

06

Диэлектрический отклик пленок $(110)\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ на изменение температуры и электрического поля

© Ю.А. Бойков¹, Т. Клаесон²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Чалмерский технический университет, Гётеборг, Швеция

E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2014 г.)

Методом лазерного испарения выращены трехслойные эпитаксиальные гетероструктуры, в которых промежуточный слой $\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ толщиной 1000 нм интегрирован с проводящими электродами из рутената стронция. С использованием фотолитографии и ионного травления на базе гетероструктур сформированы плоскопараллельные пленочные конденсаторы $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$. Резкий максимум на температурной зависимости емкости конденсаторов наблюдался при $T \approx 75$ К. При $T < 100$ К величина емкости уменьшалась на 50–60% при подаче на оксидные электроды напряжения смещения $V_b = \pm 2.5$ В. Получена оценка удельной емкости ($\sim 2.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) межфазной границы $(110)\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3/(110)\text{SrRuO}_3$. При $T > 250$ К и частоте измерительного сигнала 1 кГц тангенс угла диэлектрических потерь пленочных конденсаторов возрастал экспоненциально с повышением температуры.

1. Введение

Перовскитоподобные сегнетоэлектрики $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ перспективны для применения в перенастраиваемых элементах СВЧ-техники (фильтры, линии задержки, варакторные структуры и т.д.) [1,2]. Интерес к указанным твердым растворам обусловлен не только их значительной диэлектрической нелинейностью, но и низкой величиной диэлектрических потерь при температурах выше T_{Curie} (T_{Curie} — температура фазового сегнетоэлектрического перехода). Важной особенностью перенастраиваемых элементов на основе $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ является их работоспособность при большой мощности СВЧ-сигналов [3].

Для использования в реальных устройствах СВЧ-техники и оксидной электроники нужны пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с заданной стехиометрией и ориентацией, интегрированные с проводящими электродами в эпитаксиальных гетероструктурах, сформированных на соответствующих подложках. Пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с низким содержанием бария особенно привлекательны [4] для использования в перенастраиваемых элементах с электродами из купратных сверхпроводников ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$), температура сверхпроводящего перехода для которых выше T_{Curie} для слоя сегнетоэлектрика. Электронные параметры пленочной гетероструктуры, включающей слой $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, зависят от состава (x в химической формуле) и структуры последнего, а также от зарядового состояния межфазных границ электрод/сегнетоэлектрик.

Изоморфность структуры и малое рассогласование в параметрах кристаллических решеток позволяют интегрировать тонкие слои $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ и проводящих оксидов (рутенаты, манганиты, купратные сверхпроводники и т.д.) в многослойных эпитаксиальных пленочных системах с резкими межфазными границами.

В настоящей работе исследованы температурные и полые зависимости диэлектрических параметров промежуточного слоя $(110)\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ (BSTO) в плоскопараллельной конденсаторной структуре с электродами из рутената стронция SrRuO_3 (SRO).

2. Эксперимент

Трехслойные гетероструктуры SRO/BSTO/SRO были выращены методом лазерного испарения (KrF , $\lambda = 248$ нм, $\tau = 30$ нс) на подложках $(110)\text{LaAlO}_3$ (LAO). Для монокристаллов алюмината лантана характерны низкие значения диэлектрических потерь при высоких частотах ($\tan \delta \approx 10^{-5}$ при $f = 19$ GHz [5]). Это определило выбор LAO в качестве материала подложки. Использование (110) -ориентированной подложки LAO позволило сформировать пленочные конденсаторы, в которых перпендикулярным плоскости электродов является направление $[110]$ в сегнетоэлектрическом слое. Имеющиеся в литературе данные [4,6] по диэлектрическим параметрам пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ в подавляющем числе случаев были получены в условиях, когда электрическое поле E направлено вдоль направления $[001]$ сегнетоэлектрика. Согласно [7], параметр нелинейности BSTO анизотропен, т.е. существенно зависит от направления электрического поля относительно кристаллографических осей в сегнетоэлектрике. Толщина d промежуточного слоя BSTO в выращенных гетероструктурах равнялась 1000 нм, а толщина нижнего и верхнего электродов SRO составляла 80 нм. Плотность лазерного излучения на поверхности испаряемых объемных керамических мишеней из рутената стронция и BSTO равнялась $1.8 \text{ J}/\text{cm}^2$. Давление кислорода P_{O} в ростовой камере и температура подложки T_s в процессе формирования

гетероструктур поддерживались на уровне 0.4 mbar и 790°C соответственно. Сформированная гетероструктура охлаждалась со скоростью 20°C/min при давлении кислорода 600 mbar.

Структура выращенных пленочных трехслойных систем исследовалась с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, $\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$ - и ϕ -сканы). Рентгеновские дифрактограммы были получены в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, нормальной к (110) или (100)LAO. Данные по морфологии поверхности выращенных пленок были получены с использованием микроскопа атомных сил Nanoscope IIIa (tapping mode).

Для формирования квадратных контактных площадок ($S = 400 \times 400 \mu\text{m}$) в верхнем электроде SRO и „окон“ в промежуточном слое BSTO (чтобы обеспечить электрический контакт с нижним электродом) использовались фотолитография и ионное травление (Ar^+ , 500 V, 0.5 mA). Нижний электрод из рутената стронция являлся общим для всех (10 штук) плоскопараллельных пленочных конденсаторов, сформированных на чипе.

Емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ пленочных конденсаторов измерялись с использованием hp LCR meter 4263A, частота измерительного сигнала находилась в пределах 1–100 kHz. Приложенное к электродам напряжение смещения ($V_b \leq 2.5$ V) считалось положительным, когда „плюс“ подавался на верхний слой из рутената стронция. Напряжение измерительного ac -сигнала равнялось 25 mV. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ слоя BSTO рассчитывалась с использованием соотношения $\epsilon = Cd/S$.

3. Результаты и их обсуждение

Параметр псевдокубической элементарной ячейки LAO ($a_{\text{LAO}} = 3.789 \text{ \AA}$) [8] существенно меньше соответствующего параметра SRO ($a_{\text{SRO}} = 3.923 \text{ \AA}$) [9]. Положительное рассогласование $m \approx 3.5\%$ в параметрах кристаллических решеток подложки LAO и рутената стронция способствует появлению двухосных латеральных сжимающих механических напряжений в нижнем электроде гетероструктуры SRO/BSTO/SRO ($m = 100\% \cdot (a_L - a_S)/a_S$, где a_L и a_S — параметры кристаллических решеток пленки и подложки соответственно). Рутенат стронция хорошо согласуется по параметрам кристаллических решеток с BSTO ($m \approx 0.4\%$). Температурные коэффициенты линейного расширения LAO, SRO и BSTO имеют близкие значения [10,11]. Разброс в величине емкости пленочных конденсаторов, сформированных на одной и той же подложке, не превышал 15%.

3.1. Структура выращенных пленочных трехслойных систем. Рентгеновская дифрактограмма, полученная для гетероструктуры SRO/BSTO/SRO/LAO в условиях, когда падающий и отраженный

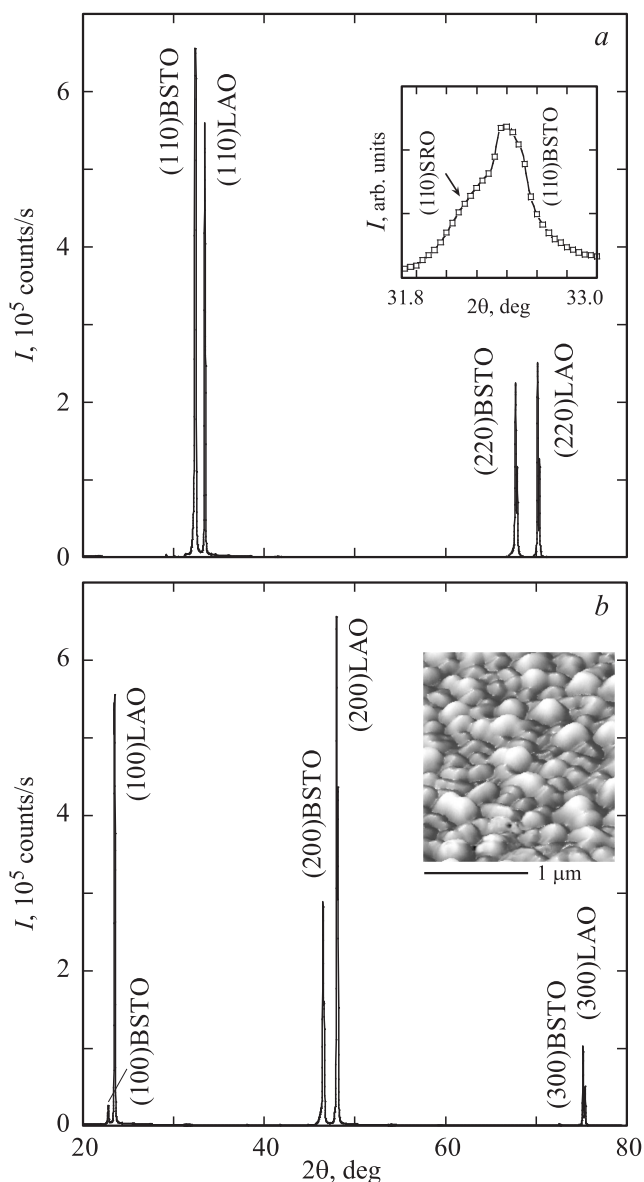


Рис. 1. *a*) Рентгеновская дифрактограмма ($\omega/2\theta$), визуализированная для гетероструктуры SRO/BSTO/SRO в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, нормальна к (110)LAO. На вставке — фрагмент той же дифрактограммы в окрестности рентгеновского пика (110)BSTO. Последний частично перекрывается с пиками от нижнего и верхнего электродов из рутената стронция. *b*) Рентгеновская дифрактограмма ($\omega/2\theta$), полученная для той же гетероструктуры в условиях, когда плоскость, включающая падающий и отраженный рентгеновские пучки, нормальна к (100)LAO. На вставке — изображение свободной поверхности верхнего электрода SRO в гетероструктуре SRO/BSTO/SRO, полученное с использованием микроскопа атомных сил.

рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной (110)LAO, приведена на рис. 1, *a*. Пики ($nn0$) от подложки и сегнетоэлектрического слоя четко разрешаются. Слабые пики от электродов SRO частично перекрываются с пиками от сегнетоэлектрического слоя

(вставка на рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* приведена рентгеновская дифрактограмма, визуализированная в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной $(100)\text{LAO}$. На измеренных рентгеновских сканах отсутствуют пики, появление которых свидетельствовало бы о наличии в объеме гетероструктуры макровключений кристаллических вторичных фаз. Из полученных рентгеновских данных следует, что промежуточный слой BSTO и электроды SRO в выращенных гетероструктурах были четко преимущественно ориентированы как азимутально, так и относительно нормали к плоскости подложки. Эффективный параметр элементарной ячейки ($a_{\text{BSTO}} = 3.910 \text{ \AA}$) промежуточного слоя BSTO, рассчитанный с использованием значения 2θ для рентгеновского пика $(220)\text{BSTO}$ на визуализированном рентгеновском скане, рис. 1, *a*, практически совпадал с параметром ячейки для соответствующего объемного кристалла [12]. Механические напряжения в нижнем электроде SRO частично релаксировали в процессе формирования и охлаждения в атмосфере кислорода, на это указывает полученная с использованием рентгеновских данных оценка ($\sim 3.93 \text{ \AA}$) параметра его элементарной ячейки.

Изображение свободной поверхности верхнего электрода из рутената стронция в выращенной гетероструктуре SRO/BSTO/SRO приведено на вставке к рис. 1, *b*. Электрод состоит из кристаллических зерен, латеральный размер которых равен 20–50 nm. Межзеренные границы декорированы характерными углублениями. Азимутальная разориентация кристаллических зерен составляла порядка 0.5° (оценка получена с учетом данных по полуширине рентгеновских пиков на измеренных φ -сканах).

3.2. ϵ и $\tan \delta$ промежуточного слоя BSTO. Температурные зависимости емкости пленочного конденсатора SRO/BSTO/SRO, полученные при $V_b = 0$ и 2.5 V показаны на рис. 2, *a*. Четко выраженный максимум на зависимости $C(T, V_b = 0)$ наблюдался при температуре $T_M \approx 75 \text{ K}$. Для сравнения следует отметить, что максимальные значения емкости аналогичных пленочных конденсаторов с промежуточным слоем SrTiO_3 наблюдались [6] при температурах, меньших T_M . Согласно данным, приведенным в [12,13], температура Кюри–Вейсса (T_{CW}) для твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ примерно линейно возрастает от 30 до 400 K с увеличением x от нуля до единицы. В электрическом поле $E = V_b/d = 25 \text{ kV/cm}$ емкость сформированных пленочных конденсаторов SRO/BSTO/SRO уменьшалась на 50–60% в широком (4.2–100 K) интервале температур (рис. 2, *a*), а размытый максимум на кривой $C(T, V_b = 2.5 \text{ V})$ сдвигался в сторону высоких температур.

На рис. 2, *a* приведена температурная зависимость отношения ϵ_0/ϵ для пленки BSTO (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума). В температурном интервале 200–350 K зависимость $\epsilon_0/\epsilon(T)$ может быть аппроксими-

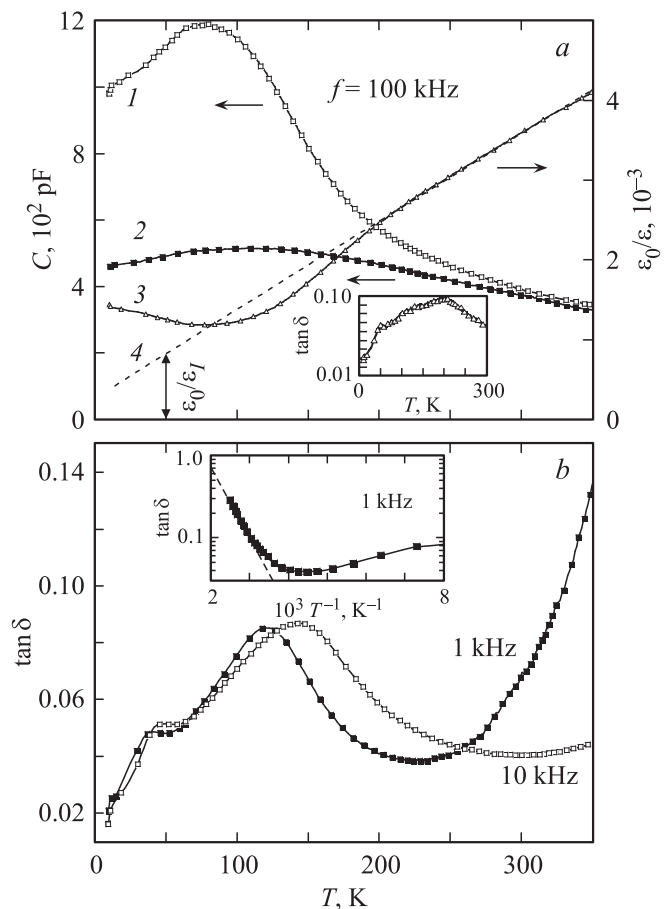


Рис. 2. *a*) Температурные зависимости емкости пленочного конденсатора SRO/BSTO/SRO, полученные при напряжении смещения, равном нулю (1) и +2.5 V (2). 3 — температурная зависимость отношения ϵ_0/ϵ для промежуточного слоя BSTO, 4 — касательная (показана штриховой линией) к кривой 3 в интервале температур 200–350 K. На вставке — температурная зависимость $\tan \delta$ для пленочного конденсатора SRO/BSTO/SRO, визуализированная при $V_b = 0$ ($f = 100 \text{ kHz}$). *b*) Температурные зависимости $\tan \delta$ для пленочного конденсатора SRO/BSTO/SRO, полученные при различной частоте измерительного сигнала (указана около кривых). На вставке — зависимость $\tan \delta$ от обратной температуры для того же конденсатора при $f = 1 \text{ kHz}$.

мирована соотношением

$$\epsilon/\epsilon_0 = C_0^{-1}(T - T_{\text{CW}}) + \epsilon_0/\epsilon_I, \quad (1)$$

где $C_0 \approx 1.1 \cdot 10^5$, $T_{\text{CW}} \approx 50 \text{ K}$ незначительно отличается от константы Кюри и температуры Кюри–Вейсса для керамических объемных образцов BSTO [12]. Первое слагаемое в правой части соотношения (1) отражает вклад C_{BSTO} в емкость плоскопараллельного конденсатора SRO/BSTO/SRO со стороны промежуточного слоя, а второе связано с емкостью C_I межфазных границ, причем C_{BSTO} и C_I соединены последовательно $C = C_{\text{BSTO}} \cdot C_I / (C_{\text{BSTO}} + C_I)$. Появление второго слагаемого в правой части соотношения (1) обусловлено

проникновением электрического поля в оксидные электроды [14]. Отношение $\varepsilon_0/\varepsilon_l$ показано на рис. 2, *a* двухсторонней стрелкой. Величина ε_l не зависит от температуры и частоты измерительного сигнала и, как следует из данных, приведенных на рисунке, равна примерно $1200\varepsilon_0$. Используя приведенное значение ε_l , мы получили оценку удельной емкости $C^* = 2\varepsilon_l/d \approx 2.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, сосредоточенной на единице поверхности межфазной границы SRO/BSTO в гетероструктурах SRO/BSTO/SRO. Полученная оценка C^* незначительно отличается от соответствующего значения для межфазной границы между слоем сегнетоэлектрика и пленкой благородного металла [14].

На рис. 3 показано изменение отношения $\varepsilon/\varepsilon_0$ для пленки BSTO в процессе сканирования напряженности электрического поля E от -25 до $25 \text{ kV}/\text{cm}$ при температуре 147 K . Электрическое поле увеличивает ангармонизм решеточных колебаний в сегнетоэлектрике, что индуцирует понижение его диэлектрической проницаемости. Максимальные значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ для слоя BSTO наблюдались при $E \approx 0.15 \text{ kV}/\text{cm}$. Сдвиг максимума на зависимости $\varepsilon(E)/\varepsilon_0$ относительно точки $E = 0$ может быть обусловлен присутствием в сегнетоэлектрической пленке внутреннего электрического поля, появление которого связано с различиями в структуре и зарядовом состоянии нижней и верхней межфазных границ SRO/STO в сформированных пленочных конденсаторах.

Согласно [15], зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от E при низкой напряженности электрического поля может быть аппроксимирована соотношением

$$\varepsilon^{-1} = \eta(T) + 3\xi^{-2}(T)\xi E^2, \quad (2)$$

где $\eta(T) = C_0(T - T_{\text{CW}})^{-1}$, ξ — параметр нелинейности, который не зависит от частоты измерительного сигнала и температуры [7], но существенно изменяется при варьировании направления электрического поля относительно кристаллографических осей в сегнетоэлектрике. Из соотношения (2) следует, что

$$\varepsilon^{-2} \cdot d\varepsilon/dE = -6\xi^{-2}(T)\xi E. \quad (3)$$

На рис. 3 приведена зависимость $\varepsilon^{-2} \cdot d\varepsilon/dE$ от E , визуализированная для пленки BSTO при $T = 147 \text{ K}$. Полученная практически линейная зависимость произведения $\varepsilon^{-2} \cdot d\varepsilon/dE$ от E в интервале -0.25 – $0.40 \text{ kV}/\text{cm}$ свидетельствует о независимости параметра ξ от напряженности поля при малой величине последнего. Это хорошо согласуется с результатами, приведенными в [15] для объемных образцов SrTiO_3 . Влияние поля на диэлектрическую проницаемость BSTO может быть обусловлено как упорядочением существующих электрических диполей [3], так и изменением параметров последних. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что в сильном электрическом поле ($E > 0.5 \text{ kV}/\text{cm}$) зависимость ε от E ослабевала, что частично связано с уменьшением параметра ξ .

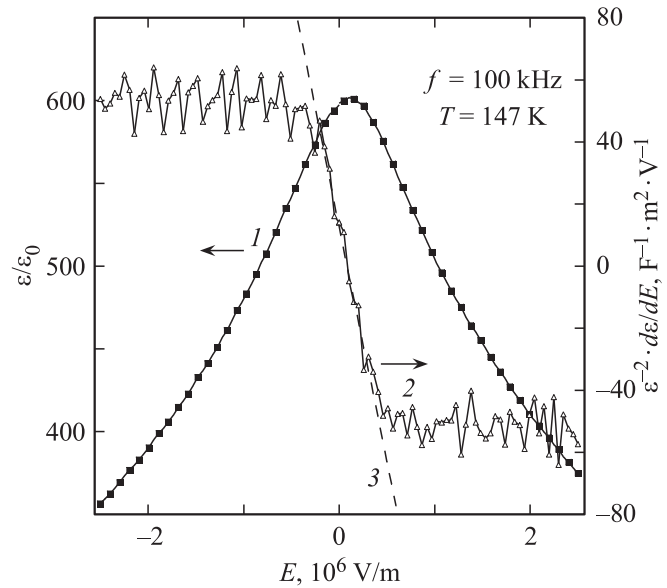


Рис. 3. Зависимости отношения $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1) и произведения $\varepsilon^{-2} \cdot d\varepsilon/dE$ (2) от напряженности электрического поля для слоя BSTO, полученные при $T = 147 \text{ K}$ ($f = 100 \text{ kHz}$). 3 — касательная (показана штриховой линией) к кривой 2.

Температурная зависимость $\tan \delta$, полученная для пленочной конденсаторной структуры SRO/BSTO/SRO при частоте измерительного сигнала 100 kHz , приведена на вставке на рис. 2, *a*. При температуре жидкого гелия тангенс угла диэлектрических потерь имел значение порядка 10^{-2} и слабо зависел от частоты измерительного сигнала. Появление размытого максимума на кривой $\tan \delta(T)$ при $T \approx 50 \text{ K}$ (рис. 2, *b*), может быть обусловлено формированием в слое BSTO сегнетоэлектрических доменов. На температурную зависимость $\tan \delta(T)$ пленочного конденсатора SRO/BSTO/SRO заметное влияние оказывают электронные процессы в нижнем электроде SRO и увеличение с температурой проводимости σ промежуточного слоя BSTO. Ферромагнитное упорядочение спинов в рутенате стронция, которое сопровождается резким изменением его электросопротивления, происходит при температурах порядка 155 K . Согласно [16], вклад электронной проводимости в $\tan \delta$ промежуточного слоя может быть представлен в виде

$$\tan \delta = (\varepsilon'' + \sigma/\omega)/\varepsilon, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f$, а ε'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости. Из соотношения (4) следует, что относительный вклад проводимости в $\tan \delta$ возрастает с уменьшением частоты измерительного сигнала. Это наглядно проявилось в резком возрастании тангенса угла диэлектрических потерь пленок BSTO при $T > 250 \text{ K}$, когда частота измерительного сигнала была понижена с 10 до 1 kHz (рис. 2, *b*). Зависимость $\tan \delta$ от T^{-1} (вставка на рис. 2, *b*) была использована для получения оценки энергии активации ($E_a \approx 0.08 \text{ eV}$) процесса, ответственного за экспоненциальный рост $\tan \delta$ с увеличением

температуры. Полученная величина E_a незначительно отличается от энергетического зазора между зоной проводимости и донорными уровнями, индуцированными кислородными вакансиями в титанате стронция [17].

4. Заключение

Использование подложек (110)LAO для выращивания трехслойных эпитаксиальных систем, в которых промежуточный слой BSTO интегрирован с проводящими электродами из рутената стронция, позволяет сформировать пленочные конденсаторы, направление [110]BSTO в которых перпендикулярно плоскости подложки. При температурах ниже 100 К диэлектрическая проницаемость слоя BSTO толщиной 1000 nm, помещенного между эпитаксиальными пленочными электродами из рутената стронция, понижается более чем в 2 раза в электрическом поле 25 kV/cm. Величина и температурная зависимость $\tan \delta$ пленочных конденсаторов SRO/BSTO/SRO существенно зависят от электронной проводимости промежуточного сегнетоэлектрического слоя.

Список литературы

- [1] D.C. DeGroot, J.A.Beall, R.B. Marks, D.A. Rudman. IEEE Trans. Appl. Supercond. **5**, 2272 (1995).
- [2] S.S. Gevorgian, D.I. Kaparkov, O.G. Vendik. IEE Proc. Microwaves Antennas Propag. **141**, 501 (1994).
- [3] K.M. Johnson. J. Appl. Phys. **33**, 2826 (1962).
- [4] R.A. Chakalov, Z.G. Ivanov, Yu.A. Boikov, P. Larsson, E. Carlsson, S. Gevorgian, T. Claeson. Physica C **308**, 279 (1998).
- [5] J. Krupka, R.G. Geyer, M. Kuhn, J.H. Hinken. Trans. Microwave Theory Techn. **40**, 2418 (1993).
- [6] Yu.A. Boikov, E. Olsson, T. Claeson. Phys. Rev. B **74**, 024 114 (2006).
- [7] G. Rupprecht, R.O. Bell, B.D. Silverman. Phys. Rev. **123**, 97 (1961).
- [8] R.W.J. Wyckoff. Crystal structures. 2nd ed. Interscience, N.Y. (1964) V. 2. P. 394.
- [9] J.C. Jiang, W. Tian, X. Dan, Q. Gan, C.B. Eom. Mater. Sci. Eng. B **56**, 152 (1998).
- [10] J.-P. Maria, H.L. McKinstry, S. Trolier-McKinstry. Appl. Phys. Lett. **76**, 3382 (2000).
- [11] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. ФТТ **43**, 2170 (2001).
- [12] A.D. Hilton, B.W. Ricketts. J. Phys. D **29**, 1321 (1996).
- [13] W. Jackson, W. Reddish. Nature **156**, 717 (1945).
- [14] H.Y. Ku, F.G. Ullman. J. Appl. Phys. **35**, 265 (1964).
- [15] J.M. Worlock, P.A. Fleury. Phys. Rev. Lett. **19**, 1176 (1967).
- [16] P. Dorenbos, H.W. den Hartog, R. Kruizinga, S. Vrind. Phys. Rev. B **35**, 5774 (1987).
- [17] Yu.A. Boikov, T. Claeson. Physica C **336**, 300 (2000).