

06,13

## Особенности сегнетоэлектрического состояния в двухслойных гетероструктурах на основе титаната бария-стронция

© Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, С.В. Бирюков

Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: mukhortov1944@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2017 г.  
В окончательной редакции 21 июня 2017 г.)

Исследованы структурные свойства однослойных и двухслойных гетероструктур на основе пленок титаната бария-стронция различного состава, осажденных по механизму Франка–Ван дер Мерве на подложку оксида магния. Гетероструктуры созданы ВЧ-распылением стехиометрических керамических мишеней в распылительной системе „Плазма 50 СЭ“. Принципиальное отличие данного способа осаждения от известных аналогов состоит в том, что рост монокристаллических пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильноточного высокочастотного разряда при распылении керамической мишени на кластерном уровне. Установлены особенности проявления сегнетоэлектрического состояния в двухслойных гетероструктурах при изменении порядка следования пленок с различным составом титаната бария-стронция.

Исследование выполнено в рамках реализации Государственного задания на 2017 г. (проект № 0120-1354-247), а также при поддержке РФФИ (грант № 16-29-14013).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45297.186

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические гетероструктуры, состоящие из слоев различного состава (многослойные и сверхрешетки), сформированные на диэлектрических подложках, интенсивно исследуются [1–3] с целью повышения диэлектрической проницаемости [4] и ее термостабильности, понижения диэлектрических потерь и увеличения диэлектрической нелинейности под действием внешнего электрического поля для задач сверхвысокочастотной микроэлектроники [5–8]. Исследования направлены на поиски новых путей управления свойствами гетероструктур за счет деформации элементарной ячейки в тонкой пленке и интерфейсного влияния [5,6]. Деформация ячейки вызывается несоответствием параметров решетки подложки и пленки и различием их коэффициентов теплового расширения. Управление деформацией элементарной ячейки в гетероструктурах в настоящее время проводится подбором материала пленки и подложки или созданием буферного слоя. Развитие последнего трансформировалось в новое направление — создание многослойных гетероструктур. Именно таким образом было достигнуто уменьшение токов утечки в сегнетоэлектрических элементах за счет создания многослойных гетероструктур сегнетоэлектрик–диэлектрик [9]. Тем не менее, исследования двухслойных пленок  $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$  с различным значением  $x$  не привели к ожидаемой суперпозиции температурной зависимости диэлектрической проницаемости в таких гетероструктурах по сравнению с однослойными [10]. Одним из направлений, связанным с поисками путей эффективного управления свойствами гетероструктур на

основе сегнетоэлектриков, является „доменная инженерия“ — управление свойствами через изменение доменной конфигурации под действием двумерных напряжений [4,11–13]. Возникновение спонтанной деформации в результате первого фазового перехода после осаждения и формирование доменной структуры естественно влияет на конечные двумерные деформационные поля. Вопросу эффективности данного механизма и посвящено наше исследование. Влияние на свойства формирующейся после осаждения пленки доменной структуры и ее вклад в деформацию элементарной ячейки исследовались нами на примере двухслойников  $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$  с  $x = 0.8$  и  $x = 0.4$  (BST08, BST04 соответственно) при использовании различной последовательности двух слоев. Как показано в [14], доминирующим фактором в деформации ячейки могут оказаться механизмы роста. Поэтому в настоящей работе при создании многослойных гетероструктур использовался механизм роста по Франку–Ван дер Мерве, который идентифицировался по морфологии поверхности методами растровой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопах Tecnai G2 и FEI Titan 80-300.

### 2. Эксперимент

Многослойные гетероструктуры BST08/BST04/MgO и BST04/BST08/MgO на (100) MgO создавались высокочастотным распылением керамических мишеней на двух установках „Плазма СЭ50“. Установлено, что при прерывистом осаждении гетероэпитаксиальный рост различных составов продолжается без ухудшения структур-

ного совершенства. Принципиальное отличие данного способа осаждения от известных аналогов состоит в том, что рост монокристаллических пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильноточного высокочастотного разряда при распылении керамической мишени на кластерном уровне [15]. Показано, что энергетическое состояние дисперсной фазы наиболее адекватно отображается обобщенным параметром ( $b$ ) (энергетика пучковых электронов), количественное определение которого проводилось на основе оптической эмиссионной спектроскопии. Механизмами роста, степенью структурного совершенства, а тем самым и свойствами пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства  $b, p, q$ , где  $q$  — степень структурного совершенства пленки,  $p$  — давление кислорода. Таким образом, впервые многопараметрическую задачу условий получения пленок удалось свести к одной фазовой диаграмме, что существенно упрощает создание гетероструктур по заданному механизму роста (по Франку–Ван дер Мерве или по Вольмера–Вебера).

Ранее [16,17] нами было установлено, что параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  пленок BST на (001)MgO, выращенных по Франку–Ван дер Мерве, в области толщин пленок от 6 до 70 nm изменяются незначительно, причем параметр  $a$  больше, чем параметр  $c$ , что связано с присутствием в пленках двумерных растягивающих напряжений в плоскости подложки. В области толщин пленок, превышающих 70 nm, происходит изменение знака напряжений в пленках: двумерные растягивающие напряжения в плоскости подложки изменяются на сжимающие. Это позволяет исследовать особенности проявления сегнетоэлектрического состояния в пленках наноразмерной толщины, в которых реализуются растягивающие либо сжимающие двумерные напряжения для одной системы пленка–подложка.

В настоящей работе исследовались двухслойные гетероструктуры BST08/BST04/MgO и BST04/BST08/MgO при толщине каждого слоя меньше 70 nm для реализации двумерных напряжений растяжения [9]. Толщина пленок определялась по времени напыления и уточнялась по высоте ступеньки после удаления части пленки BST, измеренной на атомном силовом микроскопе „Интегра“ фирмы НТ-МДТ. Структурное совершенство двухслойных структур, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и вдоль плоскости подложки, а также эпитаксиальные соотношения между слоями пленки и подложкой при комнатной температуре устанавливались нами рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\Theta - 2\Theta$ -метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений). При описании результатов исследования нами выбрана координатная система, в которой нормальная к поверхности пленки ось обозначена как ось  $c$ , оси  $a$  и  $b$  располагаются в плоскости подложки. Параметры элементарной ячейки рассчитывались в орторомбическом приближении. Разделение перекрывающихся линий про-

извонилось с помощью функции Войта. Линейная плотность дислокаций ( $\rho$ ) на границе раздела между пленкой и подложкой или на границе раздела между двумя слоями рассчитывалась по формуле  $\rho = (a - a_s)/(a \cdot a_s)$ , где  $a_s$  — параметр решетки подложки или нижнего слоя. Для MgO  $a_s = 0.4211$  nm. Деформация решетки ( $\eta$ ) определялась по формуле  $\eta = (a - a_0)/a_0$ , где  $a_0$  — псевдо-кубический параметр решетки объемного материала. Для BST04  $a_0 = 0.3942$  nm, а для BST08  $a_0 = 0.3982$  nm.

Для изучения диэлектрических характеристик на поверхности гетероструктуры методами взрывной литографии формировались планарные электроды в форме встречно-штыревого преобразователя (ВШП) с алюминиевыми электродами (300 nm) и ванадиевым подслоем (40 nm). Взрывная литография обеспечивала отсутствие металла во всем технологическом цикле изготовления ВШП и исключала изменение поверхности гетероструктуры при удалении металла, необходимым для обычной литографии. Расстояние между штырями составляло 2  $\mu$ m при их количестве 76 шт. с перекрытием электродов 318  $\mu$ m. Емкость, проводимость и токи утечки планарных конденсаторов измерялись на измерителе параметров полупроводникового прибора Keightley 4200SCS на частоте 1 MHz при помощи зондовой станции PM-5 MicroТес.

Для исследования динамики переключения поляризации при различных амплитудах переменного пилообразного поля (от 0.5 до 300 kV/cm) в диапазоне частот ( $10^{-3} - 10^4$ ) Hz была использована модифицированная методика Сойера–Тауэра. Для обеспечения высокого входного сопротивления, необходимого для работы на инфранизких частотах, сигнал с эталонного конденсатора ( $C_0 = 1.0 \mu$ C) подавался на согласующий усилитель с высоким входным сопротивлением и единичным коэффициентом усиления. Сигнал воздействия с генератора через делитель напряжения и сигнал поляризации, снимаемый с выхода согласующего усилителя, подавались на два независимых аналого-цифровых канала платы сбора данных. Для независимого ввода и оцифровки сигналов с входов АЦП применялись два отдельных потока в программной реализации драйвера платы сбора данных. Это позволяло проводить независимо измерения, как полевого воздействия, так и поляризационного сигнала от времени [16].

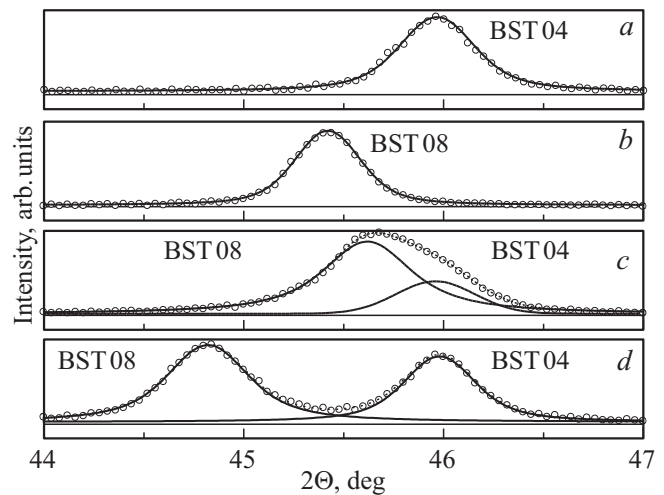
### 3. Результаты и обсуждение

Исследование возникновения дислокаций несоответствия в гетероструктурах MgO/BST и их изменения с толщиной проводилось методами микроскопии высокого разрешения [17]. Установлено, что при толщине пленок BST08 менее 6 nm дислокации несоответствия находятся выше границы раздела пленка–подложка и равномерно распределены по толщине пленки с расстояниями между дислокациями 4 nm. С увеличением толщины пленки они становятся более упорядоченными и, начиная с 10 nm,

располагаются только на границе раздела, образуя дислокационную сетку с периодом примерно 12 nm. Расчетный период следования дислокаций несоответствия с учетом параметров решеток для объемных материалов BST и MgO составляет примерно 7.3 nm. Для пленок толщиной более 70 nm период следования дислокаций резко изменяется и составляет 3.6 nm, т.е. меньше расчетного периода, что свидетельствует о напряжениях сжатия в пленке. Таким образом, электронная микроскопия высокого разрешения позволила подтвердить данные рентгеноструктурного анализа о наличии в пленках толщиной меньше 70 nm двумерных деформационных полей растягивающего типа. Естественно, для гетероструктур MgO/BST изменение двумерного растяжения на двумерное сжатие приводит к существенным изменениям свойств [18].

Для всех исследованных двухслойных гетероструктур MgO/BST08/BST04 и MgO/BST04/BST08 (толщина каждого слоя 40 nm) по данным  $\phi$ -сканирования асимметричных рефлексов (113) и (103) слоев пленки и подложки наблюдалась полная параллельная ориентация как между слоями, так и с подложкой. Вертикальная разориентировка слоев пленки составляла  $\sim 0.6^\circ$ . Анализ полуширин асимметричных отражений от слоев пленки, записанных при неподвижных счетчике и образце при вращении структуры вокруг нормали к плоскости роста, показал, что азимутальная разориентировка составляет менее  $0.5^\circ$ .

Рентгенодифракционное исследование гетероструктур MgO/BST08, MgO/BST04, MgO/BST08/BST04 и MgO/BST04/BST08, выполненное при комнатной температуре, выявило наличие особенностей в параметрах элементарных ячеек пленок. Фрагменты рентгенограмм приведены на рис. 1. При комнатной температуре объемные образцы BST08 имеют тетрагональную симметрию с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.3978$  nm,  $c = 0.3991$  nm, а BST04 — кубическую  $a = b = c = 0.3942$  nm. Параметры элементарной ячейки пленки BST в направлении, перпендикулярном подложке, в однослойных гетероструктурах MgO/BST04 (рис. 1, *a*) и MgO/BST08 (рис. 1, *b*) равны соответственно 0.3945 и 0.3988 nm. Параметр элементарной ячейки в плоскости подложки для BST04  $a = b = 0.3952$  nm, а для BST08  $a = b = 0.4001$  nm, т.е. больше, чем соответствующие параметры  $c$  по нормали к подложке. Деформация решетки и линейная плотность дислокаций на границе раздела между пленкой и подложкой для BST04 равны  $\eta = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 1.6 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$ , а для BST08 —  $\eta = 4.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 1.25 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$ . Таким образом, в однослойных гетероструктурах MgO/BST04 и MgO/BST08 присутствуют двумерные напряжения растяжения. Пленка BST04 находится в парафазе, а пленка BST08 в сегнетофазе, в которой вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости подложки (*aa*-фаза). Для пленки BST08 температура перехода из парафазы в сегнетофазу, по данным рентгеноструктурного анализа, происходит при температуре  $\sim 490$  K. Детальное рассмотрение фазовых

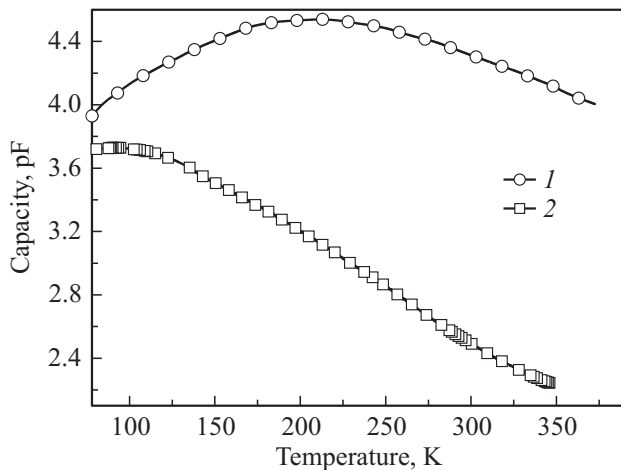


**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм с экспериментальным профилем рефлекса (002) (кружочки) и разложение профиля на составляющие контуры (сплошные линии) гетероструктур: *a* — MgO/BST04, *b* — MgO/BST08, *c* — MgO/BST08/BST04 и *d* — MgO/BST04/BST08.

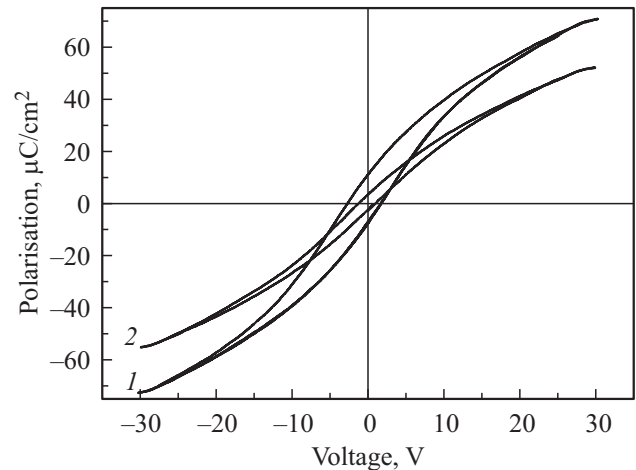
состояний для однослойных структур BST08 проведено в наших работах [19,20].

На основе анализа рефлексов (002) от гетероструктуры MgO/BST08/BST04 (рис. 1, *c*) установлено, что для нижнего слоя BST08 параметры элементарной ячейки равны  $c = 0.3974$  nm и  $a = b = 0.4006$  nm, деформация решетки и линейная плотность дислокаций на границе раздела между пленкой BST08 и подложкой равны  $\eta = 6.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 1.22 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что в двухслойной гетероструктуре MgO/BST08/BST04 двумерные напряжения растяжения в слое BST08 больше, чем в однослойной пленке BST08. Для пленки BST08 температура перехода из парафазы в сегнетоэлектрическую *aa*-фазу происходит при температуре  $T \sim 520$  K [20], т.е. выше, чем для однослойной пленки. Для верхнего слоя BST04 параметры решетки  $c = 0.3947$  nm и  $a = b = 0.3938$  nm,  $\eta = -1.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 0.42 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$ , т.е. в этом слое присутствуют напряжения сжатия.

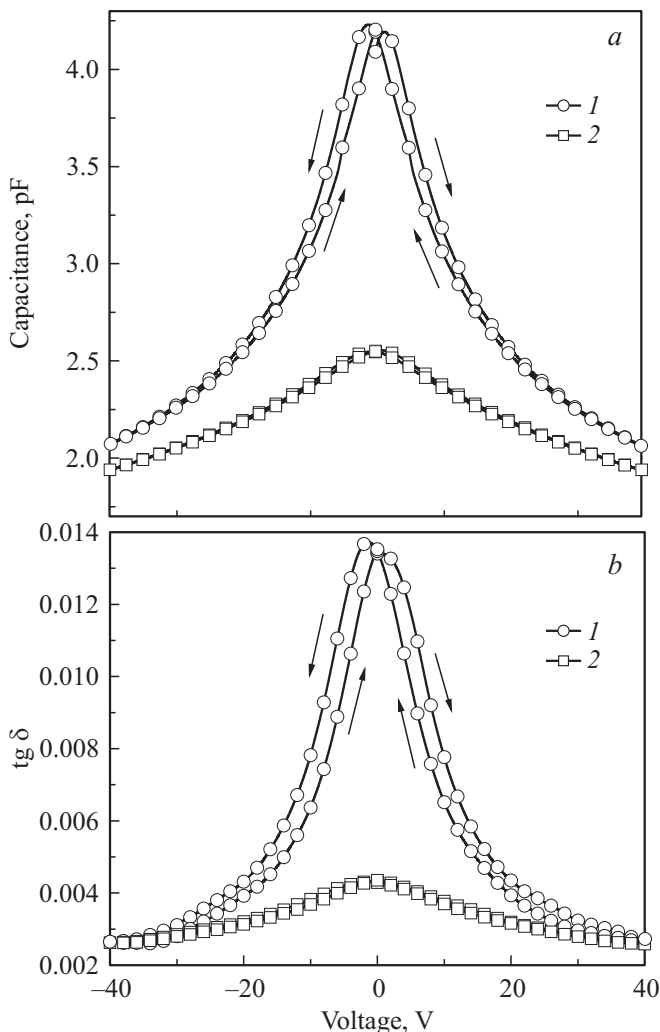
При изменении порядка чередования слоев MgO/BST04/BST08 (рис. 1, *d*) деформация элементарной ячейки каждого слоя существенно изменяется по сравнению с гетероструктурой MgO/BST08/BST04. Для нижнего слоя BST04 параметры элементарной ячейки равны  $c = 0.3947$  nm и  $a = b = 0.3953$  nm,  $\eta = 2.7 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 1.5 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что в двухслойной гетероструктуре MgO/BST04/BST08 в слое BST04 присутствуют двумерные напряжения растяжения. Для верхнего слоя BST08 в этой двухслойной структуре  $c = 0.4039$  nm и  $a = b = 0.3955$  nm,  $\eta = -6.7 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 1.5 \cdot 10^6$  cm $^{-1}$  присутствуют двумерные напряжения сжатия. По данным рентгеноструктурного анализа [20], при такой величине двумерных напряжений сжатия в слое BST08 при температуре



**Рис. 2.** Температурные зависимости емкости двухслойных гетероструктур в зависимости от порядка чередования слоев: 1 — MgO/BST08/BST04, 2 — MgO/BST04/BST08.



**Рис. 4.** Зависимость поляризации от внешнего полевого воздействия при температуре 77 К при различном чередовании слоев: 1 — MgO/BST08/BST04, 2 — MgO/BST04/BST08.



**Рис. 3.** Зависимости емкости (а) и тангенса потерь (b) от внешнего полевого воздействия двухслойных гетероструктур при различном порядке чередования слоев: 1 — MgO/BST08/BST04, 2 — MgO/BST04/BST08.

$T \sim 550$  К происходит переход из парафазы в сегнетоэлектрическую  $c$ -фазу, в которой вектор спонтанной поляризации направлен вдоль нормали к подложке.

Таким образом, две гетероструктуры MgO/BST08/BST04 и MgO/BST04/BST08 имеют качественные различия фазовых состояний в слоях BST08 при комнатной температуре. Такое различие должно существенно изменить диэлектрические характеристики.

Измерения зависимости диэлектрических характеристик структур от температуры показали, что температура фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу для гетероструктуры (MgO/BST04/BST08) на 120 градусов ниже, чем в (MgO/BST08/BST04) и равна 448 К (рис. 2). Диэлектрическая управляемость (изменение диэлектрической проницаемости под действием внешнего электрического поля) в структуре MgO/BST08/BST04 в два раза выше, чем в MgO/BST04/BST08, при диэлектрических потерях на уровне 0.01 (рис. 3).

При исследовании реполяризации гетероструктур установлено, что форма петли диэлектрического гистерезиса при температуре 77 К не зависит от частоты во всем диапазоне ( $10^{-3}$ – $10^4$ ) Hz в пределах ошибки измерений. На рис. 4 приведены петли диэлектрического гистерезиса, измеренные на частоте 5 Hz. Видно, что реориентационная поляризация при изменении чередования слоев в гетероструктурах MgO/BST04/BST08 и MgO/BST08/BST04 составляет 25 и  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , а остаточная поляризация равна 5 и  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  соответственно.

#### 4. Заключение

В зависимости от порядка следования слоев BST различного состава в двухслойных гетероструктурах MgO + Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> + Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> происходит усиление

ние двумерного растягивающего напряжения в прилегающем к подложке слое (не зависимо от чередования слоев) по сравнению с однослойными гетероструктурами. В верхних же слоях BST04 или BST08 присутствуют двумерные напряжения сжатия. Отмеченные эффекты определяются нелинейным взаимодействием слоев между собой и подложкой, которое приводит к изменению симметрии решетки (*aa*-фаза), а также влиянием доменной структуры, формирующейся после осаждения  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  в качестве первого слоя. Это проявляется в образовании дополнительной сетки дислокаций на границах двух сегнетоэлектрических слоев по сравнению с однослойными гетероструктурами.

Таким образом, использование двухслойных гетероструктур открывает новые возможности для управления диэлектрическими свойствами гетероструктур, что важно при использовании их в качестве электрически управляемых устройств сверхвысокочастотного и оптического диапазонов. С практической точки зрения интересен факт повышения термостабильности диэлектрической проницаемости на уровне 2% в интервале температур от  $-50$  до  $50^\circ\text{C}$  для гетероструктуры ( $\text{MgO}/\text{BST08}/\text{BST04}$ ) при сохранении высокой диэлектрической управляемости  $n = C_0/C_{V=40\text{V}} > 2$ . При изменении чередования слоев  $\text{tg } \delta$  понижается до значения 0.004 при  $n = C_0/C_{V=40\text{V}} > 1.5$ .

Следует отметить, что при статическом электрическом поле  $20\text{V}/\text{mim}$  значения емкости и  $\text{tg } \delta$  структур принимают одинаковые значения для гетероструктур с различным чередованием исследуемых составов. Этот факт может свидетельствовать о нивелировании диэлектрических параметров структур в сильном электрическом поле, первоначально различающихся из-за различных внутренних механических напряжений.

## Список литературы

- [1] S. Corkovic, Q. Zhang. *J. Appl. Phys.* **105**, 061610 (2009).
- [2] M.W. Cole, E. Ngo, C. Hubbard, S.G. Hirsch, M. Ivill, W.L. Sarney, J. Zhang, S.P. Alpay. *J. Appl. Phys.* **114**, 164107 (2013).
- [3] Y. Lin, C.L. Chen. *J. Mater. Sci.* **44**, 5274 (2009).
- [4] H.N. Lee, H.M. Christen, M.F. Chisholm, C.M. Rouleau, D.H. Lowndes. *Nature.* **433**, 395 (2005).
- [5] M. Tyunina, I. Jaakola, M. Plekh, J. Levoska. *J. Electroceram* **24**, 15 (2010).
- [6] M. Liu, C. Ma, G. Collins, J. Liu, C. Chen, A.D. Alemayehu, G. Subramanyam, Y. Ding, J. Chen, C. Dai, Y.L. Me W Cole. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 338 (2013).
- [7] B.D. Qu, M. Evstigneev, D.J. Johnson, R.H. Prince. *Appl Phys. Lett.* **72**, 1394 (1998).
- [8] B. Misirlioglu, G. Akcay, S. Zhong, S.P. Alpay. *J. Appl. Phys.* **101**, 036107 (2007).
- [9] T.Q. Ngo, A.B. Posadas, M.D. McDaniel, C. Hu, J. Bruley, E.T. Yu, A.A. Demkov, J.G. Ekerdt. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082910 (2014).
- [10] I. Jaakola, J. Levoska, M. Tyunina. *Ferroelectrics* **335**, 127 (2006).
- [11] F. Xue, J.J. Wang, G. Sheng, E. Huang, Y. Cao, H.H. Huang, P. Munroe, R. Mahjoub, Y.L. Li, V. Nagarajan, L.Q. Chen. *Acta Mater.* **61**, 2909 (2013).
- [12] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. *Nature* **430**, 758 (2004).
- [13] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 171 (2003).
- [14] В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, С.В. Бирюков, А.С. Анохин, Ю.И. Юзюк. *ЖТФ* **86**, 93 (2016).
- [15] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮИЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [16] V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, P.A. Zelenchuk, Yu.I. Yuzyuk. *Integrated Ferroelectrics* **107**, 83 (2009).
- [17] В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, А.А. Маматов, О.М. Жигалина, А.Н. Кускова. *ЖТФ* **80**, 77 (2010).
- [18] В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, С.В. Бирюков, А.С. Анохин, Ю.И. Юзюк. *ЖТФ* **86**, 93 (2016).
- [19] Ю.И. Головко, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, P.E. Janolin, B. Dkhil. *ФТТ* **50**, 467 (2008).
- [20] P.-E. Janolin, A.S. Anokhin, Z. Gui, V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, N. Guiblin, S. Ravy, M.El. Marssi, Yu.I. Yuzyuk, L. Bellaiche, B. Dkhil. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 292201 (2014).