

Фазовый переход в сегнетоэлектрических эпитаксиальных тонких пленках по данным тепловых измерений

© С.Т. Давитадзе, Б.А. Струков, Д.В. Высоцкий, В.В. Леманов*, С.Г. Шульман*, У. Уесу**, С. Асанума**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

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

** Waseda University,
169-8555 Tokyo, Japan

E-mail: davitadze@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2007 г.
В окончательной редакции 20 апреля 2008 г.)

Приводятся результаты исследования температурной зависимости теплоемкости эпитаксиальных тонких пленок $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$ в интервале толщины 50–500 нм динамическим 3ω -методом. Обнаружены размытые аномалии теплоемкости, соответствующие фазовым переходам, при этом температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c повышается при уменьшении толщины пленки. Обсуждаются причины сильной размытости перехода и нелинейности зависимости температуры перехода от толщины пленки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16873, 06-02-16664).

PACS: 65.40.Ba, 77.55.+f, 77.84.Dy

Проблема размерных эффектов в сегнетоэлектриках представляет большой практический интерес, связанный с разнообразными возможностями использования сегнетоэлектрических наноразмерных устройств [1–3]. Значительная часть экспериментов в этой области направлена на исследования сегнетоэлектрических оксидов в качестве материала для ячеек памяти, при этом процессы переключения спонтанной поляризации в тонких пленках и сопутствующие явления привлекают наибольшее внимание [2,4,5]. Очевидно, что тепловые свойства наноструктурированных сегнетоэлектрических тонких пленок представляют интерес и являются необходимой основой для построения последовательной теории кооперативных эффектов в низкоразмерных объектах. При этом важным фактором, влияющим на термодинамические свойства тонких пленок, является обязательное наличие достаточно массивной подложки, обуславливающей двумерные механические деформации рассогласования в интерфейсе пленка–подложка [6]. Ранее было показано, что исследование тепловых свойств дает возможность получить полезную информацию о термодинамических параметрах, характеризующих сегнетоэлектрический фазовый переход в тонких пленках [7,8]. Исследование теплоемкости поликристаллических пленок BaTiO_3 на подложках из плавленого кварца без проводящих слоев позволило проследить зависимость температуры фазового перехода, энтропии фазового перехода, спонтанной поляризации от толщины пленки и размеров кристаллитов, а также оценить их критические размеры, соответствующие обращению в нуль температуры Кюри. Неожиданным результатом исследования методом динамической калориметрии тепловых свойств поликристаллических пленок BaTiO_3 ока-

залось весьма малое влияние на температуру перехода эффектов механического рассогласования в системе пленка–подложка, что позволило наблюдать размерный эффект понижения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода с уменьшением толщины пленки, подобный размерному эффекту в наноструктурированной керамике титаната бария [9]. Отметим, что первая попытка измерения теплоемкости монокристаллических эпитаксиальных пленок BaTiO_3 на монокристаллической подложке $\text{SrTiO}_3(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)$ была предпринята в [10] методом *ac*-калориметрии. Температурный гистерезис теплоемкости в широком интервале температур и слабые размытые аномалии были обнаружены на этих пленках, при этом авторы отметили, что положение этих аномалий свидетельствует о значительном увеличении температуры фазового перехода в пленках по сравнению с объемным образцом.

В настоящей работе приводятся результаты измерения теплоемкости эпитаксиальных тонких пленок $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$ толщиной 50, 100, 300 и 450 нм динамическим методом 3ω -калориметрии, подробно описанным в [11,12]. Ранее отмечалось [13], что существенным для повышения точности измерения теплоемкости пленки этим методом является такое значение фактора теплового контраста X_{ij} (равного отношению тепловых активностей пленки и подложки $X_{ij} = b_j/b_i$), при котором $X_{ij}^2 \ll 1$. В нашем случае $X_{ij}^2 \approx 0.2$, так что данное условие выполняется. Пленки были получены методом импульсного лазерного распыления (KrF — эксимерный лазер, длина волны 248 нм, поток энергии 1.5 J/cm^2 , частота следования импульсов 1 Hz, длительность импульса 25 ns) при температуре около 1000 К с последующим отжигом при той же температуре в течение часа.

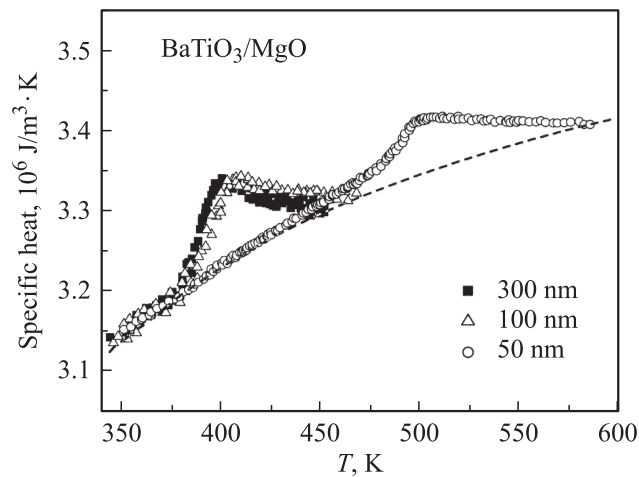


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости эпитаксиальных тонких пленок BaTiO₃/MgO в интервале температур 340–470 К. Штриховая линия — фоновая теплоемкость титаната бария.

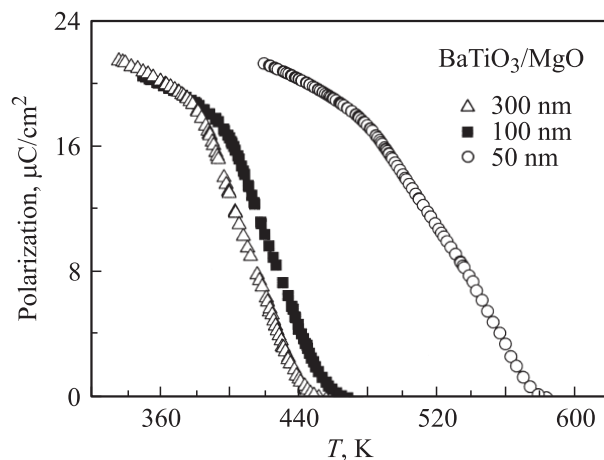


Рис. 2. Зависимость спонтанной поляризации эпитаксиальных тонких пленок BaTiO₃/MgO от температуры и толщины пленок.

Толщина пленок определялась количеством импульсов лазера (скорость напыления 0.05 nm/pulse), качество поверхности контролировалось атомным силовым микроскопом, шероховатость не превышала 1 nm. Рентгенографический дифракционный анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что пленки находятся в тетрагональной фазе $4mm$ с параметром c , перпендикулярным плоскости пленки. Зонды (термометры-нагреватели) напылялись на поверхность пленки и представляли собой полоски кобальтовой пленки шириной 0.3–0.7 mm, длиной 4–8 mm и толщиной 20–100 nm. Сопротивление зондов составляло 50–100Ω при температурном коэффициенте сопротивления $(1 - 2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости C_p пленок BaTiO₃ толщиной 50, 100 и 300 nm в области фазового перехода. Видно, что для

пленок наблюдаются размытые аномалии теплоемкости, причем температура, соответствующая максимуму аномальной части теплоемкости, возрастает при уменьшении толщины пленки. Аномалия теплоемкости для пленки с наименьшей толщиной 50 nm соответствует температуре фазового перехода около 500 К.

Таким образом, имеются две особенности фазовых переходов в эпитаксиальных тонких пленках BaTiO₃/MgO: существенное размытие фазового перехода и нелинейное возрастание температуры фазового перехода в зависимости от толщины пленки.

Используем далее известные термодинамические соотношения [14]

$$\Delta S = \int \{ (C^p(T) - C_0^p(T)) / T \} dT, \quad (1)$$

$$P_s(T) = \{ \Delta S(T) 2\varepsilon_0 / \alpha \}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $C_0^p(T)$ — фоновая теплоемкость пленки, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, α — коэффициент в температурной зависимости множителя при p^2 в термодинамическом потенциале Ландау $F = 1/2\alpha(T - T_c)P^2/\varepsilon_0 + 1/4BP^4/\varepsilon_0^2 + \dots$. Для титаната бария $1/\alpha \approx 1.7 \cdot 10^5 \text{ K}$ [14].

С учетом (1) и (2) можно найти энтропию ΔS фазового перехода и температурную зависимость спонтанной поляризации $P_s(T)$. Фоновая теплоемкость $C_0(T)$ при этом определяется путем экстраполяции данных по температурной зависимости теплоемкости выше и ниже фазового перехода.

В табл. 1 приведены значения температуры Кюри и энтропии перехода в зависимости от толщины пленки, а также значения спонтанной поляризации при температуре 300 К, полученные экстраполяцией зависимостей на рис. 2. Отметим, что величина спонтанной поляризации при 300 К слабо зависит от толщины пленок и сопоставима со спонтанной поляризацией для объемного титаната бария ($25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Рис. 2 иллюстрирует температурную зависимость спонтанной поляризации для пленок разной толщины. Видно, что фазовый переход происходит в значительном температурном интервале порядка 100 К, что свидетельствует, как уже отмечалось, о значительном его размытии.

Переходя к обсуждению результатов, отметим, что зависящее от толщины пленки смещение температуры фазового перехода может быть обусловлено конкуренцией

Таблица 1. Температура Кюри T_c , энтропия фазового перехода ΔS и спонтанная поляризация P_s при комнатной температуре для эпитаксиальных пленок BaTiO₃/MgO

| h , nm | T_c , K | ΔS , $10^4 \text{ J}/\text{m}^3 \cdot \text{K}$ | P_s , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
|----------|-----------|---|-----------------------------------|
| 450 | 395 | 1.4 | 21 |
| 300 | 401 | 2.0 | 24 |
| 100 | 412 | 1.9 | 23 |
| 50 | 499 | 2.4 | 27 |

Таблица 2. Смещение температуры фазового перехода для поликристаллических ($\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$) и эпитаксиальных ($\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$) тонких пленок и эффективные значения деформаций несоответствия

| h, nm | T_c, K | $\Delta T_c, \text{K}$ | | Деформации несоответствия $ u_m $ |
|----------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| | | Поликристаллические пленки | Эпитаксиальные пленки | |
| 450 | 395 | -1 | 1 | $2.8 \cdot 10^{-5}$ |
| 300 | 401 | -3 | 9 | $2.5 \cdot 10^{-4}$ |
| 100 | 412 | -8 | 25 | $6.9 \cdot 10^{-4}$ |
| 50 | 499 | -18 | 112 | $3.1 \cdot 10^{-3}$ |

двух факторов. С одной стороны, имел место размерный эффект, который наблюдался в поликристаллических пленках [8] и приводил к понижению T_c при уменьшении толщины пленок; с другой стороны, должен проявляться эффект, вызванный наличием деформаций несоответствия между параметрами элементарных ячеек пленки и подложки и различием их коэффициентов теплового расширения. Для пленок титаната бария этот эффект должен приводить к возрастанию T_c по сравнению с объемным кристаллом [6,15]. Суммарную деформацию несоответствия для эпитаксиальных пленок обычно представляют в виде $u_m = (a_f - a_s)/a_f + (\gamma_s - \gamma_f)(T - T_g)$, где a_s и a_f — параметры ячейки подложки и пленки соответственно, γ_s и γ_f — их коэффициенты теплового расширения, T_g — температура роста (отжига) образца. В [16] показано, что если параметр решетки подложки отличается от параметра решетки пленки, а толщина пленки больше некоторого критического значения h_c ($h_c \sim 10\text{--}50 \text{ nm}$), то деформации в пленке могут частично релаксировать путем образования дислокаций несоответствия. При отсутствии такой релаксации для пары $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$ реализуется ситуация „расширения“ пленки при комнатной температуре ($a_s = 0.4213 \text{ nm}$, $a_f = 0.3992 \text{ nm}$), т.е. относительная деформация пленки только за счет эпитаксиального рассогласования составляет положительную величину порядка 5%. При такой величине деформации температура фазового перехода должна возрасти до 700 К [17]. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что температура T_c действительно возрастает при уменьшении толщины пленки h , однако не так радикально, и зависимость $T_c(h)$, как следует из рис. 2 и табл. 1, существенно нелинейна. Отметим, что деформация рассогласования $u \approx -2.8 \cdot 10^{-3}$, связанная с различием коэффициентов теплового расширения пленки и подложки ($\gamma_s \approx 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\gamma_f \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $T_g \approx 10^3 \text{ K}$), на порядок меньше, чем деформация, соответствующая разнице между параметрами решетки. Однако она имеет другой знак (деформация несоответствия — „растягивающая“, деформация за счет теплового расширения — „сжимающая“). Суммарная же деформация в эксперименте оказывается существенно меньше „теоретического“ значения благодаря релаксации механических напряжений, вызванных либо образованием дислокаций, либо

возникновением доменной структуры, причем степень релаксации тем больше, чем больше толщина пленки. При этом знак деформации может быть различным, т.е. для достаточно толстых пленок в зависимости от степени релаксации деформаций несоответствия суммарные деформации могут быть как сжимающими, так и растягивающими. Поэтому фазовый переход в пленке будет происходить либо в тетрагональную фазу „с“ (спонтанная поляризация перпендикулярна плоскости пленки), либо в ромбическую фазу „а“ (спонтанная поляризация параллельна плоскости пленки) соответственно [6,15]. В табл. 2 представлены данные по сдвигам температуры фазового перехода, вызванным размерными эффектами (для поликристаллических пленок данные взяты из [8]) и деформациями — в соответствии с рис. 2, а также рассчитанные значения остаточных деформаций в эпитаксиальных пленках в соответствии с зависимостью [6] $T_c \approx T_0 - 0.21u_m/\alpha$, где $T_0 = 395 \text{ K}$ — температура перехода в объемном образце. Для ответа на вопрос о том, в какую именно фазу происходит переход в пленке („с“ или „а“), нужны дополнительные исследования. Имеется еще один неясный вопрос, он касается рода фазового перехода из парафазы в фазу „с“. В работах [6] и [15], в которых получены фазовые диаграммы для эпитаксиальных пленок BaTiO_3 , использованы разные значения для коэффициентов электрострикции. Поэтому в работе [6] предсказывался сегнетоэлектрический переход в „с“-фазу второго рода, а в работе [15] — переход первого рода; в „а“-фазу — переход второго рода в обеих работах. Мы не наблюдали температурного гистерезиса аномалии теплоемкости, что является признаком перехода второго рода. Однако возможно, что это следствие сильной размытости аномалии при фазовом переходе, или в пленках реализуется переход в фазу „а“ (см. обсуждение далее). Отметим, что недавние исследования теплового расширения эпитаксиальных тонких пленок BaTiO_3/Si [18] и $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$ [19] в целом соответствуют нашим результатам, касающимся размытия фазового перехода и изменения его температуры.

Переходя к обсуждению вопроса о размытии фазового перехода в эпитаксиальных пленках, можно отметить, что он ставился ранее в теоретическом плане в ряде работ [20,21]. Среди причин, которые могут привести к этому эффекту, можно назвать неодно-

родное распределение деформаций по толщине пленки, распределение по величине монокристаллических областей в объеме пленки [20], влияние поверхностного электрического поля, связанного с нормальной компонентой вектора поляризации [21]. Провести раздельную оценку вклада каждого из факторов вряд ли представляется возможным; вместе с тем из данных по температурной зависимости спонтанной поляризации (рис. 2) можно оценить величину эффективно внутреннего электрического поля, приводящего к полученному размытию фазового перехода. Используя термодинамическое соотношение, определяющее зависимость $P_s(T, E)$: $E = AP/\epsilon_0 + BP^3/\epsilon^2$ ($A = \alpha(T - T_c) - 0.21u_m$ [6], $B = 0.5 \cdot 10^8 \text{ м}^5/\text{С}^2 \cdot \text{Ф}$) (в пренебрежении старшими членами в разложении термодинамического потенциала), получаем $E \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ для пленки 100 nm, что не противоречит теоретической оценке, сделанной в [17], где приведено значение $E_b = 10^5 \text{ В/см}$. Это соответствие может свидетельствовать в пользу того, что сегнетоэлектрический переход в исследованных пленках происходит в фазу „с“ по крайней мере при толщинах пленок 100–500 nm.

В заключение отметим, что результаты исследования теплоемкости тонких пленок являются полезной дополнительной информацией о фазовых переходах в пленках и виде их фазовых диаграмм, при этом оценка величины спонтанной поляризации по данным тепловых измерений справедлива в той мере, в которой можно считать возможным применение „объемных“ термодинамических соотношений к тонким пленкам.

Список литературы

- [1] N. Setter, D. Damenjanovic, L. End, G. Fox, S. Gevorgian. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 606 (2006).
- [2] J.F. Scott. *Ferroelectric memories*. Springer-Verlag, Berlin (2000). 190 p.
- [3] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Cond-mat/0503372* (2005).
- [4] V. Nagarajan, C.S. Ganpule, R. Ramesh. *Ferroelectric random access memories fundamentals and applications* / Eds H. Ishihara, M. Okuyama, Y. Arimoto. Springer, N.Y. (2004).
- [5] G. Gerra, A.K. Tagantsev, N. Setter. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107 602 (2005).
- [6] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Ferroelectrics* **223**, 79 (1999).
- [7] B.A. Strukov, S.T. Davitadze, S.N. Kravchun, S.A. Taraskin, B.M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 4331 (2003).
- [8] B.A. Strukov, S.T. Davitadze, S.G. Shulman, B.M. Goltzman, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **301**, 157 (2004).
- [9] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. *Phys. Rev. B* **70**, 024107 (2004).
- [10] A. Onodera, Y. Kawamura, T. Okabe, H. Terauchi. *J. Eur. Cer. Soc.* **19**, 1477 (1999).
- [11] С.Н. Кравчун, С.Т. Давитадзе, Н.С. Мизина, Б.А. Струков. *ФТТ* **39**, 762 (1997).

- [12] S. Davitadze, S. Kravchun, N. Mizina, B. Strukov, B. Goltzman, V. Lemanov, S. Shulman. *Ferroelectrics* **208–209**, 279 (1998).
- [13] С.Т. Давитадзе, С.Н. Кравчун, Б.А. Струков, Б.М. Гольцман, В.В. Леманов, С.Г. Шульман. *ФТТ* **39**, 1299 (1997).
- [14] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995). 302 с.
- [15] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 116 (2007).
- [16] J.S. Speck, W. Pompe. *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
- [17] B.-K. Lai, I.A. Kornev, L. Bellaiche, G.J. Salamo. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 132 904 (2005).
- [18] B. Dkhi, E. Defay. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022 908 (2007).
- [19] F. He, B.O. Wells. *Cond-mat/0511518* (2005).
- [20] M.D. Glinchuk, P.I. Bykov. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 6779 (2004).
- [21] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107 601 (2005).