

08,04

# Влияние толщины монокристаллической пленки SrTiO<sub>3</sub> на ее структуру и диэлектрические параметры в диапазоне 0.3–1.5 THz

© А.В. Павленко<sup>1,3</sup>, Н.А. Николаев<sup>2</sup>, Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, А.А. Рыбак<sup>2</sup>, В.А. Бобылев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2024 г.

В окончательной редакции 20 октября 2024 г.

Принята к публикации 9 марта 2025 г.

На подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) с использованием метода ВЧ катодного распыления выращены монокристаллические тонкие пленки титаната стронция (SrTiO<sub>3</sub>, STO) различной толщины ( $h$ ): 60, 120 и 270 nm. С использованием рентгено-дифракционного анализа установлено, что все пленки STO характеризуются псевдокубической ячейкой и имеют близкую деформацию элементарной ячейки. С помощью метода импульсной терагерцовой спектроскопии показано, что в диапазоне частот 0.3–1.5 THz пленки характеризуются практически отсутствием дисперсии действительной ( $\epsilon'$ ) части диэлектрической проницаемости, но по мере снижения  $h$  имеет место существенный рост  $\epsilon'$ .

**Ключевые слова:** тонкие пленки, диэлектрические характеристики, гетероэпитаксия, STO, импульсная терагерцовая спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60267.249

## 1. Введение

Сегнетоэлектрики находят широкое применение в современной технике [1,2], при этом все большее внимание уделяется наноразмерным пленкам. Качество поверхности пленки, структура границы раздела с подложкой и внутренние напряжения могут влиять на оптические, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства пленок. К числу интенсивно исследуемых материалов относятся твердые растворы на основе BiFeO<sub>3</sub> [3], Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [4], а также квантовые сегнетоэлектрики на основе STO [5,6]. Активный интерес изучения свойств пленок STO для разработки устройств терагерцового (THz) частотного диапазона подтверждается рядом недавних работ по нелинейному взаимодействию THz волн с мягкой модой [7]. Ранее уже были исследованы диэлектрические характеристики в терагерцовой области спектра различных образцов пленок STO, отличающиеся толщиной, материалом подложки и методом роста [8,9]. Поскольку ячейка объемного STO является кубической, тонкая пленка STO легко искажается из-за несоответствия решетки с подложкой. Это значительно влияет на положение мягкой моды, которая в монокристалле расположена в окрестности 2.62 THz [10]. В результате диэлектрические характеристики пленки значительно отличаются как от объемных образцов, так и между собой в зависимости от материала и структуры

подложки, а также метода роста. Данная работа посвящена установлению закономерностей влияния толщины монокристаллических пленок STO на их структуру и диэлектрические параметры в диапазоне 0.3–1.5 THz при комнатной температуре. Данные для такого типа пленок не представлены в литературе.

## 2. Методы получения и исследования образцов

Напыление тонких пленок STO толщинами  $\sim 60$  nm, 120 nm и 270 nm (скорость роста пленки составляет  $\sim 6$  nm/min) на монокристаллическую подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (срез — 001, полировка — двухсторонняя, толщина — 430  $\mu$ m) осуществлялось методом высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода в одну стадию. В качестве мишени для распыления использовалась керамика SrTiO<sub>3</sub> (диаметром 50 mm и толщиной 3 mm). Начальная температура подложки  $\sim 400$  °C, давление чистого кислорода в камере — 67 Pa, вводимая ВЧ-мощность — 130 W.

Рентгено-дифракционные исследования (фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой) осуществлялись на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ (CuK $\alpha$ -излучение).

Параметры элементарных ячеек для пленок STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) толщиной 60, 120 и 270 nm

Тонкая пленка	Параметр эл. ячейки, рассчитанный из (hhh) <sub>c</sub> , Å	Параметр эл. ячейки, рассчитанный из (211) <sub>c</sub> , Å
STO(60 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	3.908	3.914
STO(120 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	3.910	3.913
STO(270 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	3.912	3.913

Исследование комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^*$ ) пленок STO и подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) выполнялись при комнатной температуре в диапазоне частот 0.3–1.5 THz с помощью метода импульсной терагерцовой спектроскопии („terahertz time-domain spectroscopy“ или THz-TDS). Импульсный терагерцовый спектрометр основан на волоконном эрбиевом лазере в сочетании с модулем генерации второй гармоники (Toptica Photonics, Германия), дающий излучение на центральной длине волны 775 nm с длительностью импульсов 130 fs, частотой их повторения ~ 78 MHz и средней мощностью ~ 100 mW. В качестве THz-генератора используется многощелевая встречно-штыревая антенна iPCA-21-05-1000-800-h (Bator GmbH, Германия). Детектирование терагерцового поля осуществляется поляризационно-оптическим методом, основанным на эффекте Поккельса, с помощью кристалла-детектора ZnTe(110) толщиной 2 mm. Исследуемый объект помещен на диафрагму, расположенную в перетяжке между линзами из TPX (Тидекс, Россия) с фокусным расстоянием 100 mm. Подробное описание установки можно найти в [11]. Линия задержки спектрометра построена на моторизованном линейном трансляторе с обратной связью M-ILS50HA (Newport, USA), обеспечивающий пространственную точность позиционирования 0.3 μm, что соответствует 2 fs во временной области. Это важно упомянуть, так как задержка THz-сигнала, обусловленная прохождением через пленку составляла более 18 fs (значение для самого тонкого образца 60 nm). При этом измерения проводились с шагом 100 fs, в диапазоне 60 ps. Проводилось по 4 попарных измерения, которые усреднялись с целью минимизации шумов. При измерении в качестве опорного сигнала (эталоны) выступал спектр подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001). Расчет производился с учетом двухслойной модели „подложка + пленка“ [12]. В качестве образца подложки использован осколок той же шайбы, из которой изготовлены подложки для пленок. Он был предварительно охарактеризован для учета в численной модели. Толщина пленок определена из скорости напыления ~ 6 nm/min.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

При исследовании пленок STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) различной толщины методом дифракции рентгеновских лучей на

дифрактограммах всех гетероструктур были обнаружены только яркие рефлексы, относящиеся к пленкам STO и подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001). Следов примесных фаз не обнаружено. Независимо от толщины пленок STO, на  $\theta - 2\theta$  рентгенограммах в нормальной геометрии рассеяния (рис. 1) обнаружены только рефлексы семейства (hhh)<sub>c</sub> (индекс „с“ указывает на рефлексы и направления в псевдокубическом приближении).

Это свидетельствует об ориентации оси [111]<sub>c</sub> пленок в направлении нормали к поверхности подложки (ось [001] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Все исследованные пленки были получены эпитаксиально на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на  $\varphi$ -сканах рефлексов (110)<sub>c</sub> (рис. 2) наблюдается по 6 узких рефлексов, угловые положения которых смещены относительно рефлекса (104) подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 30°.

В этом случае сопряжение между пленкой STO и подложкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) в азимутальной плоскости происходит в направлении [1-10]<sub>c</sub> и [-101]<sub>c</sub>. Обнаруженное смещение рефлексов (110)<sub>c</sub> пленок STO относительно рефлекса (104) подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует разориентировке оси [1-10]<sub>c</sub> пленки STO относительно оси [100] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для определения искажения элементарной ячейки были получены  $\theta - 2\theta$  рентгенограммы рефлексов семейства (211)<sub>c</sub>. Поворот по  $\varphi$  на 60° не приводит к изменению углового положения максимума. Из угловых положений рефлексов были рассчитаны параметры элементарных ячеек (таблица), погрешность менее 0.001 Å.

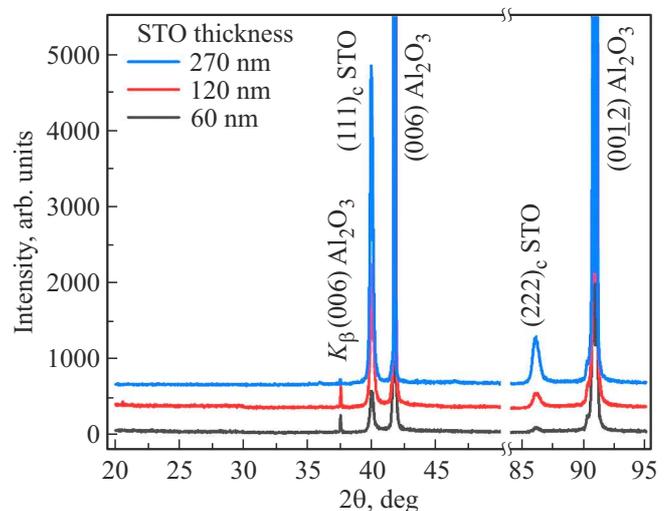
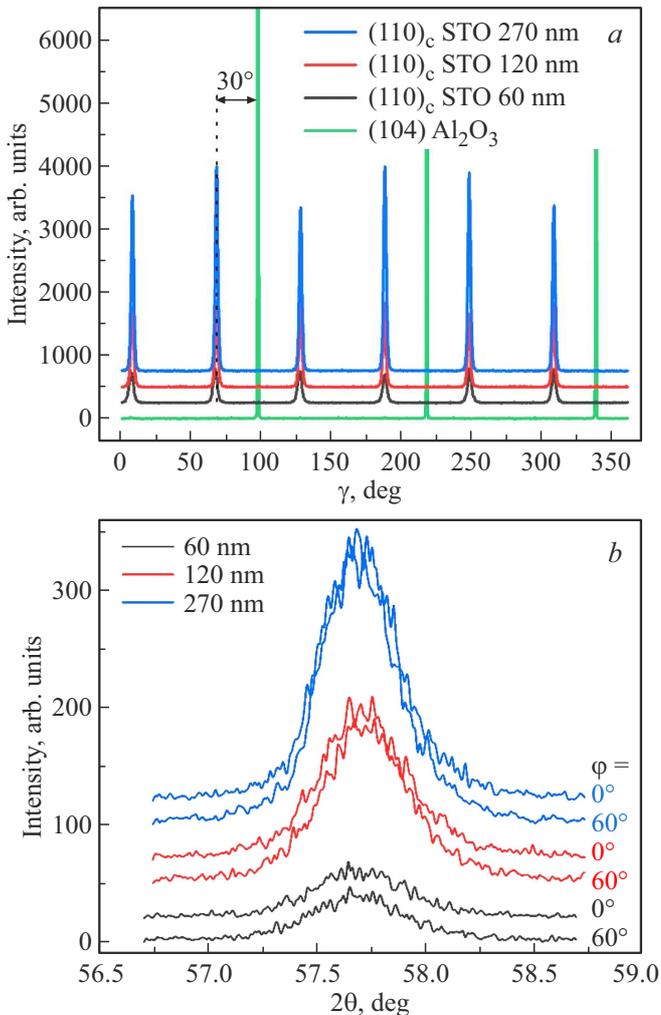
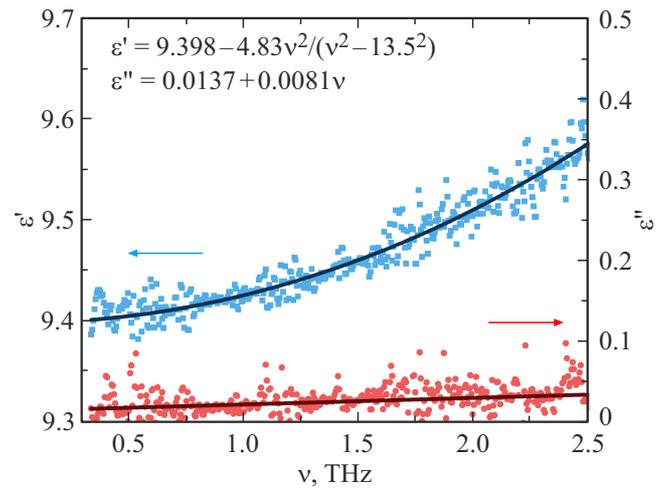


Рис. 1.  $\theta - 2\theta$  рентгенограммы пленок STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) толщиной 60 nm, 120 nm и 270 nm.

Для пленок толщиной 60 nm и 120 nm можно заметить незначительные отличия в параметрах элементарной ячейки. Это связано с небольшим искажением кубической элементарной ячейки. Так как подложка имеет гексагональную элементарную ячейку, наиболее вероятно, что элементарные ячейки пленок толщиной 60 nm и 120 nm имеют небольшое ромбоэдрическое искажение. Пленка STO толщиной 270 nm имеет уже кубическую элементарную ячейку с  $a = 3.912 \text{ \AA}$ , что лишь немного больше параметра объемного STO ( $a_{\text{bulk}} = 3.905 \text{ \AA}$ ). Т.е. имеет место незначительное растяжение элементарной ячейки (менее 0.2%). Для всех пленок STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) также характерны низкие величины вертикальной и азимутальной разориентировок, которые не превышают 1.9° и 3.6°, соответственно. В дополнение к малым величинам разориентировок осей, рефлексы, соответствующие слою STO, на всех полученных рентгенограм-



**Рис. 2.** а) Рентгенограммы  $\phi$ -сканов рефлекса  $(110)_c$  слоя STO и  $(104)$  подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) толщиной 60, 120 и 270 nm. б)  $\theta - 2\theta$  рентгенограммы рефлекса  $(211)_c$  с поворотом по  $\phi$  на 60° для пленок STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) толщиной 60, 120 и 270 nm.



**Рис. 3.** Комплексная диэлектрическая проницаемость сапфировой подложки. Синий — действительная часть; красный — мнимая часть. Символы — экспериментальные данные; сплошные — аппроксимация.

мах имеют небольшую полуширину, что указывает на высокое структурное совершенство пленок STO.

На рис. 3 представлены измеренные диэлектрические константы для сапфировой подложки в терагерцовой области спектра.

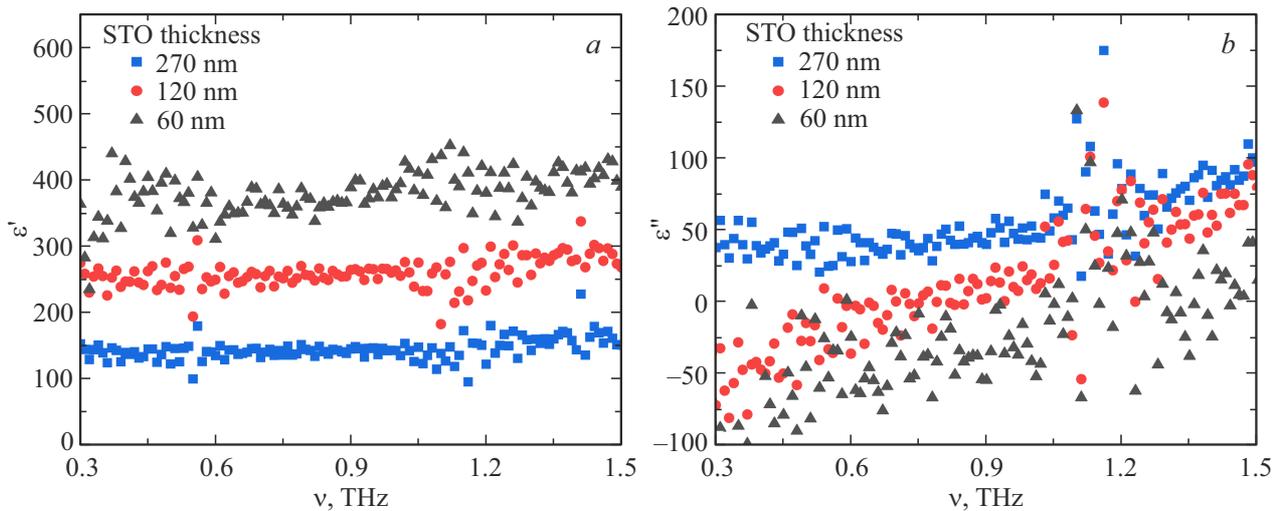
Для среза (001) эти значения соответствуют обычной волне, т.е. поляризация ТГц-волны ортогональна оси с сапфира, и хорошо согласуются с литературными данными. Дисперсия  $\epsilon'$  в диапазоне 0.3–2.5 THz была аппроксимирована уравнением Зельмейера:

$$\epsilon' = 9.398 - \frac{4.83\nu^2}{\nu^2 - 13.25^2},$$

где  $\nu$  — частота в THz.

Параметр 13.25 THz, стоящий в знаменателе зафиксирован при аппроксимации и соответствует частоте поперечного оптического фона для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\sim 442 \text{ cm}^{-1}$ . Для простоты  $\epsilon''(\nu)$  может быть аппроксимирована линейной зависимостью  $\epsilon'' = 0.0137 + 0.0081\nu$ . С учетом аппроксимированных значений для подложки рассчитаны характеристики полученных пленок STO (рис. 4). Данные для действительной части (рис. 4, а, обладают большей достоверностью, поскольку определяются фазой или задержкой временного ТГц-сигнала, которая заметна в необработанных временных сигналах спектрометра. Ввиду артефактов, вызванных дифракцией длинных волн на апертурной диафрагме 4 mm, значения ниже 0.3 THz не приводятся в спектрах для рассмотрения. Повышенная дисперсия в окрестности частот 1.1–1.2 THz и 1.6–1.7 THz и выше обусловлена значительным поглощением молекулами воды в атмосфере. Осушение измерительного тракта или продувка сухим азотом во время измерения не проводилось.

Рис. 4, а демонстрирует уменьшение  $\epsilon'$  с ростом толщины пленки. При этом ее частотная зависимость



**Рис. 4.** Действительная (а) и мнимая (b) части комплексной диэлектрической проницаемости пленок STO на сапфировой подложке.

не демонстрирует заметной дисперсии в пределах погрешности измерений. Для образцов 120 и 60 nm  $\epsilon''$  опускается ниже нуля (рис. 4, b), т.е. фактически оказалась неизмерима. Это означает, что уровень ослабления ТГц-излучения в пленке меньше амплитуды шумов и дрейфа сигнала спектрометра. Для сравнения с другими работами мы предполагаем, что значения  $\epsilon''$  не превышают 50 в диапазоне ниже 1 THz для всех образцов. Ранее свойства пленок STO на сапфировых подложках были исследованы в дальнем ИК- или ТГц-диапазонах в трех работах [9,13,14]. В работе Федорова и др. изучены свойства пленки STO толщиной 275 nm, нанесенных методом лазерной абляции на подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с *r*-срезом [13]. Свойства рассчитаны после обработки спектров пропускания подложки без и с пленкой, полученных на Фурье-спектрометре. При этом авторы заключают сложность обработки, связанную с возникающим в подложке двулучепреломлением, которое они устраняют с помощью спектральных алгоритмов фильтрации. В работе расчетное значение  $\epsilon'$  для пленки STO составляет  $\sim 120$  в окрестности 1 THz при комнатной температуре. Несмотря на нюансы расчетов и обработки эти результаты хорошо согласуются с нашим случаем для пленки толщиной 270 nm и также демонстрируют слабую дисперсию в диапазоне ниже 1.5 THz. При комнатной температуре  $\epsilon''$  также принимает значения менее 50.

Группа из Чехии и Германии провела изучение образцов пленок STO, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (толщина 290 nm, ориентация  $\langle 111 \rangle$ ) и из раствора (толщины 360 и 720 nm, поликристаллические) на сапфировую подложку с *c*-срезом [9]. Исследования проведены с помощью ИК Фурье-спектрометра и ламп обратной волны. Пленка толщиной 290 nm, обладающая практически совершенной кристаллической ориентацией  $\langle 111 \rangle$  ортогонально

поверхности подложки, имеет  $\epsilon' \approx 300$ . Для поликристаллических образцов  $\epsilon' \approx 180$ . Это связано с тем, что расчетное положение пика мягкой моды для первого образца расположено в окрестности 2.4 THz при комнатной температуре, а для двух других в окрестности 3.3 THz. Несмотря на то, что  $\epsilon'$  больше, чем в нашем случае, кривые в диапазоне  $< 1.5$  THz аналогично демонстрирует слабую дисперсию. К нашим результатам ближе значения  $\epsilon''$  образцов, полученных методом химического осаждения из раствора. Для пленки, полученной методом осаждения из газовой фазы (290 nm),  $\epsilon'' > 100$  на частотах более 1 THz. Это согласуется с более низкочастотным положением мягкой моды для данного образца.

В работе группы Питера Кужеля исследовано изменение диэлектрических характеристик в диапазоне 0.2–2 THz пленок STO в зависимости от приложенного к ним напряжения [14]. Пленки толщиной 313 nm подготовлены на подслое CeO на подложке из *r*-среза сапфира с помощью метода лазерного нанесения. На поверхности образцов сформирована емкостная ячейка посредством напыления встречно-штыревой структуры электродов. В работе показано изменение диэлектрических констант пленки до 10% в низкочастотном спектре при приложении напряжения порядка 100 kV/cm к структуре. Комплексная диэлектрическая проницаемость пленок в работе значительно отличается от нашего случая:  $\epsilon' \approx 330$ ,  $\epsilon'' \approx 270$  для частоты в окрестности 1 THz. Авторы работы утверждают, что аппроксимация полученных данных осциллятором дает положение мягкой моды в окрестности 2.7 THz ( $90 \text{ cm}^{-1}$ ). Однако выраженная аномальная дисперсия для  $\epsilon'$ , и завышенное значение  $\epsilon''$  по сравнению с монокристаллическим образцом могут свидетельствовать о сильном уширении ее контура.

Также имеет смысл провести сравнение наших результатов с монокристаллическими образцами STO.

Группа Матсумото и др. показали, что мягкая мода для объемного монокристалла расположена в окрестности 2.62 THz [10]. Измеренные с помощью ТГц-эллипсометрии спектры  $\epsilon^*$  хорошо аппроксимируются моделью гармонического осциллятора с параметрами, полученными из измерений ИК-отражения на Фурье-спектрометре. В их случае  $\epsilon \approx 300$  в низкочастотной области, однако  $\epsilon''$  падает до неизмеримых значений ниже 1 THz. Это потенциально может соответствовать образцу нашей пленки толщиной  $\sim 120$  nm.

Рассмотрение вышеописанных работ подтверждает идею о том, что диэлектрические свойства пленок STO в ТГц-диапазоне значительно отличаются и зависят от множества факторов. К их числу можно отнести метод получения, ориентацию подложки, а также толщину. В этой связи мы не проводим сравнение с публикациями, в которых представлены данные для других подложек. Однако сравнение с результатами других авторов для пленок на подложках из сапфира позволяет предположить следующее для наших образцов. Отсутствие дисперсии  $\epsilon'$  в диапазоне ниже 1.5 THz, а также небольшое значение  $\epsilon''$ , свидетельствует о высокочастотном смещении мягкой моды с ростом толщины напыляемых пленок. Вероятно, частота моды лежит выше значения 2.62 THz, характерного для монокристалла. При этом ее ширина соответствует высококачественным образцам пленок STO. Это возможно подтвердить в дальнейшем при исследованиях на импульсных терагерцевых спектрометрах со спектральным диапазоном более 3.5 THz или Фурье-спектрометрах дальнего ИК-диапазона. Дополнительную информацию могут также дать температурные измерения.

#### 4. Заключение

С помощью метода ВЧ-катодного распыления выращены монокристаллические тонкие пленки STO трех толщин: 60, 120 и 270 nm, которые характеризуются кубической ячейкой, и имеют одинаковую деформацию элементарной ячейки. С помощью метода импульсной терагерцевой спектроскопии показано, что в диапазоне частот 0.3–1.5 THz пленки характеризуются отсутствием заметной дисперсии  $\epsilon'$  и относительно невысокими значениями  $\epsilon''$ . По мере увеличения толщины пленок имеет место существенное падение  $\epsilon'$  при  $\epsilon''$  лежащих ниже 50 для частот  $< 1$  THz. Это может быть связано со смещением мягкой моды в более высокочастотную область с ростом толщины пленки. Диэлектрические свойства для пленки STO толщиной 270 nm соответствуют высококачественным образцам близких толщин, выращенным на подложках из монокристаллического сапфира другими научными группами. Резюмируя, отметим, что метод ВЧ-катодного распыления позволяет получать пленки титаната стронция высокого качества толщиной от десятков до сотен нанометров. Это подтверждает

потенциал их применения в интегральных устройствах терагерцевого диапазона частот.

#### Благодарности

Авторы благодарят ЦКП „Спектроскопия и Оптика“ за предоставленное оборудование для терагерцевой спектроскопии пленок STO и Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование разработка апробация) за предоставленное оборудование для рентгендифракционных исследований.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектов ГЗ в области научной деятельности № FENW-2022-0001 и № FWNG-2024-0025, и ГЗ ЮНЦ РАН на 2025 г. № 125011400232-3.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] L.W. Martin, A.M. Rappe. *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16087 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.87
- [2] K. Yao, S. Chen, S.C. Lai, Y.M. Yousry. *Adv. Sci.*, **9**, 2103842 (2022). DOI: 10.1002/adv.202103842
- [3] M. Botea, C. Chirila, G.A. Boni, I. Pasuk, L. Trupina, I. Pintilie, L.M. Hrib, B. Nicu, L. Pintilie. *Electronic Materials*, **3**, 2, 173 (2022). DOI: 10.3390/electronicmat3020015
- [4] А.С. Анохин, С.В. Бирюков, Ю.И. Головкин, В.М. Мухомтов. *Наука Юга России*, **14**, 1, 29 (2018). DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-1-29-34
- [5] J. Petzelt, T. Ostapchuk, S. Kamba, I. Rychetsky, M. Savinov, A. Volkov, B. Gorshunov, A. Pronin, S. Hoffmann, R. Waser, J. Lindner. *Ferroelectrics*, **239**, 1, 117 (2000). DOI: 10.1080/00150190008213313
- [6] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. *Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти* (Параллель, Новосибирск, 2017).
- [7] M. Kozina, M. Fechner, P. Marsik, T. van Driel, J.M. Glowina, C. Bernhard, M. Radovic, D. Zhu, S. Bonetti, U. Staub, M.C. Hoffmann. *Nat. Phys.* **15**, 387 (2019). DOI: 10.1038/s41567-018-0408-1
- [8] R. Kinjo, I. Kawayama, H. Murakami, M. Tonouchi. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **3**, 58 (2013). DOI: 10.4236/amc.2013.31009
- [9] T. Ostapchuk, J. Petzelt, V. Zelezny, A. Pashkin, J. Pokorny, I. Drbohlav, R. Kuzel, D. Rafaja, B.P. Gorshunov, M. Dressel, Ch. Ohly, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser. *Phys. Rev. B*, **66**, 235406 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.235406
- [10] Naoki Matsumoto, Takashi Fujii, Keisuke Kageyama, Hiroshi Takagi, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 09KC11 (2009). DOI: 10.1143/JJAP.48.09KC11

- [11] A. Rybak, V. Antsygin, A. Mamrashev, N. Nikolaev. *Crystals*, **11**, 2, 125 (2021). DOI: 10.3390/cryst11020125
- [12] В.Д. Анцыгин, А.А. Мамрашев. *Автометрия*. **53**, 6, 92–96 (2017).
- [13] I. Fedorov, V. Železn, J. Petzelt, V. Trepakov, M. Jelínek, V. Trtík, M. Čerňansk, V. Studni. *Ferroelectrics*, **413**, 208 (1998).  
DOI: 10.1080/00150199808014890.
- [14] P. Kužel, F. Kadlec, H. Němec, R. Ott, E. Hollmann, N. Klein. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 102901 (2006).  
DOI: 10.1063/1.2183370

*Редактор К.В. Емцев*