

# Диэлектрический отклик эпитаксиальных пленок $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$ на электрическое поле и температуру

© Ю.А. Бойков, Д. Эрц\*, Т. Клаесон\*, А.Ю. Бойков\*\*

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

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

\*\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
198094 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 15 января 2002 г.  
В окончательной редакции 18 февраля 2002 г.)

Исследованы структура и диэлектрические параметры промежуточного сегнетоэлектрического слоя в гетероструктуре  $(001)SrRuO_3 \parallel (100)Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3 \parallel (001)SrRuO_3$ , выращенной методом лазерного испарения на  $(001)La_{0.294}Sr_{0.706}Al_{0.647}Ta_{0.353}O_3$ . Растягивающие механические напряжения обусловили преимущественную ориентацию полярной оси в сегнетоэлектрике параллельно плоскости подложки. Остаточная поляризация в слое  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  примерно линейно возрастала с понижением температуры в интервале 320–200 К. Реальная часть диэлектрической проницаемости промежуточного сегнетоэлектрического слоя достигала своего максимального значения  $\epsilon'/\epsilon_0 = 4400$  при  $T_M \approx 285$  К ( $f = 100$  kHz). Резкий пик на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для сегнетоэлектрического слоя  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  наблюдался при  $T < T_M$  и сдвигался в сторону низких температур при понижении частоты и увеличении напряжения смещения, поданного на электроды.

Исследования выполнены в рамках научного сотрудничества между Российской и Шведской королевской академиями наук. Финансовая поддержка работы частично осуществлялась в рамках проекта № 4Б19 Министерства науки Российской Федерации.

Чтобы пленки сегнетоэлектрических материалов могли использоваться в микроэлектронике и микроволновой технике, они должны быть составной частью многослойной гетероструктуры, выращенной на соответствующей подложке и включающей в себя прослойки из металлов, проводящих оксидов или сверхпроводников.

В обширной семье перовскитоподобных сегнетоэлектриков твердые растворы  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  являются одними из основных кандидатов для применений в ячейках памяти [1], в перенастраиваемых СВЧ элементах [2], в чувствительных элементах ИК детекторов [3] и т.д. Возможность использования физических методов приготовления пленок (лазерное испарение, магнетронное распыление, метод молекулярно-лучевой эпитаксии...) для выращивания многослойных гетероструктур, включающих пленки сегнетоэлектриков и металлов (сверхпроводников), продемонстрирована в ряде работ [4,5].

В случае металлических электродов (Pt, Au, ...) барьер Шоттки, формирующийся у межфазной границы электрод/сегнетоэлектрик, способствует подавлению тока утечки в плоско-параллельной емкостной структуре [5]. Однако вещественная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  промежуточного сегнетоэлектрического слоя при этом оказывается существенно подавленной [6], а ее температурную зависимость не удается аппроксимировать соотношением Кюри–Вейса. При замене металлических электродов на электроды из оксида с металлической проводимостью [ $SrRuO_3$ (SRO),  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ , ...] отклик  $\epsilon'$  на температуру и электрическое поле резко

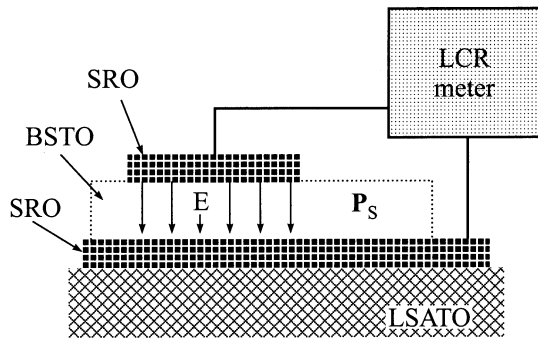
усиливается, однако параллельно возрастают и диэлектрические потери.

Механизмы, ответственные за существенные различия в температурных и полевых зависимостях как реальной так и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  для сегнетоэлектрических пленок и монокристаллов, до сих пор четко не установлены. Температурные зависимости остаточной поляризации и коэрцитивного поля для  $c$ - и  $a$ -ориентированных пленок (полярная ось перпендикулярна или параллельна плоскости подложки соответственно)  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  не детализированы.

В данной работе исследована реакция  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  эпитаксиальных пленок  $(100)Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  (BSTO) на изменение температуры, электрического поля и частоты. Сделаны оценки энергии активации и характерного времени релаксации процесса, определяющего величину  $\tan \delta$  при температурах ниже температуры фазового перехода.

## 1. Эксперимент

Метод лазерного испарения (COMPEX 100, KrF,  $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 30$  ns) использован для выращивания трехслойных гетероструктур SRO/BSTO/SRO на подложке  $(001)LSATO [(LaAlO_3)_{0.3} + (Sr_2AlTaO_6)_{0.7}]$ . Последовательное (SRO  $\rightarrow$  BSTO  $\rightarrow$  SRO) испарение исходных керамических мишеней проводилось при плотности лазерного излучения на их поверхности  $1.5$  J/cm<sup>2</sup>



**Рис. 1.** Эскиз плоско-параллельной емкостной гетероструктуры SRO/BSTO/SRO, сформированной с использованием фотолитографии и ионного травления. Вектор спонтанной поляризации  $P_s$  в слое BSTO преимущественно ориентирован параллельно плоскости подложки.

и давлении кислорода 0.4 mbar. Насыщение осажденных слоев металлического оксида и промежуточного слоя сегнетоэлектрика кислородом осуществлялось в процессе охлаждения гетероструктуры SRO/BSTO/SRO ( $760^\circ \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) в атмосфере кислорода (1 atm.). Технологические детали выращивания гетероструктур SRO/(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/SRO приведены в [7,8].

Микроструктура и фазовый состав выращенных гетероструктур исследовались с использованием рентгеновской дифракции ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\omega/2\theta$ - и  $\phi$ -сканы, кривые качания). Для определения параметров элементарной ячейки в слое BSTO в направлении, параллельном плоскости подложки ( $a_{\parallel}$ ) и вдоль нормали к ее поверхности ( $a_{\perp}$ ), дифрактограммы были измерены в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, была ортогональна либо (001), либо (101)LSATO. Для оценки эффективного размера зерен и распределения деформации в сегнетоэлектрическом слое первые четыре пика на рентгеновском (00 $n$ ) $\omega/2\theta$ -скане были измерены с использованием прецизионной рентгеновской оптики [7].

Морфология поверхности слоя BSTO, выращенного на SRO/LSATO, исследовалась с использованием микроскопа атомных сил AFM (Nanoscope-IIIa, tapping mode). Данные о морфологии поверхности слоя SRO, выращенного на LSATO, приведены в [9].

Процедура формирования контактных площадок в верхнем слое SRO и технологических отверстий в промежуточном слое сегнетоэлектрика описана в [10].

Емкость  $C$  и  $\text{tg } \delta$  для сформированных плоско-параллельных конденсаторов SRO/BSTO/SRO (рис. 1) измерялись с использованием прибора hp 4263A LCR meter в интервале частот 1–100 kHz, при подаче на электроды напряжения смещения  $V_b = \pm 2.5 \text{ V}$  и без него. Реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости для слоя BSTO рассчитывалась с использованием соотношений  $\epsilon' = Cd/S$  и  $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$ , где  $d = 700 \text{ nm}$  — толщина слоя сегнетоэлектрика,  $S = 200 \times 200 \mu\text{m}^2$  —

площадь верхнего контакта в емкостной гетероструктуре, нижний электрод был общим для всех конденсаторов, сформированных на чипе.

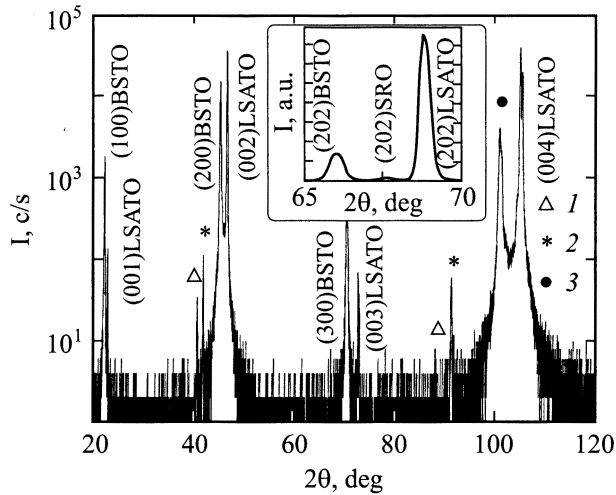
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При температурах конденсации  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  слой SRO, выращенный эпитаксиально на поверхности LSATO, обладает гладкой поверхностью [9], с редкими ступенями роста, высота которых кратна параметру элементарной ячейки металлического оксида. Поскольку температурные коэффициенты линейного расширения рутената стронция ( $\beta_{\text{SRO}} = 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для орторомбической фазы при  $T = 300\text{--}650 \text{ K}$  [11]) и подложки ( $\beta_{\text{LSATO}} = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , согласно спецификации компании Crystec, поставившей подложки) близки, характер механических напряжений в пленке SRO, выращенной на LSATO, определяется рассогласованием в параметрах их кристаллических решеток ( $m = (a_L - a_S)/a_S \approx +2\%$ , где  $a_L$  — параметр решетки пленки,  $a_S$  — параметр решетки подложки). Слой SRO, выращенный на (001)LSATO, находится под действием сжимающих в плоскости подложки механических напряжений.

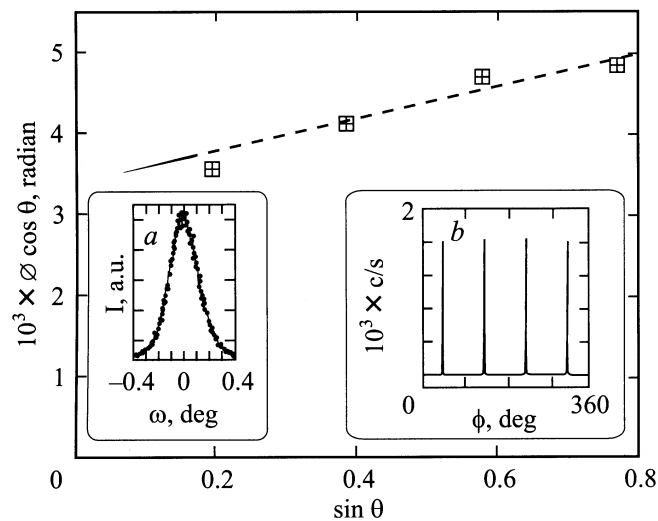
Температурный коэффициент линейного расширения BSTO ( $\beta_0 \approx 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) существенно больше, чем температурные коэффициенты линейного расширения LSATO и SRO. Данное обстоятельство приводит к тому, что при температурах, близких к температуре фазового перехода ( $T_{\text{Curie}} = 340 \text{ K}$  для объемных образцов [12]), слой BSTO, выращенный на SRO/LSATO, оказывается под действием растягивающих в плоскости подложки механических напряжений. Механические напряжения, возникающие в гетероструктуре вследствие рассогласования в параметрах кристаллических решеток BSTO и SRO, частично релаксируют в процессе формирования сегнетоэлектрического слоя. Растягивающие в плоскости подложки механические напряжения способствуют ориентации полярной оси в сегнетоэлектрическом слое BSTO параллельно плоскости подложки.

Проанализируем сначала рентгеновские дифрактограммы, полученные для выращенных гетероструктур SRO/BSTO/SRO, и данные по морфологии свободной поверхности слоя BSTO, а затем его диэлектрические параметры.

2.1. Структура слоя BSTO и морфология его свободной поверхности. На полученных рентгеновских дифрактограммах не было обнаружено пиков, которые бы указывали на присутствие в выращенных гетероструктурах SRO/BSTO/SRO макровключений вторичных фаз (рис. 2 и вставка на рис. 3). Сегнетоэлектрический слой и оксидные элементы в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO были преимущественно ориентированы следующим образом: (001)[010]SRO || (100)[010]BSTO || (001)[010]SRO || (001)[010]LSATO.



**Рис. 2.** Дифрактограмма ( $CuK\alpha$ ,  $\omega/2\theta$ ) для гетероструктуры SRO/BSTO/SRO, полученная в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, нормальной к (001)LSATO. 1, 2 —  $CuK\beta$ -рентгеновские пики от слоя сегнетоэлектрика и подложки соответственно, 3 — (400)BSTO. На вставке показан фрагмент дифрактограммы, измеренной для той же гетероструктуры в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, нормальной к (101)LSATO.



**Рис. 3.** Зависимость полуширины рентгеновских пиков  $\Delta$  на  $(00n)\omega/2\theta$ -скане от  $\theta$  для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO. На вставке *a* показана кривая качания для рентгеновского пика (200)BSTO, на вставке *b* приведен  $\phi$ -скан для рентгеновского пика (111)BSTO от той же гетероструктуры.

Параметр  $a_{\perp} = 3.981 \text{ \AA}$ , рассчитанный для слоя BSTO на основе полученных рентгеновских данных ( $T = 300 \text{ K}$ ), был существенно меньше параметра  $a_{\parallel} = 3.992 \text{ \AA}$ . Данный факт указывает на то, что полярная ось в выращенном слое сегнетоэлектрика пре-

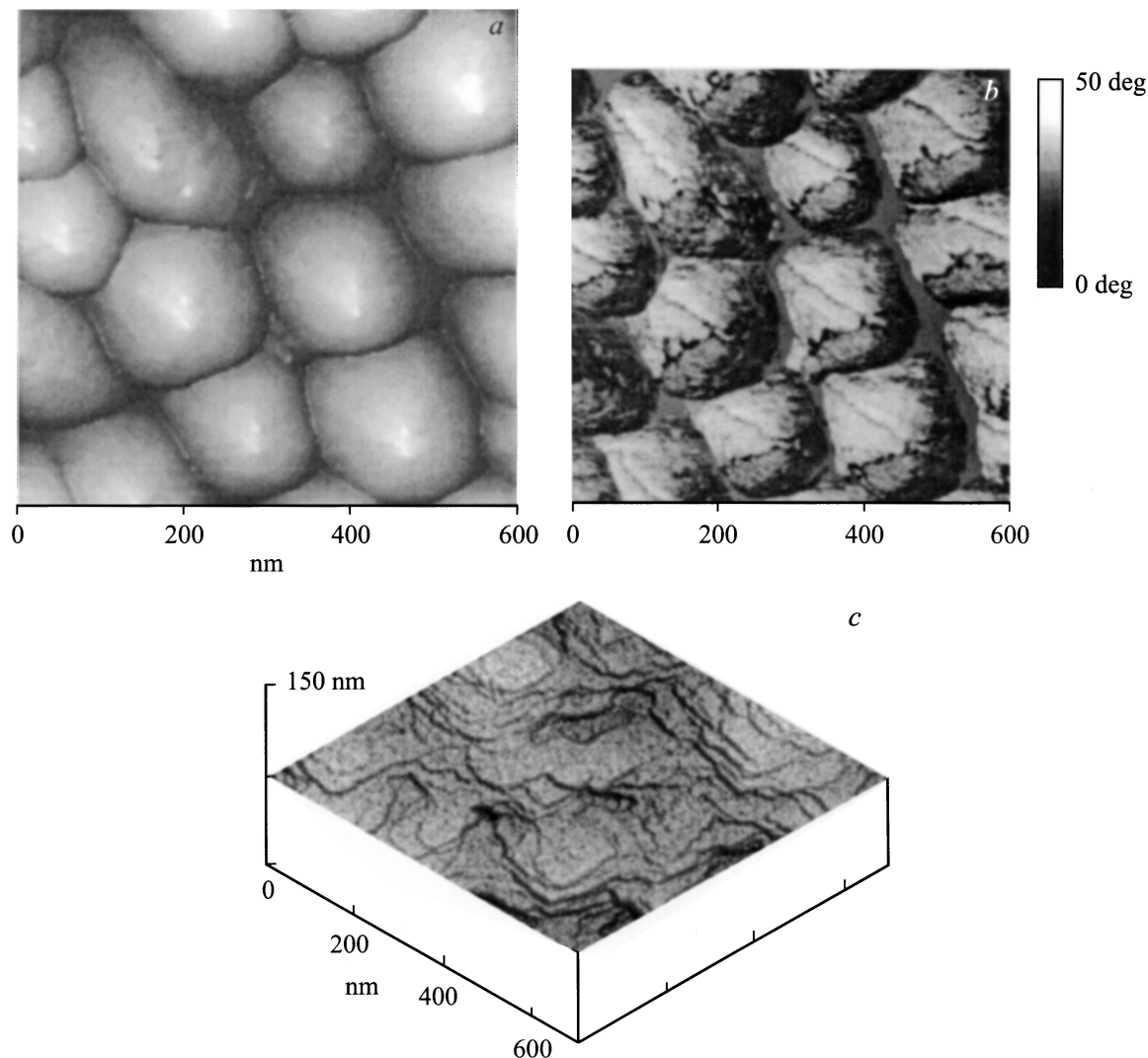
имущественно ориентирована параллельно плоскости подложки (*a*-ориентированный слой). Ширина кривой качания, измеренная на половине высоты FWHM, для рентгеновского пика (200)BSTO от гетероструктуры SRO/BSTO/SRO равнялась  $0.23^\circ$  (вставка *a* на рис. 3). Полученное значение FWHM для слоя BSTO соответствует величинам, типично приводимым в литературе для эпитаксиальных слоев  $(Ba, Sr)TiO_3$ , полярная ось в которых параллельна плоскости подложки. Некоторое увеличение FWHM для сегнетоэлектрического слоя в SRO/BSTO/SRO по сравнению с полушириной кривой качания, измеренной для строго *c*-ориентированной пленки  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  в гетероструктуре SRO/ $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ /SRO [7], обусловлено присутствием в объеме слоя BSTO зерен, полярная ось в которых ортогональна плоскости подложки. Эффективный параметр решетки для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO  $a_{\text{eff}} = (a_{\perp}^2 a_{\parallel})^{1/3} \approx 3.98 \text{ \AA}$  был больше соответствующего параметра для стехиометрических объемных образцов ( $a \approx 3.97 \text{ \AA}$ ) [13]. Данный факт указывает на высокую плотность вакансий кислорода в промежуточном сегнетоэлектрическом слое.

На рис. 3 приведена зависимость ширины  $\Delta$  пиков  $(n00)$ , измеренной на половине высоты, от  $\theta$  на рентгеновском  $(001)\omega/2\theta$ -скане. Согласно [14], зависимость  $\Delta$  от  $\theta$  может быть представлена в виде

$$\Delta = 0.9\lambda_0(d_0 \cos \theta) + 2g\theta \delta a/a, \quad (1)$$

где  $\lambda_0 = 1.54056 \text{ \AA}$  — длина волны рентгеновского излучения,  $d_0$  — размер кристаллических зерен в образце,  $a$  — параметр решетки,  $\delta a$  — искажение параметра решетки, связанное с неоднородной деформацией кристаллической решетки. Из величины тангенса угла наклона прямой, показанной на рис. 3, определено значение  $(2\delta a/a \approx 1.2 \times 10^{-3})$ , характеризующее среднюю величину деформации в слое BSTO. По отрезку, отсекаемому на оси ординат той же прямой, был оценен размер зерен в слое BSTO  $d_0 = 35 \text{ nm}$ . Полученные значения  $\delta a/a$  и  $d_0$  для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO в целом хорошо согласуются с соответствующими данными, имеющимися в литературе для эпитаксиальных пленок  $SrTiO_3$  [15] и  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  [7]. Искажение параметра кристаллической решетки в слое BSTO может быть связано с нарушением стехиометрии, с наличием в его объеме дефектов структуры (межкристаллитные границы, дефекты упаковки, дислокации и т.д.), с механическими напряжениями.

Данные по морфологии свободной поверхности пленки весьма полезны при анализе механизмов, определяющих характер ее роста. Особенно они важны в случае тонких слоев многокомпонентных оксидов, выращенных на поверхности технологических (буферных или электродных) слоев с высокой плотностью дефектов структуры. Полученное с использованием микроскопа атомных сил AFM (режим высоты) изображение свободной поверхности  $(100)BSTO \parallel (001)SRO \parallel (001)LSATO$  показано



**Рис. 4.** *a* — изображение свободной поверхности слоя (700 nm)BSTO, полученное с использованием микроскопа атомных сил в „режиме высоты“ (вид сверху). Сегнетоэлектрический слой выращен на (001)SRO||(001)LSATO. *b* — изображение того же участка сегнетоэлектрического слоя, полученное с использованием микроскопа атомных сил в „режиме фазы“ (вид сверху). *c* — изображение свободной поверхности слоя (700 nm)SrTiO<sub>3</sub>, выращенного на (001)SRO||(001)LSATO, „режим высоты“ (вид под углом 45°).

на рис. 4, *a*. На снимке хорошо видны зерна размером  $d_1 = 150\text{--}200\text{ nm}$  (размер в плоскости подложки), границы между которыми декорированы характерными углублениями. Появление углублений на свободной поверхности пленки в местах ее пересечения с границами зерен является следствием минимизации свободной энергии в системе растущая пленка–подложка. Характер углублений определяется в значительной степени соотношением между свободной энергией свободной поверхности и свободной энергией межзеренных границ (ионы в области границ зерен и в приповерхностном слое обладают избыточной свободной энергией по сравнению с ионами в объеме зерен). Как следует из полученных рентгеновских данных ( $\phi$ -скан для (111)BSTO-пика), азимутальная разориентация зерен в сегнетоэлектриче-

ском слое не превышала  $0.4^\circ$ . Поскольку границы зерен могут существенно влиять на параметры пленок перовскитоподобных оксидов, весьма важно „обозначить“ хотя бы основные из механизмов, ответственных за их формирование. Одной из причин формирования зерен в слое BSTO является рассогласование в параметрах кристаллических решеток с подложкой (в нашем случае это (001)SRO||(001)LSATO). Минимизация энергии упругих механических напряжений в системе зародыш–подложка может приводить к некоторой азимутальной разориентации стабильных островков, формирующихся на начальной стадии роста сегнетоэлектрического слоя. Это является причиной формирования „поликристаллического“ слоя, зерна в котором разделены малоугловыми границами. Малоугловые межкристаллитные грани-

цы хорошо видны на снимках, полученных с использованием электронной микроскопии высокого разрешения для поперечных срезов многослойных гетероструктур, включающих слои перовскитоподобных оксидов [4].

Межзеренные границы могут появляться в пленке сегнетоэлектрика и в том случае, когда зародыши конденсируемого материала формируются на подложке когерентно. Причиной появления межзеренных границ при этом может быть нарушение стехиометрии фазы, адсорбированной на поверхности растущего слоя или низкая подвижность частиц ее составляющих. Избыточные компоненты сегрегируются на внешних границах разрастающихся островков. В результате выращенная пленка состоит из зерен с заданным составом, между которыми располагаются прослойки фазы с нарушенной стехиометрией. Уменьшить плотность таких прослоек в объеме слоя можно путем его термообработки в атмосфере кислорода [16].

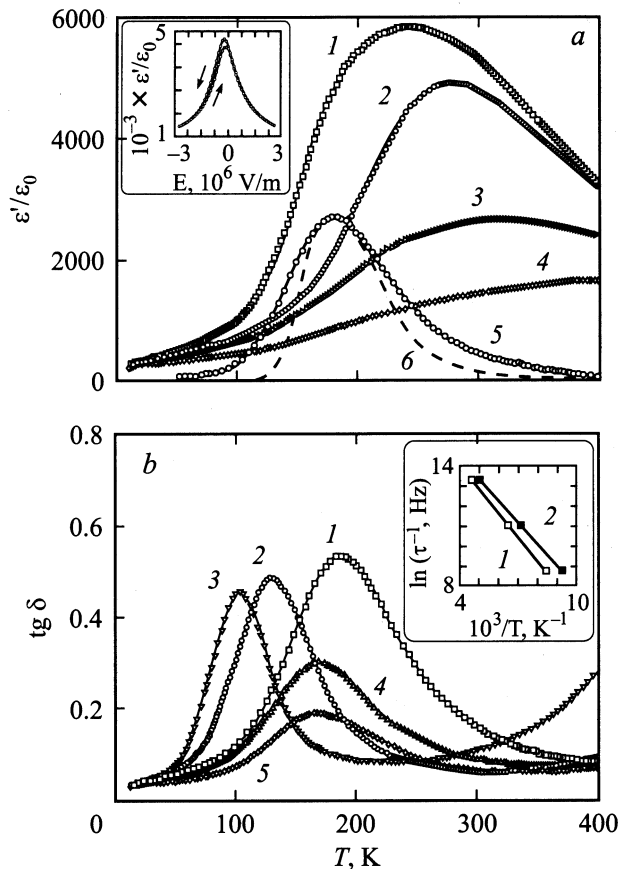
Существенная разница в величине эффективного размера зерен, определенного из рентгеновских данных и с использованием снимков свободной поверхности слоя BSTO, может быть связана с разрастанием зерен при увеличении толщины слоя или с наличием тонкой структуры межблочных границ внутри зерна, которая не разрешается при исследовании свободной поверхности пленки в „режиме высоты“.

В отличие от „режима высоты“ изображения, полученные с использованием AFM в „режиме фазы“, содержат информацию об изменении наномеханических свойств в приповерхностном слое образца. На изображении, полученном в „режиме фазы“ (рис. 4, *b*) ( $T = 300$  К), для того же участка слоя BSTO, данные для которого показаны на рис. 4, *a*, четко разрешаются не только малоугловые кристаллографические границы, но и характерные особенности внутри зерен в виде резких границ, где происходит изменение фазы сигнала. Указанные внутривзеренные границы азимутально преимущественно ориентированы вдоль направлений, составляющих угол  $45^\circ$  с  $[001]$  и  $[010]$  BSTO. При комнатной температуре выращенный слой BSTO (по крайней мере значительная часть его объема) находился в сегнетоэлектрической фазе. Одной из причин появления указанных выше особенностей на изображениях свободной поверхности пленки BSTO, полученных в „режиме фазы“, может быть формирование в ее объеме  $90^\circ$  стенок между сегнетоэлектрическими доменами. При исследовании эпитаксиальных пленок  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  [7], которые при 300 К находились в параэлектрической фазе, каких либо особенностей, указывающих на сложную структуру кристаллографических зерен, на изображениях, полученных с использованием AFM („режим фазы“), обнаружено не было. Микроскоп атомных сил („режим высоты“) успешно применялся для исследования доменной структуры в пленках PZT [17].

Чтобы выяснить, в какой степени „гранулированность“ выращенного слоя BSTO может быть связана с нарушениями стехиометрии адсорбированной фа-

зы и с рассогласованием в параметрах кристаллических решеток BSTO и SRO/LSATO, мы вырастили (при тех же технологических условиях) на поверхности  $(001)SRO|| (001)LSATO$  эпитаксиальный слой  $(700\text{ nm})SrTiO_3$ . Титанат стронция лучше сопрягается с SRO и LSATO по параметрам кристаллических решеток ( $m < 0.7\%$ ). Механизмы, которые могут вызывать нарушение стехиометрии слоя BSTO, но отсутствуют в случае STO, рассмотрены в [18]. Величина FWHM кривой качания для рефлекса  $(200)STO$  от гетероструктуры SRO/STO/SRO примерно в 3 раза меньше [9], чем соответствующие данные для слоя BSTO. Снимок свободной поверхности слоя  $(700\text{ nm})STO$ , выращенного на SRO/LSATO, показан на рис. 4, *c*. На свободной поверхности STO четко разрешаются ступени роста, высота которых кратна параметру решетки титаната стронция. Углублений, декорирующих границы зерен на свободной поверхности слоя STO, обнаружено не было. Это, однако, не является свидетельством отсутствия межзеренных границ в слое титаната стронция, а указывает на то, что азимутальная разориентация зерен и плотность межзеренных границ в его объеме меньше, чем в BSTO/SRO/LSATO.

2.2. Диэлектрические параметры слоя BSTO. На температурной зависимости  $\epsilon'(100\text{ kHz})$ , полученной для слоя BSTO, имелся четко выраженный максимум при температуре  $T_M \approx 280-290$  К (рис. 5, *a*). Как и в случае объемных кристаллов BSTO, максимум на кривой  $\epsilon'(T)$  сдвигался в сторону высоких температур при подаче на электроды напряжения смещения (кривые 3, 4 на рис. 5). При температурах ниже  $T_M$  наблюдалась существенная частотная дисперсия  $\epsilon'$ . С понижением  $f$  реальная часть диэлектрической проницаемости возрастала, причем разность  $\Delta\epsilon' = \epsilon'(10\text{ kHz}) - \epsilon'(100\text{ kHz})$  имела резкий пик при  $T \approx 185$  К (рис. 5, *a*). При  $T > T_M$  разность  $\Delta\epsilon'$  монотонно уменьшалась с увеличением температуры. При понижении  $f$  от 10 до 1 kHz пик на кривой  $\Delta\epsilon'(T)$  сдвигался примерно на 30 К в сторону низких температур. Учитывая, что реальная часть диэлектрической проницаемости для эпитаксиальных слоев твердых растворов  $(Ba, Sr)TiO_3$  в параэлектрической фазе практически не зависит от частоты [7, 19], наличие пика на зависимости  $\Delta\epsilon(T)$  естественно связать с диэлектрической релаксацией сегнетоэлектрической моды. При температурах ниже  $T_{Curie}$  пленка BSTO разбита на сегнетоэлектрические домены. В случае  $a$ -ориентированного слоя BSTO сегнетоэлектрические домены разделены  $90^\circ$  доменными стенками. Сдвиг сегнетоэлектрических доменных стенок под воздействием электромагнитной волны, распространяющейся в слое BSTO, сопровождается перераспределением электронов, компенсирующих поляризационный заряд. Неполная компенсация поляризационного заряда в местах пересечения доменных стенок с кристаллическими зернами является причиной появления внутреннего электрического деполаризационного поля, которое оказывает непосредственное влияние на  $\epsilon'$  и на  $\text{tg } \delta$  [19].



**Рис. 5.** *a* — температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  (1–4) и  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon_0$  (5, 6) для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO.  $f$ , kHz: 1 — 10, 2–4 — 100;  $V_b$ , V: 1, 2 — 0, 3 — +1, 4 — +2.5, 5 и 6 — экспериментальная и аппроксимированная с использованием соотношения (7) кривые. На вставке показана зависимость  $\varepsilon'/\varepsilon_0(E)$ , измеренная для слоя BSTO при  $T = 295$  K и  $f = 100$  kHz. *b* — температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для слоя BSTO, измеренные при различных частотах и напряжениях смещения, поданных на электроды.  $f$ , kHz: 1, 4, 5 — 100, 2 — 10, 3 — 1;  $V_b$ , V: 1–3 — 0, 4 — +1, 5 — +2.5. На вставке приведены зависимости Аррениуса для времени релаксации  $\tau^{-1}(1/T)$  в слое BSTO, полученные при  $V_b = 0$  (1) и +2.5 V (2).

Время диэлектрической релаксации  $\tau_D$ , связанное с перераспределением зарядов в слое BSTO, может быть представлено в виде [20]

$$\tau_D = \varepsilon' \rho, \quad (2)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление.

Удельное сопротивление промежуточного слоя (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> в эпитаксиальной гетероструктуре с электродами из проводящих оксидов, как правило, существенно ниже, чем в случае соответствующих монокристаллов. Одной из основных причин значительной проводимости эпитаксиальных сегнетоэлектрических слоев является высокая концентрация вакансий кис-

лорода в их объеме. Проводимость дефицитных по кислороду пленок BSTO определяется в значительной степени интенсивностью заброса электронов с донорных центров в зону проводимости [18]. В этих условиях концентрация носителей заряда в слое сегнетоэлектрика экспоненциально зависит от температуры и напряженности электрического поля (эмиссия Пула–Френкеля [21]), а температурная зависимость  $\rho$  следует соотношению

$$\rho \sim \exp[(\varphi_L - \beta E^{1/2})/k_B T], \quad (3)$$

где  $\varphi_L$  — энергетическая щель между донорным уровнем и краем зоны проводимости,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\beta = (e^3/\pi\varepsilon_{hf}\varepsilon_0)^{1/2}$ ,  $e$  — заряд электрона,  $\varepsilon_{hf}$  — диэлектрическая проницаемость при высокой частоте,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Из температурной зависимости проводимости для дефицитных по кислороду монокристаллов STO и эпитаксиальных пленок BSTO для  $\varphi_L$  получено значение  $\sim 0.1$  eV [9,18]. При  $E = V_b/d > 2 \times 10^7$  V/m вклад в проводимость сегнетоэлектрического слоя могут вносить и ионы [22].

Учитывая соотношения (2) и (3), время диэлектрической релаксации, связанной с перераспределением электронов в области доменных стенок в слое BSTO, может быть представлено в виде

$$\tau = \tau_0 \exp(\varphi_0/k_B T), \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — время попытки,  $\varphi_0 \sim (\varphi_L - \beta E^{1/2})$  — энергия активации.

Для детального анализа вклада релаксационного процесса в динамику диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  нами были использованы зависимости  $\varepsilon'(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$ , измеренные при различных частотах. Резкий максимум на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  естественно связать с резонансом во взаимодействии доменных стенок с электромагнитной волной, когда ее частота близка к  $\tau^{-1}$ . При понижении частоты максимум на зависимости  $\text{tg } \delta(T)$  для слоя BSTO сдвигался в сторону низких температур (рис. 5, *b*), что находится в соответствии с температурной зависимостью  $\tau$ , см. соотношение (4).

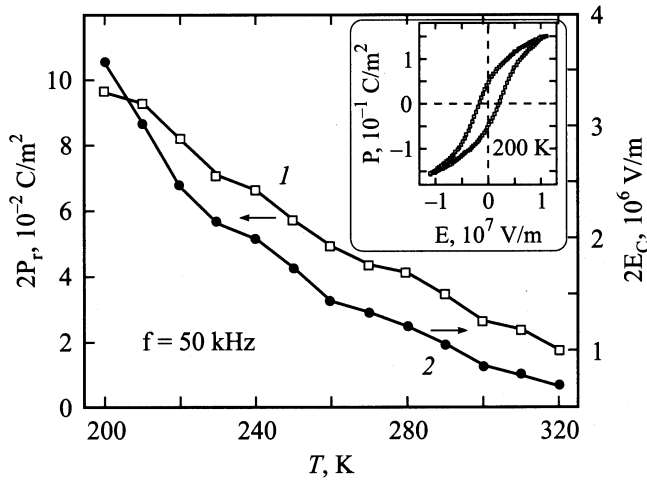
В рамках дебаевской модели вклад релаксационного процесса в диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_r$  может быть представлен в виде [23]

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)/(1 - i\omega\tau), \quad (5)$$

где  $\varepsilon_S$  и  $\varepsilon_\infty$  — вклад в диэлектрическую проницаемость релаксационного процесса при низкой и высокой частотах соответственно,  $\omega = 2\pi f$ , в случае BSTO  $\varepsilon_S \gg \varepsilon_\infty$  [24]. Из (5) следует, что

$$\varepsilon'' \sim \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2). \quad (6)$$

В соответствии с (6) максимальные значения  $\varepsilon''$  должны наблюдаться при  $\omega\tau = 1$ . Для оценки  $\tau_0$  и  $\varphi_0$  использовалась зависимость обратного времени релаксации от температуры. Значения  $\tau^{-1}$  при различных



**Рис. 6.** Зависимость остаточной поляризации  $P_r$  и коэрцитивного поля  $E_C$  от температуры для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO. На вставке показана зависимость поляризации от электрического поля  $P(E)$  для того же слоя, измеренная при  $T = 200$  К.

температурах были определены из положения максимума на измеренных зависимостях  $\varepsilon''(T)$ . Зависимость  $\ln(\tau^{-1}) \sim 1/T$  для слоя BSTO при  $E = 0$  показана на вставке рис. 5, *b*, прямая 1. Из графика Аррениуса получены следующие значения:  $\tau_0(E = 0) = 5 \times 10^{-9}$  s,  $\varphi_0(E = 0) = 105$  meV.

Максимум на зависимости  $\text{tg} \delta(T)$  для слоя BSTO сдвигался в сторону низких температур, когда напряжение смещения подавалось на электроды из металлического оксида (кривые 4 и 5 на рис. 5, *b*). В соответствии с (3) высота энергетического барьера, определяющего интенсивность заброса электронов в зону проводимости с донорных центров, понижалась в электрическом поле, что сопровождалось уменьшением  $\tau$ . Зависимость  $\ln(\tau^{-1}) \sim 1/T$  для слоя BSTO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO, полученная при  $E = 3.5 \times 10^6$  V/m, показана на вставке рис. 5, *b*, прямая 2. В электрическом поле  $E = 3.5 \times 10^6$  V/m, энергия активации  $\varphi_0$  понижалась примерно на 12% и составила 93 meV, а время попытки не изменилось  $\tau_0(E = 3.5 \times 10^6$  V/m) =  $\tau_0(E = 0) = 5 \times 10^{-9}$  s.

Согласно [21], величина  $\beta$  для объемных кристаллов STO равна  $5.1 \times 10^{-24}$  J · m<sup>1/2</sup> · V<sup>-1/2</sup>. При указанной величине коэффициента  $\beta$  понижение энергии активации в поле  $E = 3.5 \times 10^6$  V/m должно было бы составить порядка 50%. Поскольку нет оснований предполагать резкое увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости для слоя BSTO по сравнению с соответствующими данными для объемных монокристаллов, относительно слабая реакция  $\varphi_0$  на внешнее электрическое поле в слое BSTO, по-видимому, связана со значительной разницей в напряженности электрического поля в объеме кристаллических зерен и в области межкуристаллитных границ.

Мы использовали полученные значения  $\tau_0$  и  $\varphi_0$ , чтобы аппроксимировать измеренную температурную зависимость  $\Delta\varepsilon'(T) = \varepsilon'(10 \text{ kHz}) - \varepsilon'(100 \text{ kHz})$  для слоя BSTO (рис. 5, *a*). Из (5) следует, что

$$\Delta\varepsilon'(T) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)(\omega_2^2 - \omega_1^2)\tau^2 / (1 + \omega_1^2\tau^2)(1 + \omega_2^2\tau^2), \quad (7)$$

где  $\omega_1/2\pi = 10$  kHz,  $\omega_2/2\pi = 100$  kHz. Экспериментально полученную зависимость  $\Delta\varepsilon'(T)$  удается достаточно хорошо аппроксимировать кривой, рассчитанной с использованием соотношения (7), при  $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_0 \approx 3300$ .

На кривой  $\varepsilon'(T = 295 \text{ K})$  (вставка на рис. 5, *a*) виден слабый гистерезис, указывающий на наличие в объеме слоя BSTO сегнетоэлектрической фазы. При  $T = 295$  К зависимость  $\varepsilon'$  для слоя BSTO от электрического поля была практически симметричной относительно точки  $E = 0$ . В отличие от *c*-ориентированной пленки  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  [7] электронные процессы на межфазной границе SRO/BSTO не оказывают существенного влияния на динамику диэлектрической проницаемости слоя BSTO. При  $T = 300$  К величина  $\varepsilon'$  сегнетоэлектрического слоя в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO уменьшалась примерно в 3 раза, когда напряжение смещения  $\pm 2.5$  V подавалось на электроды.

На зависимостях поляризации от электрического поля  $P(E)$ , измеренных при  $T < 320$  К, имелись четкие петли гистерезиса. При  $T < 300$  К петли гистерезиса были практически симметричны относительно точки  $E = 0$  (вставка на рис. 6) и оставались неизменными при варьировании частоты в интервале 10–50 kHz. Температурные зависимости остаточной поляризации  $P_r$  и коэрцитивного поля  $E_C$  для слоя BSTO показаны на рис. 6. При  $200 < T < 320$  К величина  $P_r$  линейно возрастала с понижением температуры. При  $T < 200$  К рост  $P_r$  с понижением температуры ослабевал. Коэрцитивное поле возрастало с понижением температуры в интервале 320–200 К без признаков насыщения.

Таким образом, ориентация полярной оси в слое BSTO определяется в значительной степени типом механических напряжений, возникающих в нем вследствие рассогласования в параметрах кристаллических решеток и в температурных коэффициентах термического расширения с подложкой. При  $T < T_{\text{Curie}}$  релаксация сегнетоэлектрических доменных стенок в слое BSTO являлась причиной существенной частотной зависимости диэлектрической проницаемости. При  $E = 0$ , характерное время  $\tau_0$  и энергия активации  $\varphi_0$ , характеризующие релаксацию доменных стенок в слое BSTO, равны соответственно  $10^{-9}$  s и 105 meV, так что  $\varphi_0$  понижается примерно на 12%, когда напряжение смещения  $\pm 2.5$  V подано на электроды.

## Список литературы

- [1] C.S. Hwang. Mater. Sci. Eng. **B56**, 178 (1998).
- [2] J.P. Hong, J.S. Lee. Appl. Phys. Lett. **68**, 3034 (1996).
- [3] J.-G. Cheng, X.-J. Meng, J. Tang, S.-L. Guo, J.-H. Chu. Appl. Phys. Lett. **75**, 3402 (1999).
- [4] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, A.N. Kiselev, E. Olsson, T. Claeson. J. Appl. Phys. **78**, 4591 (1995).
- [5] B. Nagaraj, T. Sawhney, S. Perusse, S. Aggarwal, V.S. Kaushik, S. Zafar, R.E. Jones, J.-H. Lee, V. Balu, J. Lee. Appl. Phys. Lett. **74**, 3194 (1999).
- [6] L.J. Sinnamon, R.M. Bowman, J.M. Gregg. Appl. Phys. Lett. **78**, 1724 (2001).
- [7] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. ФТТ **43**, 2170 (2001).
- [8] Б.М. Гольцман, Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. ФТТ **43**, 874 (2001).
- [9] Yu.A. Boikov, T. Claeson. Physica **C336**, 300 (2000).
- [10] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. ФТТ **43**, 323 (2001).
- [11] J.-P. Maria, H.L. McKinstry, S. Trolrier-McKinstry. Appl. Phys. Lett. **76**, 3382 (2000).
- [12] A.D. Hilton, B.W. Rickkets. J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 1321 (1996).
- [13] A. von Hippel. Rev. Mod. Phys. **22**, 221 (1950).
- [14] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly. J. Mater. Res. **5**, 3251 (1999).
- [15] D. Fuchs, M. Adam, P. Schweiss, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Schneider. J. Appl. Phys. **88**, 1844 (2000).
- [16] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон, А.Ю. Бойков. ЖТФ **71**, 10, 54 (2001).
- [17] A. Seifert, F.F. Lange, L.S. Speck. J. Mater. Res. **16**, 680 (1995).
- [18] Yu.A. Boikov, T. Claeson. Supercond. Sci. Technol. **12**, 654 (1999).
- [19] Yu.A. Boikov, T. Claeson. Appl. Phys. Lett. **79**, 2052 (2001).
- [20] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. Теория диэлектриков. М.-Л. (1965). 344 с.
- [21] J.R. Yeagan, H.L. Taylor. J. Appl. Phys. **39**, 5600 (1968).
- [22] J.-H. Lee, R. Mohammedali, J.H. Han, V. Balu, S. Gopalan, C.-H. Wong, J.-C. Lee. Appl. Phys. Lett. **75**, 1455 (1999).
- [23] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 3rd ed. John Wiley&Sons, Inc., N. Y. (1966). P. 392.
- [24] W. Kleemann, H. Schremmer. Phys. Rev. **B40**, 7428 (1989).