Влияние отжига на диэлектрическую проницаемость пленочного титаната стронция в структуре SrTiO₃/Al₂O₃

© А.М. Прудан, Е.К. Гольман, А.Б. Козырев, А.А. Козлов, В.Е. Логинов, А.В. Земцов

Санкт-Петербургский электротехнический университет, 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 декабря 1997 г.

В окончательной редакции 3 марта 1998 г.)

Проведены экспериментальные исследования структуры пленки титаната стронция на сапфировой подложке и диэлектрических свойств конденсаторов на основе многослойной системы SrTiO₃ / Pt / Al₂O₃ до и после высокотемпературного отжига. Исследованы макро- и микроструктура пленок SrTiO₃ и ее изменение в результате отжига. Определены температурные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости пленочного титаната стронция и проведено их сопоставление с аналогичными данными для монокристалла. Обсуждаются механизмы влияния отжига на емкость конденсаторов и на свойства пленок SrTiO₃.

Кристаллическая структура пленок титаната стронция (SrTiO₃, STO), синтезированных разными методами на диэлектрических подложках, как правило, имеет преимущественную ориентацию относительно поверхности подложки ((100), (110), (111)). При этом температурное поведение емкости конденсаторных структур на основе пленки STO принципиально отличается от расчетной, полученной с использованием данных для монокристалла. Одной из возможных причин указанного отличия могут быть мелкокристалличность структуры пленок и наличие в них ростовых и термических деформаций.

Высокотемпературный отжиг является распространенной технологической операцией для улучшения характеристик пленок [1–4]. Его влияние на структуру и стехиометрический состав пленок STO, осажденных методом магнетронного распыления на подложку Al_2O_3 , изучено достаточно подробно [1,2]. Остаются открытыми вопросы о диэлектрической проницаемости (ε) пленочного STO и о изменениях в результате отжига интегральных диэлектрических характеристик пленок в составе многослойной системы SrTiO₃ / Al₂O₃. В данной работе обсуждается методика определения диэлектрической проницаемости и анализируются механизмы влияния высокотемпературного отжига на свойства пленочного титаната стронция.

1. Эксперимент

Пленки STO получены методом ВЧ-магнетронного распыления стехиометричной мишени в атмосфере $0.7 O_2 + 0.3 \text{ Ar}$ при давлении $P \cong 4 \text{ Pa}$. Подложки в виде пластин размером $12.0 \times 12.0 \times 0.5 \text{ mm}$ изготовлены из монокристаллического сапфира (*r*-срез). Температура подложки ($T = 700^{\circ}$ С) в процессе напыления поддерживалась постоянной. После достижения толщины слоя STO $h = 0.8 \,\mu\text{m}$ напыление прекращалось и производилось охлаждение до комнатной температуры со скоростью $\sim 10 \text{ deg/min}$. Предварительно на поверхности пластины методом фотолитографии были сформированы платиновые (Pt) электроны с зазором $s = 2.5-4.0 \,\mu\text{m}$

между ними. Многослойная система (SrTiO₃/Pt (электроды планарного конденсатора)/Al₂O₃) после рентгеноструктурных и диэлектрических исследований отжигались в воздушной среде при $T = 1050^{\circ}$ С в течение 2 h. Затем проводились повторные измерения электрофизических свойств.

Исследования методом рентгеновской дифрактометрии на установке "Geigerflex" показали, что кристаллическая структура пленки STO до и после отжига имеет преимущественную ориентацию (100) относительно поверхности пластины Al₂O₃. Аналогичные результаты получены в работе [2]. Рефлекс более высокого (300) порядка дифрактограммы после рекристаллизации увеличивается. Существенно, что отжиг заметно меняет и межплоскостное расстояние вдоль (100) от a = 0.3938 до 0.3900 nm, приближая его к постоянной решетки монокристалла ($a_0 = 0.3902 \text{ nm}$). Кроме того, происходит уменьшение от 1.0 до 0.45° значения полуширины дифракционного максимума (200). Оценка размера кристаллита в направлении нормали к пленке по данным о полуширине дифракционного максимума (200) дает следующие значения: 10 nm — до и 5 nm — после отжига.



Рис. 1. Схема конструкции исследуемого планарного конденсатора с размерами $2.0 \times 1.0 \times 0.5$ mm. $h = 0.8 \,\mu$ m, $s = 3 \pm 1 \,\mu$ m, $w = 300 \,\mu$ m.



Рис. 2. Температурная зависимость полной емкости планарного конденсатора при отсутствии управляющего напряжения (C(0, T)) до (1) и после (2) отжига пленки SrTiO₃. На вставке приведены зависимости емкости конденсатора от температуры при двух управляющих напряжениях: U = 80 (a), 90 V (b).



Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики планарного конденсатора на основе неотожженной (1) и отожженной (2) пленки SrTiO₃ для температур T = 78 (*a*) и 290 K (*b*).

На фотографиях поверхности отожженной пленки, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, видна мозаичная картина. До отжига такая картина не наблюдалась. Видимый размер зерен не превышает значения $0.3 \,\mu$ m. Отметим также, что толщина пленки STO в результате высокотемпературного отжига уменьшилась на 30-40%.

Рентгено- и электронно-микроскопические исследования дают основания полагать, что пленки STO на подложке сапфира имеют мелкозернистую структуру. Отжиг приводит к укрупнению кристаллитов, не меняя при этом их преимущественную кристаллографическую ориентацию относительно подложки, и уменьшает ростовые деформации элементарной ячейки SrTiO₃.

Конструкция исследуемых планарных конденсаторов, представленная на рис. 1, позволяет исследовать диэлектрические свойства одного и того же участка пленки до и после высокотемпературного отжига. Емкость конденсаторов измерялась на частоте f = 1 MHz четырехзондовым методом с помощью импедансметра Е 7-12. На рис. 2 представлены температурные зависимости полной емкости (C(0, T)) при отсутствии управляющего напряжения ($U_i = 0$) до и после высокотемпературного отжига. На вставке приведены фрагменты температурного поведения емкости того же конденсатора при $U_i > 0$, которые показывают наличие экстремума и его смещение вдоль оси температур при увеличении напряжения. Видно, что отжиг увеличивает производную dC(0, T)/dTв окрестности $T = 80 \, \text{K}$ и заметно уменьшает емкость конденсатора во всем (78-290 К) температурном интервале. Вольт-фарадные характеристики $C(U, T_i)$ конденсатора (рис. 3) получены при двух температурах $(T_i = 78, 290 \, \text{K})$. Отжиг в большей степени уменьшает отношение $C(0, T_i)/C(200 \text{ V}, T_i)$ при T = 78 K, чем при комнатной температуре. Ниже представлен анализ механизма влияния отжига на диэлектрические свойства пленки.

2. Модельные представления

Межэлектродное пространство в планарном конденсаторе имеет многослойное диэлектрическое заполнение. Для расчета емкости конденсатора в этом случае может быть использован метод частичных емкостей [5]

$$C = \sum_{i=1}^{N} C_i.$$
 (1)

Каждое слагаемое C_i в (1) характеризует энергию электрического поля в объеме вещества с диэлектрической проницаемостью ε_i и рассчитывается методом конформных отображений. Упростим соотношение (1), оставив слагаемые $C_1 \equiv C_P$ и C_2 , связанные с объемом пленки STO (C_2) и с остальными частями пространства (подложка + воздушное окружение, C_P). Следует ожидать, что только слагаемое C_2 имеет сильную температурную зависимость.

Функция Кюри $(f(T) = a/(T - T_C^*))$ является типичной для описания температурного поведения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков. На рис. 4 приведены результаты тестирования экспериментальных данных $(C_j(T_j) - C_P)$ на соответствие этому признаку. Для обоих (до и после отжига) случаев существуют интервалы, в пределах которых зависимости $C_2(T)$ хорошо



Рис. 4. Зависимости от температуры обратной емкости планарного конденсатора на основе неотожженной (I) и отожженной (2) пленки SrTiO₂ при отсутствии управляющего электрического поля.

описываются указанной функцией. Отжиг вызывает изменение параметров функции. Для характеристической температуры T_C^* эти изменения являются аномальными: от -80 K до +40 K. Последнее, вероятно, связано с изменением пространственной неоднородности диэлектрической проницаемости в пределах объема пленки SrTiO₃ в результате ее рекристаллизации. Последовательное соединение емкостей

$$(C_2)^{-1} = (C_F)^{-1} + (C_N)^{-1}$$
(2)

является простейшей моделью, учитывающей такую неоднородность. Отметим, что в представлении (2) исчезает наглядность конструкции конденсаторов с сегнетоэлектрическим (C_F) и несегнетоэлектрическим (C_N) заполнениями и необходимы методы определения C_F , C_N , не использующие геометрические размеры конструкции.

Используем предположение о существовании температурной зависимости только у компоненты $C_F(T)$; две другие (C_P, C_N) таким свойством не обладают. Зависимость $C_F(T)$ обусловлена сегнетоэлектрическими свойствами пленочного титаната стронция

$$C_F(T) = \varepsilon_0 \varepsilon(T) F_F, \qquad (3)$$

где *F_F* — формфактор. В области парафазы диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика подчиняется закону Кюри

$$\varepsilon(T) = C_K / (T - T_C). \tag{4}$$

Аналогичную зависимость, но с другими значениями параметров C_K , T_C проявляют компонента $C_F(T)$ и емкость последовательного соединения C_N и C_F . Для полной емкости конденсатора в этом случае справедливо соотношение

$$C(T) = C_P + \left(\frac{T - T_C}{A} + \frac{1}{C_N}\right)^{-1},$$
 (5)

где $A = \varepsilon_0 C_K F_F$ — параметр функции.

6* Физика твердого тела, 1998, том 40, № 8

Анализ температурного поведения производной dC/dT позволяет измерить параметры A и $T_C/A + 1/C_N$ и соответственно величину компоненты C_P [6]. Для исследованных конденсаторов значения C_P находятся в интервале 0.10–0.18 рГ. Расчет емкости C_P на основании данных о геометрических размерах планарного конденсатора дает такие же значения.

При определении компоненты C_N используем еще одно свойство сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода. Воздействие управляющего электрического поля вызывает смещение положения максимума на зависимости $\varepsilon(E_i, T)$ в высокотемпературную область. Соотношение между диэлектрическими проницаемостями в максимуме в присутствии поля $\varepsilon(E_i, T_m)$ и в отсутствие его при той же температуре $\varepsilon(0, T_m)$ является основным в предлагаемой методике. Для его определения используем взаимосвязь между напряженностью электрического поля (E) и поляризацией (P) вида

$$E = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon(0, T)} P + \beta P^3 - \gamma P^5, \qquad (6)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная, β , γ — константы диэлектрической нелинейности, $\varepsilon(0, T)$ — малосигнальная диэлектрическая проницаемость. Дифференцирование (6) по поляризации дает следующее соотношение для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(E, T)$ сегнетоэлектрика, находящегося в статическом электрическом поле:

$$\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon(E,T)} = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon(0,T)} + \frac{\beta}{3}P^2 - \frac{\gamma}{5}P^4.$$
 (7)

При условии E = const(T) производная по температуре от правой части (6) равна нулю. Также равна нулю и производная от правой части (7) при температуре $T = T_m$, соответствующей положению максимума температурной зависимости $\varepsilon(E_i, T)$. Совместное решение полученных уравнений дает следующее соотношение:

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon(E_i, T_{mi})} - \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon(0, T_{mi})}$$
$$= \frac{10\gamma}{36\beta^2} \left(\frac{3}{\varepsilon_0 \varepsilon(E_i, T_{mi})} - \frac{4}{\varepsilon_0 \varepsilon(0, T_{mi})}\right)^2.$$
(8)

Если третьи слагаемые в правых частях (6), (7) играют роль малых поправок, то отношение $\varepsilon(0, T_{mi})/\varepsilon(E_i, T_{mi})$, согласно (8), имеет значение, равное двум. Экспериментальные данные для монокристаллического SrTiO₃ [7] подтверждают этот прогноз.

Равенство (8) в терминах интегральных характеристик конденсатора имеет вид

$$\left(\frac{1}{C_2(U_i, T_{mi})} - \frac{2}{C_2(0, T_{mi})} + \frac{1}{C_N}\right)$$
$$= K \left(\frac{3}{C_2(U_i, T_{mi})} - \frac{4}{C_2(0, T_{mi})} + \frac{1}{C_N}\right)^2, \qquad (9)$$

где $C_2(U_i, T_{mi}) = C(U_i, T_{mi}) - C_P$ — частичная емкость, характеризующая энергию электрического поля в сегне-



Рис. 5. Расчетные зависимости компоненты C_N от обобщенной константы K при различных значениях $C(U_i, T_m)$: 1 - 0.467 pF (75 V, 85 K), 2 - 0.459 pF (80 V, 88 K), 3 - 0.451 pF (85 V, 90 K).

тоэлектрической пленке,

$$K = \frac{10\gamma F_F}{36\beta^2}.$$
 (10)

Равенство (9) содержит два неизвестных: C_N и K. На рис. 5 представлены корни (C_N) уравнения (9) при разных K. Видно, что зависимости $C_N(K)$, рассчитанные при трех экспериментальных значениях $C(U_i, T_{mi})$, $C(0, T_{mi})$, имеют общую точку. Ее координаты определяют искомые величины C_N и K.

Высокотемпературный отжиг многослойной структуры SrTiO₃ / Pt (электроды планарного конденсатора) / Al₂O₃ увеличивает компоненту C_N с 1 до 45 pF и менее значительно изменяет константу K.

Полная емкость планарного конденсатора на основе многослойной структуры $SrTiO_3 / Al_2O_3$, согласно обсуждаемой модели, нелинейно зависит от диэлектрической проницаемости (ε) пленочного титаната стронция

$$\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_0 F_F} \left(\frac{1}{C - C_P} - \frac{1}{C_N} \right)^{-1}.$$
 (11)

Значение формфактора (F_F) , необходимое для определения ε , может быть получено с помощью соотношения

$$F_F = \frac{1}{\varepsilon_0 C_K} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{C - C_P} \right).$$
(12)

Производная в правой части (12) определяется в результате аппроксимации совокупности экспериментальных данных C(T) функцией (5) в области $T \ge 180$ K, константа Кюри ($C_{\rm K}$) является истинной, не изменяющейся при внешних воздействиях константой титаната стронция: $C_{\rm K} = 8.9 \cdot 10^4$ K [8].

На рис. 6 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленочного титаната стронция до и после высокотемпературного отжига. Отжиг вызывает изменение проницаемости только в интервале T < 180 К и смещает низкотемпературную границу области выполнения закона Кюри (рис. 6) с T = 180 до 150 К, приближая ее к граничной температуре для монокристалла (T = 100 K). Заметного влияния отжига на температуру Кюри ($T_C = 39 \pm 3$ K) не обнаружено.

Способность сегнетоэлектрика менять диэлектрическую проницаемость под действием внешнего электрического поля характеризуют (7) константами диэлектрической нелинейности первого (β), второго (γ) и более высокого порядка. Две из них (β, γ) входят в состав обобщенной константы *K*, которая определена. Если принять, что в пленочном и монокристаллическом титанате стронция константы нелинейности первого порядка одинаковы ($\beta = 8.9 \cdot 10^9 \text{ m}^5/\text{C}^2 \cdot \text{F}$) [9], то численное значение γ находится в интервале (0.8–1.3) $\cdot 10^{10} \text{ m}^9/\text{C}^4 \cdot \text{F}$ и совпадает по порядку величины с данными, приведенными в [10].



Рис. 6. Температурное поведение диэлектрической проницаемости пленочного титаната стронция в многослойной структуре до (1) и после (2) высокотемпературного отжига. Прямые линии — аппроксимация линейных участков зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры.



Рис. 7. Зависимости диэлектрической проницаемости пленочного титаната стронция от эффективной напряженности электрического поля при T = 290 К. 1 - для отожженной пленки, 2 - для неотожженной пленки.



Рис. 8. Взаимосвязь эффективной напряженности электрического поля в пленочном титанате стронция до (1) и после отжига (2) и реальной разности потенциалов между электродами конденсатора при T = 290 К.

Следует ожидать, что компоненты C_P , C_N слабо меняются внешним полем по сравнению с сегнетоэлектрической C_F . В таком приближении измеренные вольтфарадные характеристики C(U) и значения C_P , C_N позволяют установить полевую зависимость диэлектрической проницаемости пленочного SrTiO₃ (рис. 7). Напряженность электрического поля (E) рассчитывалась с помощью соотношений (6), (7). Она имеет смысл эффективной напряженности однородного в сегнетоэлектрической проницаемости. Отжиг не меняет характера зависимости $\varepsilon(E)$ при комнатной температуре (рис. 7). В низкотемпературном интервале, в частности при T = 78 K, он приводит к увеличению отношения $\varepsilon(0)/\varepsilon$ (35 MV/m) от 4.7 до 5.8 (рис. 7).

Рис. 8 показывает взаимосвязь эффективной напряженности электрического поля в пленочном титанате стронция (*E*) и реальной разности потенциалов (*U*) управляющего поля между электродами планарного конденсатора. За исключением начального участка, напряженность линейно возрастает с ростом разности потенциалов и имеет производную, значение которой ($dU/dE = 5.5 \,\mu$ m), как и следовало ожидать, несколько больше ширины зазора ($s = 3.0 \pm 1.0 \,\mu$ m) между электродами. Это дает основание полагать, что зависимости $\varepsilon(E)$, представленные на рис. 7, не содержат грубых искажений.

3. Обсуждение результатов

В литературе существует большой разброс данных о величине диэлектрической проницаемости пленок SrTiO₃. Например, при T = 300 K они охватывают диапазон от $\varepsilon = 90$ до 350 [10–13]. Часто они имеют смысл эффективных значений, так как получены с использованием информации о емкости конденсатора и о его геометрических размерах. Объем пленки из-за

Физика твердого тела, 1998, том 40, № 8

поликристаллической структуры не является однородной по диэлектрической проницаемости средой. Главная причина неоднородности, вероятно, связана с проявлением граничных условий для вектора поляризации в пределах отдельного кристаллита [14].

Рекристаллизация пленок в результате высокотемпературного отжига вызывает уменьшение количества зерен в активной области планарного конденсатора. Укрупнение зерен в терминах обсуждаемой здесь модели означает рост компоненты C_N . Формфактор (F_F) конденсатора C_F уменьшается из-за утоньшения пленки STO в результате отжига. В соответствии с (3) это приводит к уменьшению абсолютного значения C_F .

В высокотемпературной области (T > 180 K) монокристаллический и пленочный образцы титаната стронция не различимы по значениям диэлектрической проницаемости и ее зависимости от температуры. Отличия наблюдаются в области низких температур. Отжиг заметно сближает диэлектрические свойства пленочного и монокристаллического SrTiO₃ в интервале T < 180 K, вскрывая еще один механизм его влияния — уменьшение механических деформаций (u).

Механическое воздействие на сегнетоэлектрик оказывает существенное влияние на диэлектрическую проницаемость [8]. Учет деформаций в разложении Гинзбурга– Девоншира дает в первом приближении электрострикционную поправку к малосигнальной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0, T, 0)$

$$\varepsilon^{-1}(0,T,u) = \varepsilon^{-1}(0,T,0) + \varepsilon_0 G u, \qquad (13)$$

где G — компоненты тензора электрострикции. Для SrTiO₃ первое слагаемое в правой части (13) монотонно убывает при понижении температуры. В этом случае возможны неразличимость $\varepsilon(0, T, u)$ и $\varepsilon(0, T, 0)$ в высокотемпературной области и ее исчезновение при глубоком охлаждении. Отжиг многослойной структуры SrTiO₃ / Al₂O₃ и последующее медленное охлаждение до комнатной температуры приводит к уменьшению ростовых деформаций в пленке. Последнее в соответствии с (13) увеличивает диэлектрическую проницаемость только в низкотемпературной области (рис. 6). С этим связано и кажущееся увеличение (рис. 7) диэлектрической нелинейности пленочного татаната стронция при T = 78 K после отжига.

Исследования показали, что мелкозернистость структуры пленок SrTiO₃, полученных методом магнетронного распыления, делает некорректным предположение о линейной связи емкости планарного конденсатора и диэлектрической проницаемости пленочного титаната стронция. Предложенная методика обработки результатов эксперимента позволяет определить температурную и полевую зависимости диэлектрической проницаемости пленочного SrTiO₃. По ряду признаков они совпадают с аналогичными зависимостиями для монокристалла. Высокотемпературный отжиг многослойной структуры увеличивает размер зерен в пленке и уменьшает механические деформации кристаллической решетки. В соответствии с этим возрастает диэлектрическая проницаемость пленочного SrTiO₃ в области низких температур.

Авторы приносят благодарность О.Г. Вендику за обсуждение работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Ю.Я. Томашпольский, М.А. Севостьянов, Г.Е. Ратников, А.Ф. Федотов. Кристаллография **20**, *1*, 194 (1975).
- [2] Б.М. Гольцман, Н.В. Зайцева, Ю.Л. Крецер, В.В. Леманов, Т.А. Шаплыгина. ФТТ **37**, *12*, 3723 (1995).
- [3] В.М. Мухортов, Я.С. Никитин, М.Г. Радченко, В.А. Алешин, Ю.И. Головко, В.П. Дудкевич. ЖТФ 56, 7, 1372 (1986).
- [4] R. Kalyanaraman, R.D. Vispute, S. Oktyabrsky, K. Dovidenko, K. Jagannadham, J. Narayan, J.D. Budal, N. Parikh, A. Sivkhanov. Appl. Phys. Lett. 71, 12, 1709 (1997).
- [5] E. Chen, S.Y. Chou. IEEE Transactions on microwave theory and techniquess **45**, *6*, 939 (1997).
- [6] А.М. Прудан, Е.К. Гольман, А.Б. Козырев, Р.Н. Кютт, В.Е. Логинов. ФТТ **39**, 6 1024 (1997).
- [7] K. Bethe. Philips Res. Rep., 2, 1 (1970).
- [8] E. Hegenbarth, C. Frenzel. Cryogenics 7, 6, 331 (1967).
- [9] Г.В. Белокопытов. ФТТ 37, 7, 1953 (1995).
- [10] S. Komatsu, A. Kazuhide. Jpn. J. Appl. Phys. 34, 3597 (1995).
- [11] Ю.А. Бойков, И.П. Пронин, З.Г. Иванов, Т. Клаесон. ФТТ 38, 4, 1100 (1996).
- [12] T. Hirano, M. Taga, T. Kobayashi. Jpn. J. Appl. Phys. 32, L 1760 (1993).
- [13] F.A. Miranda, C.H. Mueller, G.A. Koepf. Supercond. Sci. Technol. 8, 755 (1995).
- [14] О.Г. Вендик, С.П. Зубок, Л.Т. Тер-Мартиросян. ФТТ 38, 12, 3654 (1996).