

06;07;11;12

Диэлектрические свойства пленок титаната бария-стронция нанометровой толщины

© С.Н. Мигунов,¹ А.А. Волков,¹ Г.А. Командин,¹ А.Н. Лобанов,¹
Б.П. Горшунов,¹ Ю.И. Головки,² В.М. Мухортов,² Ю.И. Юзюк³

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

³ Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: gorshunov@ran.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 30 октября 2007 г.)

Методами субмиллиметровой и инфракрасной спектроскопии в области частот $10 < \nu < 3000 \text{ cm}^{-1}$ впервые измерены спектры отражения $R(\nu)$ и пропускания $T(\nu)$ гетероэпитаксиальных пленок титаната бария-стронция различной толщины на подложках MgO. Путем моделирования экспериментальных спектров френелевскими формулами для слоистых сред определены спектры комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$ пленок. Показано, что при уменьшении толщины до 10 nm в пленках возникают растягивающие напряжения в направлении, параллельном плоскости подложки, вызывающие возрастание в несколько раз диэлектрического вклада низкочастотной мягкой моды.

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 71.28.+d

Введение

Исследование гетероструктур сегнетоэлектриков на диэлектрических подложках представляет не только фундаментальный интерес, но также стимулируется перспективами создания электронно-управляемых устройств сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона и оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторов [1,2]. Такие устройства, внедренные в системы связи, могут улучшить характеристики уже существующих разработок и позволят создавать системы принципиально нового класса. Хотя исследования по применению этих материалов ведутся уже в течение нескольких десятилетий, широкомасштабного их использования до сих пор нет. Это вызвано тем, что при создании систем связи с использованием частоты до 20 GHz имеются альтернативные решения, например, устройства на полупроводниковых и ферритовых материалах. В то же время на более высоких частотах подобные устройства использоваться не могут из-за принципиальных физических ограничений, с чем связан интерес к нелинейным диэлектрикам, где такие ограничения сдвигаются в область частот порядка нескольких сотен GHz.

Если на начальных этапах исследования применение сегнетоэлектриков в технике СВЧ связывали с поликристаллическими пленками [3], то позже центр тяжести переместился в область монокристаллических пленок, а в последнее время — в область гетероструктур на основе пленок наноразмерной толщины [4]. Это обусловлено ожидаемыми аномальными свойствами таких пленок, в частности, малым временем переключения поляризации (менее 1 ns [5,6]), высокой диэлектриче-

ской проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями. Изменение сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных пленках связывают с большими механическими напряжениями на границе пленка-подложка. Эти напряжения возникают вследствие несоответствия параметров решеток пленок и подложек, различия их коэффициентов теплового расширения, возникновения спонтанной деформации при фазовом переходе (если пленка осаждается при температурах выше температуры фазового перехода) и дефектов типа дислокаций и вакансий.

Для понимания влияния внутренних механических напряжений на свойства пленок важное значение имеет исследование реальной структуры пленок и границ раздела при различных механизмах синтеза. Действительно, при механизме роста на основе зарождения критического зародыша с последующим его ростом в конечную „карандашную“ структуру релаксация напряжений на границе блоков может быть доминирующей, в результате чего влияние несоответствия параметров кристаллической решетки пленки и подложки проявляется уже на этом фоне. При слоевом механизме, напротив, несоответствие параметров решеток будет являться доминирующим параметром, определяющим конечные внутренние напряжения, которые могут быть весьма значительными [7]. Сложное взаимодействие внешних эффектов, таких как деформации и дефекты, должно проявляться в динамических свойствах напряженной решетки. В настоящей работе приводятся результаты исследования связи между взаимодействием внешних (механические напряжения, обусловленные влиянием подложки) и внутренних (динамика напря-

женной решетки) эффектов, выполненного с помощью методов субмиллиметровой и инфракрасной спектроскопии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Гетероэпитаксиальные пленки состава $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST), $x = 0.8, 0.85$, осаждались методом высокочастотного распыления стехиометрических мишеней на монокристаллические подложки (001) MgO. Методика и средства контроля осаждения пленок приведены в работах [8–10]. Принципиальное отличие этого метода от известных состоит в том, что рост пленок происходит из наночастиц сложного оксида, образующихся в плазме сильнооточного высокочастотного разряда. Такой режим синтеза приводит к образованию плазмы с дисперсной фазой, состоящей из наночастиц оксида, степень возбуждения которой определяется энергией пучковых электронов. Метод позволяет осаждавать пленки послойно и реализовывать атомарно-гладкую поверхность [10]. Изменение высоты выступов на поверхности выращенной в режиме слоевого роста пленки толщиной $1.7\ \mu\text{m}$, измеренное с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (Кантилевер CSG 11/Au), не превышало $0.5\ \text{nm}$.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки (c) и в плоскости подложки (a и b), а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой исследовались при комнатной температуре рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{Cu } K_\beta$ -излучение). Для определения параметра элементарной ячейки пленки (c) использовались четыре (или более) брэгговских отражения (001) типа. Для определения параметров ячейки в плоскости подложки (a и b) использовались четыре отражения: (204), (-204) , (304), (-304) для параметра a и эквивалентный набор отражений (с перестановками между индексами h и k) — для определения параметров b . Факт наличия рефлексов уже является свидетельством высокого структурного совершенства пленок. Установлено, что в исследуемых образцах наблюдается параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости срастания, т.е. $[100]_{\text{BST}} // [100]_{\text{MgO}}$, $[010]_{\text{BST}} // [010]_{\text{MgO}}$ и $[010]_{\text{BST}} // [010]_{\text{MgO}}$, причем параметр решетки a в пределах погрешности равен параметру b , а угол между осями a и b составляет 90° , что свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой. Поэтому в дальнейшем все расчеты параметров элементарной ячейки проводились на основе предположения о тетрагональной симметрии элементарной ячейки.

Рассмотрим вначале данные рентгеноструктурных исследований. Для пленок состава $x = 0.8$ нами были обнаружены особенности в зависимости параметров элементарной ячейки пленок от их толщины (рис. 1). Как

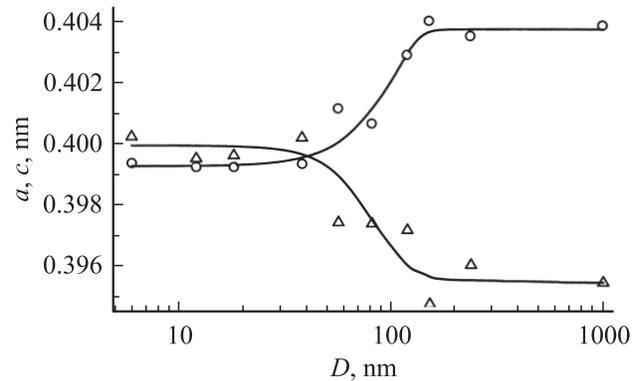


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки (Δ — a , \circ — c) пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ от толщины (D).

видно из рисунка, в области толщины от 6 до 50 нм параметры решетки практически не изменяются, причем параметр a (в плоскости подложки) превышает значения параметра c (вдоль нормали к плоскости подложки), т.е. в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки. В области значений толщин от 30 до 100 нм происходит резкое изменение параметров решетки, причем параметр c увеличивается и становится больше параметра a . При толщине пленок более 100 нм параметры решетки вновь становятся слабо зависящими от толщины. При этом величина параметра c в этой области превышает величину a . Таким образом, в интервале значений толщины от 100 до 1000 нм на пленки действуют напряжения сжатия, которые при превышении некоторой толщины (порядка 70 нм) остаются постоянными.

Представленные на рис. 1 зависимости относятся к различным образцам. Поэтому на графике каждая точка соответствует образцу, где уже завершилась релаксация напряжений, проходящая в несколько стадий. Первая стадия происходит в процессе осаждения за счет образования дислокаций несоответствия при температуре синтеза (680°C). Вторая стадия определяется различием коэффициентов линейного расширения осаждаемой пленки и подложки в процессе охлаждения их до комнатной температуры. И наконец, на третьей стадии при достижении температуры фазового перехода и возникновения спонтанной деформации происходит минимизация внутренних напряжений за счет образования доменной структуры. Учитывая тот факт, что внутренние напряжения имеют два уровня значений и переходную область между ними, можно предположить, что при слоевом механизме роста существует доминирующий механизм релаксации напряжений для каждого уровня. Выявление этих механизмов требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Рассмотрим теперь результаты оптических измерений. Они проводились при комнатной температуре с применением двух спектров. Инфракрасные измерения

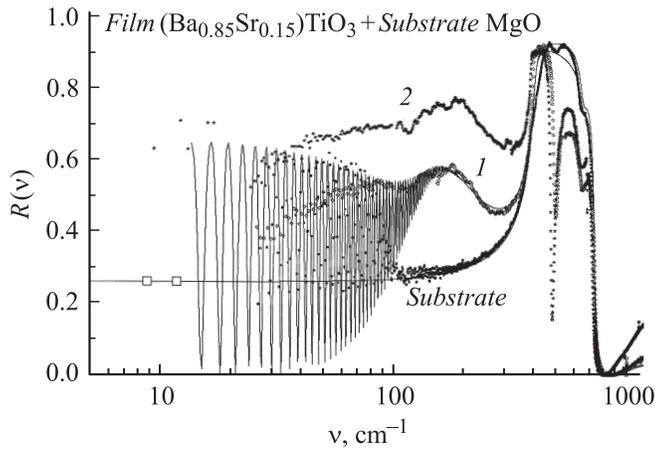


Рис. 2. Оптические спектры отражения гетероэпитаксиальных пленок $(\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ толщиной 210 (1) и 420 нм (2), осажденных на подложку MgO, а также подложки MgO. Точками показаны экспериментальные частотные зависимости коэффициента отражения $R(\nu)$. Сплошной кривой представлен результат обработки спектров по методу наименьших квадратов с помощью выражений (1)–(4). „Квадратными“ точками показаны величины коэффициента отражения, рассчитанные из субмиллиметровых данных по ϵ' и ϵ'' подложки.

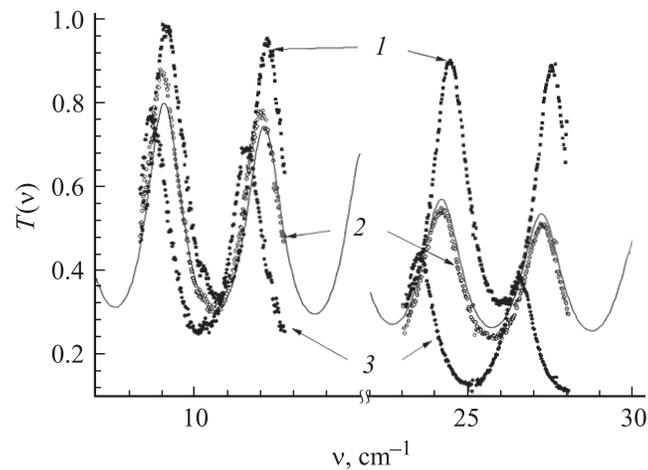


Рис. 3. Субмиллиметровые спектры пропускания пленок $(\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ толщиной 10 (1), 210 (2) и 420 нм (3), осажденных на подложку MgO. Точки — результат измерений, кривая — обработка с применением формул (1)–(4).

выполнялись в интервале $10\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ на стандартном инфракрасном фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Субмиллиметровые измерения на частоте $5\text{--}30\text{ см}^{-1}$ выполнялись на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (ЛОВ — лампа обратной волны, генератор излучения) [11]. Результаты представлены на рис. 2 и 3 в виде частотных зависимостей коэффициентов отражения $R(\nu)$ и пропускания $T(\nu)$ образцов $(\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ для частот $10\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

Для получения количественной информации о параметрах фоновых линий был проведен дисперсионный

анализ в рамках модели аддитивных осцилляторов. При обработке спектров по методу наименьших квадратов использовались стандартные [12] выражения для оптических коэффициентов отражения R_{1234} и пропускания T_{1234} двуслойной системы „пленка–подложка“:

$$R_{1234} = \frac{R_{12} + R_{23}e^{2i\delta_2} + R_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\delta_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\delta_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\delta_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}, \quad (1)$$

$$T_{1234} = \frac{T_{12}T_{23}T_{34}e^{i(\delta_2+\delta_3)}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\delta_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\delta_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}. \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) $R_{p,q}$ и T_{pq} ($p, q = 1, 2, 3, 4$) есть френелевские коэффициенты отражения на границах раздела двух сред с индексами p и q , индексы „1“ и „4“ соответствуют вакууму, а индексы „2“ и „3“ — слоям (соответственно слой BST и подложка из MgO); $\delta_j = 2\pi(n_j + ik_j)d_j\nu/c$, ($j = 2, 3$), $N_p = n_p + ik_p$ есть комплексный коэффициент преломления среды с индексом p , c — скорость света и d_j — толщина пленки и подложки; и $T_{pq} = t_{pq}e^{i\varphi_{pq}^T}$, $R_{pq} = r_{pq}e^{i\varphi_{pq}^R}$,

$$t_{pq}^2 = \frac{4(n_p^2 + k_p^2)}{(k_p + k_q)^2 + (n_p + n_q)^2},$$

$$r_{pq}^2 = \frac{(n_p - n_q)^2 + (k_p - k_q)^2}{(k_p + k_q)^2 + (n_p + n_q)^2},$$

$$\varphi_{pq}^T = \arctg\left(\frac{k_p n_q - k_q n_p}{n_p^2 + k_p^2 + n_p n_q + k_p k_q}\right),$$

$$\varphi_{pq}^R = \arctg\left[\frac{2(k_p n_q - k_q n_p)}{n_p^2 + k_p^2 - n_q^2 - k_q^2}\right].$$

Линии поглощения обрабатывались с применением следующих выражений для гармонического осциллятора:

$$\epsilon'(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2 (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}, \quad (3)$$

$$\epsilon''(\nu) = \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2 \nu \gamma_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}. \quad (4)$$

Здесь ϵ_∞ — высокочастотный диэлектрический вклад, ν_i — собственная частота осциллятора, γ_i — константа затухания, $\Delta\epsilon_i$ — диэлектрический вклад, $\Delta\epsilon_i \nu_i^2 = f_i$ — сила осциллятора. Параметры подложки определялись предварительно путем измерения коэффициентов отражения и пропускания подложки без пленки.

На рис. 2 показаны экспериментальные спектры коэффициента отражения $R(\nu)$ пленок различной толщины на подложках. Сплошной кривой показаны результаты дисперсионного анализа, выполненного с помощью выражений (1)–(4). При обработке спектров учитывались значения коэффициента отражения („квадратные“ точки на рис. 2), рассчитанные из субмиллиметровых данных по ϵ' и ϵ'' на основе спектров коэффициента пропускания

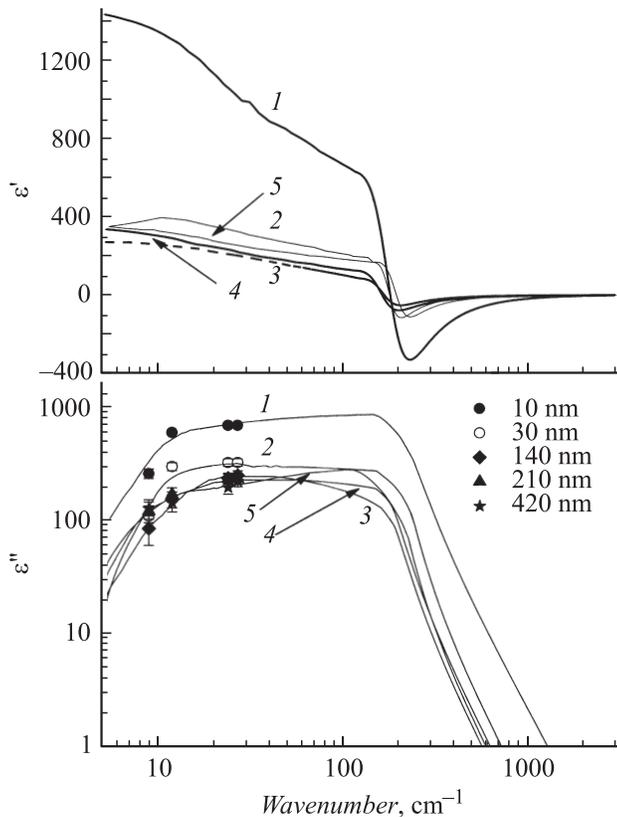


Рис. 4. Спектры действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости гетероэпитаксиальных пленок $(\text{Ba}_{0.85}, \text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ толщиной 10 (1), 30 (2), 140 (3), 210 (4) и 420 nm (5), осажденных на подложку MgO. Точки — результат субмиллиметровых измерений спектров пропускания, кривые — результат совместной обработки субмиллиметровых и инфракрасных спектров.

типа показанных на рис. 3 для пленок $(\text{Ba}_{0.85}, \text{Sr}_{0.15})\text{TiO}_3$ толщиной 10, 210 и 420 nm. Осцилляции в спектрах пропускания и отражения обусловлены интерференцией излучения внутри плоскопараллельной подложки.

Осцилляции в спектрах проявляются как для подложки без пленки, так и для подложек с нанесенными на них пленками. В низкочастотных спектрах пропускания (рис. 3) осцилляции видны во всех деталях, в то время как в инфракрасных спектрах отражения (рис. 2) осцилляции ниже $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ не проявляются ввиду недостаточного частотного разрешения фурье-спектрометра (они детально воспроизводятся расчетным спектром — сплошная кривая для спектра, соответствующего пленке толщиной 210 nm на подложке). Кривая на рис. 2, соответствующая подложке, рассчитана для случая отражения излучения „полубесконечного“ слоя, т.е. когда его толщина (формула (1)) стремится к бесконечности; в таком случае интерференционные осцилляции в спектре отсутствуют, что в эксперименте обеспечивается значительным поглощением в подложке на частотах выше 100 cm^{-1} . Результирующие спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости

пленок приведены на рис. 4. Как видно, уменьшение толщины пленок ведет к значительному возрастанию на низких частотах (ниже 100 cm^{-1}) как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Особенно сильный рост ϵ' и ϵ'' наблюдается при толщине менее 30 nm. Зависимость диэлектрических параметров пленок от толщины в интервале 20–50 nm также наблюдалась ранее в экспериментах по измерению диэлектрических параметров материала в радиочастотном диапазоне [13]. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект связан с зависимостью от толщины параметров мягкой моды, и что причиной этой зависимости являются растягивающие механические напряжения, индуцируемые подложкой. Для детального выяснения обнаруженного эффекта планируется проведение теоретических и экспериментальных исследований поведения параметров мягкой моды в пленках различной толщины в интервале температур от комнатной до гелиевой.

Заключение

Рентгенодифракционное исследование пленок $(\text{Ba}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ на подложках (001) MgO выявило наличие особенностей в зависимости параметров элементарной ячейки пленок от толщины. Показано, что резкое изменение параметров ячейки в области толщины пленок от 50 до 100 nm обусловлено переходом в новое фазовое состояние. Установлено, что ниже этих критических значений толщины в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки, а выше — сжимающие. Показано, что внутренние напряжения влияют не только на структурные характеристики, но и на электрические свойства пленок. Установлено, что при уменьшении толщины пленок до 10 nm в них возникают растягивающие напряжения в плоскости подложки, вызывающие значительное возрастание диэлектрического вклада мягкой сегнетоэлектрической моды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-17191, 06-02-16271, 06-02-16199-а) и президиума РАН (программа „Квантовая Макрофизика“).

Список литературы

- [1] Dawber M., Rabe K.M., and Scott J.F. // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77. P. 1083.
- [2] Scott J.F. // *Science*. 2007. Vol. 315. P. 954.
- [3] Гольман Б.М., Леманов В.В., Дедык А.И. // *Письма в ЖТФ*. Т. 23. Вып. 15. С. 46.
- [4] Kim D.J., Jo J.Y., Ki Y.S. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. P. 37 602.
- [5] Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Stadnichuk V.I., Sigov A.S., Mukhorotov V.M., Golovko Yu.I., van Etteger A., and Rasing Th. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. P. 2402.

- [6] *Li J., Nagaraj B., Liand H., Cao W., Lee Chi. H., and Ramesh R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 1174.
- [7] *Юзюк Ю.И., Захарченко И.Н., Алешин В.А., Леонтьев И.Н., Рабкин Л.М., Мухоротов В.М., Simon P.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. Вып. 10. С. 1676.
- [8] *Mukhorotov V.M., Golovko Yu.I., Tolmachev G.N., and Klevtsov A.N.* // *Ferroelectrics.* 2000. Vol. 247. P. 75.
- [9] *Мухоротов В.М., Колесников В.В., Головки Ю.И.* // *Письма в ЭТФ.* 2005. Т. 31. Вып. 23. С. 75.
- [10] *Мухоротов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н.* // *Вестн. южного науч. центра РАН.* 2006. Т. 2. С. 30.
- [11] *Volkov A.A., Goncharov Yu.G., Kozlov G.V.* // *Infrared Phys.* 1985. Vol. 25. P. 369.
- [12] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
- [13] *Мухоротов В.М., Масычев С.И., Головки Ю.И.* // *ЖТФ.* 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 106.