

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SrTiO}_3$ И $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$

© *Б.М. Гольцман, А.И. Дедык\*, В.В. Леманов,  
Л.Т. Тер-Мартirosян\*, С.Ф. Карманенко\**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 20 марта 1996 г.)

Исследованы диэлектрические свойства пленок  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  в сравнении со свойствами керамических образцов, которые использовались как мишени для напыления пленок. Высокотемпературный фазовый переход в пленках  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  наблюдается примерно при тех же температурах, что и в объемных образцах. В пленках  $\text{SrTiO}_3$  в отличие от объемных образцов при температурах около 70 К возникает максимум в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, связанный, по-видимому, с переходом в сегнетоэлектрическую фазу.

Потенциальные сегнетоэлектрики  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ , в которых сегнетоэлектрический фазовый переход инициируется внешними воздействиями (электрические поля, упругие деформации, примеси), представляют большой интерес для физики сегнетоэлектриков, поскольку в таких кристаллах можно наблюдать постепенный переход от потенциального сегнетоэлектрика, где фазовый переход подавлен квантовыми флуктуациями, к нормальному сегнетоэлектрику через промежуточное стеклоподобное состояние <sup>[1-3]</sup>. Недавно показано, что такое же поведение наблюдается и в системе  $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$  <sup>[4]</sup>. Представлялось интересным провести исследование этой системы на пленочных образцах для выявления особенностей фазовых переходов в тонких пленках.

Исследование тонких сегнетоэлектрических пленок представляет интерес и с точки зрения их практических применений в устройствах памяти, в СВЧ-приборах и в пироприемниках. Кроме того, сегнетоэлектрические пленки перспективны и для использования в структурах сегнетоэлектрик-сверхпроводник для создания ВТСП-транзисторов на эффекте поля и спонтанной поляризации <sup>[5,6]</sup>.

В настоящей работе проведены исследования диэлектрических свойств тонких пленок  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости и исследовалось влияние на эти зависимости постоянного электрического поля. Для сравнения такие же исследования были проведены для объемных образцов, изготовленных из керамики, которая служила мишенью для напыления пленок.

## 1. Приготовление образцов и методика измерений

Сегнетоэлектрические пленки  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  были получены методом радиочастотного магнетронного распыления в атмосфере аргон-кислород с последующим отжигом в кислороде при температуре  $1150^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с ориентацией  $(01\bar{1}2)$ . Температура подложки при напылении пленок составляла  $600^\circ\text{C}$ , скорость напыления была около  $0.7\text{ nm/s}$ . Толщина пленок была в пределах  $1\text{--}1.2\text{ }\mu\text{m}$ . Морфология поверхности и структура пленок изучались с помощью растровой электронной микроскопии (SIM 35) и методом рентгеновской дифракции (ДРОН-2). Пленки имели поликристаллическую структуру. Полуширина рентгеновских дифракционных линий  $\langle 110 \rangle$  составляла  $5\text{--}6\text{ min}$ , что свидетельствовало о высоком совершенстве пленок.

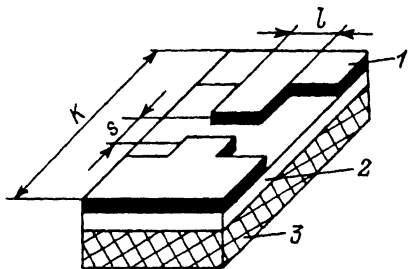


Рис. 1. Структура металл (1)-сегнетоэлектрик (2)-подложка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3).

Для исследования диэлектрических свойств пленок были изготовлены планарные структуры, показанные на рис. 1. Металлические электроды  $\text{Sr-Cu}$  наносились методом термического испарения в вакууме. Выбор этих металлов связан с их высокой технологичностью при проведении жидкостной фотолитографии для формирования электродов. Ширина зазоров, полученных таким способом, составляла  $s = 5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ , длина зазоров менялась в пределах  $l = 0.1\text{--}2.5\text{ mm}$ . На одной подложке размером  $10 \times 10\text{ mm}^2$  формировалось до 32 отдельных элементов, изображенных на рис. 1.

Для сравнения свойств пленок со свойствами объемных материалов из соответствующих керамических мишеней были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной  $0.2\text{ mm}$ . На пластины наносились металлические электроды, площадь которых составляла от 2 до  $36\text{ mm}^2$ . Измерения температурных зависимостей емкости и диэлектрических потерь проводились на частоте  $1\text{ MHz}$  с помощью моста Е 7-12 в температурном интервале от  $78$  до  $300\text{ K}$  для  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  и в интервале от  $4.2$  до  $300\text{ K}$  для  $\text{SrTiO}_3$ . Для определения величины диэлектрического гистерезиса проводились также измерения вольт-фарадных характеристик, т.е. измерялись зависимости емкости на частоте  $1\text{ MHz}$  от постоянного напряжения на структуре. Все температурные зависимости измерялись при нагревании. Амплитуда переменного напряжения при измерениях емкости составляла  $100\text{ mV}$  для пленок и  $3\text{ V}$  для керамических образцов.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для пленки и керамики [4]  $\text{SrTiO}_3$ . Для планарной структуры зазор  $s$  составлял  $10\text{ }\mu\text{m}$ , длина зазора  $l = 0.4\text{ mm}$  при толщине пленки  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Максимальное значение емкости в такой структуре составляло  $1.2 \cdot 10^{-9}\text{ F/m}$ . Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась с помощью формулы для емкости  $C$  планарной структуры

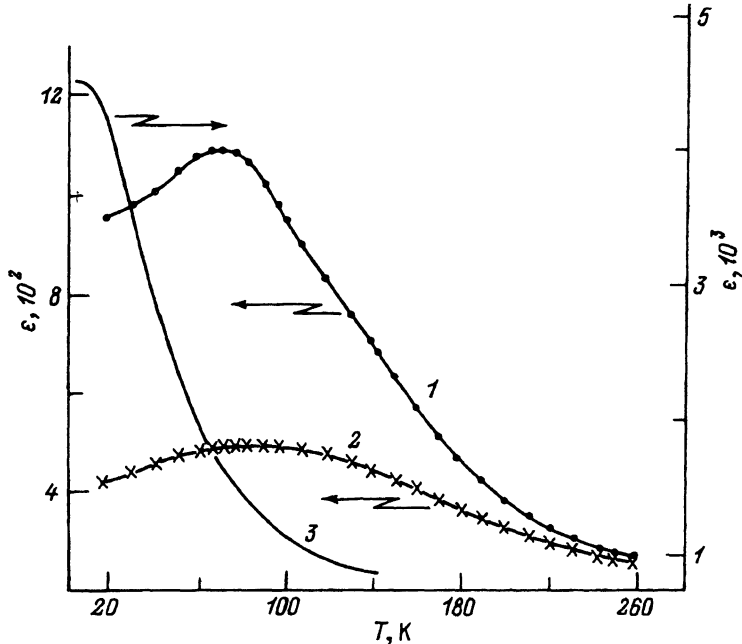


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленки  $\text{SrTiO}_3$  в структуре, изображенной на рис. 1 (1, 2), и керамики  $\text{SrTiO}_3$  в структуре плоского конденсатора (3).

1, 3 — без постоянного электрического поля, 2 — в поле  $100 \text{ kV/cm}$ .

(рис. 1) на единицу длины зазора, полученной методом парциальных емкостей в работе [7]

$$C = \pi \epsilon \epsilon_0 / (4(\ln 2 + \pi s / 4h)) + (\epsilon_s \epsilon_0 / \pi) \ln(16H / \pi s) + (2\epsilon_1 \epsilon_0 / \pi) \ln(4K / s),$$

где  $\epsilon$ ,  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_1$  — диэлектрические проницаемости пленки, подложки и окружающей среды соответственно,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $h$  и  $H$  — толщина пленки и подложки соответственно,  $K$  — ширина электродов.

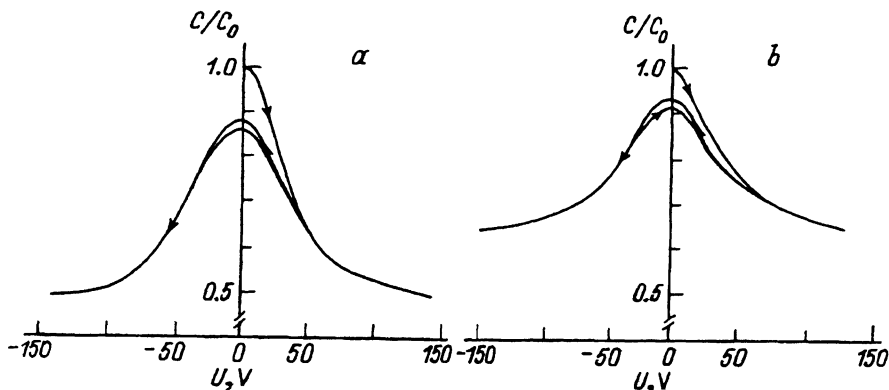


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики пленки  $\text{SrTiO}_3$  при  $T = 78$  (а) и  $20 \text{ K}$  (б).  $C_0$  — начальная емкость при отсутствии электрического поля.

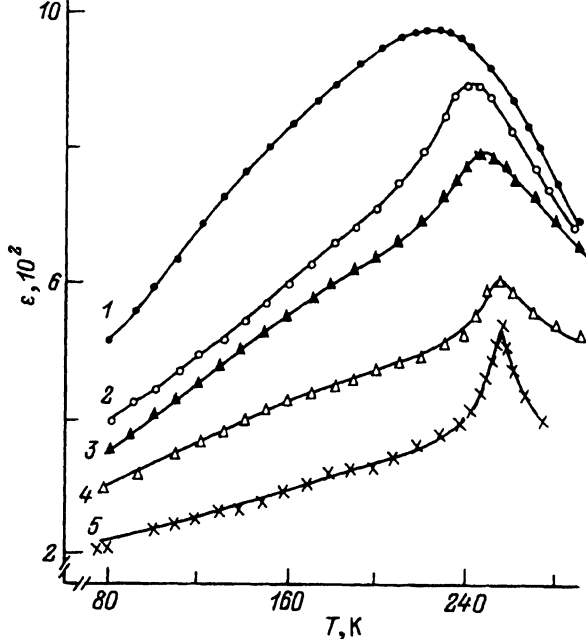


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  (структура рис. 1) при различных значениях постоянного электрического поля  $E$ .

$E$  (kV/cm): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 50, 5 — 100.

Из рис. 2 видно, что для керамического образца, как и для монокристаллов [8–11], наблюдается монотонное увеличение диэлектрической проницаемости при снижении температуры. В то же время для пленки имеется максимум диэлектрической проницаемости при температуре  $T_m = 70$  К. Внешнее напряжение 100 В, приложенное к электродам структуры (рис. 1) и соответствующее электрическому полю 100 кВ/см, приводит к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости, к уширению максимума и к небольшому его смещению в сторону высоких температур.

На рис. 3 представлены вольт-фарадные ( $C-V$ ) характеристики пленки  $\text{SrTiO}_3$  при температурах 78 (а) и 20 К (б). Из этого рисунка видно, что имеется небольшой гистерезис в зависимостях  $C$  от  $V$ , но максимальное значение  $C$  соответствует значению  $V = 0$ . При комнатной температуре гистерезис отсутствует.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ , измеренная в планарной структуре, показана на рис. 4 в отсутствие внешнего электрического поля (кривая 1) и во внешнем поле от 10 до 100 кВ/см (кривые 2–5). В отсутствие электрического поля наблюдается широкий пик диэлектрической проницаемости с максимумом при температуре  $T_m = 230$  К. В электрическом поле максимум смещается в сторону высоких температур, а пики диэлектрической проницаемости становятся более узкими.

На рис. 5 показаны вольт-фарадные характеристики этой же пленки при температурах 300 и 78 К. При 300 К гистерезис  $C-V$ -характеристики мал, а максимальное значение емкости наблюдает-

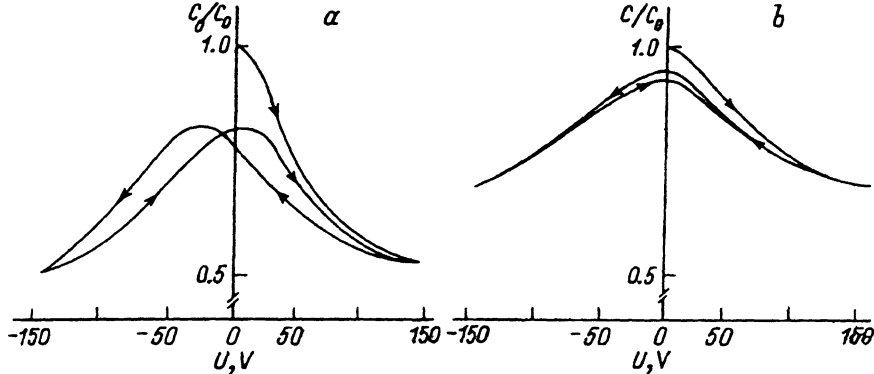


Рис. 5. Вольт-фарадные характеристики пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  при  $T = 78$  (а) и  $300 \text{ K}$  (б).

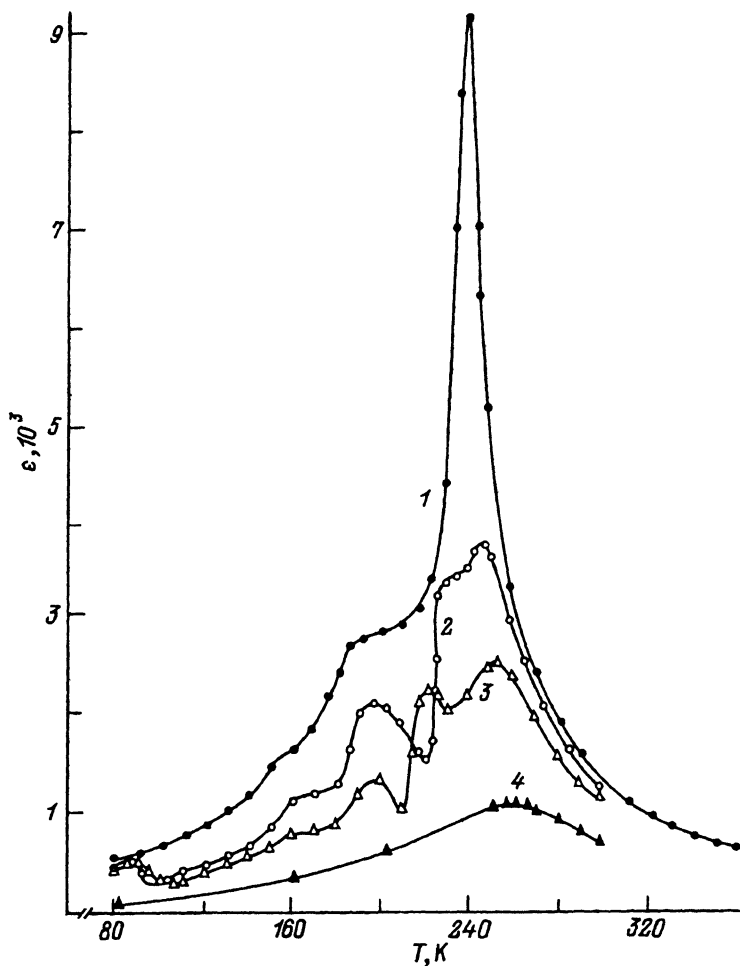


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  (структура плоского конденсатора).

Постоянное электрическое поле  $E$  (kV/cm): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20.

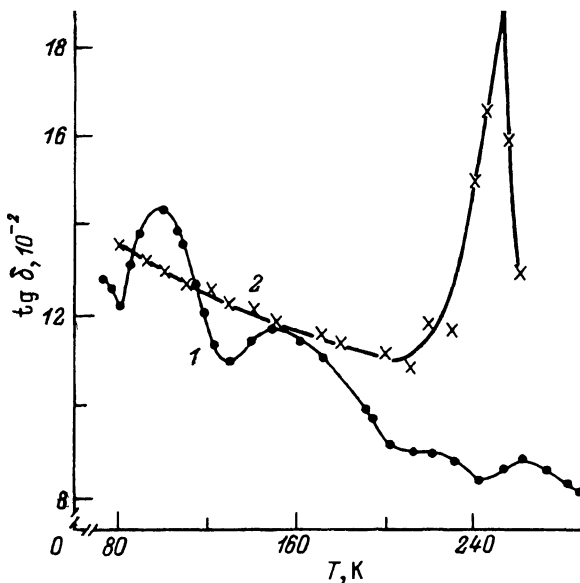


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла потерь в пленке  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Постоянное электрическое поле  $E$  (kV/cm): 1 — 0, 2 — 100.

ся при  $V = 0$ . При 78 К гистерезис на порядок больше, а емкость имеет максимальное значение при  $V = 30$  В, что соответствует полю 30 kV/cm.

На рис. 6 приведены зависимости  $\epsilon(T)$  для керамики того же состава в геометрии плоского конденсатора при толщине керамического образца 0.2 mm и при площади электродов 25 mm<sup>2</sup>. В отсутствие электрического поля имеется хорошо выраженный максимум при температуре  $T_m = 240$  К, а также две небольшие аномалии в области 180 и 150 К. Во внешнем электрическом поле все эти особенности смещаются в сторону высоких температур, при этом низкотемпературные аномалии становятся более резко выраженными, а высокотемпературный максимум расщепляется на два.

На рис. 7 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . В отсутствие постоянного электрического поля тангенс потерь составляет около 0.1, а в его температурной зависимости имеется несколько небольших аномалий. При включении внешнего электрического поля возникает резкий и относительно узкий пик потерь при температуре около 250 К.

Отметим здесь же, что для пленок  $\text{SrTiO}_3$  тангенс потерь составляет  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  и не имеет такой сильной зависимости от электрического поля.

### 3. Обсуждение результатов

Сравнение данных, приведенных на рис. 2 для объемного керамического образца и для пленки  $\text{SrTiO}_3$ , показывает, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  пленки при низких температурах примерно в 5 раз меньше, чем диэлектрическая проницаемость керамики. В свою очередь у керамики диэлектрическая проницаемость в несколько раз

меньше, чем у монокристалла. Кроме того, в отличие от объемных образцов для пленки наблюдается максимум  $\epsilon$  при температурах около 70 К. В монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$  такие максимумы возникают только при приложении к кристаллу постоянного электрического поля [8-13]. При этом резко уменьшается и величина  $\epsilon$ . Так, при  $10^4 \text{ V/cm}$  диэлектрическая проницаемость монокристалла при гелиевых температурах уменьшается более чем на порядок, а ее максимум наблюдается при температурах около 70 К. Учитывая эти результаты, можно предположить, что величина и температурная зависимость  $\epsilon$  в пленке  $\text{SrTiO}_3$  (рис. 2) определяются образованием полей пространственного заряда на границе электрод-пленка [12], причем эти поля должны иметь величину порядка  $10^4 \text{ V/cm}$  для того, чтобы пик  $\epsilon$  был при температуре 70 К. Природа этого пика связана, по-видимому, с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, который в потенциальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$  инициируется внешним электрическим полем [10,11]. Однако, как следует из  $C-V$ -характеристик на рис. 3, максимальное значение емкости, т. е. диэлектрической проницаемости, соответствует нулевому внешнему полю, что указывает на отсутствие петели диэлектрического гистерезиса при измерениях на частоте 1 МГц. Отметим в связи с этим, что в монокристаллах петли диэлектрического гистерезиса наблюдались при частотах около  $10^3 \text{ Hz}$  [11].

Электрическое поле в пленках  $\text{SrTiO}_3$ , обусловленное пространственным зарядом на границе электрод-пленка, не является единственной возможной причиной появления температурного максимума диэлектрической проницаемости, связанного с инициированным переходом в сегнетоэлектрическую фазу [10,11]. Известно, что одноосные механические напряжения также могут инициировать такой фазовый переход [14]. Для того чтобы переход происходил при температурах около 70 К, необходимо, согласно данным работы [14], иметь упругие деформации в пленке не менее  $10^{-2}$ . Упругие деформации, близкие к указанной величине, могут возникать в пленке из-за различия в температурных коэффициентах расширения пленки и подложки. И наконец, еще одной возможной причиной фазового перехода в пленке  $\text{SrTiO}_3$  могут быть примеси, в том числе вакансии и отклонения от стехиометрии, поскольку примеси сами по себе способны инициировать в потенциальных сегнетоэлектриках сегнетоэлектрический фазовый переход [1-4].

Рассмотрим теперь данные для пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  (рис. 4) и сравним их с данными для керамического образца (рис. 6) в отсутствие электрического поля.

В керамике наблюдаются три аномалии диэлектрической проницаемости, которые соответствуют трем сегнетоэлектрическим фазовым переходам [15], в пленке же существует лишь один широкий пик с максимумом при  $T_m = 230 \text{ K}$ , при этом величина  $\epsilon$  в максимуме примерно на порядок меньше, чем в объемном керамическом образце, а полуширина пика примерно на порядок больше. Поскольку температура  $T_m$  в пленке близка к температуре  $T_m$  высокотемпературного пика  $\epsilon$  в керамике, можно сделать вывод о том, что температура  $T_m$  в пленке также соответствует температуре  $T_c$  фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу. Два других, низкотемпературных, перехода в пленке не видны из-за большой ширины высокотемпературного пика  $\epsilon$ . Столь сильное уширение и уменьшение величины  $\epsilon$  в пленках

может быть связано с рядом причин. Основными причинами являются, по-видимому, возможная неоднородность состава по толщине и по площади пленки и упругие напряжения в пленке. Эти напряжения, обусловленные разностью коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, по-разному действуют на кристаллиты, ориентированные по осям  $a$  и  $c$  (так, сжатие вдоль оси  $a$  должно повышать температуру  $T_c$  фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу, а сжатие вдоль оси  $c$  — понижать ее). Используя экспериментальные данные [15] по смещению  $T_c$  под действием одноосного механического напряжения в  $\text{BaTiO}_3$ ,  $dT_c/dX = 4 \text{ K/kbar}$ , находим, что упругие деформации порядка  $10^{-2}$  могут привести к размытию пика  $\epsilon$  на несколько десятков градусов. Двуосные механические напряжения (в плоскости пленки) могут еще более увеличить размытие  $\epsilon(T)$ .

Из вольт-фарадных характеристик на рис. 5 следует, что особенно сильный гистерезис  $C$ - $V$ -характеристик наблюдается при  $T < T_m = T_c$ . Этот гистерезис связан в основном с перестройкой доменной структуры в сегнетоэлектрической фазе. Из рис. 5 можно оценить коэрцитивное поле, которое оказывается равным примерно  $30 \text{ kV/cm}$  при  $78 \text{ K}$ .

Рассмотрим далее влияние постоянного электрического поля на диэлектрическую проницаемость пленки и керамики  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . В случае пленки (рис. 4) электрическое поле, как уже отмечалось, приводит к уменьшению величины  $\epsilon$ , к сужению пика  $\epsilon(T)$  и к его смещению к высоким температурам. Сходные эффекты наблюдаются и в керамике (рис. 6), но, кроме того, в керамике электрическое поле приводит к расщеплению высокотемпературного пика  $\epsilon(T)$ . Уменьшение  $\epsilon$  под действием электрического поля объясняется обычно уменьшением вклада доменных стенок и тем, что  $\text{BaTiO}_3$   $\epsilon_c < \epsilon_a$  [15]. Что касается сужения пика  $\epsilon(T)$ , то оно может быть связано с тем, что в сильном электрическом поле значительно уменьшается разброс в ориентации кристаллографических осей отдельных кристаллитов за счет монодоменизации образца, и при этом система механических напряжений, существующая в пленке, будет приводить к меньшему уширению пика  $\epsilon(T)$ .

Расщепление высокотемпературного пика  $\epsilon(T)$  в керамике под действием электрического поля можно объяснить следующим образом. Приложенное к образцу электрическое поле при некоторой температуре, близкой к  $T_c$ , становится больше коэрцитивного поля при данной температуре, что приведет к монодоменизации образца. Для монодоменного образца исключение вклада доменных стенок и преимущественная ориентация зерен керамики вдоль оси  $c$  приведет в свою очередь к уменьшению  $\epsilon$ . При дальнейшем повышении температуры  $\epsilon$  снова начнет возрастать при приближении к точке  $T_c$ . В достаточно сильном поле, когда образец становится монодоменным уже при низких температурах, такое расщепление исчезает. Если расщепление действительно связано с монодоменизацией образца в электрическом поле, то приложение к образцу поля в параэлектрической фазе и измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости при охлаждении не должны приводить к расщеплению пика  $\epsilon(T)$ . Как показал эксперимент, при проведении измерений в таком режиме расщепление действительно отсутствует.

На рис. 8 показана зависимость температуры фазового перехода  $T_c = T_m$  от электрического поля для пленки и керамики



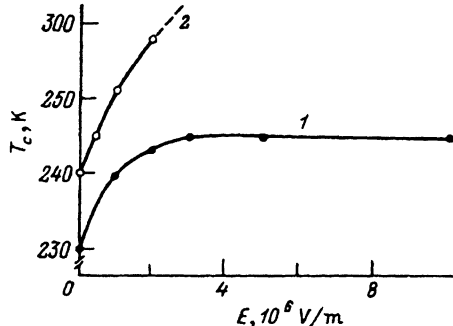


Рис. 8. Зависимость температуры фазового перехода от электрического поля в пленке (1) и в керамике (2)  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ . При малых полях в обоих случаях  $dT_c/dE$  составляет около  $+1 \text{ K} \cdot \text{cm}/\text{kV}$ . Это значение совпадает со значением  $dT_c/dE$  для монокристалла  $\text{BaTiO}_3$  [15] при поле вдоль направления [001].

В заключение остановимся на причине резкого возрастания диэлектрических потерь в пленке  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  в электрическом поле (рис. 7). Пик потерь можно связать с возбуждением ультразвуковых колебаний под действием переменного электрического поля с частотой 1 МГц в зазоре  $s$  структуры на рис. 1. Возбуждение колебаний происходит за счет электрострикции, линеаризованной в постоянном электрическом поле,  $X_{ij} = m_{ijkl} E_k E_l$ , причем коэффициент  $m_{ijkl}$  резко возрастает в области фазового перехода, что приводит к увеличению эффективности возбуждения ультразвуковых колебаний. Резонансная частота этих колебаний определяется скоростью ультразвука в подложке и ее размерами и составляет 1 МГц для продольной волны в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при размерах около 0.5 см. Действительно, при измерениях потерь на частоте 1 кГц такой пик потерь отсутствует, что подтверждает его резонансную природу.

Работа выполнялась при поддержке Международного научного фонда и правительства России (грант R3U300) и в рамках программы по сверхпроводимости (проекты № 94 051 и 95 014).

#### Список литературы

- [1] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 5, 405 (1990).
- [2] В.Е. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 4, 993 (1990).
- [3] W.J. Kleemann. J. Mod. Phys. **B7**, 2469 (1993).
- [4] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **37**, 8, 2476 (1995).
- [5] В.В. Леманов, А.Л. Холкин. ФТТ **36**, 6, 1537 (1994).
- [6] J. Mannhart. Supercond. Sci. Techn. To be published.
- [7] Сернетовэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М. (1979). 272 с.
- [8] M.A. Saifi, L.E. Cross. Phys. Rev. **B2**, 3, 677 (1970).
- [9] А.И. Дедык, Н.Н. Лебедева, Г.Д. Лоос. ФТТ **25**, 2, 559 (1983).
- [10] E. Hegenbarth. Phys. Stat. Sol. **6**, 2, 333 (1964).
- [11] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer, A. Loidl. Phys. Rev. **B52**, 13 159 (1995).
- [12] Н.М. Christen, J. Mannhart, E.J. Williams, Ch. Gerber. Phys. Rev. **B49**, 17, 12 095 (1994).
- [13] R.C. Neville, В. Hoeneisen, С.А. Mead. J. Appl. Phys. **43**, 5, 2124 (1972).
- [14] Е. Фудзии, Т. Сакудо. Изв. АН СССР. Сер. физ. **41**, 3, 493 (1977).
- [15] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М. (1974). С. 288.