

06

Деградация емкости межфазной границы SrRuO₃/SrTiO₃, индуцированная механическими напряжениями

© Ю.А. Бойков¹, Т. Клаесон²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Чалмерский технический университет, Гетеборг, Швеция

E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2014 г.)

Методом лазерного испарения выращены трехслойные эпитаксиальные гетероструктуры, в которых промежуточный слой SrTiO₃ толщиной в 700 нм интегрирован с двумя электродами SrRuO₃. В верхнем электроде с использованием фотолитографии и ионного травления были сформированы два десятка контактных площадок ($S \approx 0.1 \text{ mm}^2$). Нижний электрод SrRuO₃, выращенный на подложке (001)MgO, являлся общим для всех пленочных конденсаторов на чипе. С понижением температуры в интервале 300–50 К емкость C конденсаторов возрастала более чем в два раза вследствие увеличения диэлектрической проницаемости ϵ промежуточного слоя. При $T = 4.2 \text{ K}$ уменьшение C при подаче на оксидные электроды напряжения смещения $\pm 2.5 \text{ V}$ составляло порядка 40%. В интервале температуры 100–300 К отношение ϵ_0/ϵ практически линейно возрастало с температурой (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума). При $T > 250 \text{ K}$ тангенс угла диэлектрических потерь промежуточного слоя SrTiO₃ экспоненциально возрастал с температурой и существенно зависел от напряжения смещения, поданного на оксидные электроды.

1. Введение

Эпитаксиальные пленки „металлических“ оксидов (рутенаты, манганиты, купратные сверхпроводники и т.д.) перспективны для использования в качестве электродов в варакторных элементах, включающих тонкие слои перовскито-подобных сегнетоэлектриков Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO) [1,2]. Изоморфность структуры и умеренное рассогласование в параметрах кристаллических решеток способствуют эпитаксиальному росту пленок BSTO на поверхности (001)SrRuO₃ (SRO), (001)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃, (001)YBa₂Cu₃O_{7- δ} и формированию четко ориентированных слоев указанных проводящих оксидов на поверхности сегнетоэлектрического слоя. Межфазные границы между интегрированными в многослойной структуре оксидными электродами и промежуточным слоем BSTO, как правило, резкие и свободны от включений побочных фаз [3,4].

В обширной группе проводящих оксидов, имеющих перовскито-подобную элементарную ячейку, рутенат стронция выделяется относительно высокой концентрацией носителей заряда ($n \approx 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [5]). Электронные и магнитные параметры SRO зависят от структуры и резко изменяются при нарушении стехиометрии [6,7]. Структура пленки рутената стронция определяется технологическими условиями ее формирования и рассогласованием в параметрах кристаллических решеток с подложкой.

В настоящей работе исследованы температурные и полевые зависимости реальной части диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) эпитаксиальных слоев SrTiO₃ (STO), ин-

тегрированных с электродами из рутената стронция в пленочных конденсаторных структурах, сформированных на подложке со значительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток и в температурных коэффициентах линейного расширения.

2. Эксперимент

Метод лазерного испарения (KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 30 \text{ ns}$) был использован для формирования трехслойных гетероструктур SRO/STO/SRO на подложке (001)MgO (MO). Плотность лазерного излучения на поверхности использованных керамических мишеней SRO и STO составляла 1.5 J/cm^2 . Температура подложки в процессе формирования оксидных электродов и слоя STO равнялась 790°C , а давление кислорода поддерживалось на уровне 0.3 mbar . Промежуточный слой STO имел толщину $d = 700 \text{ nm}$, а электроды из рутената стронция — 80 nm . Для монокристаллов MO характерны низкие значения диэлектрических потерь [8] при высоких частотах, это определило выбор оксида магния в качестве материала подложки.

Фазовый состав и структура выращенных трехслойных пленочных систем SRO/STO/SRO исследовались с использованием рентгеновской дифракции (Philips X'pert MRD, $\text{CuK}\alpha_1$, $\omega/2\theta$ — и ϕ — сканы, кривые качания). Чтобы определить параметры элементарных ячеек в электродах SRO и промежуточном слое STO в плоскости подложки и вдоль нормали к ее поверхности $\omega/2\theta$ -сканы измерялись в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, нормальной к (001) MO или (101) MO (рис. 1, a, b).

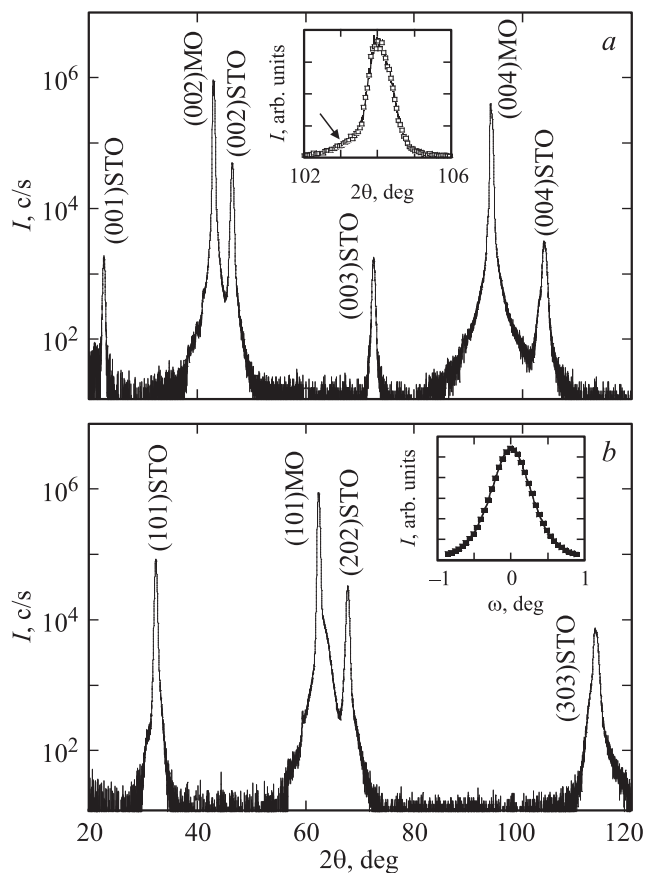


Рис. 1. *a)* Рентгеновская дифрактограмма ($\omega/2\theta$, $\text{CuK}\alpha_1$), полученная для гетероструктуры SRO/STO/SRO/(001)MO в условиях, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной плоскости подложки. На вставке показан фрагмент того же скана в окрестности пика (004)STO. Стрелкой отмечены перекрывающиеся рефлексы (004) от верхнего и нижнего электродов SRO. *b)* Рентгеновская дифрактограмма, визуализированная для той же гетероструктуры, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной (101)MO. На вставке приведена кривая качания для рентгеновского рефлекса (002)STO от выращенной гетероструктуры.

Для формирования квадратных ($S = 330 \times 330 \mu\text{m}$) контактных площадок в верхней пленке рутената стронция и „окон“ в промежуточном слое STO (для обеспечения контакта с нижним, общим для всех конденсаторных структур электродом SRO), использовались фотолитография и ионное травление (Ar, 500 V, 0.2 mA). На одном чипе располагалось 20 пленочных плоско-параллельных конденсаторов.

Емкость C сформированных конденсаторов измерялась с использованием прибора hr 4263A LCR meter ($f = 10\text{--}100 \text{ kHz}$), при подаче на электроды напряжения смещения V_b до $\pm 2.5 \text{ V}$ и без него (V_b считалось положительным когда „+“ был подан на верхний электрод). Величина ε промежуточного слоя STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO рассчитывалась с использованием соотношения $\varepsilon = Cd/S$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При $T = 300 \text{ K}$ параметр псевдокубической элементарной ячейки объемных кристаллов SRO составляет 3.923 \AA [9], а параметры кубических ячеек STO и MO равны 3.905 \AA [10] и 4.211 \AA [11] соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения кристаллов MO ($\beta = (11\text{--}16) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12]) заметно больше величины $\beta = (9\text{--}11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для SRO и STO.

3.1. Структура выращенных трехслойных систем SRO/STO/SRO. На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы, полученные для гетероструктуры SRO/STO/SRO/(001)MO, когда падающий и отраженный рентгеновские пучки находились в плоскости, перпендикулярной (001)MO (*a*) или (101)MO (*b*). На рентгенограммах присутствовали пики только от подложки, промежуточного слоя STO и электродов SRO, причем последние частично перекрывались между собой и с пиками от промежуточного слоя STO (вставка на рис. 1, *a*). Из полученных рентгеновских данных следует, что слои, составляющие трехслойную пленочную систему SRO/STO/SRO, были преимущественно ориентированы как азимутально, так и относительно нормали к плоскости подложки.

Небольшое положительное рассогласование $m \approx 0.5\%$ в параметрах кристаллических решеток SRO и STO способствует формированию слабых двухосных, сжимающих в плоскости подложки механических напряжений в верхнем слое рутената стронция в гетероструктуре SRO/STO/SRO [$m = (a_l - a_s)/a_s$, где a_l и a_s — параметры кристаллических решеток слоя и подложки соответственно]. Механические напряжения в нижнем слое рутената стронция той же гетероструктуры, обусловленные существенным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток SRO и MO (m отрицательно и составляет около 7%), в значительной степени релаксировали в процессе его роста. Разница в температурных коэффициентах линейного расширения массивной подложки и слоев, составляющих гетероструктуру SRO/STO/SRO, способствовала латеральному двухосному сжатию последних. Эффективный параметр элементарной ячейки в электродах SRO ($3.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$), измеренный вдоль нормали к плоскости подложки, был больше параметра ячейки стехиометрического объемного кристалла рутената стронция. Вследствие перекрытия рефлексов на рентгенограммах точность определения указанного параметра понижена. Параметры элементарной ячейки слоя STO, измеренные в плоскости подложки ($a_{\parallel} = 3.911 \pm 0.005 \text{ \AA}$) и вдоль нормали к ее поверхности ($a_{\perp} = 3.914 \pm 0.005 \text{ \AA}$) отличались незначительно, причем оба были слегка увеличены по сравнению с параметром кристаллической решетки монокристаллов STO. Вероятной причиной увеличения эффективного объема элементарной ячейки слоя STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO, по сравнению с соответствующими

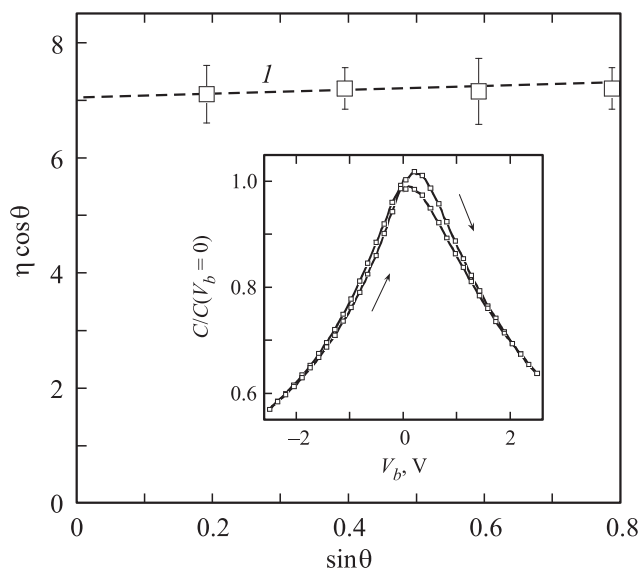


Рис. 2. Изменение произведения $\eta \cos \theta$ с увеличением $\sin \theta$ для слоя STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO/(001)MO, кривая 1. На вставке приведена зависимость отношения $C/C(V_b = 0)$ для сформированного пленочного конденсатора при изменении напряжения смещения в последовательности $0 \rightarrow +2.5 \rightarrow 0 \rightarrow -2.5 \rightarrow 0$ V. $T = 4.2$ K, $f = 100$ kHz.

данными для стехиометрических объемных кристаллов титаната стронция, является его обеднение кислородом.

Полуширина кривой качания (~ 0.6 градуса) для рентгеновского рефлекса (002)STO от гетероструктуры SRO/STO/SRO/(001)MO (вставка на рис. 1, b) существенно превышала соответствующее значение для слоя STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO, выращенной на подложке (001)LSATO [13], хорошо сопрягающейся по параметрам кристаллических решеток с STO и SRO. Это в значительной степени обусловлено высокой плотностью дефектов структуры (вакансии кислорода, дислокации несоответствия) в объеме слоя STO, сформированного на подложке MO, покрытой пленкой рутената стронция.

Чтобы получить информацию о среднем латеральном размере кристаллических зерен (t) в слое STO была использована зависимость полуширины (η) пиков (00n)STO на дифрактограмме $\omega/2\theta$, полученной для гетероструктуры SRO/STO/SRO, от θ . Согласно [14], полуширина пиков на рентгеновской дифрактограмме и t связаны соотношением

$$\eta = 0.9\lambda_1/(t \cos \theta) + 2 \tan \theta \Delta a/a, \quad (1)$$

где λ_1 — длина волны использованного рентгеновского излучения, $\Delta a/a$ — эффективная деформация элементарной ячейки. Изменение произведения $\eta \cos \theta$ с увеличением $\sin \theta$ показано на рис. 2. С использованием соотношения (1) по отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой 1 на рис. 2, мы получили оценку среднего размера ($t \approx 20$ nm) кристаллических зерен в промежуточном

слое STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO/(001)MO. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что полуширина пиков (00n)STO на рентгеновских сканах, измеренных для выращенных гетероструктур, определяется в основном эффективным размером кристаллических зерен, а вклад $\Delta a/a$ незначителен.

Изображение свободной поверхности верхнего электрода из рутената стронция в гетероструктуре SRO/STO/SRO/(001)MO показано на вставке рис. 3, a. Межкристаллитные границы на поверхности слоя SRO декорированы характерными углублениями. Латеральные размеры кристаллитов находились в пределах 20–50 nm. Эффективная азимутальная разориентация кристаллических зерен в слое STO составляла порядка

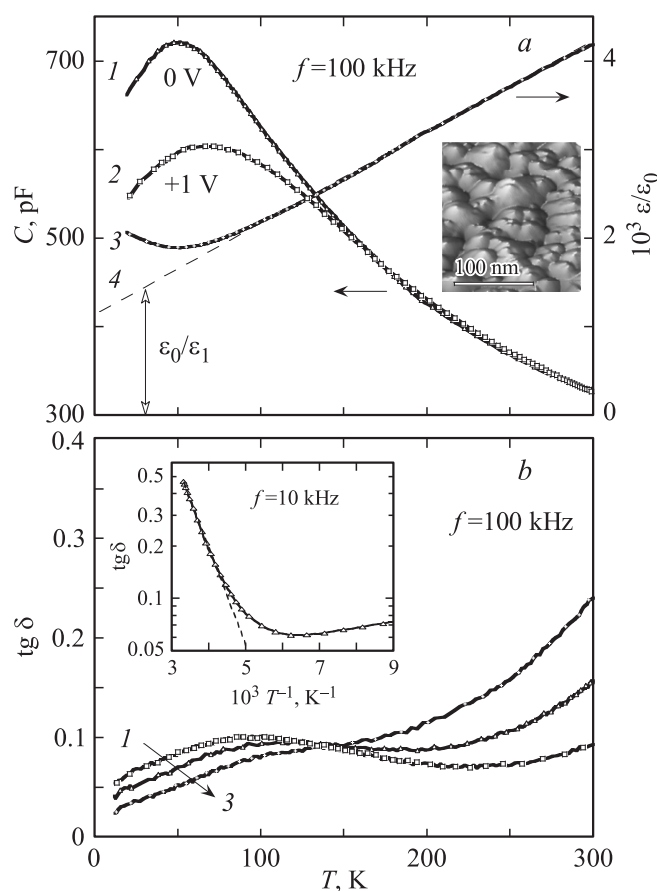


Рис. 3. a) Температурные зависимости емкости C (1, 2) пленочного конденсатора, сформированного на базе выращенных гетероструктур SRO/STO/SRO/(001)MO, и отношения ϵ_0/ϵ (3) для промежуточного слоя (700 nm)STO. Пунктиром показана касательная (4) к кривой 3 в интервале температуры 100–300 K. Кривые 1 и 3 получены при $V_b = 0$, а кривая 2 при $V_b = +1$ V. ϵ_0/ϵ_1 для слоя STO в гетероструктуре отмечено двухсторонней стрелкой. b) Температурные зависимости $\tan \delta$ (1–3) для конденсаторной гетероструктуры SRO/STO/SRO, полученные при различном напряжении смещения, поданном на электроды SRO. 1 — $V_b = 0$, 2 — $V_b = +1$ V, 3 — $V_b = +2.5$ V, $f = 100$ kHz. На вставке приведена зависимость $\tan \delta$ от обратной температуры для той же гетероструктуры, измеренная при $f = 10$ kHz и $V_b = 0$.

1 градуса (оценка получена с использованием данных по полуширине рентгеновских пиков на ϕ -скане для рефлекса (111)STO от выращенной гетероструктуры).

3.2. Диэлектрические параметры слоя STO в гетероструктуре SRO/STO/SRO. При $T = 300$ К разброс в величине емкости пленочных плоскопараллельных конденсаторов SRO/STO/SRO, сформированных на одной подложке, не превышал 8%. Температурные зависимости C , визуализированные при подаче на электроды напряжения смещения и без него, показаны на рис. 3. С понижением температуры емкость сформированных пленочных конденсаторов возрастала вследствие увеличения диэлектрической проницаемости промежуточного слоя STO. При $V_b = 0$ максимум на кривой $C(T)$ наблюдался при температуре порядка 50 К. При подаче на электроды напряжения смещения $V_b = +1$ В максимум на зависимостях C vs. T становился более размытым и сдвигался в сторону высоких температур. Емкость конденсаторов уменьшалась примерно на 40%, при $T = 4.2$ К и $V_b = \pm 2.5$ В (см. вставку на рис. 2). С увеличением T в интервале 100–300 К обратная величина диэлектрической проницаемости промежуточного слоя STO линейно возрастала с температурой, причем зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ хорошо аппроксимировалась соотношением

$$\varepsilon^{-1} = \varepsilon_0^{-1} C_0^{-1} (T - T_{CW}) + \varepsilon_1^{-1}, \quad (2)$$

где $C_0 \approx 10^5$ К и $T_{CW} = 30$ К практически совпадали с постоянной Кюри и температурой Кюри–Вейсса для монокристаллов титаната стронция [15], а параметр ε_1 равнялся примерно $700 \varepsilon_0$. Первое слагаемое в правой части соотношения (2) отражает вклад в измеренную емкость C конденсаторной структуры со стороны промежуточного слоя C_F , а второе связано с емкостью межфазных границ C_I , причем C_F и C_I соединены последовательно $C = C_F C_I / (C_F + C_I)$. Появление второго слагаемого в правой части соотношения (2) обусловлено проникновением электрического поля в оксидные электроды [16]. Отношение $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ показано на рис. 3, *a* двухсторонней стрелкой. Следует отметить, что в указанном выше интервале температур C_I не зависело от V_b . Используя полученное значение ε_1 нами была оценена емкость $C_I = 2\varepsilon_1/d \approx 2\mu\text{F}/\text{cm}^2$, сосредоточенная на единице поверхности межфазной границы SRO/STO в гетероструктурах SRO/STO/SRO/(001)MO. Полученная в настоящей работе оценка C_I для границы SRO/STO в гетероструктурах, сформированных на подложке MO, хорошо согласуется с соответствующими данными для межфазных границ $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ [17] и $\text{Ag}/\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ [18]. Следует, однако, отметить, что емкость межфазных границ SRO/STO в гетероструктурах, выращенных на подложках с малым рассогласованием в параметрах кристаллических решеток и в температурных коэффициентах линейного расширения, существенно превосходит [13] величину C_I в конденсаторных структурах, сформированных на подложке из оксида магния.

Основной причиной существенной деградации емкости межфазных границ в гетероструктуре SRO/STO/SRO, сформированной на подложке (001)MO, по сравнению с величиной C_I для соответствующих гетероструктур, выращенных на (001)LSATO, является высокая плотность дефектов структуры (дислокации несоответствия, дефекты упаковки и т.д.) и нарушение стехиометрии по кислороду в наноразмерных прослойках электродов SRO, прилегающих к границам STO/SRO. Механизмы, ответственные за нарушение стехиометрии гетероэпитаксиальных наноразмерных перовскито-подобных оксидных пленок детализированы в [19]. Нарушение стехиометрии и дефекты структуры индуцируют понижение концентрации электронов в SRO, что непосредственно сказывается на глубине проникновения электрического поля в электрод.

На рис. 3, *b* приведены температурные зависимости $\tan \delta$ для выращенных емкостных структур SRO/STO/SRO, измеренные при $f = 100$ kHz и различном напряжении смещения, поданном на электроды. При $V_b = 0$ величина $\tan \delta$ находилась в пределах 0.07–0.10 и слабо зависела от температуры. Вероятной причиной появления размытого максимума на зависимости $\tan \delta(T, V_b = 0)$ (кривая 1 на рис. 3, *b*) при температурах чуть ниже 100 К является взаимодействие электромагнитной волны с доменными стенками [20], появляющимися в объеме слоя STO вследствие структурного фазового перехода (при $T \approx 110$ К элементарная ячейка титаната стронция из кубической превращается в тетрагональную). С уменьшением частоты измерительного сигнала максимум на зависимости $\tan \delta(T)$ сдвигался в сторону низких температур.

При $T > 150$ К увеличение напряжения смещения, поданного на электроды, сопровождалось резким ростом тангенса угла диэлектрических потерь. Данный факт обусловлен увеличением электропроводности (σ) промежуточного слоя STO вследствие эмиссии Пула–Френкеля [21]. Согласно [22], ε , σ и $\tan \delta$ связаны соотношением $\tan \delta = (\varepsilon'' + \sigma/\omega)/\varepsilon$, где ε'' — мнимая часть диэлектрической проводимости, а $\omega = 2\pi f$. Электрическое поле $E = V_b/d$ уменьшает энергетический зазор (φ) между краем зоны проводимости STO и донорным уровнем для носителей заряда, индуцированных кислородными вакансиями, что способствует увеличению концентрации электронов и как следствие приводит к увеличению σ . Зависимость электропроводности кристаллов и эпитаксиальных пленок STO с высокой концентрацией кислородных вакансий от температуры и электрического поля может быть представлена в виде [21]

$$\sigma \approx A_0 e \mu \exp[-(\varphi - \beta E^{1/2})/rkT], \quad (3)$$

где A_0 — не зависящий от температуры параметр, e — заряд электрона, μ — подвижность носителей заряда в образце, k — постоянная Больцмана, r — константа, величина которой находится между единицей

и двойкой, $\beta = (e^3/\pi\epsilon_0\epsilon^{hf})^{1/2}$, ϵ^{hf} — диэлектрическая проницаемость при высокой частоте. С уменьшением ω и увеличением T относительный вклад электропроводности в $\tan \delta$ слоя STO увеличивается. Когда отношение σ/ω становится много больше ϵ'' , зависимость тангенса угла диэлектрического слоя STO от T в значительной степени определяется температурной зависимостью его электропроводности. На вставке рис. 3, *b* приведена зависимость $\tan \delta(T^{-1}, V_b = 0)$, полученная при частоте измерительного сигнала 10 kHz. При температурах, близких к комнатной, $\tan \delta$ экспоненциально зависел от T . По наклону касательной (показана пунктиром на рисунке) к зависимости $\tan \delta(T^{-1}, V_b = 0)$ при температурах, близких к 300 К, получена оценка энергетического зазора ($\varphi \approx 0.1$ eV) между зоной проводимости и донорным уровнем, связанным с наличием в объеме слоя STO кислородных вакансий. Полученная оценка хорошо согласуется с соответствующими данными [23], имеющимися в литературе.

Заключение

Электроды из рутената стронция и промежуточный слой титаната стронция, интегрированные в пленочной плоско-параллельной конденсаторной гетероструктуре, сформированной на (001)MgO, четко ориентированы как азимутально, так и относительно нормали к плоскости подложки. Использование подложки со значительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток и коэффициентов линейного расширения способствует возникновению двухосных сжимающих механических напряжений в слоях, интегрированных в гетероструктуре. Релаксация напряжений в гетероструктуре SRO/STO/SRO/(001)MO индуцирует увеличение концентрации вакансий кислорода и дефектов структуры как в электродах SRO, так и в промежуточном слое STO.

Это обуславливает уменьшение удельной емкости межфазных границ SRO/STO и увеличение электропроводности промежуточного слоя STO.

Список литературы

- [1] R. Dittmann, R. Plonka, E. Vasco, N.A. Pertsev, J.Q. He, C.L. Jia, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5011 (2003).
- [2] A. Sharma, Z.-G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Mantese. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 985 (2004).
- [3] Yu.A. Boikov, E. Olsson, T. Claeson. *Phys. Rev. B* **74**, 024 114-1 (2006).
- [4] Yu.A. Boikov, Z.G. Ivanov, A.N. Kiselev, E. Olsson, T. Claeson. *J. Appl. Phys.* **78**, 4591 (1995).
- [5] P.A. Cox, R.G. Egdell, J.B. Goodenough, A. Hamnett, C.C. Naish. *J. Phys. C*: **16**, 6221 (1983).
- [6] X. Fang, T. Kobayashi. *J. Appl. Phys.* **90**, 162 (2001).
- [7] A.G. Schrott, J.A. Misewich, V. Nagarajan, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4770 (2003).
- [8] M. Julia. Phillips. *J. Appl. Phys.* **79**, 1829 (1996).
- [9] J.C. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan, C.B. Eom. *Mater. Sci. Eng. B* **56** 152 (1998).
- [10] R.B. Wyckoff. *J. Crystal Structures*. 2nd ed. Interscience, NY (1964). V. 2. P. 394.
- [11] V. Srikant, E.J. Tarsa, D.R. Clarke, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **77**, 1517 (1995).
- [12] Luke S.-J. Peng, X.X. Xi, Brian H. Moeckly. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4592 (2003).
- [13] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Physica C* **336**, 3–4, 300 (2000).
- [14] E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly. *J. Mater. Res.* **5**, 2351 (1990).
- [15] A.D. Hilton, B.W. Ricketts. *J. Phys. D* **29**, 1321 (1996).
- [16] G. Simmons. *Appl. Phys. Lett.* **6**, 54 (1965).
- [17] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *ПЖТФ* **30**, 26 (2004).
- [18] Yu.A. Boikov, T. Claeson. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4603 (2002).
- [19] Yu.A. Boikov, R. Gunnarsson, T. Claeson, *J. Appl. Phys.* **96**, 435 (2004).
- [20] R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, A. Loide. *Phys. Rev. B* **50**, 601 (1994).
- [21] J.R. Yeagan, H.L. Taylor. *J. Appl. Phys.* **39**, 5600 (1968).
- [22] P. Dorenbos, H.W. den Hartog, R. Kruizinga, S. Vrind. *Phys. Rev. B* **35**, 5774 (1987).
- [23] O.N. Tufte, P.W. Chapman. *Phys. Rev.* **155**, 796 (1967).