

# Динамика диэлектрической проницаемости эпитаксиальных пленок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ( $x = 0.75$ ): микроструктура, деполяризационные эффекты

© Ю.А. Бойков, Т. Клаесон\*

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

\*Чалмерский технический университет,  
S-41296 Гётеборг, Швеция

(Поступила в Редакцию 7 мая 2001 г.)

Трехслойные эпитаксиальные гетероструктуры, включающие электроды из металлического оксида (200 nm)  $\text{SrRuO}_3$  и промежуточный диэлектрический слой (700 nm)  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ , были выращены методом лазерного испарения на подложках (001) $\text{LaAlO}_3$ . Максимальное значение диэлектрической проницаемости для слоя  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  ( $\epsilon'/\epsilon_0 \approx 3700$ ) получено при  $T_M = 160$  К и напряженности внешнего электрического поля  $E \approx 10^6$  В/м. Зависимость  $\epsilon'(T)$  для слоя  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  в параэлектрической фазе хорошо экстраполировалась соотношением Кюри–Вейса, причем постоянная Кюри и температура Вейса незначительно отличались от соответствующих величин для объемных кристаллов. При подаче на электроды напряжения смещения  $\pm 2.5$  В изменение диэлектрической проницаемости слоя  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  достигало 85%. Четко насыщенные петли гистерезиса на зависимости поляризации от электрического поля прослеживались до температур на 10–15 К выше  $T_M$ .

Исследования проведены в рамках научного сотрудничества между Российской и Шведской королевской академиями наук. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-18022).

В научной литературе содержится значительный материал по диэлектрическим параметрам монокристаллов и объемных керамических образцов  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО) и  $\text{SrTiO}_3$  (СТО), а также твердых растворов на их основе [1–3]. Высокие значения вещественной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  параэлектрической фазы и значительная величина остаточной поляризации  $P_r$  при температурах ниже температуры Кюри  $T_C$  обуславливают перспективность использования  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  в ячейках оперативной и сегнетоэлектрической памяти [4]. Существенно нелинейный отклик  $\epsilon'$  на внешнее электрическое поле  $E$  и резкая зависимость  $P_r$  от температуры позволяют использовать  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  в перенастраиваемых СВЧ-устройствах (фильтрах, фазовращателях, линиях задержки [5]) и чувствительных элементах ИК-детекторов [6].

Для применений в микроэлектронике и микроволновой технике необходимы тонкие пленки  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , выращенные в комбинации с прослойками из проводящих материалов, используемых в качестве электродов. До сих пор, однако, свойства тонких пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , введенных в многослойную эпитаксиальную гетероструктуру, существенно отличаются в негативную сторону от соответствующих параметров для объемных образцов. В частности, они имеют низкие значения  $P_r$  и  $\epsilon'$  при слабой зависимости  $\epsilon'$  от  $E$  и высоких значениях тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ . Среди основных причин деградации свойств тонких пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , как правило, указываются следующие: 1) нарушение стехиометрии в объеме пленки вследствие неконтролируемых потерь легколетучих компонентов в процессе осаждения и роста; 2) высокая плотность

дефектов структуры из-за низкой подвижности частиц, адсорбированных на поверхности растущего слоя сегнетоэлектрика; 3) сильное внутреннее электрическое поле, возникающее вследствие разницы между работой выхода для материала, использованного в качестве электродов, и электронным сродством для слоя сегнетоэлектрика; 4) формирование в области межфазной границы сегнетоэлектрик/электрод прослойки с нарушенной микроструктурой и низкой  $\epsilon'$ ; 5) высокий уровень механических напряжений, возникающих в результате отличия параметров кристаллических решеток и температурных коэффициентов линейного расширения  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и материала, использованного в качестве подложки.

Ранее нами было установлено, что при использовании тонких пленок металлического оксида  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) в качестве электродов слой титаната стронция в эпитаксиальной гетероструктуре SRO/STO/SRO обладает высокосовершенной структурой, а влияние межфазных границ на его параметры незначительно [7]. В данной работе показана возможность формирования эпитаксиальной гетероструктуры SRO/ $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ /SRO (SRO/BSTO/SRO) с  $c$ -ориентированным (ось  $c$  перпендикулярна плоскости подложки) промежуточным слоем и исследованы его диэлектрические параметры в пара- и сегнетоэлектрической фазах.

## 1. Эксперимент

Метод лазерного испарения (эксимерный лазер COMPEX 100, KrF,  $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 30$  ns) был использован для выращивания трехслойных гетерострук-

тур SRO/BSTO/SRO на (001)LaAlO<sub>3</sub> (LAO). Плотность лазерного излучения на поверхности керамических мишеней SRO и BSTO в процессе их испарения составляла 1.5 J/cm<sup>2</sup>, а давление кислорода в ростовой камере при этом поддерживалось равным 0.4 mbar. Нижний и верхний электроды из металлического оксида толщиной 200 nm выращивались при температуре  $T_S = 740^\circ\text{C}$ , а промежуточный сегнетоэлектрический слой — при  $T_S = 825^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав и структура слоев в выращенных трехслойных гетероструктурах исследовались с использованием рентгеновских методов (Philips X'pert MRD,  $\omega/2\theta$ - и  $\phi$ -сканы, кривые качания). Для определения параметров решетки слоя BSTO в плоскости подложки  $a_{\parallel}$  и вдоль нормали к ее поверхности  $a_{\perp}$  подложка при измерении  $\omega/2\theta$ -скана фиксировалась таким образом, чтобы либо (101)LAO, либо (001)LAO была нормальна к плоскости, включающей падающий и отраженный рентгеновские пучки. Для оценки среднего размера кристаллических зерен  $d_E$  и эффективной деформации элементарной ячейки в слое сегнетоэлектрика первые четыре брэгговских пика от BSTO были измерены с использованием (220)Ge- и плоского графитового монохроматоров в первичной и вторичной рентгеновской оптике соответственно.

Морфология поверхности сегнетоэлектрических пленок, выращенных на SRO/LAO, исследовалась с использованием микроскопа атомных сил AFM (NanoScope-IIIa, tapping mode). Изображения были получены как в режиме "рельеф высоты", так и в режиме "рельеф фазы".

Методика формирования пленочных плоскопараллельных конденсаторов на основе выращенных гетероструктур SRO/BSTO/SRO описана в [7].

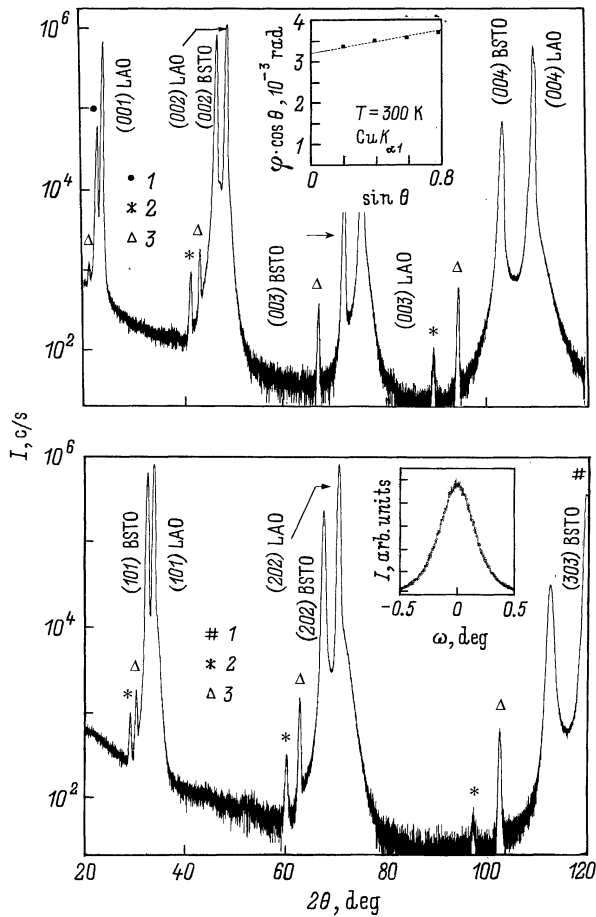
Для измерения емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для сформированных конденсаторных структур использовался прибор hp 4263A LCR meter (переменное измерительное напряжение  $V_{AC} = 50 \text{ mV}$ ,  $f = 1-100 \text{ kHz}$ ).  $C$  и  $\text{tg } \delta$  определялись как при подаче на электроды постоянного напряжения смещения  $V_b$  (до  $\pm 2.5 \text{ V}$ ), так и без него. Вещественная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  части диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического слоя рассчитывались с использованием соотношений  $\epsilon' = Cd/S$  и  $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$ , где  $d = 700 \text{ nm}$  — толщина слоя сегнетоэлектрика, а  $S = 400 \mu\text{m}^2$  — площадь верхнего электрода в конденсаторной структуре (слой SRO, выращенный на LAO, являлся общим электродом для сформированных пленочных конденсаторов SRO/BSTO/SRO).  $V_b$  считалось положительным, когда "+", был подан на верхний электрод.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Имеющиеся в литературе данные по росту многослойных систем, включающих тонкие слои STO, BTO, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> и SRO [7–9], указывают на отсутствие заметного химического взаимодействия между BSTO

и металлическим оксидом при значениях  $T_S$ , использованных в данной работе. Параметры кристаллических решеток объемных кристаллов BSTO и SRO ( $a_{\text{BSTO}} = 3.925 \text{ \AA}$  [10],  $a_{\text{SRO}} = 3.923 \text{ \AA}$  [11]), а также их температурные коэффициенты линейного расширения  $\beta$  ( $\beta_{\text{BSTO}} \approx 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  рассчитан как средневзвешенное от соответствующих параметров для STO и BTO,  $\beta_{\text{SRO}} \approx 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12]) имеют близкие значения. Указанные выше обстоятельства способствуют формированию резких межфазных границ SRO/BSTO в трехслойной гетероструктуре металлический оксид/сегнетоэлектрик/металлический оксид. Поскольку  $S^{1/2} \gg d$ , влияние краевых эффектов на емкость и  $\text{tg } \delta$  для сформированных плоскопараллельных конденсаторных структур SRO/BSTO/SRO было незначительным. Сначала обсудим полученные данные по структуре выращенных пленок, а затем температурные и полевые зависимости диэлектрических параметров.

2.1. Микроструктура и морфология поверхности пленок BSTO. Из полученных рентгеновских дифрактограмм следует, что слой BSTO был выращен эпитаксиально на поверхности SRO/LAO (рис. 1, *a* и *b*). Из-за малой разницы в параметрах кристаллических решеток BSTO и SRO рентгеновские рефлексы от верхнего и нижнего электродов из рутената стронция перекрываются со значительно более интенсивными рефлексами от слоя сегнетоэлектрика. На рентгеновских дифрактограммах, измеренных с использованием монохроматора (220)Ge, перекрытие рентгеновских рефлексов от SRO и BSTO приводило к искажению (00*n*)BSTO-пиков со стороны больших углов  $2\theta$ . На рентгеновских  $\phi$ -сканах для рефлексов (111)BSTO и (111)SRO наблюдались четыре эквидистантно расположенных пика (данные приведены в [13]). Параметр элементарной ячейки слоя BSTO в направлении, перпендикулярном плоскости подложки,  $a_{\perp} = 3.945 \text{ \AA}$  был определен из величины  $2\theta$  для рефлекса (004)BSTO на рентгеновском скане, показанном на рис. 1, *a*. Параметр элементарной ячейки сегнетоэлектрического слоя в плоскости подложки  $a_{\parallel} = 3.924 \text{ \AA}$  был рассчитан с использованием соотношения  $1/d_{(n0n)} = [(n/a_{\perp})^2 + (n/a_{\parallel})^2]^{1/2}$ . Для определения межплоскостного расстояния  $d_{(303)}$  было использовано значение  $2\theta$  для пика (303)BSTO на рентгеновском скане, показанном на рис. 1, *b*. Значительная разница в величине измеренных параметров элементарной ячейки ( $a_{\perp}$  и  $a_{\parallel}$ ) слоя BSTO обусловлена сжимающими в плоскости подложки механическими напряжениями. Эффективный параметр элементарной ячейки в слое BSTO  $a_{\text{eff}} = (a_{\perp} \cdot a_{\parallel}^2)^{1/3} = 3.931 \text{ \AA}$  заметно больше эффективного параметра для соответствующих объемных кристаллов [10]. Одной из основных причин обычно наблюдаемого увеличения  $a_{\text{eff}}$  в эпитаксиальных пленках (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> является высокая плотность вакансий кислорода [14]. Низкая подвижность адсорбированных частиц на поверхности растущей пленки приводит к формированию дефектов в катионной подрешетке слоя BSTO, что в свою очередь сопровождается потерей кислорода.



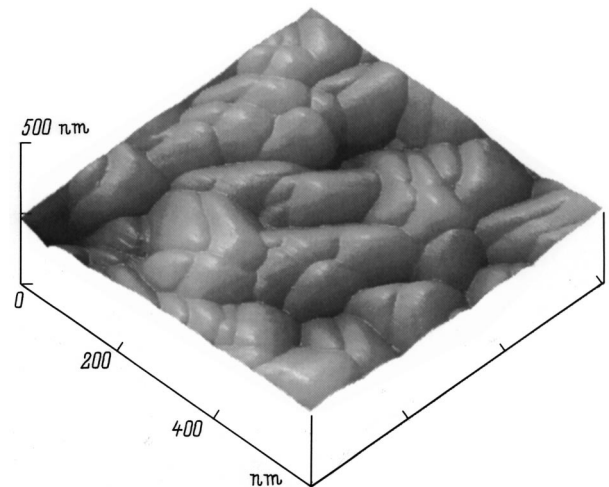
**Рис. 1.** а) Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\omega/2\theta$ -скан) для гетероструктуры SRO/BSTO/SRO/LAO, полученная в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, ортогональна к (001)LAO.  $I$  — (001)BSTO-пик, 2, 3 — пики  $\text{CuK}\beta$  от слоя BSTO и подложки соответственно. На вставке — зависимость полуширины рентгеновских пиков  $\varphi$  от  $\theta$  на  $\omega/2\theta$ -скане; (00 $n$ )BSTO-пики измерены с использованием монохроматического рентгеновского излучения. б) Рентгеновская дифрактограмма для той же гетероструктуры, полученная в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, ортогональна (101)LAO.  $I$  — (303)LAO пик, 2, 3 — пики  $\text{CuK}\beta$  от слоя BSTO и подложки соответственно. На вставке — кривая качания ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\omega - 2\theta$ ), полученная для рентгеновского пика (200)BSTO от гетероструктуры (001)SRO|| (001)BSTO|| (001)SRO|| (001)LAO.

На вставке к рис. 1, б) приведена кривая качания ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\omega - 2\theta$ ) для рентгеновского рефлекса (200)BSTO. Ширина кривой качания, измеренная на половине высоты, в несколько раз меньше, чем в случае эпитаксиальных пленок  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , выращенных в [9]. Полученное значение полуширины ( $\approx 0.26^\circ$ ), однако, примерно на 25% превышает соответствующие данные для слоя BSTO, выращенного на SRO/LSATO [15]. В отличие от LAO LSATO  $[(\text{LaAlO}_3)_{0.3} + (\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}]$  не претерпевает фазовых превращений в интервале темпера-

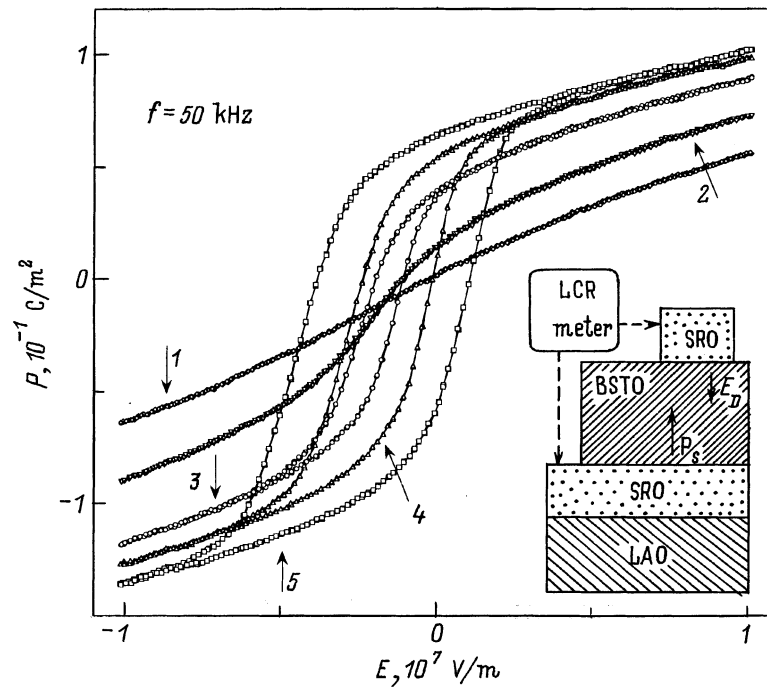
тур 20–825°C и лучше сопрягается с SRO и BSTO по параметрам кристаллических решеток.

Полученные с помощью микроскопа атомных сил изображения свободной поверхности пленок BSTO, выращенных на SRO/LAO, указывают на то, что они состоят из блоков с размерами 30–100 nm (рис. 2). Следует отметить, что снимки, полученные для слоя BSTO, в "режиме высоты" и в "режиме фазы" были практически идентичными. На изображениях поверхности сегнетоэлектрического слоя хорошо видна система характерных углублений, декорирующих границы блоков. Декорирование границ блоков в пленке сегнетоэлектрика является проявлением минимизации свободной энергии в системе паровая фаза–растущая пленка–подложка. Тонкие прослойки в области границ блоков обладают избыточной свободной энергией. Блоки четко ориентированы относительно нормали к плоскости подложки, а их азимутальная ориентация, как следует из полученных рентгеновских  $\phi$ -сканов для рефлекса (111)BSTO, не превышает  $0.1^\circ$ . При исследовании поверхности пленок  $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ , которые при 300 K находились в сегнетоэлектрической фазе, на изображениях, полученных в "режиме фазы", нами были обнаружены особенности, указывающие на сложную структуру блоков [13].

Для оценки эффективного размера кристаллических блоков  $d_E$  и степени деформации элементарной ячейки  $\Delta a_\perp/a_\perp$  в слое BSTO, выращенном на (001)SRO|| (001)LAO, были использованы данные по зависимости полуширины пиков (00 $n$ )BSTO  $\varphi$  от  $\theta$  на рентгеновском скане ( $\omega/2\theta$ ) для гетероструктуры SRO/BSTO/SRO (четыре первых пика от слоя BSTO были измерены с использованием прецизионной рентгеновской оптики). Данные по зависимости  $\varphi$  от  $\theta$  приве-



**Рис. 2.** Изображение свободной поверхности слоя BSTO, выращенного на (001)SRO|| (001)LAO. Изображение получено с использованием микроскопа атомных сил в "режиме высоты". Границы блоков в слое сегнетоэлектрика декорированы характерными углублениями. На изображениях, полученных в "режиме фазы", не было выявлено каких-либо особенностей, указывающих на сложную структуру блоков.



**Рис. 3.** Зависимости поляризации  $P$  от электрического поля  $E$ , измеренные для слоя BSTO при различных температурах.  $T, K$ : 1 — 250, 2 — 200, 3 — 140, 4 — 100, 5 — 40. Кривые  $P(E)$  оставались практически неизменными при варьировании частоты в интервале 10–100 kHz. На вставке — эскиз плоскопараллельной конденсаторной структуры SRO/BSTO/SRO, использованной для исследования диэлектрических параметров слоя BSTO.

дены на вставке к рис. 1, *a*. Процедура определения  $d_E$  и  $\Delta a_{\perp}/a_{\perp}$  описана в [13,16]. Из полученных рентгеновских данных следует, что  $d_E$  и  $\Delta a_{\perp}/a_{\perp}$  для выращенных пленок BSTO равны 38 nm и  $4 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Обнаруженная разница в оценках размеров кристаллических блоков, полученных на основе рентгеновских данных и с использованием AFM, представляется вполне естественной, поскольку размер блоков может возрастать с увеличением толщины пленки. "Конкурентный" рост кристаллических зерен особенно ярко проявляется при толщине сегнетоэлектрического слоя меньше 200 nm. Полученное значение для  $\Delta a_{\perp}/a_{\perp}$  в слое BSTO хорошо согласуется с имеющимися в литературе соответствующими данными для *c*- и *a*-ориентированных (ось *c* параллельна плоскости подложки) эпитаксиальных тонких слоев  $(Ba,Sr)TiO_3$  [13,15]. Основными причинами изменения межплоскостных расстояний в слое BSTO являются неоднородные механические напряжения и хаотически расположенные дефекты структуры, в первую очередь кислородные вакансии.

Сжимающие в плоскости подложки механические напряжения способствуют ориентации полярной оси в пленке BSTO перпендикулярно плоскости подложки. В случае трехслойной гетероструктуры SRO/BSTO/SRO, выращенной на (001)LAO, характер механических напряжений в слое BSTO определяется различием как в параметрах кристаллических решеток BSTO, SRO и LAO, так и в температурных

коэффициентах линейного расширения BSTO и LAO. Параметр псевдокубической элементарной ячейки LAO ( $a_1 = 3.79 \text{ \AA}$ ) существенно меньше, чем параметры ячеек BSTO и SRO, что способствует формированию сжимающих в плоскости подложки механических напряжений в сегнетоэлектрическом слое. Разница же в линейных коэффициентах термического расширения BSTO и LAO ( $\beta = 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [17]) способствует формированию растягивающих в плоскости подложки механических напряжений.

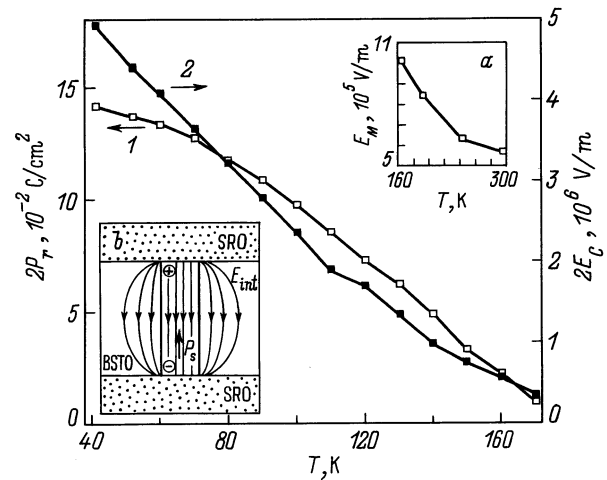
2.2. Температурная зависимость поляризации в слое BSTO. Систематические данные по температурной зависимости остаточной поляризации в эпитаксиальных пленках  $(Ba,Sr)TiO_3$  в литературе до настоящего времени отсутствуют. Для керамических тонких слоев  $(Ba,Sr)TiO_3$ , исследованных в [6,18], получены существенно более низкие значения  $P_r$ , чем в случае объемных кристаллов. Нарушение стехиометрии, размерные эффекты, деполяризационное электрическое поле, так же как и механические напряжения, могут оказывать существенное влияние на зависимость поляризации от электрического поля в пленке  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

На рис. 3 приведены зависимости поляризации от электрического поля  $P(E)$  для слоя BSTO, измеренные при различных температурах на частоте  $f = 50 \text{ kHz}$ . При  $T > 250 \text{ K}$   $P$  практически линейно возрастала с  $E$ , незначительное уменьшение  $dP/dE$  при напряженности электрического поля  $E > 5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  обусловлено

диэлектрическим насыщением. При  $250 > T > 200$  К на измеренных зависимостях  $P(E)$  не было обнаружено гистерезиса, однако резкие изменения  $dP/dE$  имели место при уменьшении  $E$  от  $-2 \cdot 10^6$  до  $-4 \cdot 10^6$  В/м. Появление максимума на зависимости  $dP/dE(E)$  в указанном выше интервале напряженности электрического поля обусловлено существенной диэлектрической нелинейностью параэлектрической фазы BSTO в условиях слабого электрического поля при температурах, близких к  $T_C$ .

Насыщенные петли гистерезиса четко видны на кривых  $P(E)$ , измеренных при  $T < 175$  К. Петли были сдвинуты в сторону отрицательных значений электрического поля относительно точки  $E = 0$ , а абсолютные значения  $P$  при положительной полярности  $E$  были существенно меньше, чем при соответствующих отрицательных значениях  $E$ . Наличие остаточной поляризации в слое BSTO при температурах выше  $T_C$  для объемных кристаллов ( $T_C \approx 150$  К [3]) указывает на присутствие в объеме слоя BSTO микрообластей (по-видимому, это отдельные блоки), фазовый сегнетоэлектрический переход в которых происходит при более высокой температуре. В [19] наличие остаточной поляризации в тонких пленках BTO было зафиксировано при температурах, почти на 200 К превышающих  $T_C$  для монокристаллического титаната бария.

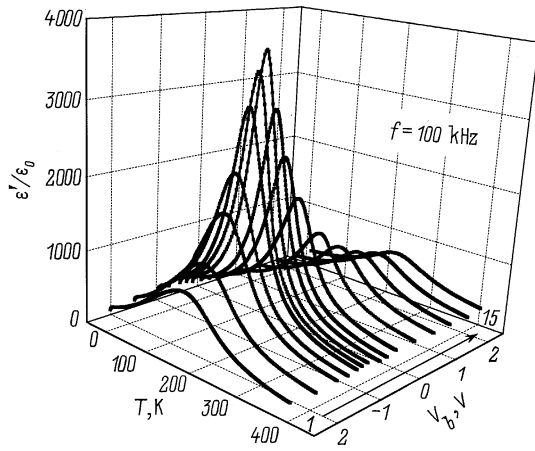
Существенная асимметрия петель гистерезиса на измеренных зависимостях поляризации от электрического поля для сегнетоэлектрического слоя BSTO является следствием деполяризационных эффектов [20,21]. Как указывалось выше, выращенные слои BSTO были четко  $c$ -ориентированными, т.е. вектор поляризации направлен перпендикулярно плоскости подложки (см. вставку на рис. 3). В этих условиях поляризация в тонком сегнетоэлектрическом слое существенно зависит от степени компенсации поляризационного заряда зарядом противоположного знака в электроде у межфазной границы. Из-за относительно высокой плотности дефектов структуры (вакансии кислорода) проводимость верхнего из электродов в трехслойной гетероструктуре SRO/(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/SRO, как правило, значительно меньше, чем проводимость электрода, выращенного на поверхности монокристаллической подложки [7,8]. Неполная компенсация заряда, наведенного на верхней границе сегнетоэлектрика в результате его спонтанной поляризации, зарядом противоположного знака в металлическом оксидном электроде является причиной появления в слое BSTO деполяризационного электрического поля  $E_D$ , направленного от верхнего электрода к нижнему — противоположно направлению вектора спонтанной поляризации  $P_S$ . При приложении к верхнему электроду положительного напряжения смещения концентрация электронов в пленке металлического оксида у соответствующей межфазной границы убывает, что приводит к ослаблению компенсации поляризационного заряда и как следствие к увеличению напряженности деполяризационного поля в слое сегнетоэлектрика. При противоположной полярности  $V_b$  концентрация электронов в верх-



**Рис. 4.** Температурные зависимости остаточной поляризации  $P_r$  (1) и коэрцитивного поля  $E_C$  (2) для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO ( $f = 50$  kHz). На вставке *a* приведена зависимость  $E_M$  от температуры для слоя BSTO в гетероструктуре (001)SRO || (001)BSTO || (001)SRO ( $f = 100$  kHz). Электрическое поле, возникающее в результате неполной компенсации поляризационного заряда электронами у межфазной границы в верхнем слое металлического оксида, проникает в соседние блоки в слое BSTO, свободные от спонтанной поляризации (см. вставку *b*).

нем электроде SRO у границы электрод/сегнетоэлектрик возрастает и влияние деполяризационного электрического поля ослабевает. Существенно большая величина поляризации в слое BSTO при  $E < 0$  по сравнению со случаем  $E > 0$  (рис. 3) обусловлена меньшей напряженностью деполяризационного поля при отрицательном напряжении смещения. При температурах ниже температуры фазового перехода слой BSTO состоит из сегнетоэлектрических доменов, разделенных  $180^\circ$  доменными стенками. Разбиение слоя BSTO на домены приводит к ослаблению влияния деполяризационных эффектов на поляризацию, однако не исключает их влияния полностью, поскольку концентрация электронов в верхнем и нижнем электродах SRO различна [21]. Доменная структура в исследованных слоях BSTO существенно отличается от доменной структуры в  $a$ -ориентированных сегнетоэлектрических слоях (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, подверженных действию растягивающих в плоскости подложки механических напряжений [13].

Измеренные петли гистерезиса на кривых  $P(E)$  были использованы для определения температурной зависимости остаточной поляризации  $P_r$  и коэрцитивного поля  $E_C$  в слое BSTO (рис. 4). В интервале температур 160–80 К наблюдался примерно линейный рост остаточной поляризации в слое сегнетоэлектрика с понижением температуры, однако при  $T < 80$  К зависимость  $P_r$  от  $T$  ослабевала с явными признаками насыщения. Характер измеренной зависимости  $P_r(T)$  хорошо согласуется с данными, полученными для

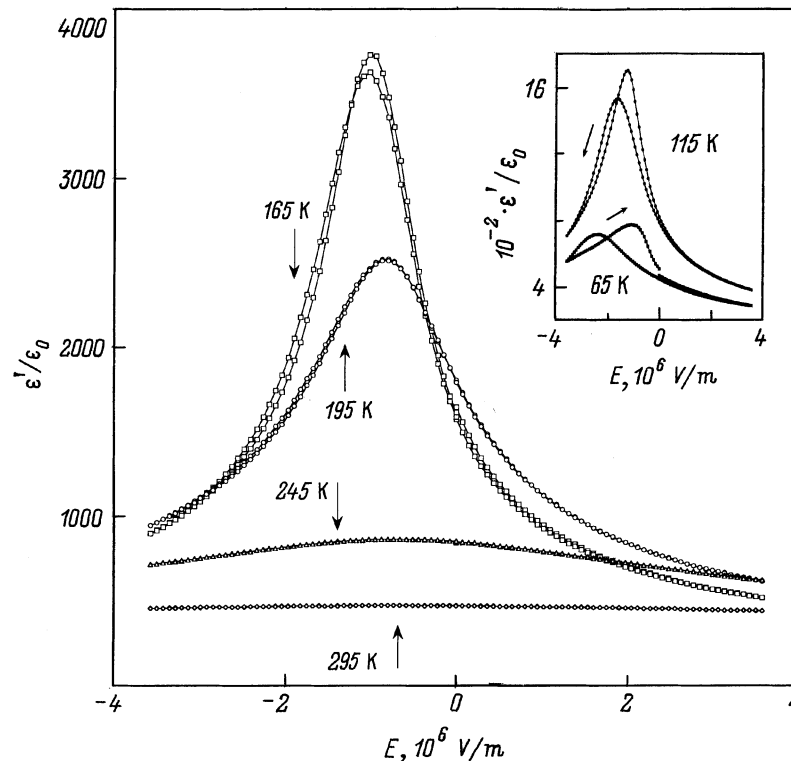


**Рис. 5.** Зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для слоя BSTO от температуры  $T$  (10–400 K) и напряжения смещения  $V_b$  ( $-2.5$ – $+2.5$  V), поданного на электроды из металлического оксида. Максимальное значение  $\epsilon' \approx 3700\epsilon_0$  получено при  $T_M = 160$  K и  $V_b = -0.7$  V.  $V_b = -2.5$  (1),  $-2$  (2),  $-1.7$  (3),  $-1.5$  (4),  $-1.3$  (5),  $-1.0$  (6),  $-0.7$  (7),  $-0.5$  (8),  $-0.3$  (9),  $0$  (10),  $0.5$  (11),  $1.0$  (12),  $1.5$  (13),  $2.0$  (14) и  $2.5$  V (15).

$c$ -ориентированного слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO/LSATO [13]. Однако абсолютные значения остаточной поляризации в слое BSTO, выращенном на SRO/LSATO и обладающем более совершенной структурой, в среднем на 20% больше, чем

в сегнетоэлектрическом слое, исследованном в данной работе. Так же как и величина  $P_r$ , величина  $E_C$  для слоя BSTO возрастала с понижением температуры, однако без признаков насыщения при  $T < 80$  K. Из сравнения с данными, приведенными в [6,18], следует, что как  $P_r$ , так и максимальные значения  $dP_r/dT$  для эпитаксиальных пленок BSTO значительно больше, а  $E_C$  в несколько раз меньше, чем соответствующие параметры для керамических пленок  $(Ba,Sr)TiO_3$ .

2.3. Температурная и полевая зависимости  $\epsilon'$  для слоя BSTO. Характер температурной зависимости  $\epsilon'$  для слоя BSTO резко зависел от величины и полярности напряжения смещения, поданного на электроды из металлического оксида. Чтобы лучше понять динамику  $\epsilon'(E, T)$ , была измерена серия кривых  $\epsilon'(T)$  при различных фиксированных значениях  $V_b$  в интервале  $-2.5$ – $+2.5$  V (рис. 5). Обнаруженная при  $T = 300$  K слабая реакция  $\epsilon'$  на электрическое поле представляется вполне логичной, поскольку фазовый переход в объемных кристаллах данного твердого раствора наблюдается при существенно более низкой температуре [3]. С понижением температуры зависимость  $\epsilon'$  от электрического поля усиливалась. Максимальное значение  $\epsilon'_M \approx 3700\epsilon_0$  было получено при  $T_M \approx 160$  K и  $V_b = -0.7$  V. Примерно двукратное увеличение  $\epsilon'(160$  K) при понижении  $V_b$  в интервале от 0 до  $-0.7$  V (рис. 5) указывает на присутствие в слое BSTO внутреннего электрического поля.



**Рис. 6.** Зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от электрического поля  $E = V_b/d$  для слоя BSTO, измеренные при  $T > T_M$ . Температуры указаны около кривых,  $f = 100$  kHz. На вставке — кривые  $\epsilon'(E)$ , полученные при  $T < T_M$ .

Появление внутреннего электрического поля в слое диэлектрика, помещенного между двух металлических электродов, связывают, как правило, с разницей между работой выхода  $W$  для материала электродов и электронным сродством  $\chi$  для промежуточного диэлектрического материала [22,23]. Поверхностные состояния могут влиять на величину потенциального барьера на межфазной границе  $\varphi_b = W - \chi$ , однако не изменяют его типа. В случае нелинейного диэлектрика наличие внутреннего электрического поля приводит к сдвигу максимума на зависимости  $C(E)$  для конденсаторной структуры относительно точки  $E = 0$ . В том случае, когда оба электрода выполнены из одного металла, а промежуточный диэлектрический слой находится в параэлектрической фазе, напряженность внутреннего электрического поля, как правило, низка и слабо зависит от температуры.

Как следует из данных, представленных на рис. 6, максимум на зависимости  $\varepsilon'(E)$  для слоя BSTO был сдвинут в сторону отрицательных значений  $E$ , причем сдвиг максимума ( $E_M$ ) относительно  $E = 0$  резко увеличивался с понижением температуры в интервале 300–165 К (см. вставку *a* на рис. 4). При указанных выше температурах основной объем слоя BSTO находится в параэлектрической фазе. Увеличение  $E_M$  при уменьшении температуры в приведенном выше интервале температур обусловлено появлением спонтанной поляризации в отдельных блоках в объеме слоя BSTO. Плотность таких блоков и величина спонтанной поляризации в них возрастают с понижением температуры. Деполяризационное электрическое поле, возникающее в результате неполной компенсации поляризации заряда электронами в верхнем электроде SRO, проникает и в соседние блоки промежуточного слоя, в которых  $P_S = 0$  (см. вставку *b* на рис. 4). Это и является основной причиной формирования в слое BSTO, находящегося при  $T > 160$  К в основном в параэлектрической фазе, электрического поля, направленного от верхнего электрода к нижнему. Возрастание напряженности внутреннего электрического поля (см. вставку *a* на рис. 4) началось при температурах чуть ниже комнатной. Данный факт свидетельствует о том, что формирование микровключений сегнетоэлектрической фазы в исследованных пленках BSTO начиналось при температурах, примерно на 100 градусов превышающих  $T_M$ , при которой происходил фазовый переход в основном объеме пленки.

Кривые  $\varepsilon'(E)$ , измеренные при температурах выше 180 К, были свободны от гистерезиса. Слабо выраженный гистерезис наблюдался на полевой зависимости  $\varepsilon'$ , полученной при  $T = 165$  К (рис. 6). При дальнейшем понижении температуры ( $T < 165$  К) асимметрия измеренных зависимостей  $\varepsilon'(E)$  возрастала, а гистерезис становился более ярко выраженным (см. вставку на рис. 6). Как появление гистерезиса на зависимостях  $\varepsilon'(E)$ , так и наличие максимума на зависимости  $\varepsilon'(T)$  при  $V_b = -0.7$  В указывают на формирование при  $T \approx 160$  К в слое BSTO (или по крайней мере в

значительной части его объема) сегнетоэлектрической фазы.

При  $T > 200$  К и  $V_b = -0.7$  В зависимость  $\varepsilon'(T)$  хорошо описывалась соотношением Кюри–Вейса

$$\varepsilon_0/\varepsilon' = C_0^{-1}(T - T_0) \quad (1)$$

с температурой Вейса  $T_0 = 160$  К и постоянной Кюри  $C_0 = 0.62 \cdot 10^5$  К. Значения  $T_0 = 150$  К и  $C_0 = 0.8 \cdot 10^5$  К получены в [3] из данных по температурной зависимости  $\varepsilon'$  для объемных керамических образцов BSTO. Незначительная разница в значениях  $C_0$ ,  $T_0$ , полученных для объемных образцов и для слоя BSTO, обусловлена частично тем, что внешнее поле  $E = -0.7V/d$  компенсирует внутреннее электрическое поле только в узком температурном интервале вблизи  $T_M$ , причем из-за шероховатости межфазных границ сегнетоэлектрик/электрод в трехслойной гетероструктуре SRO/BSTO/SRO и из-за дефектов структуры в объеме сегнетоэлектрического слоя происходит только частичная компенсация. Увеличение  $T_M$  для слоя BSTO по сравнению с данными для объемных кристаллов может быть также обусловлено возрастанием эффективного параметра кристаллической решетки в слое BSTO [24].

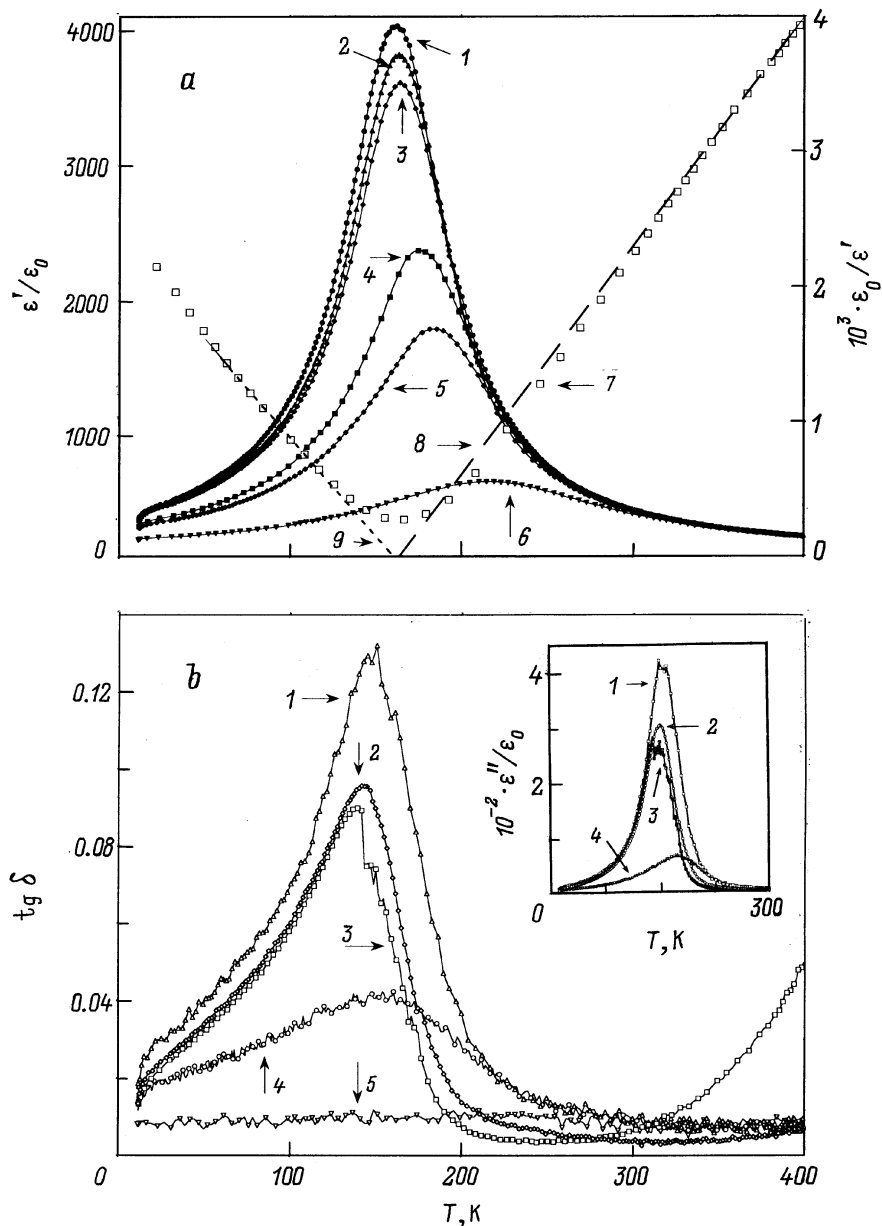
Как следует из данных, приведенных на рис. 7, *a*, вещественная часть диэлектрической проницаемости уменьшалась, максимум на зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  при 100 kHz становился более размытым и сдвигался в сторону более высоких температур, когда величина  $V_b$  возрастала в интервале  $-0.7 - +2.5$  В. Уменьшение  $\varepsilon'$  в электрическом поле обусловлено диэлектрическим насыщением, а сдвиг максимума на зависимости  $\varepsilon'(T)$  в сторону высоких температур хорошо согласуется с данными по влиянию электрического поля на температуру фазового перехода в объемных кристаллах BaTiO<sub>3</sub> [25].

Согласно [26], зависимость  $\varepsilon'(T)$  для сегнетоэлектрика в окрестности фазового перехода (второго рода) при  $T < T_C$  может быть экстраполирована соотношением

$$\varepsilon_0/\varepsilon' = -2C_0^{-1}(T - T_0). \quad (2)$$

Как следует из данных, представленных на рис. 7, *a*, экспериментально полученная зависимость  $\varepsilon_0/\varepsilon'(T)$  при  $V_b = -0.7$  В и  $T < T_M$  хорошо аппроксимируется соотношением (2) с коэффициентом  $-1.1C_0^{-1}$ . Возможные причины уменьшения указанного коэффициента в случае эпитаксиального слоя BSTO были проанализированы в [15].

Когда слой BSTO находился в параэлектрической фазе, величина  $\varepsilon'$  практически не зависела от частоты ( $f = 1-100$  kHz) (рис. 7, *a*). Наибольшая разница между  $\varepsilon'(1$  kHz) и  $\varepsilon'(100$  kHz) порядка 7% наблюдалась в окрестности  $T_M$ . Дисперсию  $\varepsilon'$ , обнаруженную при  $T < T_M$ , естественно связать с релаксацией сегнетоэлектрических доменных стенок. Соседние сегнетоэлектрические домены в слое BSTO, в которых вектор спонтанной поляризации направлен в противоположные стороны, разделены 180° доменными стенками. Вклад



**Рис. 7.** *a*) Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  (1–6) и  $\epsilon_0/\epsilon'$  (7) от температуры для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO, измеренные при частотах  $f = 1$  (1), 10 (2) и 100 kHz (3–7) и напряжении смещения  $V_b = -0.7$  (1–3,7),  $-0.3$  (4), 0 (5) и  $+2.5$  V (6). 8, 9 — касательные к кривой  $\epsilon_0/\epsilon'(T)$  при  $T = 350$  и 120 K соответственно. *b*) Зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры для слоя BSTO в той же гетероструктуре, измеренные при  $f = 100$  (1, 4, 5), 10 (2) и 1 kHz (3) и  $V_b = -0.7$  (1–3), 0 (4) и  $+2.5$  V (5). На вставке — температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для слоя BSTO, измеренные при  $f = 100$  (1, 4), 10 (2) и 1 kHz (3) и  $V_b = -0.7$  (1–3), 0 V (4).

осцилляций  $180^\circ$  доменных стенок в диэлектрическую проницаемость объемных кристаллов ВТО анализировался в [27,28]. Согласно [28], смещение доменных стенок должно приводить к релаксационного типа особенностям на зависимости  $\epsilon'(f)$ . Резонансная частота, при которой вклад доменных стенок в  $\epsilon'$  максимален, зависит от их эффективной массы, которая определяется размером домена и величиной  $P_S$ .

В умеренных электрических полях не происходит сдвига  $180^\circ$  доменной стенки [29] в отличие от  $90^\circ$

доменных стенок. Низкую подвижность  $180^\circ$  доменных стенок по сравнению с  $90^\circ$  доменными стенками связывают с их малой толщиной и значительной величиной энергетического барьера, препятствующего сдвигу стенки в направлении, перпендикулярном вектору поляризации [29].

2.4. Тангенс угла диэлектрических потерь и  $\epsilon''$  для слоя BSTO. Так же как и в случае  $\epsilon'$ , максимальные значения  $\epsilon''$  и  $\text{tg } \delta$  для слоя BSTO были получены при постоянном напряжении смещения  $-0.7$  V,



поданном на электроды (см. рис. 7, *b* и вставку к нему). Максимум на измеренных зависимостях  $\varepsilon''(T)$  и  $\operatorname{tg} \delta(T)$  был, однако, сдвинут на 10–15 градусов в сторону низких температур относительно  $T_M$ . Максимум на кривых  $\operatorname{tg} \delta(T)$  и  $\varepsilon''(T)$  связан с осцилляциями сегнетоэлектрических доменных стенок под действием приложенного переменного напряжения  $V_{AC}$ . При  $V_b = 0$  наличие внутреннего электрического поля, напряженность которого существенно больше, чем  $V_{AC}/d$ , обуславливает слабое влияние измерительного напряжения на структуру доменных стенок в слое BSTO. Это является причиной размытого максимума на измеренных кривых  $\operatorname{tg} \delta(T)$  и  $\varepsilon''(T)$  (кривые 4 на рис. 7, *b* и соответствующей вставке). Когда  $E_{\text{int}}$  компенсировано внешним электрическим полем ( $V_b = -0.7$  В), а коэцитивное поле мало ( $T \approx T_M$ , см. рис. 4), переменное измерительное напряжение существенно влияет на структуру сегнетоэлектрических доменов в слое BSTO, что проявляется в резком увеличении  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\varepsilon''$ . При подаче на электроды положительного смещения внутреннее и внешнее электрические поля складываются, что приводит к уменьшению вклада доменных стенок в  $\operatorname{tg} \delta$  (кривая 5 на рис. 7, *b*).

В отличие от  $\varepsilon'$  величины  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\varepsilon''$  для слоя BSTO в интервале температур 10–300 К уменьшались с понижением частоты (100–1 кГц) (рис. 7, *b*). В рамках дебаевского приближения наблюдавшиеся изменения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  при понижении частоты указывают на то, что характерное время релаксации процесса, связанного с движением доменных стенок в слое BSTO, меньше чем  $1/2\pi f$ . Детальный анализ вклада релаксационных процессов в  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  для слоя  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  приведен в [13].

Наблюдавшийся при  $T > 250$  К и  $f = 1$  кГц рост  $\operatorname{tg} \delta$  с увеличением температуры обусловлен существенной проводимостью  $\sigma$  слоя BSTO в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Вклад  $\sigma$  в  $\operatorname{tg} \delta$  слоя сегнетоэлектрика может быть представлен в виде  $\operatorname{tg} \delta = (\varepsilon'' + \sigma/\omega)/\varepsilon'$ . Как показано в [30], зависимость проводимости слоя BSTO от температуры и электрического поля обусловлена эмиссией носителей заряда с ловушек, связанных с вакансиями кислорода.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при использовании алюмината лантана в качестве подложки полярная ось в сегнетоэлектрическом слое  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ , введенном между двух эпитаксиальных пленок металлического оксида  $\text{SrRuO}_3$ , ориентирована перпендикулярно (001) $\text{LaAlO}_3$ . Зарождение отдельных сегнетоэлектрических доменов в объеме *c*-ориентированного слоя  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  в эпитаксиальной гетероструктуре  $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$  начинается при температурах на несколько десятков градусов выше температуры Кюри для объемных монокристаллов. Появление микровключений сегнетоэлектрической фазы в слое  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  сопровождается увеличением напряженности внутреннего электрического поля в соседних блоках, свободных от спонтанной поляризации. Благодаря однородности диэлектрических

параметров и совершенству микроструктуры выращенных слоев  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  внутреннее электрическое поле удастся в значительной степени компенсировать внешним. В условиях максимальной компенсации внутреннего электрического поля зависимость диэлектрической проницаемости слоя  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  от температуры может быть хорошо экстраполирована соотношением Кюри–Вейса.

## Список литературы

- [1] R.C. Neville, B. Hoeneisen, C.A. Mead. *J. Appl. Phys.* **43**, 2124 (1972).
- [2] G.A. Samara. *Phys. Rev.* **151**, 378 (1966).
- [3] A.D. Hilton, B.W. Ricketts. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1321 (1966).
- [4] C.S. Hwang. *Mater. Sci. Eng.* **B56**, 178 (1998).
- [5] J.P. Hong, J.S. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3034 (1966).
- [6] J.-G. Cheng, X.-J. Meng, J. Tang, S.-L. Guo, J.-H. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3402 (1999).
- [7] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Physica* **C336**, 300 (2000).
- [8] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **89**, 9, 5053 (2001).
- [9] S.Y. Hou, J. Kwo, R.K. Watts, J.-Y. Cheng, D.K. Fork. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1387 (1995).
- [10] A. von Hippel. *Rev. Mod. Phys.* **22**, 221 (1950).
- [11] J.C. Jiang, W. Tian, X. Dan, Q. Gan, C.B. Eom. *Mater. Sci. Eng.* **B56**, 152 (1998).
- [12] J.-P. Maria, H.L. McKinstry, S. Trolier-McKinstry. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3382 (2000).
- [13] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Appl. Phys. Lett.* Submitted to be publ.
- [14] D. Fuchs, M. Adam, P. Schweiss, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Schueider, B. Obst. *J. Appl. Phys.* **88**, 1844 (2000).
- [15] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Physica B*. Submitted to be publ.
- [16] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly. *J. Mater. Res.* **5**, 2351 (1990).
- [17] C. Zuccaro, M. Winter, N. Klein, K. Urban. *J. Appl. Phys.* **82**, 5695 (1997).
- [18] H.B. Sharma, H.N.K. Sarma, A. Mansingh. *J. Appl. Phys.* **85**, 341 (1999).
- [19] Y. Yoneda, T. Okabe, K. Sakaue, H. Terauchi, H. Kastani, K. Deguchi. *J. Appl. Phys.* **83**, 2458 (1998).
- [20] P. Wurfel, I.P. Batra. *Phys. Rev.* **B8**, 5126 (1973).
- [21] I.P. Batra, P. Wurfel. B.D. Silverman. *Phys. Rev.* **B8**, 3257 (1973).
- [22] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, A. Kiselev, E. Olsson, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **78**, 4591 (1995).
- [23] S. Saha, S.B. Krupanidhi. *Mater. Sci. Eng.* **B57**, 135 (1999).
- [24] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **77**, 52 (1950).
- [25] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **91**, 513 (1953).
- [26] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7th edn. John Wiley&Sons, N.Y. (1996).
- [27] C. Kittel. *Phys. Rev.* **83**, 458 (1951).
- [28] Д.Г. Санников. *ЖЭТФ* **41**, 1(7), 133 (1962).
- [29] N.A. Pertsev, G. Arlt. *Ferroelectrics* **132**, 27 (1992).
- [30] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 654 (1999).