

Исследование тепловых свойств тонких пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ методом зондового периодического нагрева

© С.Т. Давитадзе, С.Н. Кравчун, Б.А. Струков, С.А. Тараскин, Б.М. Гольцман*,
В.В. Леманов*, С.Г. Шульман*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 марта 2000 г.)

Исследованы теплоемкость и теплопроводность поликристаллических пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0.2; 0.5; 0.8$) толщиной $1.5-2.0 \mu m$ на массивной подложке с помощью зондового метода периодического нагрева для трехслойных систем (проводящий зонд/диэлектрическая пленка/подложка) в интервале температур от 100 до 400 К. Обнаружены аномалии тепловых свойств в области фазовых переходов.

Работа поддержана программой "Университеты России" и РФФИ (проект № 00-02-16916).

Исследование теплоемкости и теплопроводности тонких сегнетоэлектрических пленок представляет большой научный и практический интерес, однако такие исследования почти не проводились. Связано это с тем, что традиционный метод а.с.-калориметрии пригоден для измерений теплоемкости образцов толщиной от $100 \mu m$ и более [1]. При измерении этим методом теплоемкости более тонких сегнетоэлектрических пленок определяется суммарная теплоемкость системы пленка-подложка, что затрудняет анализ свойств собственно тонкой пленки [2]. В ряде экспериментов толщина подложки была доведена до микронных размеров [3], и в этих условиях а.с.-калориметрия оказалась применимой для исследования теплоемкости тонких пленок сверхпроводников.

Как было показано ранее [4-6], для измерения теплоемкости и теплопроводности тонких диэлектрических пленок наиболее перспективен зондовый метод периодического нагрева. В настоящей работе этот метод использован для исследования теплоемкости и теплопроводности сегнетоэлектрических тонких пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) при $x = 0.2; 0.5$ и 0.8 , имеющих фазовые переходы в интервале температур от 100 до 400 К.

1. Методика эксперимента

Суть метода зондового периодического нагрева заключается в следующем. На исследуемую пленку и непосредственно на подложку, на которую напылена эта пленка, наносятся две металлические полоски (зонды) пренебрежимо малой толщины, по которым протекает переменный электрический ток (рис. 1). Разогрев зондов током приводит к периодическим изменениям их температуры, что проявляется в осцилляции сопротивления зондов. Измеряя амплитуду и фазу этих осцилляций, можно определить амплитуду и фазу колебаний температуры зондов. В свою очередь амплитуда и фаза колебаний температуры зондов зависят от тепловых характеристик (теплоемкость и теплопроводность) мате-

риала, с которым они находятся в тепловом контакте. Из теоретического рассмотрения этой тепловой задачи [5] следует, что отношение комплексных амплитуд $\tilde{\Theta}_1/\tilde{\Theta}_2$ осциллирующей этих двух зондов сложным образом зависит от теплопроводности и теплоемкости исследуемой пленки (формула (7) в работе [5]). (Здесь и далее индекс 1 всегда относится к пленке, а индекс 2 — к подложке). Как показано в этой работе, наибольшая точность измерения тепловых свойств пленок достигается, когда глубина проникновения тепловой волны, равная $(a_1/\omega)^{1/2}$, сравнима или меньше толщины пленки h_1 , т.е. когда $z_1 = h_1(\omega/a_1)^{1/2} \geq 1$ (здесь ω — круговая частота переменного электрического тока зонда, $a = \lambda/(C_p\rho)$ — температуропроводность, λ — теплопроводность, C_p — теплоемкость, ρ — плотность).

Для пленок BST толщиной около $1 \mu m$ при комнатной температуре это условие выполняется для частот около 100 kHz. Однако в нашей экспериментальной установке максимальная частота тока составляла 10 kHz, что соответствует значению $z_1 < 1$. Это позволяет при обработке результатов измерений воспользоваться методом асимптотического приближения.

Если глубина проникновения температурной волны в пленку заметно больше ее толщины ($z_1 \leq 0.1-0.3$) и при этом много меньше толщины подложки ($z_2 \rightarrow \infty$), что реализуется в нашем эксперименте, то отношение $\tilde{\Theta}_1/\tilde{\Theta}_2$ определяется более простым приближенным со-

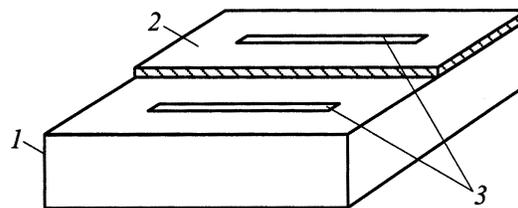


Рис. 1. Схема расположения пленок на подложке: 1 — подложка, 2 — пленка BST, 3 — палладиевые зонды.

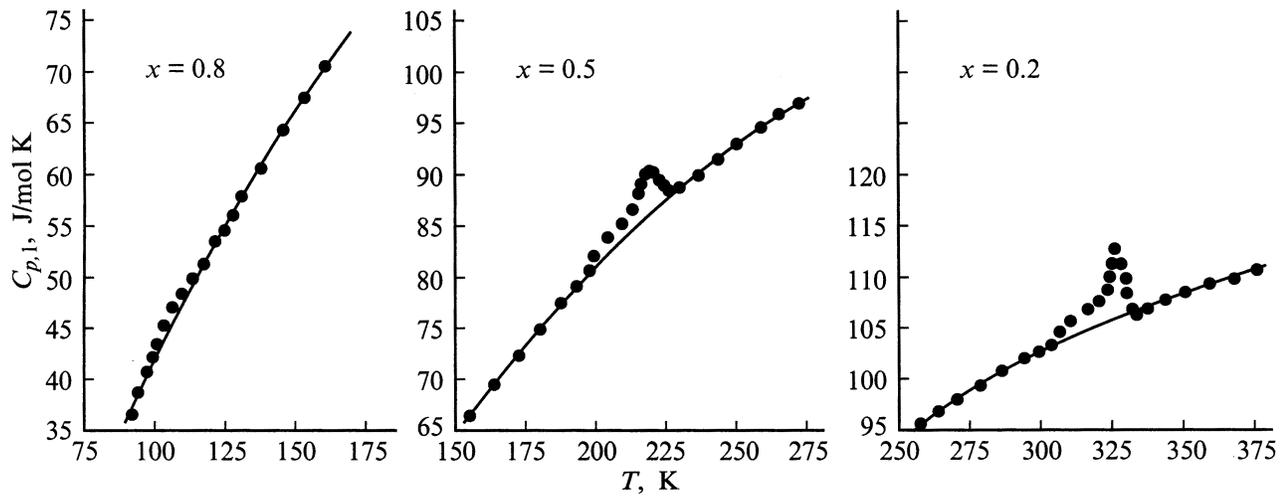


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости пленочных образцов системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

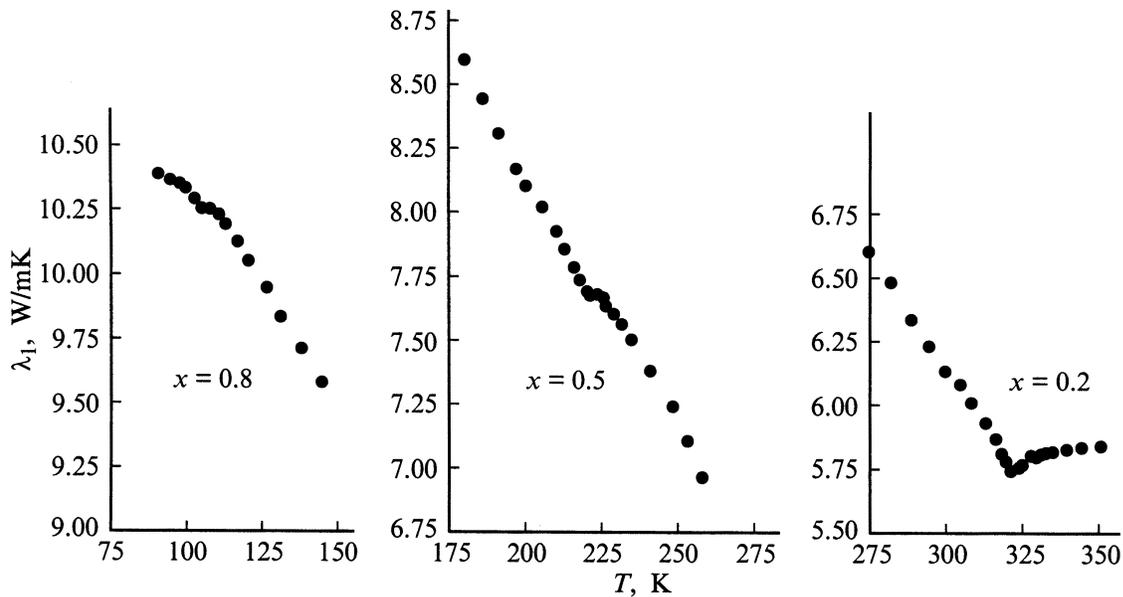


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности пленочных образцов системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

отношением

$$\tilde{\Theta}_1/\tilde{\Theta}_2 \approx 1 + (1+i)(X - 1/X)z_1. \quad (1)$$

Здесь $X = b_2/b_1$ — коэффициент теплового контраста, $b = (\lambda C_p \rho)^{1/2}$ — тепловая активность.

Далее, если $X^2 \ll 1$, из (1) получаем выражение, содержащее только один тепловой параметр пленки, — теплоемкость

$$\tilde{\Theta}_1/\tilde{\Theta}_2 \approx 1 - (1+i)C_p \rho_1 h_1 \omega^{1/2}/b_2. \quad (2)$$

Видно, что в асимптотическом пределе с помощью соотношения (2) можно определить теплоемкость пленки

из измерений амплитуды и фазы колебаний температуры зондов. При обратном условии $X^2 \gg 1$ из (1) получаем выражение, содержащее не теплоемкость пленки, как в (2), а теплопроводность

$$\tilde{\Theta}_1/\tilde{\Theta}_2 \approx 1 + (1+i)h_1 \omega^{1/2} b_2/\lambda_1. \quad (3)$$

Таким образом, с помощью соотношения (3) можно определить теплопроводность пленки.

Исходя из изложенного выше, для измерений теплоемкости и теплопроводности пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (тепловая активность $b_1 \approx 5000 \text{ W} \cdot \text{c}^{1/2}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ при $T \approx 300 \text{ K}$) мы выбрали в качестве подложек материалы с существенно различной тепловой активностью:

плавленный кварц SiO_2 ($b_2 \approx 1500 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ при $T \approx 300 \text{ K}$), удовлетворяющий условию $X^2 \ll 1$, и лейкосапфир Al_2O_3 ($b_2 \approx 12500 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ при $T \approx 300 \text{ K}$), удовлетворяющий условию $X^2 \gg 1$. Видно, что для измерений теплоемкости $X^2 \approx 0.1$, а для теплопроводности $X^2 \approx 6.3$.

Исследованные образцы представляли собой полированные пластинки плавного кварца или лейкосапфира размером $4 \times 4 \text{ mm}$, на половину поверхности которых наносились пленки $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ толщиной $1.5\text{--}2 \mu\text{m}$. На каждый образец напылялись два тепловых зонда в виде узкой палладиевой пленки. Первый зонд располагался на сегнетоэлектрической пленке, второй непосредственно на подложке (рис. 1). Площадь зондов $4.0 \times 0.5 \text{ mm}$, толщина $0.1 \mu\text{m}$, сопротивление $25\text{--}150 \Omega$. Параметры зондов были выбраны, исходя из следующих требований: геометрия зонда должна обеспечивать плоский фронт теплового потока в соответствии с рассмотренной теоретической моделью; сопротивление не должно быть слишком большим, чтобы можно было обеспечить достаточную мощность теплового потока; толщина должна быть как можно меньше, чтобы зонд не вносил дополнительный вклад в величину измеряемого сигнала из-за влияния теплопроводности и теплоемкости зонда. Толщина подложек была $0.3\text{--}0.5 \text{ mm}$ для кварца и $0.7\text{--}1 \text{ mm}$ для сапфира, что обеспечивало выполнение условия $z_2 \rightarrow \infty$ (в нашем случае $z_2 > 10$) для выбранного нами диапазона частот нагрева $1000\text{--}1500 \text{ Hz}$.

Сегнетоэлектрические пленки $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ изготавливались методом ВЧ магнетронного распыления в положении подложки "of axis" [7]. Керамические мишени соответствующего состава распылялись в атмосфере смеси аргона с кислородом при температуре подложки 700°C . Скорость роста пленки составляла $5\text{--}8 \text{ nm/min}$.

2. Экспериментальные результаты

Результаты измерений теплоемкости и теплопроводности пленочных образцов BST представлены на рис. 2 и 3. Видно, что образцы имеют четко выраженные аномалии в области фазовых переходов и положение наблюдаемых аномалий соответствует известной фазовой диаграмме системы BST [8,9]. Это означает, что зондовый метод периодического нагрева является эффективным способом регистрации фазовых переходов в тонких диэлектрических пленках.

В таблице представлены вычисленные из экспериментальных данных значения тепловых параметров, характеризующих фазовые переходы в пленках $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Величина избыточной энергии перехода ΔQ для пленок с $x = 0.2$ находится в хорошем соответствии с величиной, полученной для объемных керамических образцов того же состава $\Delta Q = 91.5 \text{ J/mol}$ [10].

Отметим, что приведенные в таблице температуры фазовых переходов, определенные по аномалиям тепло-

Тепловые свойства пленок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ в области фазовых переходов

x	T_c, K	$\Delta Q, \text{J/mol}$	$\Delta S, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	$\lambda_1, \text{W/m} \cdot \text{K}$
0.2	325	93	0.33	5.7
0.5	224	78	0.38	7.7
0.8	106	44	0.45	10.3

Примечание. T_c — температура фазового перехода, ΔQ — избыточная энергия переходов, ΔS — избыточная энтропия, λ_1 — коэффициент теплопроводности при T_c .

вых свойств пленок (рис. 2, 3), оказываются несколько ниже, чем температуры фазовых переходов в массивной керамике, определенные по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости [8,9]. Для массивной керамики температуры фазового перехода составляют 345 ($x = 0.2$), 240 ($x = 0.5$) и 120 K ($x = 0.8$), т. е. в пленках температура перехода оказывается ниже на $15\text{--}20 \text{ K}$. Такой эффект наблюдался и ранее [11] при исследовании диэлектрической проницаемости пленок и керамических мишеней, из которых эти пленки напылялись, и может быть связан с некоторым нарушением стехиометрии, изменением состава твердого раствора и механическими напряжениями в пленках.

Из рис. 2 и таблицы видно, что при увеличении x , т. е. при увеличении концентрации $SrTiO_3$, наряду с понижением температуры перехода наблюдается уменьшение высоты пика теплоемкости при $T = T_c$, а также существенное размытие фазового перехода. Это объясняется, по-видимому, тем, что при $x \geq 0.8$ твердые растворы BST обладают свойствами, близкими к свойствам релаксоров.

Список литературы

- [1] P.F. Sullivan, G. Seidel. Phys. Rev. **173**, 3, 679 (1968).
- [2] A. Onodera, K. Yoshio, C.C. Myint, M. Tanaka, S. Kojima. Abstracts of 9 European Meeting on Ferroelectricity Prague (1999). P. 262.
- [3] F. Fominaga, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussty. Rev. Sci. Instr. **68**, 4191 (1997).
- [4] Н.Р. Филиппов, С.Н. Кравчун, А.С. Тлеубаев. Compendium of Thermophysical Property Measurement Method 2. Ch. 13, Plenum Press (1992). P. 375.
- [5] С.Н. Кравчун, С.Т. Давитадзе, Н.С. Мизина, Б.А. Струков. ФТТ **39**, 762 (1997).
- [6] С.Т. Давитадзе, С.Н. Кравчун, Б.А. Струков, Б.М. Гольцман, В.В. Леманов, С.Г. Шульман. ФТТ **39**, 1299 (1997).
- [7] Б.М. Гольцман, Н.В. Зайцева, Ю.Л. Крецер, В.В. Леманов, Т.А. Шапльгина. ФТТ **37**, 3723 (1995).
- [8] В.В. Леманов. ФТТ **39**, 1645 (1997).
- [9] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. **B54**, 3151 (1996).
- [10] К.Я. Борман, Б.А. Струков, С.А. Тараскин, В.Я. Фрицберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 1162 (1969).
- [11] Б.М. Гольцман, А.И. Дедык, В.В. Леманов, Л.Т. Тер-Мартirosян, С.Ф. Карманенко. ФТТ **38**, 2493 (1996).