Свойства титаната стронция в многослойной структуре SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃

© А.М. Прудан, Е.К. Гольман, А.Б. Козырев, Р.Н. Кютт*, В.Е. Логинов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический универститет, 197376 Санкт-Петербург, Россия *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 июня 1996 г.

В окончательной редакции 4 ноября 1996 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры, элементного состава и диэлектрических свойств пленок титаната стронция, входящих в состав многослойной структуры SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃. Получены данные о кристаллической решетке, содержании примесных атомов, зависимости диэлектрических свойств пленок SrTiO₃ в BЧ-диапазоне от температуры и от напряженности электрического поля. Проведен анализ результатов исследований для уточнения причины немонотонной зависимости малосигнальной диэлектрической проницаемости пленки SrTiO₃ от температуры.

При решении прикладных задач СВЧ-электроники используются сегнетоэлектрические пленки на диэлектрических пластинах [1]. Разработаны технологические методы нанесения титаната стронция (STO) на диэлектрики: Al₂O₃, MgO, BeO, LaAlO₃ [2–7]. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и диэлектрические потери tg δ пленок титаната стронция и объемного монокристалла существенно отличаются.

Свойства SrTiO₃ зависят и от содержания примесных атомов, и от механических деформаций. Это накладывает дополнительные условия на технологические режимы синтеза пленок, на выбор материалов многослойной системы. Совместимость двух диэлектриков — SrTiO₃ и Al_2O_3 — с разной кристаллической структурой и свойствами, соответствующими техническим требованиям СВЧ-электроники, может быть обеспечена при использовании буферного слоя диоксида церия CeO₂ [5], согласующего структуры материалов и выполняющего роль барьера, препятствующего диффузии атомов Al в пленку STO.

Кристаллическая решетка диоксида церия CeO₂ имеет кубическую симметрию с постоянной a = 0.5420 nm, согласуется с решеткой Al₂O₃ (*r*-срез) и с решеткой титаната стронция [5,8]. Кроме того, температурный коэффициент линейного расширения) β_t) диоксида церия (8.5 · 10⁻⁶ K⁻¹) при 300 К близок по значению к β_t титаната стронция (9.4–10⁻⁶ K⁻¹) [9].

В работе представлены результаты экспериментального исследования свойств пленок титаната стронция, входящих в состав многослойной системы SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃, и их сравнительный анализ со свойствами объемного монокристалла для выяснения причины трансформации температурной зависимости диэлектрических свойств пленочного STO.

1. Объект и методы исследований

Пленка диоксида церия CeO₂ осаждалась на полированную поверхность подложки методом ВЧ-магнетронного распыления. В качестве подложки применялся монокристаллический Al₂O₃ (*r*-срез) толщиной 0.5 mm. Диаметр керамической мишени CeO₂ составлял 76 mm. Осаждение пленки осуществлялось в атмосфере чистого кислорода при давлении 2.0 Ра. Температура подложки поддерживалась равной 650°С. Синтезированная в этих условиях пленка CeO₂ толщиной \sim 20 nm имеет монокристаллическую структуру с ориентацией (100) к поверхности пластины [5,8,10].

Титанат стронция нанесен методом ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени из стехиометрического SrTiO₃ в газовой среде (70 % Ar + 30 % O₂) при давлении 3.6 Ра. Скорость роста пленки при температуре подложки 750°С составляла ~ 3 nm/min [5]. По достижении толщины 1.0 μ m напыление прекращалось и обеспечивалось медленное охлаждение структуры в кислородной среде.

Содержание основных химических элементов в пленке STO исследовалось методом вторичной нейтральной масс-спектрометрии на установке INA-3 Leybold. Кристаллографические характеристики измерены на дифрактометре Geigeflex с применением монохроматизированного CuK_{α}-излучения ($\lambda = 0.15418$ nm).

Для исследований диэлектрических свойств STO на поверхности SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃ методом фотолитографии были сформированы металлические электроды (медь с подслоем хрома) системы планарных конденсаторов.

Был использован четырехзондовый метод измерения активной и реактивной составляющих сопротивления конденсатора на частоте f = 1 MHz с помощью прибора E7-12. Исследования выполнены в термостате с регулируемой в интервале 20–300 К температурой. Образец размещался на поверхности изотермической пластины с большой теплоемкостью, связанной через тепловое сопротивление с резервуаром, содержащим хладоагент (жидкий азот или гелий). В рабочем режиме термостат обеспечивал изменение температуры образца со скоростью менее 3 К/min, при которой в течение времени однократного измерения соблюдено условие квазистационарности емкости исследуемого конденсатора.

2. Структура пленок титаната стронция

Синтезированные пленки STO на Al₂O₃ (*r*-срез) с подслоем CeO₂ равномерны по толщине и не имеют цветовых оттенков. Электронно-микроскопическое исследование поверхности при коэффициенте увеличения, равном $2 \cdot 10^4$, не выявило наличия четких границ кристаллитов и заметной ее шероховатости. Данные о кристаллической структуре при 290 К представлены рентгеновской дифрактограммой на рис. 1. Интерпретация дифрактограммы показывает, что пленка STO имеет блочную монокристаллическую структуру титаната стронция с преимущественной ориентацией (100) к поверхности подложки. Дифракционные максимумы более уширены $(\Delta\varphi(002) = 1.2^\circ)$, чем в случае монокристаллического SrTiO₃ ($\Delta\varphi(002) = 0.3^\circ$).

Ширина дифракционных пиков (FWHM) измерялась в двух направлениях: параллельно и перпендикулярно вектору дифракции. Рефлексы уширены в обоих направлениях. Уширение в поперечном направлении w_{\perp} , характеризующее микроразориентации, значительно больше, чем в продольном w_{\parallel} . Для рефлекса (002) $w_{\perp} = 4.7^{\circ}$, $w_{\parallel} = 0.25^{\circ}$. Из зависимости ширины рефлекса w_{\parallel} от тангенса брэгговского угла определены средние значения микро $\langle u_r \rangle \approx 5 \cdot 10^{-3}$, $\langle u_0 \rangle \approx 6 \cdot 10^{-3}$. Некоторое отклонение от тангенциальной зависимости в сторону большей угловой ширины для рефлексов высоких порядков может быть свидетельством возрастания микродеформаций $\langle u_r \rangle$ от поверхности в глубь пленки.

С использованием данных об угловом положении симметричного брэгговского рефлекса (002) и симметричных Лауэ-рефлексов (200), (020) получены следующие значения средних межплоскостных расстояний в решетке STO: в направлении нормали к поверхности пленки $c = 0.3928 \pm 0.0003$ nm, в двух тангенциальных взаимоперпендикулярных направлениях $a = 0.3894 \pm 0.0004$ nm, $b = 0.3910 \pm 0.0004$ nm. Эти данные отличаются от постоянной решетки монокристалла $a_0 = 0.3902$ nm и указывают на орторомбические искажения элементарной ячейки. Наличие заметных по

STO (200) Al_203

(024)

CeO₂

(400)

STO

(300)

80

STO

(220)

60

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма многослойной структуры $SrTiO_3/CeO_2/Al_2O_3$ при T = 290 K.

20, deg

Al,0,

CeO₂

(200)

STO

(111)

40

STO

(110)

(112)

5

Intensity · 10⁻³, cps

STO (100)

20



Рис. 2. Распределение основных химических элементов по толщине структуры SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃.

интенсивности рефлексов в Лауэ-геометрии указывает на преимущественно одинаковую азимутальную ориентацию кристаллических блоков. К сожалению, использованная геометрия измерений не позволила определить величину прецессии тангенциальной ориентации.

На рис. 2 приведен профиль распределения основных элементов вблизи границы STO/CeO_2 . Отметим, что приведенная на рис. 2 информация раскрывает только относительное изменение содержания элементов по толщине структуры и не дает основания для простого сравнения содержания разных элементов. Видно, что граница раздела $SrTiO_3/CeO_2$ служит барьером, препятствующим диффузии атомов A1 в пленку STO, но не исключает ее полностью. Слой CeO_2 содержит примесные атомы стронция и титана, что может свидетельствовать о присутствии в решетке STO вакансий по указанным элементам. Аналогичные исследования переходных слоев без буферного слоя CeO_2 показали значительно большее относительное содержание A1 в пленке титаната стронция.

Обобщая, можно заключить, что кристаллическая решетка пленочного STO содержит точечные дефекты $(Sr_{1-x}Ti_{1-y}O_3:Al, Ce)$, ее элементарная ячейка не имеет симметрии куба. Пространственно однородная и неоднородная компоненты механических деформаций растяжения и сжатия, вызвавшие орторомбические искажения ячейки, сравнимы по порядку величины.

3. Диэлектрические свойства конденсаторов

На рис. 3, 4 представлены зависимости емкости *C* и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ от температуры *T* и управляющего электрического поля *U* для планарного конденсатора (расстояние между электродами $s = 10 \,\mu$ m, длина зазора $l = 0.8 \,\text{mm}$, толщина пленки STO $h = 0.8 \,\mu$ m), измеренные на частоте $f = 1 \,\text{MHz}$. В экспериментах амплитудное значение напряженности измерительного поля в пленке STO не превышало $10^5 \,\text{V/m}$.

Температурная зависимость C(T) является немонотонной. В окрестности T = 70 К она имеет максимум. В общих чертах повторяется температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок STO, полученных другими технологическими методами и на иных диэлектрических подложках [2–7]. Отметим, что вольтфарадные характеристики C(U) (рис. 4) качественно одинаковы при температурах слева и справа от максимума C(T), и диэлектрический гистерезис отсутствует. Последнее означает, что после резкого изменения разности потенциалов внешнего поля от U = 100 V до 0 величина емкости совпадает с ее значением в исходном (до приложения управляющего напряжения) состоянии как при 78, так и при 20 К.

Для проверки гипотезы о влиянии механических деформаций на диэлектрические свойства проведены исследования планарного конденсатора, подверженного изгибающим напряжениям. Деформации создавались следующим способом. Конденсатор в форме прямоугольного параллелепипеда размером $2.0 \times 1.0 \times 0.5$ mm устанавливался средней частью на опору в виде диэлектрического цилиндра диаметром 0.7 mm. Края верхней плос-



Рис. 3. Температурные зависимости емкости C(1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta(3, 4)$ планарного конденсатора при двух напряжениях U внешнего постоянного электрического поля. U(V): 1, 3 - 0, 2, 4 - 100.



Рис. 4. Зависимости диэлектрических свойств планарного конденсатора от управляющего электрического поля. 1, 2 - C, $3, 4 - \text{tg } \delta$. T (K): 1, 3 - 20, 2, 4 - 78.



Рис. 5. Зависимости диэлектрических свойств планарного конденсатора при наличии (1, 2) и при отсутствии (3, 4)внешнего механического воздействия от температуры (a) и управляющего напряжения (b).

кости механически незначительно (с усилием $F \le 10$ N) нагружались. Измерения C(T) и C(U) обнаруживают увеличение емкости нагруженного конденсатора (рис. 5). Приращение емкости растет с понижением температуры (рис. 5, *a*) и падает с ростом управляющего напряжения (рис. 5, *b*).

Рентгеноструктурные исследования, как уже отмечалось, указывают на большую растянутость кристаллической решетки STO в направлении нормали к поверхности. Область пленки в зазоре конденсатора расположена над опорой и максимально растягивается при изгибе, что, по-видимому, приводит к уменьшению полных деформаций и увеличению диэлектрической проницаемости.

Внешнее механическое воздействие вызывает изменение тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 5). Это может служить основой объяснения известного факта отличия диэлектрических потерь в пленочном и монокристаллическом титанате стронция.

Присутствие буферного слоя CeO_2 не обеспечило качественных изменений температурной зависимости C(T). Она, как и в описанных в литературе исследованиях, имеет максимум. Механическое воздействие на конденсатор оказывает заметное влияние на диэлектрические свойства пленочного STO.

4. Температурное поведение диэлектрической проницаемости

Для STO существует температурный интервал (T > 100 K), в пределах которого диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(T)$ подчиняется закону Кюри $\varepsilon(T) = C_c/(T - T_{c0})$, где C_c — константа Кюри, T_{c0} — температура Кюри. Проведем анализ экспериментальных данных с точки зрения соблюдения этого закона. Учет температурной зависимости диэлектрической проницаемости пленки STO и граничных условий для электрического поля позволяет предствавить емкость планарного конденсатора в виде суммы двух компонент

$$C = C_T + C_i, \tag{1}$$

одна из которых (C_i) не зависит от температуры. Далее приведена методика обработки результатов измерений, позволяющая исключить из дальнейшего анализа эту компоненту.

Приращение емкости ΔC в интервале температур $\Delta T > 0$ не содержит составляющую C_i . В предположении о существовании температурной области, в пределах которой C_T подчиняется функции

$$C_T = \frac{A}{T - T_c},\tag{2}$$

где T_c — эффективная температура Кюри, температурное изменение приращения $\Delta C(T) = C(T - \Delta T) - C(T)$ можно охарактеризовать соотношением

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta C}} = \frac{1}{\sqrt{A\Delta T}} \Big(T - T_c - 0.5\Delta T \Big), \tag{3}$$

которое справедливо при $\Delta T \ll (T - T_c)$.

На рис. 6 приведен график зависимости $\sqrt{\Delta C(T)}$ для конденсатора. В интервале температур 150–300 К совокупность экспериментальных точек принадлежит прямой линии. Аппроксимация их функцией (3) и использование соотношений (1) и (2) позволяет определить составляющую C_i . Для исследовавшихся конденсаторов ее величина ($C_i \sim 0.1 \text{ pF}$) сравнима с емкостью, полученной из прямых измерений. Для повышения точности определения зависимости $\varepsilon(T)$ для пленки STO в дальнейшем анализе исключена компонента C_i .

На рис. 6 представлены обратные диэлектрические проницаемости $C(T_0)/C(T) \sim \varepsilon(T_0)/\varepsilon(T)$, нормированные на их значения при 290 К, в температурном интервале 290–80 К для пленочного и монокристаллического титаната стронция. Отклонение от закона Кюри в пленке начинается при более высоких ($T \leq 150$ К), чем в монокристалле ($T \leq 100$ К), температурах. Параметр (T_c) аппроксимирующей функции (2) для большого числа исследовавшихся образцов принадлежит интервалу -40 - +20 К. Следует отметить, что значения T_c для конденсаторов на одной пластине различаются незначительно. Однако при переходе к структурам, изготовленным в другом технологическом цикле или

Рис. 6. Температурные зависимости обратной эффективной диэлектрической проницаемости и конечного приращения ее $\Delta \varepsilon$ в интервале $\Delta T = 10$ K для пленки STO.

при изменении технологических режимов (температуры подложки, скорости роста и последующего охлаждения), обнаруживаются иные значения этого параметра.

Корректное сравнение пленочного и монокристаллического SrTiO₃ по другому параметру C_c (константа Кюри) не представляется возможным, так как отсутствует точное соотношение, связывающее емкость планарного конденсатора на многослойной структуре с диэлектрической проницаемостью сегнетоэлектрической пленки. Следует ожидать [3,6], что диэлектрические проницаемости пленки в тангенциальном поле и кристалла ($\varepsilon = 300$) при 290 К имеют близкие значения. Сравнение наклона прямых на рис. 6 показывает, что константы Кюри для них различаются несущественно. Механическое воздействие на сегнетоэлектрик вызывает большее изменение температуры Кюри (T_c) , чем параметра C_c [11]. Чувствительность диэлектрических свойств пленки STO к условиям ее синтеза имеет внешне такое же проявление: значительное изменение температуры Кюри и слабое изменение константы Кюри.

Максимум на зависимости $\varepsilon(T)$ сегнетоэлектрика является внешним признаком фазового перехода. Нарушение закона Кюри в пленках STO происходит на значительном удалении от максимума $\varepsilon(T)$ в высокотемпературную область, что можно интерпретировать как размытость фазового перехода. Последнее означало бы, что в области $T < 100 \, \text{K}$ пленка содержит сегнетофазу, а конденсаторы на ее основе должны были бы проявлять немонотонную вольт-фарадную характеристику C(U), диэлектрический гистерезис и дисперсию емкости. На вольт-фарадных характеристиках C(U) (рис. 4), полученных как при 80, так и при 20 К, нет участков с положительной производной и не обнаружена неоднозначность зависимости емкости от управляющего напряжения. Кроме того, значения емкости конденсатора, измеренные в ВЧ- (f = 1 MHz) и CВЧ- (f = 10 GHz) диапазонах, одинаковы (C(f) = const).

Обобщая, можно заключить, что пленка STO при $T < 100 \,\mathrm{K}$ не содержит переключающихся сегнетоэлек-

трических доменов и нет оснований для отождествления положения максимума $\varepsilon(T)$ с температурой классического сегнетоэлектрического фазового перехода. Существование экстремума на зависимости $\varepsilon(T)$, наиболее вероятно, связано с механической деформированностью кристаллической решетки STO.

5. Температурное поведение механических деформаций

Деформация кристаллической решетки STO способна вызвать трансформацию температурной зависимости малосигнальной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$. Учтем электромеханические свойства, введя соответствующее слагаемое в ряд Гинзбурга–Девоншира

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha(T)P^2 - \frac{1}{2}Gu(T)P^2 + \dots, \qquad (4)$$

где P — компонента вектора поляризации, u, α , G — компоненты тензоров соответственно деформаций, обратной малосигнальной диэлектрической восприимчивости и электрострикции. Дифференцирование (4) дает следующее определение для обратной диэлектрической проницаемости

$$(\varepsilon_0 \,\varepsilon)^{-1} = \alpha(T) + Gu(T). \tag{5}$$

Для SrTiO₃ первое слагаемое в правой части (5) монотонно убывает при понижении температуры. Если из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения SrTiO₃ и Al_2O_3 деформации (*u*) при охлаждении увеличиваются, то пленка проявит немонотонный характер температурного поведения диэлектрической проницаемости. Похожая ситуация наблюдается экспериментально (рис. 5), когда реакция на изгибную деформацию конденсатора проявляется все более заметно при понижении температуры.

Используя результаты, представленные на рис. 3, можно проследить общие черты зависимости деформаций

Рис. 7. Температурная зависимость электрострикционной компоненты обратной диэлектрической проницаемости пленки STO при различных значениях К (указаны около кривых).

Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости C_p объемных SrTiO₃ [13] и Al₂O₃ [14].

от температуры u(T). Ограничимся случаем однородных деформаций u(z, y, z) = const, при котором температурно-зависимая компонента емкости планарного конденсатора C_T может быть представлена в наиболее простом виде

$$C_T = \Phi / \left(\alpha(T) + Gu(T) \right), \tag{6}$$

где Φ — множитель, зависящий от геометрических размеров конденсатора. Преобразование (6), направленное на исключение множителя Φ , позволяет получить соотношение, связывающее искомую величину с экспериментально измеряемыми,

$$\frac{Gu(T)}{Gu(T_0)} = \frac{1}{K-1} \left(K \frac{C(T_0)}{C(T)} - \frac{\alpha(T)}{\alpha(T_0)} \right).$$
(7)

Здесь $\alpha(T)$ — обратная диэлектрическая восприимчивость монокристалла SrTiO₃ (функция Баррета), *К* — отношение диэлектрических проницаемостей монокристаллического и пленочного SrTiO₃ при $T_0 = 290$ K

$$K = \left(\alpha(T_0)\varepsilon(T_0)\varepsilon_0\right)^{-1}.$$
 (8)

На рис. 7 представлены температурные зависимости электрострикционной составляющей обратной диэлектрической проницаемости Gu(T), полученные с помощью (7) и экспериментальных данных (рис. 3), при нескольких возможных значениях К. Величина |Gu(T)| нелинейно возрастает при переходе в область криогенных температур. Коэффициенты электрострикции в (7) соответствуют условию заданной поляризации. В таком определении они слабо меняются с температурой и графики (рис. 7) отражают общие черты поведения деформаций u(T) в пленке.

Полученные данные (рис. 7) не противоречат существующим представлениям. Температурные коэффициенты линейного расширения β_t твердых тел пропорциональны их теплоемкости C_p [12]. Приведенные на рис. 8 графики $C_p(T)$ для материала пленки и подложки показывают, что при уменьшении температуры

разность температурных коэффициентов $\Delta\beta_t$ меняется нелинейно. Компоненты тензора деформаций связаны с $\Delta\beta_t$ интегральным соотношением $u \sim \int (\Delta\beta_t) dT$ и при понижении температуры их модули должны нелинейно возрастать.

Построение более точной модели требует учета неоднородности распределения и электрического поля и механических деформаций в пленке STO, возникающих в том числе и из-за присутствия электродов конденсатора. Математическое описание ее приводит к громоздким интегральным соотношениям. Несмотря на приближенность использованной модели, полученная информация о типе зависимости u(T) в своей основе не парадоксальна.

Для пленок титаната стронция на Al₂O₃ характерно наличие максимума на температурной зависимости малосигнальной диэлектрической проницаемости независимо от метода технологического синтеза и от конкретных лабораторных условий их получения. Наличие буферного слоя CeO₂ в структуре SrTiO₃/CeO₂/Al₂O₃ снижает содержание примесных атомов А1 в пленке STO. Это снижение не сопровождается исчезновением максимума $\varepsilon(T)$ или заметным изменением его положения. Наиболее вероятно, трансформация зависимости $\varepsilon(T)$ при переходе от свободного SrTiO₃ к тонкому слою на диэлектрической подложке происходит за счет макроскопических деформаций, возникших в процессе синтеза пленки (ростовые деформации), и при охлаждении многослойной структуры. Их присутствие выполняет роль дополнительного механизма зависимости $\varepsilon(T)$ несегнетоэлектрической природы.

Авторы признательны О.Г. Вендику и Л.Т. Тер-Мартиросяну за обсуждение работы и полезные замечания.

Список литературы

- Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М. (1979). 271 с.
- [2] О.Г. Вендик, А.Б. Козырев, Г.Д. Лоос, Э.Г. Павлюк, А.С. Рубан, Л.Т. Тер-Мартиросян. ФТТ 16, 8, 1222, (1974).
- [3] D. Galt, J.C. Price, J.A. Beall, R.H. Ono. Appl. Phys. Lett. 63, 22, 3078 (1993).
- [4] Е.В. Балашева, Б.М. Гольцман, Т.П. Ефимова, Н.В. Зайцева, Г.Н. Мосина, Л.М. Сорокин. ФТТ 35, 2, 442 (1993).
- [5] Е.К. Гольман, В.Е. Логинов, А.М. Прудан, С.В. Разумов. Письма в ЖТФ 21, 21, 84 (1995).
- [6] F.A. Miranda, C.N. Mueller, G.A. Koepf, R.M. Yandrofski. Supercond. Sci. Technol. 8, 6, 755 (1995).
- [7] Ю.А. Бойков, И.П. Пронин, З.Г. Иванов, Т. Классон. ФТТ 38, 4, 133 (1995).
- [8] E.K. Hollmann, A.G. Zaitsev, V.E. Loginov, Y.V. Likholetov. Appl. Phys. **D25**, *3*, 504 (1992).
- [9] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М. (1991). 1232 с.
- [10] A.G. Zaitsev, R. Kutzner, R. Wordenweber. Appl. Phys. Lett. 67, 1, 1 (1995).
- [11] E. Hegenbarth, C. Frenzel. Cryogenics 7, 6, 331 (1967).
- [12] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М. (1974). 472 с.

- [13] S.S. Todd, R.E. Lorenson. J. Am. Chem. Soc. 74, 5, 2043 (1952).
- [14] И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. М. (1982). 328 с.