

Структурные фазовые переходы в наноразмерных сегнетоэлектрических пленках титаната бария–стронция

© Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк*, Р.Е. Janolin**, В. Dkhil**

Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

* Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

** LSPMS, UMR 8580, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes,
92295 Chatenay-Malabry Cedex, France

E-mail: urgol@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2007 г.)

С использованием метода дифракции рентгеновского излучения исследованы температурные зависимости параметров решетки в нормальном и тангенциальном к подложке направлениях эпитаксиальных пленок титаната бария–стронция разной толщины (от 6 до 960 nm), выращенных по слоевому механизму высокочастотным катодным распылением при повышенном давлении кислорода. Выявлена критическая толщина пленок (~ 50 nm), ниже которой в пленках существуют сжимающие, а выше — растягивающие напряжения. Во всем интервале толщин при изменении температуры от 780 до 100 K в пленках наблюдаются два размытых структурных фазовых перехода второго рода. При растягивающих напряжениях переходы могут соответствовать переходам из тетрагональной параэлектрической фазы в *aa*-фазу и далее в *r*-фазу, в то время как при сжимающих напряжениях переходы происходят из тетрагональной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую *c*-фазу, а при дальнейшем понижении температуры — в *r*-фазу.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17191 и 06-02-16271).

PACS: 77.80.-e, 64.70.Nd, 77.55.+f

1. Введение

В настоящее время проводятся интенсивные исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция, так как предполагается их использование в электронно-управляемых устройствах сверхвысокочастотного диапазона [1,2] и оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторах [3]. Экспериментально показано, что свойства тонких сегнетоэлектрических пленок значительно отличаются от соответствующих свойств объемного материала. Более того, в тонких эпитаксиальных пленках с высоким структурным совершенством в области наноразмерных толщин следует ожидать появления новых свойств, которые не присущи ни объемному материалу, ни толстым пленкам. Предполагаемыми причинами такого различия являются большие внутренние механические напряжения и размерные эффекты, которые приводят к принципиально иным фазовым состояниям и влияют на процессы переключения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических гетероэпитаксиальных структурах на монокристаллических подложках. Следовательно, характеристика остаточных механических напряжений является важной для понимания как причин их возникновения, так и их вклада в диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства материалов титаната бария–стронция. Наиболее чувствительной к внутренним напряжениям характеристикой являются параметры элементарной ячейки, а по их зависимости от температуры

можно изучать влияние механических напряжений на фазовые переходы в тонких пленках. В последние годы появилось большое количество теоретических фазовых диаграмм, учитывающих взаимодействие пленки с подложкой [4–7], однако можно найти лишь несколько примеров их экспериментальной проверки [8–10].

Изучение зависимости свойств сегнетоэлектрических пленок от толщины вызывает особый интерес, поскольку исследования, выполненные группами зарубежных исследователей, весьма противоречивы. Так, в работах [11,12] сообщалось о сильной зависимости физических свойств пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от толщины, а в работах [13,14] — об отсутствии такой зависимости. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные исследования температурных зависимостей структурных характеристик тонких пленок немногочисленны и также противоречивы. Так, в [15] не найдено каких-либо особенностей в температурных зависимостях параметров элементарной ячейки пленок (как в направлении нормали к подложке, так и в плоскости подложки), которые указывали бы на наличие фазового перехода. В работах других групп такие особенности обнаружены и связываются с сегнетоэлектрическими переходами [16,17].

В настоящей работе проведено исследование температурной зависимости структурных параметров сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция толщиной от 6 до 980 nm на подложках MgO и исследованы структурные фазовые переходы в температурном интервале от 100 до 780 K.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Твердые растворы $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST- x) относятся к семейству сегнетоэлектрических перовскитов, в парафазе имеют кубическую ячейку, описываемую пространственной группой $Pm\bar{3}m$. В сегнетофазе ниже температуры Кюри (для $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ $T_C = 80^\circ C$) они имеют тетрагональную ячейку, пространственная группа которой $P4mm$. По нашим данным, при комнатной температуре возникновение спонтанной поляризации в керамических образцах сопровождается увеличением параметра ячейки вдоль оси, по которой направлена поляризация, на 0.19% и уменьшением параметра ячейки в поперечном направлении на -0.09%. Это соответствует тетрагональности 0.28%, которая определяется как $(c-a)/a$, где c и a — параметры элементарной ячейки в сегнетофазе.

Изучение механизмов возникновения и релаксации механических напряжений и их влияния на сегнетоэлектрическое состояние пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на (001) поверхности MgO проводилось на основе сравнения свойств пленок различной толщины (от 6 до 980 nm), выращенных при одинаковых условиях осаждения по слоевому механизму. Для осаждения пленок использовалась методика высокочастотного распыления стехиометрических мишеней того же состава при повышенных давлениях кислорода. Основное отличие используемой нами методики осаждения от известных состояло в том, что для обеспечения роста пленок по слоевому механизму нами использовался сильноточный ВЧ-разряд. Подвидимая ВЧ-мощность $70 W/cm^2$, специальная геометрия электродов, высокое давление кислорода (0.5 Torr) позволяли создавать в плазме микрочастицы исходного оксида, которые служили паровой фазой для растущей пленки. Более подробно данная методика осаждения пленок изложена в [18–20]. Слоевой механизм роста с атомарно-гладкой поверхностью был подтвержден исследованиями поверхности пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии.

Толщина пленок при толщинах $L > 100$ nm определялась на микроинтерферометре МИИ-4, а при $L < 60$ nm — по времени напыления с учетом того, что скорость напыления более толстых пленок составляла 6.5 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 ($\Theta-2\Theta$ -метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений, $CuK\beta$ -излучение). В настоящей работе нами выбрана координатная система, в которой нормальная к поверхности пленки ось обозначена как ось c . При

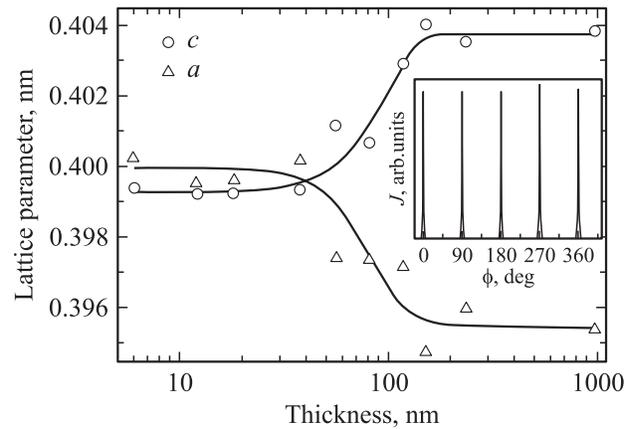


Рис. 1. Зависимость параметров решетки пленок BST(80/20), выращенных эпитаксиально на MgO(001), от толщины пленки. На вставке приведены отражения 024 от пленки (ϕ -метод съемки).

указании возможных фаз мы следовали обозначениям, введенным в работе [4].

Для более точного определения параметра элементарной ячейки пленки в направлении нормали к пленке (c) рентгенодифракционным методом использовались отражения типа (00 l). Для определения параметров ячейки пленки в плоскости подложки a и b мы использовали по крайней мере четыре отражения: (204), (-204), (304), (-304) для параметра a и эквивалентный набор отражений (с перестановками между индексами h и k) для параметра b . Параметры решетки a и b рассчитывались в орторомбическом приближении. 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 всех исследованных пленок наблюдалось параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения, т.е. $[100]_{BST} \parallel [100]_{MgO}$, $[010]_{BST} \parallel [010]_{MgO}$ и $[010]_{BST} \parallel [010]_{MgO}$. Это свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой. Такая связь предполагает, что в плоскости подложки параметры ячейки пленки равны, т.е. $a = b$, и угол между этими осями составляет 90° . Мозаичность (вертикальная разориентировка пленок) пленок составляла $\sim 0.6^\circ$. Анализ полуширин асимметричных отражений от пленки, записанных при неподвижных счетчике и образце при вращении структуры вокруг нормали к плоскости роста (ϕ -метод), показал, что азимутальная разориентировка пленок составляет менее 0.5° (см. вставку к рис. 1).

Рентгенодифракционное исследование пленок, выполненное при комнатной температуре, выявило наличие особенностей в зависимости параметров элементарной ячейки пленки от ее толщины (рис. 1). Параметры элементарной ячейки рассчитаны в тетрагональном приближении. Из рис. 1 видно, что параметры элементарной

ячейки изменяются непрерывно и имеют два плато. В области толщин менее 50 nm параметры решетки незначительно изменяются при увеличении толщины пленки, причем параметр a (в плоскости подложки) больше, чем параметр c (вдоль нормали к плоскости подложки), т.е. в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки. В области толщин пленок ~ 50 – 100 nm происходит изменение параметров решетки, причем параметр решетки c увеличивается и становится больше по сравнению с параметром a , который уменьшается при увеличении толщины пленки. В этой области толщин происходит изменение знака напряжений в пленках: растягивающие напряжения меняются на сжимающие. При толщинах пленок более 100 nm параметры решетки пленки слабо зависят от толщины, причем параметр c больше, а параметр a меньше соответствующих параметров объемного материала. При этом тетрагональность пленок больше, чем у объемного материала с учетом увеличения тетрагональности за счет напряжений, возникающих из-за различия в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки. Эти факты свидетельствуют о том, что даже для очень толстых пленок отсутствует релаксация параметров элементарной ячейки к объемному состоянию. Таким образом, существует критическая толщина пленок (~ 50 nm), ниже которой в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки, а выше наблюдаются сжимающие напряжения в плоскости подложки.

Наличие плато в области малых толщин пленок и увеличенное значение тетрагональности в более толстых пленках указывают на то, что кроме механизма релаксации напряжений за счет образования дислокаций несоответствия и увеличения сжимающих напряжений из-за разности коэффициентов теплового линейного расширения пленки и подложки существует еще один механизм возникновения или релаксации напряжений, который приводит к уменьшению растягивающих напряжений для тонких пленок и увеличению сжимающих напряжений для толстых пленок. Возможно, эти напряжения вызваны присутствием точечных дефектов в пленках.

Впервые проведенные нами исследования пленок в широком интервале толщин от 6 до 1000 nm и температур от 100 до 780 K показали качественное различие фазовых состояний в пленках, толщина которых больше или меньше критической. На рис. 2 приведены температурные зависимости параметров решетки пленки толщиной 980 nm (выше критической), полученные из рентгенографических измерений и рассчитанные в тетрагональном приближении. Из рисунка видно, что в зависимости $c(T)$ имеются две особенности, соответствующие температурам 550 и 320 K. Особенность при температуре 550 K может соответствовать переходу материала пленки из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Выше этой температуры пленка ведет себя подобно чистому упругому материалу и имеет тетрагональную элементарную ячейку, причем

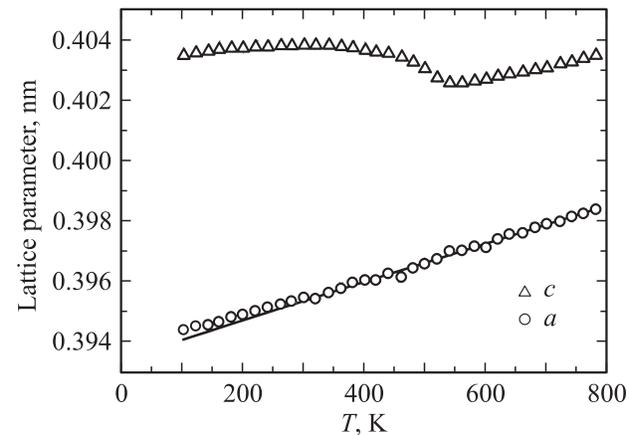


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки пленки BST(80/20), выращенной эпитаксиально на MgO(001). Толщина пленки 980 nm.

параметр c больше параметра a и больше параметра массивного материала, т.е. в пленке присутствуют напряжения сжатия уже при температурах осаждения пленки. В области температур $320 < T < 550$ K пленка не является более чисто упругим материалом, параметр ячейки c по нормали к плоскости подложки увеличивается, симметрия элементарной ячейки остается все еще тетрагональной, но пленка становится сегнетоэлектрической. Параметр элементарной ячейки в плоскости подложки a (рис. 2) в интервале температур от 780 до 330 K не демонстрирует каких-либо особенностей, связанных с фазовым переходом. Это может быть только в том случае, если при фазовом переходе при 550 K симметрия ячейки не изменяется, т.е., как и выше этой температуры, ячейка остается тетрагональной. При этом тетрагональность c/a увеличивается. Наклон этой кривой $a(T)$ такой же, как и в зависимости параметра элементарной ячейки монокристаллической подложки MgO. В интервале температур от 780 до 330 K вектор спонтанной поляризации может быть направлен вдоль нормали к подложке, т.е. это соответствует c -фазе в обозначениях, принятых в работах [4,6]. При рассмотрении фазового перехода при температуре 330 K необходимо учитывать поведение параметра a . На рис. 2 параметр элементарной ячейки в плоскости подложки, рассчитанный в предположении тетрагональной ячейки из асимметричных отражений при известном параметре c по нормали к подложке, отклоняется от прямой, соответствующей параметру эффективной подложки (сплошная линия на рис. 2). Однако параметр в плоскости подложки не должен отклоняться от линейной зависимости в предположении, что при фазовом переходе новых дислокаций для релаксации системы не возникает. Такое отклонение возникает из-за того, что в действительности параметр ячейки по нормали к подложке, рассчитанный в предположении тетрагональной симметрии, является проекцией реального параметра ячейки на нормаль к

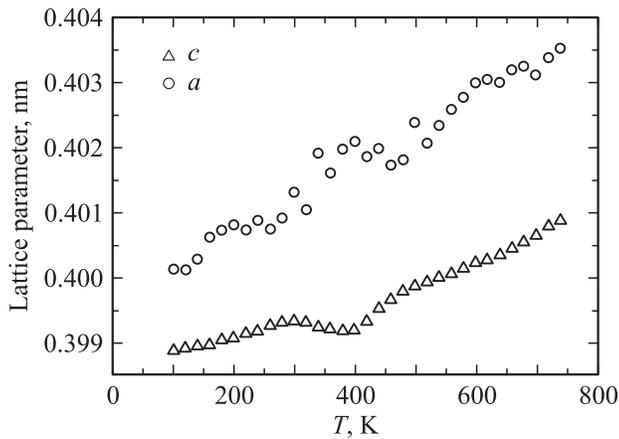


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решетки пленки BST(80/20), выращенной эпитаксиально на MgO(001). Толщина пленки 12 nm.

плоскости подложки. Поэтому фазовый переход при температуре 330 К может соответствовать переходу из *c*-фазы в *r*-фазу, как и предсказывается теорией. Симметрия ячейки *r*-фазы является моноклинной, две оси в плоскости подложки идентичны, поэтому параметры решетки в плоскости подложки одинаковы. Вектор спонтанной поляризации уже не направлен строго вдоль нормали к плоскости подложки, а возникают и компоненты поляризации в плоскости подложки. Для толстых пленок при понижении температуры возможна следующая последовательность фаз: тетрагональная параэлектрическая — тетрагональная сегнетоэлектрическая — моноклинная сегнетоэлектрическая. В объемном материале все фазовые переходы являются переходами первого рода, о чем свидетельствует заметный скачок в параметрах ячейки. Но в эпитаксиальных пленках порядок перехода понижается. Он становится фазовым переходом второго рода, и притом размытым.

В тонких пленках (толщина пленки ниже критической) идентификация фаз при фазовых переходах затруднена в силу достаточно большой погрешности в определении параметра элементарной ячейки *a*. На рис. 3 приведена температурная зависимость параметра решетки *c* пленки толщиной 12 nm, полученная из рентгенографических измерений и рассчитанная в тетрагональном приближении. Из рис. 3 видно, что в зависимости *c*(*T*) имеются две особенности при температурах 490 и 400 К. Фазовые переходы являются размытыми переходами второго рода. При температуре 490 К происходит переход из тетрагональной параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую. Вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости подложки, что может соответствовать переходу в *aa*-фазу. При температуре 400 К происходит, возможно, переход из *aa*-фазы в моноклинную *r*-фазу, в которой вектор спонтанной поляризации отклоняется от вертикальной оси в плоскости (011) исходной тетрагональ-

ной ячейки. По-видимому, в тонких пленках реализуется следующая последовательность переходов: тетрагональная параэлектрическая фаза — сегнетоэлектрическая *aa*-фаза — сегнетоэлектрическая *r*-фаза. Но для точной идентификации фаз в тонких пленках потребуются дополнительные исследования.

3. Выводы

Эпитаксиальные пленки твердого раствора $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ выращены высокочастотным катодным распылением при одинаковых условиях осаждения по слоевому механизму с атомарно-гладкой поверхностью на подложках (001)MgO. Установлено, что существует критическая толщина пленок, ниже которой в пленках присутствуют сжимающие напряжения, а выше — растягивающие. По температурной зависимости параметров решетки — как в тонких пленках (толщина пленки ниже критической), так и в толстых (толщина пленки выше критической) — можно идентифицировать два фазовых перехода. При наличии в пленках растягивающих напряжений (параметр вдоль нормали к подложке меньше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы второго рода из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую *aa*-фазу и далее в *r*-фазу. При сжимающих напряжениях в пленках (параметр вдоль нормали к подложке больше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы второго рода из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую *c*-фазу и далее в *r*-фазу. Температура фазового перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую в пленках выше, чем температура соответствующего фазового перехода в объемном материале.

Полученное нами изменение фазовых состояний в пленках качественно согласуется с фазовой диаграммой для пленок BST-*x* [6], однако температуры наблюдаемых фазовых переходов существенно превышают предсказания этой феноменологической теории. Очевидно, что заложенные в модель представления требуют учета таких важных факторов, как точечные дефекты и дислокации.

Список литературы

- [1] B. Acikel, T.R. Taylor, P.J. Hausen, J.S. Speck, R.A. York. IEEE Microwave Wireless Components Lett. **12**, 237 (2002).
- [2] P.K. Petrov, Mch N. Alford, S. Gevorgyan. Meas. Sci. Technol. **15**, 1 (2004).
- [3] V.H. Hoerman, V.M. Nichols, B.W. Wessels. Phys. Rev. B **65**, 224 110 (2002).
- [4] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [5] V.G. Koukhar, N.A. Pertsev, R. Wasser. Phys. Rev. B **64**, 214 103 (2001).
- [6] Z.-G. Ban, S.P. Alpay. J. Appl. Phys. **91**, 9288 (2002).
- [7] L. Lahoche, V. Lorman, S.B. Rochal, J.M. Roelandt. J. Appl. Phys. **91**, 4973 (2002).

- [8] Yu.I. Yuzyuk, J.L. Sauvajol, P. Simon, V.L. Lorman, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *J. Appl. Phys.* **93**, 9930 (2003).
- [9] D.A. Tenne, A. Soukiassian, X.X. Xi, H. Choosuwan, R. Guo, A.S. Bhalla. *J. Appl. Phys.* **96**, 6597 (2004).
- [10] M. El Marssi, E. Le Marrec, I.A. Lukyanchuk, M.G. Karkut. *J. Appl. Phys.* **94**, 3307 (2003).
- [11] H. Li, A.L. Roytburd, S.P. Alpay, T.D. Tran, L. Salamanca-Riba, R. Ramech. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).
- [12] W.Y. Park, C.S. Hwang. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5313 (2004).
- [13] A. Lookman, J. McAneney, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rois, A. Ruediger, M. Dawber, J.F. Scott. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5010 (2004).
- [14] A. Lookman, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rois, A. Ruediger, M. Dawber, J.F. Scott. *J. Appl. Phys.* **96**, 555 (2004).
- [15] H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani, K. Kamigaki, Y. Tano, T. Terashima, Y. Bando. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 2194 (1992).
- [16] F. He, B.O. Wells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152908 (2006).
- [17] J.A. Bellotti, W. Chang, S.B. Qadri. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 012902 (2006).
- [18] V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. *Ferroelectrics* **247**, 75 (2000).
- [19] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, Г.Н. Толмачев, А.И. Машенко. *ЖТФ* **69**, 87 (1999).
- [20] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, В.В. Колесников, С.В. Бирюков. *Письма в ЖТФ* **31**, 75 (2005).