

05;06;11;12

Влияние внутренних деформационных полей на управляемость наноразмерных сегнетоэлектрических пленок в планарном конденсаторе

© В.М. Мухортов,¹ Ю.И. Головки,¹ А.А. Маматов,¹ О.М. Жигалина,² А.Н. Кускова,² А.Л. Чувилин³¹ Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия² Институт кристаллографии РАН,
119333 Москва, Россия³ University of Ulm, Germany
e-mail: muhortov@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 8 июля 2009 г.)

Рентгенодифракционными методами и просвечивающей электронной спектроскопией высокого разрешения исследованы наноразмерные сегнетоэлектрические гетероэпитаксиальные пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, выращенные по слоевому механизму роста на подложках (100) MgO. Установлено, что при изменении толщины пленок релаксация напряжений происходит посредством образования дислокаций несоответствия на границе раздела между пленкой и подложкой. Существует критическая толщина (~ 40 nm) пленок, ниже которой в пленках имеют место напряжения растяжения, а выше — напряжения сжатия. Приведены примеры влияния напряжений на диэлектрические характеристики пленок.

Введение

Гетероструктуры титаната бария—стронция $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) на (100) срезах MgO в настоящее время интенсивно исследуются с целью использования их в качестве электронно-управляемых элементов нового поколения для сверхвысокочастотных систем связи. Перестраиваемые цепи, внедренные в системы связи, приведут не только к качественному улучшению характеристик уже существующих разработок, но позволят создавать системы принципиально нового класса, способные привести в мобильные сверхскоростные системы принципы самоорганизации, в частности такой важный элемент, как самооптимизацию.

Диэлектрическая постоянная BST может быть изменена более чем в три раза путем приложения постоянного напряжения при токе < 1 nA. На основе этого эффекта разрабатываются такие электронно-управляемые устройства, как фильтры, фазовращатели, управляемые напряжением генераторы, линии задержки [1–3]. Однако к настоящему времени эти исследования не вышли за рамки лабораторных устройств в силу несовершенства технологии их создания и, как следствие, — отсутствия надежных данных об особенностях проявления сегнетоэлектрического состояния в структуре $(Ba,Sr)TiO_3$ —MgO с наноразмерными пленками.

Изменение сегнетоэлектрического состояния связано с тем, что в эпитаксиальных пленках возникают большие внутренние механические напряжения, обусловленные несоответствием параметров решетки пленки и подложки, существенной разницей в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также возникновением спонтанной поляризации при переходе из параэлектрической области в сегнетоэлек-

трическую фазу после создания гетероструктуры. В результате этого в пленке происходят структурные изменения, индуцированные механическим напряжением, что, в свою очередь, приводит к изменениям характеристик фазового перехода и внутренних поляризационных состояний [4–9]. Естественно, это должно отразиться на зависимости диэлектрической проницаемости от внешнего электрического поля, особенно при переходе к наноразмерным сегнетоэлектрическим пленкам.

В настоящей работе приводятся результаты исследования структурных и диэлектрических характеристик наноразмерных эпитаксиальных пленок BST.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для получения пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на (001) срезах монокристаллов MgO использовалась методика высокочастотного распыления стехиометрических мишеней того же состава при повышенном давлении кислорода [9–11]. Основное отличие используемой методики осаждения от известных состояло в том, что для обеспечения роста пленок по слоевому механизму использовался сильноточный высокочастотный (ВЧ) разряд.

Подводимая ВЧ-мощность 70 W/cm², специальная геометрия электродов, высокое давление кислорода (0.5 Torr) позволяли создавать в плазме микрочастицы исходного оксида, которые служили паровой фазой для растущей пленки. Температура подложки в процессе осаждения пленок поддерживалась постоянной 650°C . Контроль процесса осаждения пленок осуществлялся на основе данных оптической спектроскопии о пространственном распределении излучения распыления

компонент. Слоевой механизм роста с атомарно-гладкой поверхностью был подтвержден исследованиями поверхности пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии.

Шероховатость поверхности пленок в среднем по пленке составляла ~ 0.4 nm. Толщина пленок при толщине $L > 100$ nm определялась на микроинтерферометре МИИ-4, а при $L < 100$ nm — по времени напыления, с учетом того, что скорость напыления более толстых пленок составляла 10.5 nm/min, а также с помощью электронно-микроскопических изображений поперечных срезов.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Θ – 2Θ метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений, гониометрическая приставка для исследования текстур ГП-14). Рентгенодифракционное исследование показало, что интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов от пленок, толщина которых превышает 5 nm, достаточна для надежного определения как параметров элементарной ячейки пленки, так и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой.

Для определения рентгенодифракционным методом параметра элементарной ячейки пленки c (направление по нормали к пленке) использовались отражения (00 l) типа, а для параметров ячейки a в плоскости подложки использовались разрешенные условиями съемки отражения ($h0l$) и эквивалентный набор отражений (c перестановками между индексами h и k) для определения параметра b . Параметры решетки a и b рассчитывались в орторомбическом приближении. Для всех исследованных пленок наблюдалось параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости срастания, т.е. $[100]_{\text{BST}}//[100]_{\text{MgO}}$, $[010]_{\text{BST}}//[010]_{\text{MgO}}$ и $[001]_{\text{BST}}//[001]_{\text{MgO}}$. Это свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой, что приводит к равенству параметров a и b и углу 90° между этими осями. Мозаичность (вертикальная разориентировка) пленок составляла $\sim 0.6^\circ$. Анализ полуширины асимметричных отражений от пленки, записанных при неподвижных счетчике и образце при вращении структуры вокруг нормали к плоскости подложки (φ -метод), показал, что азимутальная разориентировка пленок составляет менее 0.5° .

Рентгенодифракционные исследования пленок, выполненные при комнатной температуре, выявили наличие особенностей в зависимости параметров элементарной ячейки от толщины пленки (рис. 1). В области значений толщины менее 40 nm параметр решетки a (в плоскости подложки) больше, чем параметр c (вдоль нормали к плоскости подложки), т.е. в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки и

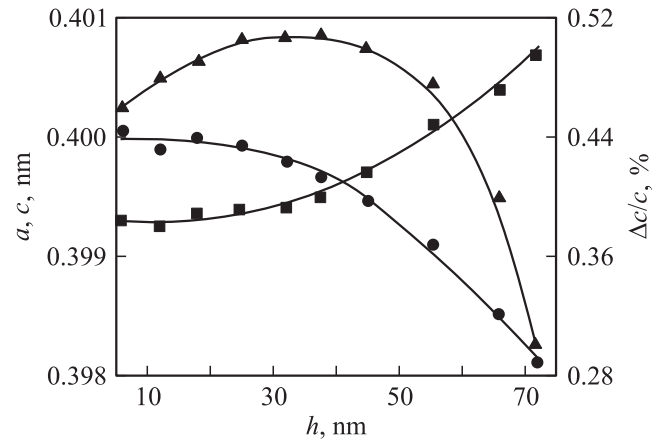


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки c (■), a (●) и неоднородных деформаций $\Delta c/c$ (▲) от толщины пленки h .

$c/a < 1$. В области значений толщины пленок > 40 nm параметр решетки c вдоль нормали к подложке увеличивается и становится большим по сравнению с параметром a в плоскости подложки, который уменьшается при увеличении толщины пленки ($c/a > 1$). В этой области значений толщины происходит изменение знака напряжений в пленках: растягивающие напряжения изменяются на сжимающие напряжения. Таким образом, существует критическая толщина пленок (~ 40 nm), ниже которой в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки, а выше которой в пленках наблюдаются сжимающие напряжения в плоскости подложки.

На рис. 1 также приведена зависимость неоднородной деформации $\Delta c/c$, определенная по уширению рентгеновских отражений 001 и 002, от толщины пленок, которая свидетельствует о том, что существует градиент деформаций по толщине пленки. Этот градиент вызван неоднородным распределением дефектов (вакансии, дислокации и т.д.) по толщине пленки. Такой градиент деформаций может сильно влиять как на диэлектрические свойства пленок, так и на смещение максимума диэлектрической проницаемости.

Для пленок в области наноразмерной толщины нами было проведено исследование границы раздела пленка–подложка с помощью электронных микроскопов Tescan G230ST и FEI Titan 80–300 с использованием широкоугольного детектора темного поля в просвечивающе-растровом режиме (HAADF STEM) при ускоряющем напряжении 300 kV. Для получения электронно-микроскопических изображений структуры пленок титаната бария–стронция и границы раздела BST–MgO были изготовлены поперечные срезы и образцы в „плане“ методами механической шлифовки и ионного утонения на установке Gatan PIPS molel 691 с энергией ионов аргона 4.5–5 keV.

На рис. 2, *a* представлено электронно-микроскопическое изображение при малом увеличении пленки толщиной 12 nm на подложке MgO. Следует обратить внимание на то, что поверхность пленки более гладкая, чем граница раздела пленка–подложка, на которой присутствует периодический контраст, характерный для всех исследованных нами пленок независимо от их толщины. Основными причинами его появления могут быть дислокации несоответствия, возникающие из-за различия периодов решеток пленки и подложки; разориентация блоков пленки, которая была обнаружена также при исследовании методами рентгенодифрактометрии, а также микрорельеф на поверхности подложки из-за качества полировки поверхности MgO.

Исследование структуры на атомном уровне с помощью электронной микроскопии высокого разрешения выявило также наличие азимутальной разориентировки отдельных участков пленки на 0.6° . На рис. 2, *b* приведено STEM-изображение с атомным разрешением границы раздела двух разориентированных участков пленки. Основной причиной такой разориентации, по-видимому, является качество полировки поверхности MgO, связанное с изменением рельефа подложки, как видно из рис. 2, *b*.

Для визуализации дислокаций был использован метод непрямого разрешения решетки с помощью картин муара [12]. При наложении двух кристаллических решеток возникает муаровый узор, образующийся за счет несоответствия периодов решеток (параллельный муаровый узор) или разницы ориентации (муаровый узор вращения).

На рис. 3, *a* представлен муаровый узор, наблюдавшийся при наложении решеток двух кристаллов MgO и BST. Период муарового узора, рассчитанный по формуле $D = d_1 d_2 / (d_1 - d_2)$, где D — период муарового узора, а d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния наложенных кристаллических решеток, равен 3.8 nm. На от-

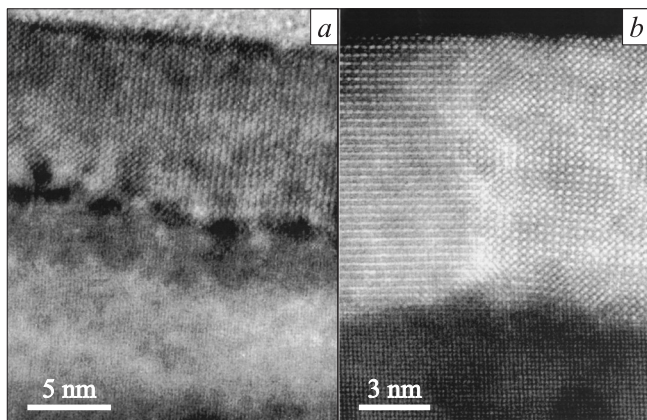


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения гетероструктуры BST–MgO: *a* — изображение пленки толщиной 12 nm при малом увеличении; *b* — STEM-изображение с атомным разрешением, свидетельствующее о локальной разориентировке участков вокруг вертикальной оси.

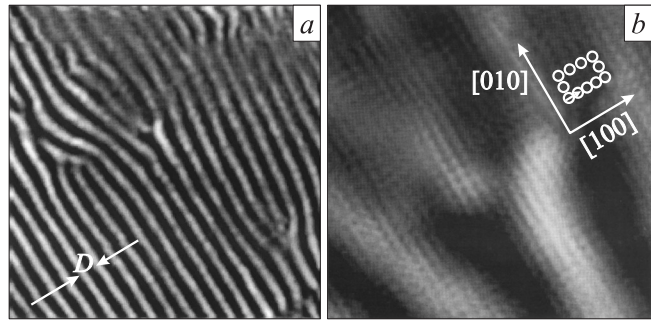


Рис. 3. *a* — параллельный муаровый узор, наблюдаемый при наложении двух кристаллических решеток (MgO и BST); *b* — отфильтрованное изображение кристаллической решетки с высоким разрешением на фоне муарового узора.

фильтрованном изображении (рис. 3, *b*) кристаллической решетки с высоким разрешением на фоне муарового узора видна дислокация с вектором Бюргенса [100], находящаяся в пленке.

Таким образом, расчет картин муара и фильтрация изображений высокого разрешения позволили установить, что наблюдаемый муаровый узор является параллельным, т.е. образованным за счет разницы периодов решеток MgO и BST, и позволяет визуализировать дислокации.

Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) позволяет напрямую визуализировать атомное строение исследуемых объектов. Для визуализации искажений решеток на границе раздела пленка–подложка BST–MgO применялись программы, основанные на методе анализа геометрической фазы [12].

На рис. 4 представлены изображения, иллюстрирующие последовательность этапов проведенного анализа структуры для пленки толщиной 6 nm. Первый этап (рис. 4, *a*) — получение светлопольного изображения границы раздела с высоким разрешением и соответствующего фурье-преобразования (рис. 4, *b*) с помощью стандартного пакета программ Digital Micrograph. При наличии вариаций периодов решетки коэффициенты Фурье являются функцией координаты. Эта функция в обратном пространстве представлена распределением интенсивности вокруг соответствующего рефлекса и может быть получена обратным преобразованием Фурье области вокруг соответствующего рефлекса. Таким образом, возможно получить поле фазовых сдвигов, которое можно интерпретировать как поле смещений для данной системы плоскостей либо как локальную вариацию параметра решетки. На рис. 4, *c* представлена карта распределения межплоскостных расстояний, полученная для рефлекса 020. Периодический контраст вдоль границы в виде черно-белых розеток обусловлен наличием областей сжатия (темная область) и растяжения (светлая область) кристаллической решетки. Такой вид искажений соответствует деформациям кристалла в окрестности ядер дислокаций.

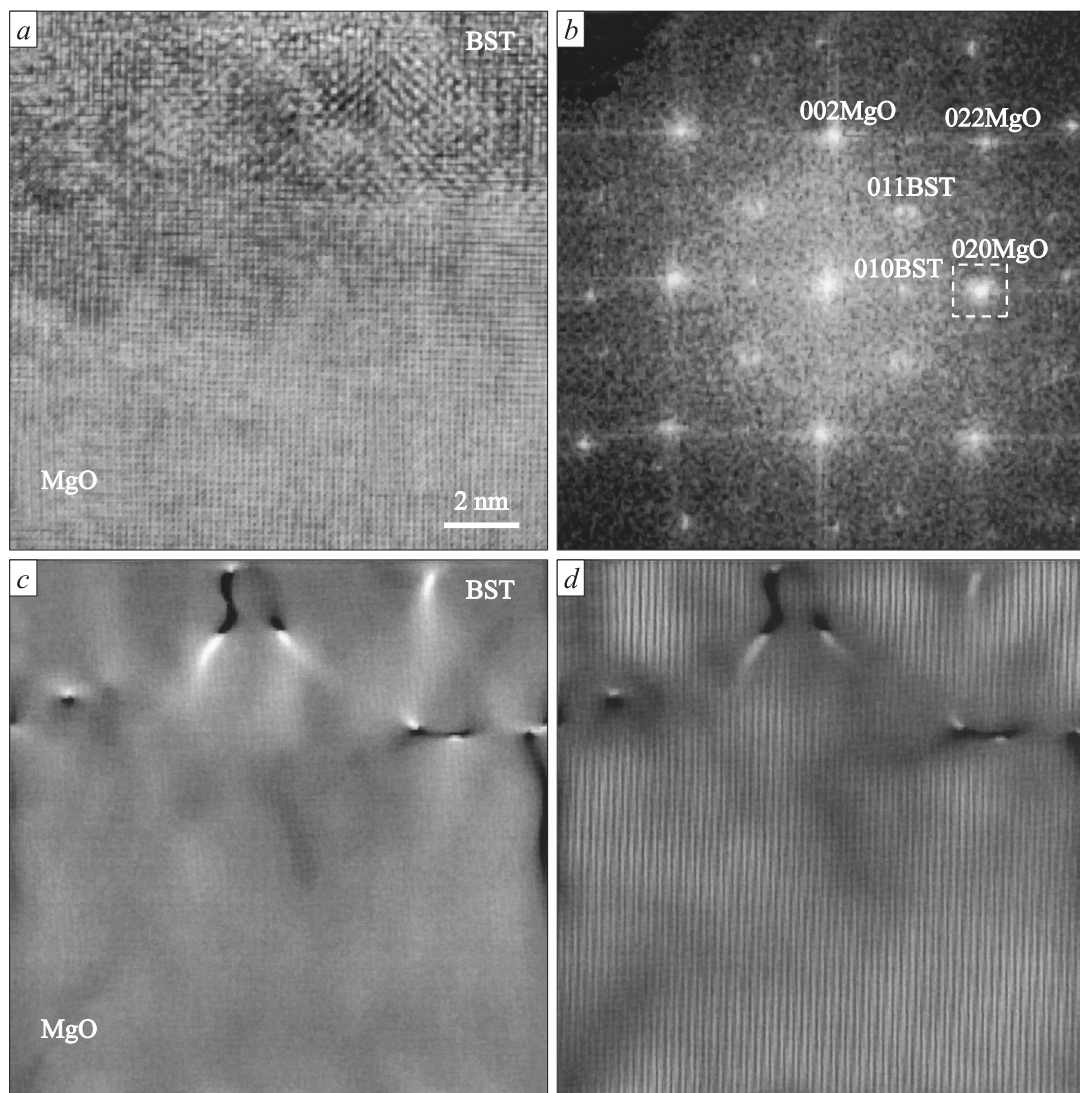


Рис. 4. Анализ ВРЭМ-искажений решетки: *a* — изображение с атомным разрешением пленки толщиной 6 нм; *b* — преобразование Фурье от изображения (*a*); *c* — карта распределения межплоскостных расстояний, полученная методом геометрической фазы; *d* — наложение (*c*) на изображение совокупности плоскостей {010}.

Так как интенсивность каждой точки соответствует локальной величине межплоскостного расстояния d для плоскостей {010}, можно заметить, что величина d постоянна в области подложки. Величина d для пленки толщиной 6 нм почти не изменяется по сравнению с d подложки, что говорит о растяжении пленки в плоскости границы раздела.

При наложении изображения, полученного с помощью программы анализа геометрической фазы, на изображение совокупности плоскостей {010} (рис. 4, *d*) видно, что периодический черно-белый контраст возникает в местах появления экстраплоскостей или искажений кристаллической решетки пленки BST.

На рис. 5 представлены изображения границы раздела для пленок толщиной 6 и 12 нм с характерным контрастом в местах расположения ядер дислокаций. Видно, что величина d для пленки толщиной 12 нм уменьшается по

сравнению с величиной d для пленки толщиной 6 нм, но пленка по-прежнему остается тетрагонально искаженной в плоскости границы раздела. Период появления на границе характерного черно-белого контраста для пленки толщиной 12 нм почти в два раза меньше периода, наблюдаемого для пленки толщиной 6 нм, и составляет 5–6 нм, что свидетельствует о релаксации напряжений в пленках с увеличением их толщины за счет появления экстраплоскостей.

Таким образом, процессы релаксации деформации, определяющие степень механической резгрузки наноразмерной пленки BST, прежде всего связаны с генерацией в ней дислокаций несоответствия и физически отвечают наличию скольжения пленки по поверхности подложки без отрыва от нее. Понимание этих эффектов крайне важно, когда осуществляется попытка вырастить пленки BST с оптимальной микроструктурой для получения

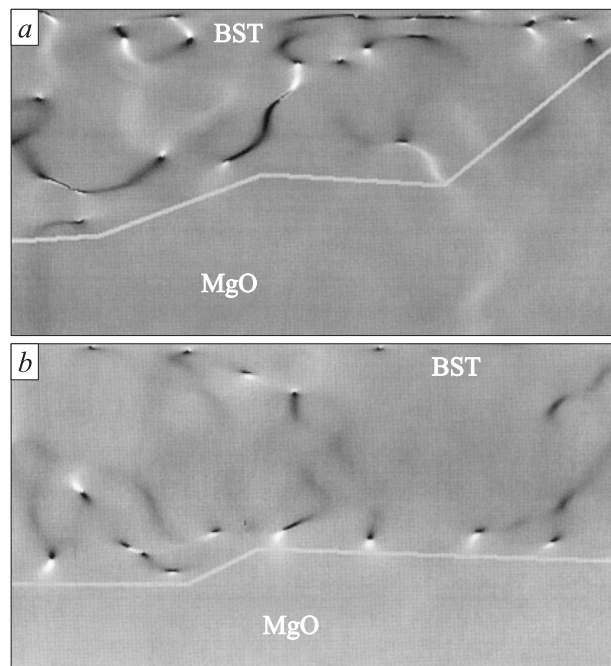


Рис. 5. Карта распределения межплоскостных расстояний, полученная методом геометрической фазы для пленки 6 (a) и 12 нм (b).

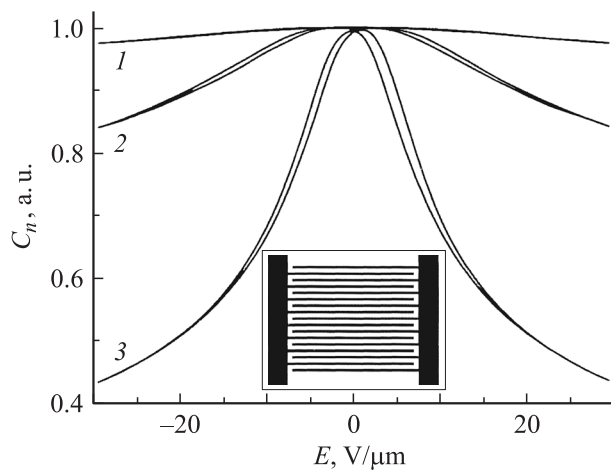


Рис. 6. Диэлектрическая нелинейность наноразмерных пленок для толщины 1 — 6, 2 — 12 и 3 — 32 нм.

максимальной диэлектрической управляемости. Однако присутствие дислокаций создает неоднородное распределение поляризации по толщине пленки.

Естественно, степень напряжения в пленке должна сказываться на диэлектрических характеристиках. С целью проверки этого на пленке методами обратной фотолитографии были сформированы планарные встречно-штыревые электроды (рис. 6, вставка) с 440 штырями. Длина штырей 130 μm , ширина штыря 1.3 μm , ширина зазора 1.1 μm .

Емкость, проводимость и токи утечки планарных конденсаторов измерялись на измерителе параметров полупроводниковых приборов Keithley 4200SCS на частоте 1 MHz при помощи зондовой станции PM-5 Micro Test. Изменения нормированной емкости от внешнего напряжения частотой 0.05 Hz для пленок различной толщины приведены на рис. 6. Из представленных зависимостей видно, что диэлектрическая перестройка пленок возрастает с увеличением толщины. Учитывая, что при переходе от 6 нм к толщине пленок 12 нм расстояние между дислокациями уменьшается в два раза, можно связать увеличение коэффициента перестройки

$$K = \varepsilon(E_{\text{bias}} = 0) / \varepsilon(E_{\text{bias}} \neq 0),$$

где E_{bias} — управляющее электрическое поле, с релаксацией внутреннего деформационного поля. Действительно, при толщине пленки в 6 нм расстояние между дислокациями равно 11–14 нм, а для толщины 12 нм — равно 5–6 нм, при этом коэффициент управляемости возрастает с 1.03 до 1.2 соответственно. Поэтому можно предположить, что при толщине пленки 32 нм произошла релаксация существенной части напряжений, что привело к возрастанию коэффициента управляемости до 2.3.

Заключение

Исследованные сегнетоэлектрические гетероэпитаксиальные пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST), выращенные по слоевому механизму роста на подложках (001) MgO, являются монокристаллическими, но в них присутствуют дислокации, возникающие из-за несоответствия параметров решеток пленки и подложки при релаксации напряжений, а также блочная структура с небольшой разориентировкой (0.5°), возникновение которой в основном определяется рельефом поверхности подложки.

Наблюдение картин муара, возникающего при наложении кристаллических решеток MgO и BST, позволило выявить дислокации с вектором Бюргерса $\langle 100 \rangle$ и $1/2\langle 110 \rangle$ и определяемые ими границы блоков.

Применение цифровой обработки ВРЭМ-изображений поперечного среза гетеросистемы BST–MgO позволило визуализировать искажения кристаллической решетки на границе раздела и показать, что релаксация напряжений в исследуемых пленках происходит посредством образования дислокаций несоответствия на границе раздела.

Для достижения высокого коэффициента перестройки емкости под действием внешнего поля необходима релаксация напряжений за счет образования дислокаций несоответствия.

Авторы выражают благодарность проф. Университета Ульма Ute Kaiser за предоставление возможности проведения исследований в ее лаборатории.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-02-13511-офи_ц, № 09-02-00254-а).

Список литературы

- [1] *Kozyrev A., Osadchy V., Pavlov A., and Sengupta L.* // Microwave Symposium Digest. 2000 IEEE MTT-S Int. 2000. Vol. 3. P. 1355–1358.
- [2] *Ryu H.C., Moon S.E., Kim Y.T., Kwak M.H., Lee S.J., Kang K.Y., Park S.O.* // J. Korean Phys. Soc. 2006. Vol. 48. N 6. P. 1637–1641.
- [3] *Acikel B., Taylor T.R., Hansen P.J., Speck J.S., and York R.A.* // IEEE Microwave and wireless components Letters. 2002. Vol. 12. N 7. P. 237–239.
- [4] *Smolensky G.A.* Ferroelectrics and Related Materials. NY: Gordon and Breach, 1985. P. 512.
- [5] *Bellotti J.A., Akdogan E.K., Safari A., Chang W., and Kirchoefer S.W.* // Integr. Ferroelectr. 2002. Vol. 49. P. 113–118.
- [6] *Kim W.J., Wu H.D., Chang W., Qadri S.B., Pond J.M., Kirchoefer S.W., Chrisey D.B., and Horwitz J.S.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 5448–5452.
- [7] *Chang W., Kirchoefer S.W., Pond J.M., Bellotti J.A., Qadri S.B., Haeni J.H., and Schlom D.G.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 6629–6632.
- [8] *Головки Ю.И., Мухортов В.М., Маматов А.А.* // Вестн. Южного научного центра РАН. 2008. Т. 4. Вып. 2. С. 11–17.
- [9] *Мухортов В.М., Маматов А.А., Зеленчук П.А., Головки Ю.И., Бирюков С.В., Масычев С.И.* // Нанотехника. 2007. Т. 3. Вып. 11. С. 59–72.
- [10] *Мухортов В.М., Головки Ю.И., Колесников В.В., Бирюков В.В., Маматов А.А., Юзюк Ю.И.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 103–108.
- [11] *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. С. 224.
- [12] *Гутаковский А.К., Чувиллин А.Л., Song Se Ahn* // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. Вып. 10. С. 1464–1470.