся на специальные подложки, что исключает возможность проводить измерения с двух сторон образца, а затем „сшивать“ полученные координатные зависимости пирокоэффициента по центру, как это делается для объемных материалов. Измерение только с одной стороны имеет тот недостаток, что тепловые волны сильно затухают при прохождении в вещество [12–14], и у сигнала с дальней половины исследуемого образца шумовая составляющая записываемого на АЦП пиронапряжения сравнима (или даже превосходит) с величиной полезного сигнала. Таким образом, если при использовании метода TSW для исследования объемных материалов выбор частоты, на которой проводятся измерения, обусловлен тем, что тепловая волна не должна выходить за пределы образца [3], то при исследовании пленок такое условие может значительно снизить качество полезного отклика. В этом случае необходимо использовать более низкие частоты, чтобы энергия тепловой волны не успела рассеяться при достижении волной тыльной части образца.

Таким образом, для анализа состояния поляризации в тонкопленочных сегнетоэлектриках необходимо рассматривать распространение тепла в системе пленка–подложка.

Авторами [17] получено такое распределение температуры, но ими выбраны не совсем корректные граничные условия на тыльной стороне подложки, а именно  $\Delta T = 0$ . Такое условие, согласно [13], на практике труднодостижимо, и более правильно использовать условие  $\partial T / \partial t = \text{const}$ . Действительно, расчет форм пироотклика пленок с использованием формул из [17] не согласуется с экспериментально наблюдаемыми, тогда как замена граничного условия, как нами было показано ранее [18], позволяет получить расчетные формы пироотклика, сопоставимые с экспериментом.

Рассмотрим систему пленка–подложка (рис. 1), на которую падает прямоугольно модулированная тепловая волна. Слой 1 — сегнетоэлектрическая пленка,  $d$  — толщина пленки; слой 2 — подложка, толщина подложки  $h = (l - d)$ . Согласно [17], мощность падающего на

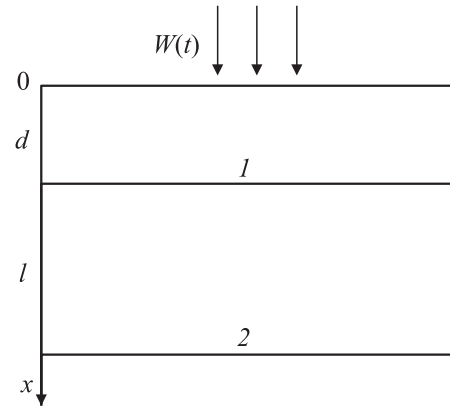


Рис. 1. Схематическое изображение системы пленка–подложка. 1 — сегнетоэлектрическая пленка, 2 — подложка.

поверхность вещества теплового потока можно представить в виде ряда Фурье

$$W(t) = W_0 \frac{\tau}{\tau_m} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right), \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\tau_m = 1/f$  — период,  $f$  — частота модуляции теплового потока,  $\tau$  — длительность светового промежутка,  $W_0$  — плотность мощности теплового потока.

В случае одномерной задачи (как показано на рис. 1) уравнения теплопроводности для каждого слоя могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta_1}{\partial t} &= \alpha_1 \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [0, d], \\ \frac{\partial \Theta_2}{\partial t} &= \alpha_2 \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [d, l], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\alpha_1$  — коэффициент тепловой диффузии сегнетоэлектрической пленки,  $\alpha_2$  — подложки. Решая эти уравнения с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_1 H_1 \Theta_1 \Big|_{x=0} &= W_0(t), \\ k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=d} &= k_2 \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=d}, \\ \Theta_1 \Big|_{x=d} &= \Theta_2 \Big|_{x=d}, \\ k_1 \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=l} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $k_1$  — коэффициент теплопроводности сегнетоэлектрической пленки,  $k_2$  — подложки,  $H_1 = 4\beta_0\sigma T_0^3/k_1$  характеризует потери на излучение,  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана,  $T_0$  — температура окружающей среды, получаем для распределения температуры

в пленке

$$\begin{aligned} \Theta_1(x, t, \omega) = & 2\beta_0 W_0 \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right. \\ & \times \left[ \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) + 1 \right] \operatorname{ch}(\varphi_1 x) \\ & - \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \operatorname{sh}(\varphi_1 x) \\ & \times \left[ k_1\varphi_1 \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right. \\ & \left. + k_1 H_1 \left[ 1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right]^{-1} \left. \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь  $\varphi_j = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_j}$ ,  $\beta_0$  — коэффициент поглощения теплового потока.

Несмотря на то что формально распределение температуры представляется комплексной функцией, физический смысл имеет только действительная часть уравнения (4) [13,19]. Пироотклик пленки получаем, решая с учетом (4) следующее уравнение для средней по толщине образца величины пиротока в условиях модуляции теплового потока:

$$I(t, \omega) = \frac{S}{d} \gamma_{\text{film}} \int_0^d \frac{\partial \Theta(x, t, \omega)}{\partial t} dx, \quad (5)$$

где  $S$  — площадь освещаемого электрода,  $d$  — толщина пленки,  $\gamma_{\text{film}}$  — пирокоэффициент пленки,  $\Theta(x, t, \omega)$  — температура в момент времени  $t$  в точке образца с координатой  $x$ ,

$$\begin{aligned} I_{\text{film}} = & \frac{\beta_0 W_0 S \gamma_{\text{film}}}{c_1 d} \operatorname{Re} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right. \right. \\ & \times \left[ \operatorname{sh}(\varphi_1 d) \left[ 1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right. \\ & - \left. \left. \left[ \operatorname{ch}(\varphi_1 d) - 1 \right] \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right] \right. \\ & \times \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right. \\ & \left. \left. + \frac{H_1}{\varphi_1} \left[ 1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right]^{-1} \right\} \left. \right]. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь  $c_1 = k_1/\alpha_1$  — теплоемкость единицы объема. При выводе (6) полагаем  $\tau = \tau_m/2$ .

Вывод формулы для расчета координатной зависимости эффективного значения пирокоэффициента аналогичен проведенному в работе [2], только при учете

распределения температуры в пленке используется уравнение (4). В результате для  $\gamma_{\text{eff}}(x)$  имеем

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{eff}}(x) = & \frac{2U(t)c_1}{\beta_0 W_0 S R_{\text{OA}}} \left( \operatorname{Re} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left( \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \right)^2 \frac{1}{t\sqrt{\pi\alpha_1 f}} \right. \right. \right. \\ & \times \left[ \operatorname{sh}(\varphi_1 2t\sqrt{\pi\alpha_1 f}) \left[ 1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right. \\ & - \left. \left. \left[ \operatorname{ch}(\varphi_1 2t\sqrt{\pi\alpha_1 f}) - 1 \right] \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right] \div \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right. \\ & \left. \left. + \frac{H_1}{\varphi_1} \left[ 1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right] \right\} \right] \right)^{-1}. \quad (7) \end{aligned}$$

Здесь  $t$  — время, за которое фронт температурной волны в веществе проходит на расстояние  $x$ ,  $U(t)$  — записанный в режиме реального времени пироотклик,  $R_{\text{OA}}$  — сопротивление обратной связи ОУ. Для расчета используется пироотклик за полупериод (т. е. в световой или темновой промежутке).

Учет конечной скорости температурной волны в теле [12,13]

$$u = 2\sqrt{\alpha\pi f} \quad (8)$$

при выводе формулы (7) [2] позволяет учитывать затухание температурной волны по мере ее продвижения в образец. В то же время расчет глубины, на которую пройдет тепловая волна за один период, с учетом (8) дает величину  $2\sqrt{\alpha\pi/f}$ , что в  $2\pi$  раз превосходит глубину проникновения тепловой волны в вещество [12–14,19]

$$D = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}. \quad (9)$$

К такому несоответствию приводит так называемый „парадокс бесконечной скорости распространения возмущений“, являющийся изначальным свойством решения классических уравнений теплопроводности параболического типа (2), согласно которым всякое тепловое возмущение распространяется мгновенно на все пространство [20,21]. В связи с этим формула (8) не может быть использована для определения глубины  $x$ , до которой доходит температурная волна за время  $t$ . Для получения связи  $x(t)$  преобразуем уравнение (9)

$$D^2 = \frac{\alpha}{\pi f} = \frac{2\alpha\tau_m}{\pi 2} \quad (10)$$

и произведем замену  $D \rightarrow x$ ,  $\tau_m/2 \rightarrow t$  (при условии  $t \leq \tau_m/2$ ). В итоге для  $x$  имеем

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}, \quad (11)$$

Рассмотрим физические границы применимости данного подхода. Несмотря на то что, как отмечено выше,

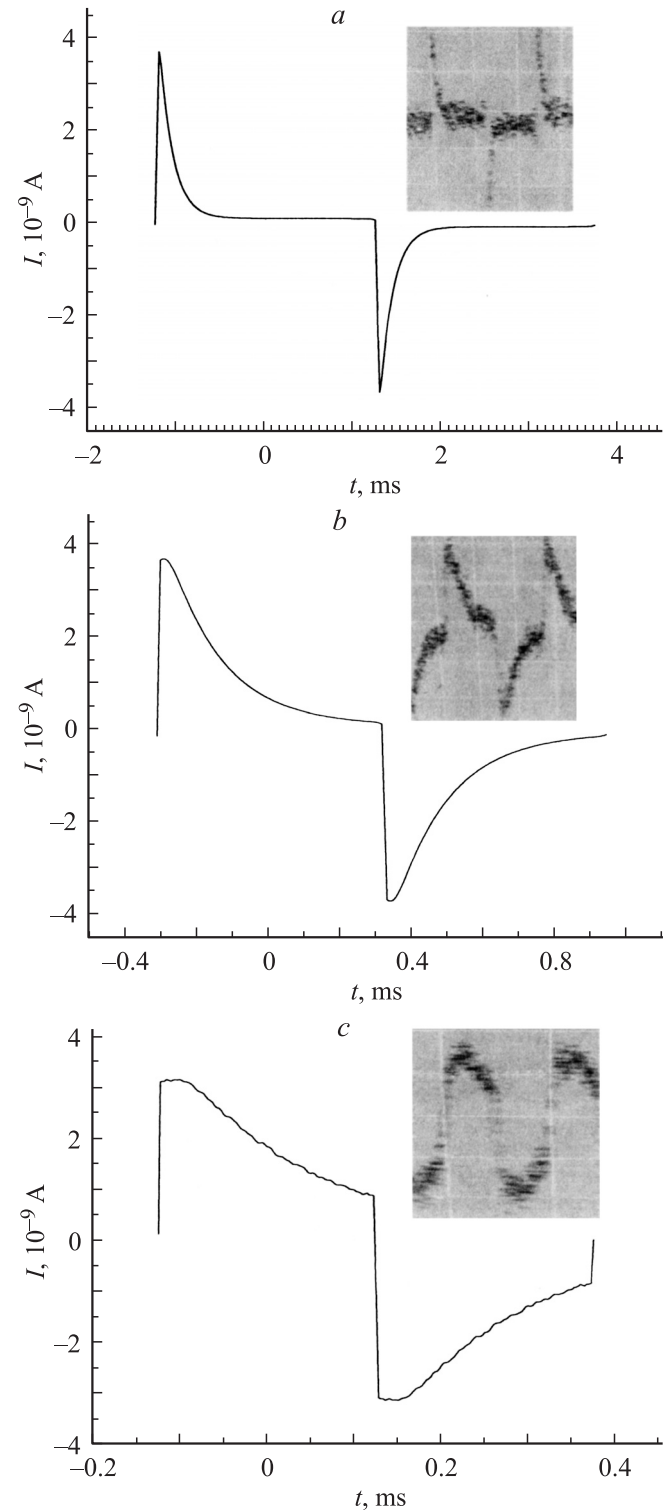
„классическое“ уравнение теплопроводности параболического типа (2) имеет ряд ограничений, для получения распределения температуры в веществе оно может быть использовано, когда выполняется приближение локального равновесия [21]. Последнее справедливо, если характерный макромасштаб  $L$  рассматриваемого процесса (в нашем случае расстояние, на котором осуществляется перенос тепла) много больше характерного масштаба микроструктуры среды  $l$ :  $L \gg l$ . При анализе распределения поляризации в полярных средах за единицу микроструктуры  $l$  можно принять размер критического зародыша сегнетофазы в направлении полярной оси (10–50 nm [22]). Таким образом, использование тепловых волн для исследования состояния поляризации в сегнетоэлектрических пленках (как в методе TSW, так и в методе LIM) допустимо, когда глубина проникновения тепловой волны в образец не менее 0.1–0.5  $\mu\text{m}$ . Поскольку коэффициент тепловой диффузии диэлектрических сред имеет порядок  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , это соответствует частотам ниже 10 kHz. При модуляции теплового потока с частотой более 10 kHz для определения распределения температуры в пленке необходимо решать уравнения теплопроводности гиперболического типа [20,21,23].

### 3. Результаты и их обсуждение

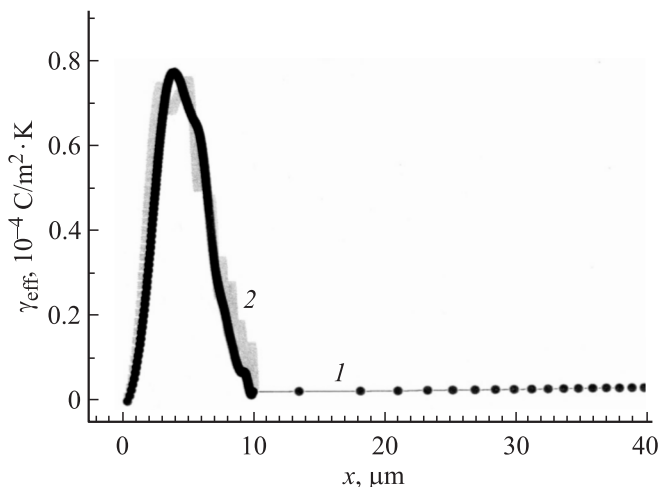
Контрольный эксперимент по анализу состояния поляризации в тонкопленочных сегнетоэлектрических материалах произведен для пленки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на алюминиевой подложке (пленки для измерений предоставлены НИИ физики ЮФУ). Для расчета использовались следующие данные:  $\alpha_{\text{Al}} = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\alpha_{\text{film}} = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $k_{\text{Al}} = 211 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ,  $k_{\text{film}} = 0.46 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ,  $c_{\text{film}} = 1.73 \cdot 10^6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ,  $d = 10 \mu\text{m}$ ,  $h = 140 \mu\text{m}$ .

На рис. 2 представлены формы пиротока, рассчитанные по формуле (6) для различных частот модуляции теплового потока; на вставках приведен пиротклик, экспериментально наблюдаемый для данной пленки на соответствующих частотах. Сравнение расчетных и экспериментальных форм пиротклика показывает хорошее согласие математической модели и эксперимента. Обращает на себя внимание уменьшение амплитудной величины пиротока на частоте 2000 Hz не только в эксперименте, но и на расчетной кривой. Уменьшение значения пиронапряжения в эксперименте до сих пор нами связывалось с частотными характеристиками операционного усилителя, используемого в качестве преобразователя ток–напряжение. Поскольку единственным параметром, который изменялся при расчете, являлась частота, возникает вопрос о причине такого поведения расчетного пиротклика, так как для расчета использовались только тепловые и толщинные характеристики материалов, но никак не характеристики измерительного тракта.

Причиной такого результата математического моделирования, по-видимому, являются релаксационные характеристики тепловой волны и ее дисперсия [20,23]. В частности, автор [23] отмечает, что для образцов ко-



**Рис. 2.** Формы пиротклика пленок  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  на алюминиевой подложке, рассчитанные для частот модуляции теплового потока 200 (a), 800 (b) и 2000 Hz (c). На вставках — экспериментально наблюдаемый пиротклик.



**Рис. 3.** Координатные зависимости эффективного значения пироккоэффициента. Нуль по оси абсцисс соответствует положительному концу вектора поляризации. Кривая 1 — расчет для частоты измерения 400 Hz, 2 — 800 Hz.

нечной толщины уравнение (9), характеризующее глубину проникновения тепловых волн в материал, перестает выполняться для частот, превышающих определенное значение, зависящее от времени релаксации данного материала.

На рис. 3 представлено распределение эффективного значения пироккоэффициента по толщине пленки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , рассчитанное по формуле (7) для частот 400 Hz (кривая 1) и 800 Hz (кривая 2). Частота 400 Hz для исследуемой пленки соответствует условию, когда температурная волна входит из пленки в подложку, но не выходит за ее пределы, частота 800 Hz — условию, когда температурная волна проходит на всю глубину пленки, но не выходит в подложку.

Поскольку распределение поляризации в образце сегнетоэлектрика пропорционально распределению эффективного значения пироккоэффициента, из вида профиля пироккоэффициента (рис. 3) следует, что распределение поляризации в глубине пленки однородно, тогда как вблизи обеих поверхностей наблюдается ее уменьшение. Характер изменения поляризации одинаков как вблизи „свободного“ электрода, так и вблизи металлической подложки.

## Список литературы

- [1] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. ФТТ **48**, 965 (2006).
- [2] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, G. Suchaneck. ФТТ **49**, 2045 (2007).
- [3] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. ФТТ **51**, 1307 (2009).
- [4] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. *Ferroelectrics* **39**, 1249 (1981).
- [5] Н.М. Бездетный, А.Х. Зейналы, В.Е. Хуторский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 200 (1984).
- [6] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. *J. Appl. Phys.* **59**, 2151 (1986).

- [7] B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer. *J. Appl. Phys.* **72**, 5363 (1992).
- [8] T. Sandner, G. Suchaneck, R. Koehler, A. Suchaneck, G. Gerlach. *Integrated Ferroelectrics* **46**, 243 (2002).
- [9] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **10**, 883 (2003).
- [10] S.B. Lang. *J. Mat. Science* **41**, 147 (2006).
- [11] R.M. Logan, T.P. McLean. *Infrared Phys.* **3**, 15 (1973).
- [12] В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер. *Теплотехника. Высш. шк., М.* (2005). 671 с.
- [13] Г. Карслоу, Д. Егер. *Теплопроводность твердых тел.* Мир, М. (1964). 488 с.
- [14] А.С. Телегин, В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко. *Тепло- и массоперенос.* Академкнига, М. (2002). 435 с.
- [15] А.А. Богомолов, О.В. Малышкина. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 199 (1993).
- [16] H.I. Zajasz, A. Grylka. *Infrared Phys.* **23**, 271 (1983).
- [17] H.I. Zajasz. *Thin Solid Films* **62**, 229 (1979).
- [18] A.A. Bogomolov, O.V. Malysheva, A.V. Solnyshkin, I.P. Raevsky, N.P. Protzenko, D.N. Sanjiev. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S251 (1998).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Механика сплошных сред.* Техн.-теор. лит., М. (1953). 788 с.
- [20] А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский. *Волновые явления теплопроводности. Системно-структурный подход.* УРСС, М. (2004). 290 с.
- [21] С.Л. Соболев. *УФН* **167**, 1095 (1997).
- [22] М. Лайнс. *А. Глас. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.* Мир, М. (1981). 736 с.
- [23] К.Л. Муратиков. *Письма в ЖТФ* **21**, 88 (1995).