

12,13

## Роль упругой энергии в формировании сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция на сапфире

© А.В. Тумаркин<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>2,3,5</sup>, А.В. Осипов<sup>2,3,5</sup>,  
А.В. Анкудинов<sup>4,5</sup>, А.А. Одинец<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский академический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avtumarkin@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2014 г.)

Экспериментально исследованы начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция ( $\text{BaSrTiO}_3$ ) на монокристаллических подложках сапфира. Показано, что на начальной стадии конденсации пленки  $\text{BaSrTiO}_3$  на сапфире фазовый переход пар–твердое тело происходит в два этапа. На первом этапе на поверхности формируется упругонапряженный смачивающий слой, наследующий структуру подложки. При этом на поверхности смачивающего слоя образуется сильный электрический заряд. На втором этапе фазового превращения смачивающий слой теряет устойчивость и трансформируется в зародыши  $\text{BaSrTiO}_3$ , которые в процессе эволюции сливаются в сплошную пленку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12096 офи\_м и Минобрнауки РФ (А.В. Тумаркин, А.В. Анкудинов, А.А. Одинец), Российского научного фонда (С.А. Кукушкин, А.В. Осипов) (грант № 14-22-00018).

### 1. Введение

Процесс конденсации тонких пленок на поверхности твердых подложек — типичный фазовый переход первого рода [1,2]. В связи с этим изучение термодинамики и кинетики роста тонких пленок имеет огромное фундаментальное значение. В последние 40–50 лет был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов роста тонких пленок, что стало возможным благодаря многочисленным экспериментальным и теоретическим исследованиям в этой области [1–6]. Открытых вопросов тем не менее остается много. Прежде всего, в настоящее время нет однозначного понимания механизмов роста пленок сложного химического состава. Поэтому нет и единого количественного описания этого процесса. В зависимости от условий синтеза многокомпонентных пленок на поверхности подложки и в газовой среде могут протекать разнообразные химические реакции, которые значительно усложняют выявление главных и второстепенных процессов, участвующих в фазовом превращении. Химические реакции, как известно, могут быть нелинейными, а это значительно осложняет анализ ранних стадий зарождения многокомпонентных систем.

Исследования кинетики образования пленок на поверхности твердых тел показали [1–6], что фазовый переход пар–твердое тело, имеющий место при конденсации пленок, — сложный многостадийный процесс. К его стадиям обычно относят стадию зародышеобразования, на которой происходит флуктуационное образование островков новой фазы на подложке; стадию сепаратного роста зародышей новой фазы — рост островков независимо друг от друга без изменения их плотности; позднюю стадию, или стадию коалесценции (оствальдовское созревание), на которой рост более крупных островков осуществляется за счет растворения более мелких. Последний этап является наиболее продолжительным по времени, и именно на нем, как правило, происходит окончательное формирование структуры пленки [6]. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства сплошных пленок (размеры кристаллитов, стехиометрия состава пленки, наличие включений вторичных фаз) и границ раздела между слоями в существенной мере зависят от условий, при которых происходили зарождение островков новой фазы на подложке и их последующая эволюция [1–7].

Процесс синтеза пленок предполагает экспериментальный подбор ряда технологических параметров: тем-

пературы подложки, скорости осаждения, давления и состава рабочей атмосферы. Технологические факторы различаются при использовании разных методов осаждения, разных подложек и конкретных конструкций технологических установок. Одним из существенных факторов, влияющих на структуру и состав пленок, является различие симметрии и параметров решеток пленки и подложки, приводящее к возникновению механических напряжений на границе раздела. Исследованию влияния упругой механической энергии на рост и структуру пленочных покрытий в последнее время уделяется большое внимание в связи с изучением роста квантовых точек и других наноструктур [2,3,8,9].

Среди пленочных материалов особый интерес исследователей вызывают сегнетоэлектрики — многокомпонентные кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной поляризацией и нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля. Данные свойства сегнетоэлектрических (СЭ) материалов являются основой для разработки ряда новых устройств в микроэлектронике. Наиболее широкое применение СЭ-пленки находят при создании устройств динамической и энергонезависимой памяти [7]. В последнее время активно ведутся исследования и по разработке сверхвысокочастотных устройств на основе СЭ-пленок [10].

Из исследуемых сегодня сегнетоэлектриков большое внимание привлекают оксидные материалы с кристаллической структурой перовскита. Важным свойством таких сегнетоэлектриков является способность образовывать многокомпонентные твердые растворы. Это позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для систем памяти и сверхвысокочастотных приложений представляются твердые растворы титанатов и цирконатов бария, стронция и свинца [11].

В последние годы получила распространение идея интеграции сегнетоэлектрических пленок в технологический цикл полупроводниковой микроэлектроники путем формирования многослойных тонкопленочных структур. Однако, как показывают результаты большинства исследовательских работ, свойства тонких СЭ-пленок, включенных в многослойную структуру, существенно отличаются от свойств их объемных аналогов. При уменьшении толщины СЭ-пленки происходит существенное уменьшение величины ее диэлектрической проницаемости, что, как правило, объясняется влиянием переходного слоя, не обладающего СЭ-свойствами, на границе раздела с другими материалами [12]. Наличие дефектного слоя на границе раздела может приводить к ухудшению электрических, оптических и других характеристик как сегнетоэлектрического слоя, так и всей структуры в целом.

Одним из способов минимизации дефектов кристаллической решетки на границах слоев является управление

структурой растущей пленки на стадии зародышеобразования [6].

Таким образом, исследование начальных стадий формирования осаждаемой пленки на поверхности подложки необходимо для выявления взаимосвязи между технологическими условиями конденсации, механизмами зарождения и роста пленок и их структурными, а следовательно, и электрическими характеристиками. Понимание этих связей позволит получать многокомпонентные пленки с требуемыми электрофизическими параметрами, управляя структурными характеристиками пленок через технологические параметры их роста.

Цель настоящей работы — исследование начальных стадий формирования тонких многокомпонентных сегнетоэлектрических пленок  $\text{BaSrTiO}_3$  (BSTO) на монокристаллической подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для создания научных основ управляемого синтеза сегнетоэлектрических пленок с заданными свойствами.

## 2. Эксперимент

В работе исследовались начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок BSTO, осажденных на монокристаллические подложки из сапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*r*-срез). Пленки BSTO были синтезированы ионно-плазменным распылением керамической мишени состава  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ . Выбор состава распыляемой мишени и температурного диапазона осаждения пленок сделан на основе результатов предыдущих исследований, позволивших определить область технологических параметров для получения сегнетоэлектрических пленок с электрофизическими характеристиками, достаточными для СВЧ-приложений [13,14]. Температура подложек  $T_s$  контролировалась при помощи термпары, расположенной под подложкодержателем, и составляла  $800^\circ\text{C}$ . В качестве рабочего газа использовался чистый кислород. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкодержателя в течение 30 min. Параметры газового разряда были следующими: напряжение разряда  $U = 1 \text{ kV}$ , ток разряда  $I = 140 \text{ mA}$ , давление рабочего газа  $P = 10 \text{ Pa}$ . Время осаждения пленок  $t$  составляло 20, 40 и 50 s, что соответствует островковой стадии формирования покрытия, предшествующей образованию сплошной пленки [15]. После осаждения образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью порядка  $2-3^\circ\text{C/min}$ .

Начальные стадии зарождения пленок BSTO на поверхности сапфира исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке ИНТЕРГА Аура производства компании НТ-МДТ в режиме прерывистого контакта с помощью кантилеверных зондов марки  $\text{HA}_{\text{FM}}$  с характерной частотой свободного резонанса  $f_0 = 115 \text{ kHz}$  и жесткостью  $k_c = 6 \text{ N/m}$ . Анализ толщины и состава пленок BSTO выполнялся методом

спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий фотонов 0.7–6.5 eV на эллипсометре фирмы J.A. Woollam.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены АСМ-изображения островковых пленок BSTO на сапфире, время осаждения которых составляло 20, 40 и 50 s соответственно. На всех изображениях хорошо видна ступенчатая поверхность сапфира с высотой ступеней  $\sim 0.2$  nm и длиной террасы 50 nm.

Исследования методом АСМ образца со слоем BSTO, который конденсировался в течение  $t = 20$  s (рис. 1, *a*), показали следующее. Визуально островки новой фазы на его поверхности не наблюдались. Однако было обнаружено существенное смягчение резонанса кантилевера вблизи его поверхности. Частота резонанса уменьшалась примерно на  $\Delta f \approx 1$  kHz (чувствительность измерения сдвига частоты в АСМ составляет 1 Hz). Наблюдаемый у поверхности сдвиг резонанса частично сокращался при подаче положительного смещения на зонд относительно заземленного образца. Такие особенности свидетельствуют о наличии очень сильного электрического поля ( $\sim 10^8$  V/m), создаваемого положительным зарядом на поверхности образца.

Оценим плотность этого заряда следующим образом. С одной стороны, поскольку уменьшение жесткости системы кантилевер–образец  $\Delta k$  пропорционально произведению плотности энергии электрического поля  $E$  на характерный размер системы  $R$  (радиус закругления кантилевера),

$$\Delta k = \varepsilon_0 E^2 R, \quad (1)$$

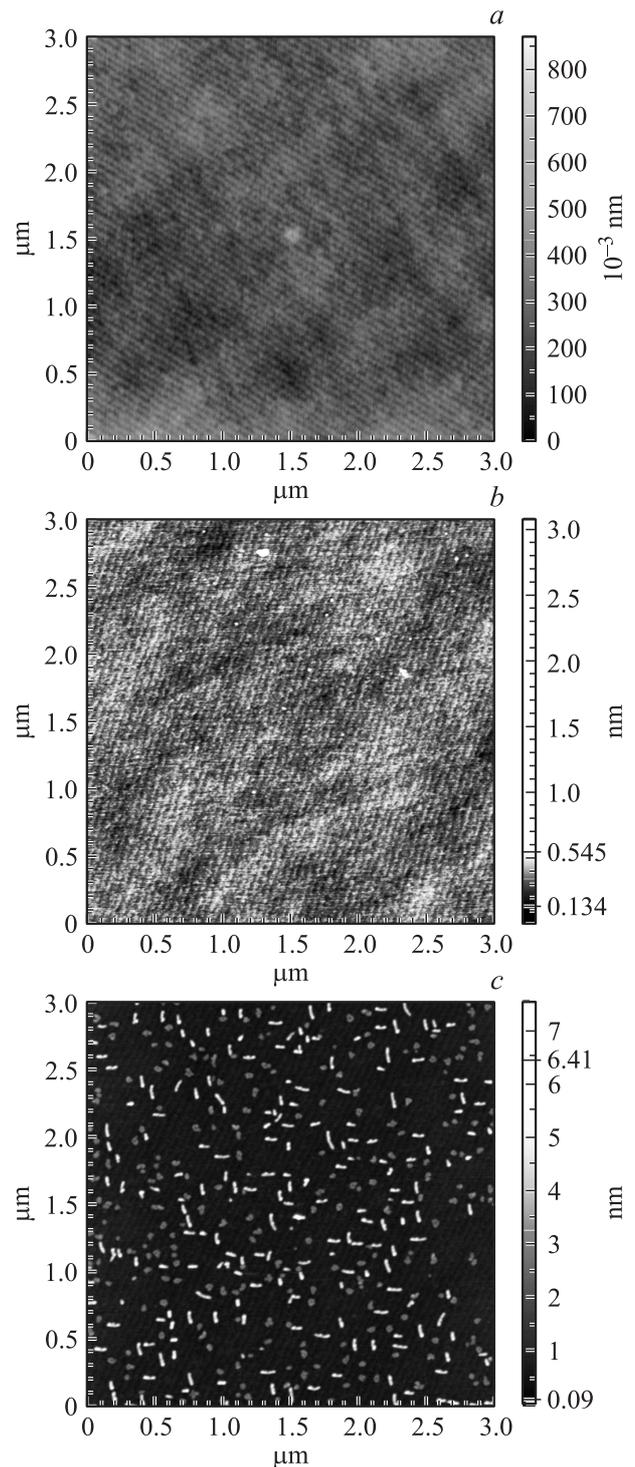
где  $\varepsilon_0$  — проницаемость вакуума. С другой стороны, известная зависимость частоты резонанса осциллятора от его жесткости определяет также и связь сдвига частоты с изменениями жесткости

$$\Delta k = k_c (\Delta f / f_0). \quad (2)$$

Отсюда, считая, что поле создается равномерно распределенным по плоскости образца зарядом  $P$ , получаем оценку его поверхностной плотности

$$P = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_c \Delta f}{R f_0}}. \quad (3)$$

Используя указанные выше параметры эксперимента для образца, где время осаждения слоя BSTO составляло 20 s, и считая характерный радиус закругления зонда равным 100 nm, получаем плотность поверхностного положительного заряда порядка  $10^{12}$  e/cm<sup>2</sup>. В отличие от образца с  $t = 20$  s на образцах с  $t = 40$  s (рис. 1, *b*) и 50 s (рис. 1, *c*) частота резонанса практически не смещалась. Это свидетельствует о существенно меньшем значении поверхностного заряда на поверхности этих образцов (менее  $10^{10}$  e/cm<sup>2</sup>).



**Рис. 1.** АСМ-изображения островковых пленок BSTO на сапфире.  $t = 20$  (*a*), 40 (*b*) и 50 s (*c*).

С увеличением времени осаждения до 50 s на подложке наблюдаются хорошо различимые островки двух типов, а именно вытянутые островки и островки, имеющие плоскую округлую форму, что напоминает соответственно так называемые „domes“ и „hut“ островки, хорошо изученные при росте кремний-германиевых квантовых

точек [8]. Хорошо известно, что образование подобно-го рода островков обусловлено механизмом роста по Странскому–Крастанову [2,3,8,9]. При этом механизме роста пленки в начале процесса осаждения на подложке образуется смачивающий слой. Толщина смачивающего слоя зависит от соотношения между силами взаимодействия атомов материала пленки и подложки, а также от величины рассогласования их решеток. Как правило, смачивающий слой упруго напряжен, поскольку механизм Странского–Крастанова реализуется в том случае, если между пленкой и подложкой существует разница в параметрах решеток. Затем, по мере утолщения смачивающего слоя, происходит переход от послойного механизма роста к островковому, что сопровождается релаксацией избыточной упругой энергии [9].

В нашем случае  $r$ -срез [1102] пластины  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает гексагональной кристаллической структурой и выводит на поверхность пластины ромб со стороной  $\sim 0.512 \text{ nm}$ , которую можно сопоставить с постоянной решетки ( $\sim 0.367 \text{ nm}$ ), при повороте базовой плоскости на  $45^\circ$  [16]. С другой стороны, плотность материала мишени  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  составляет  $6 \text{ g/cm}^3$ , а параметр решетки для твердого раствора данного состава равен  $0.3946 \text{ nm}$ . При таких значениях параметров решеток разница между ними составляет 7.5%. Таким образом, по нашему мнению, на поверхности сапфира на начальной стадии осаждения пленок BSTO образуется напряженный слой, наследующий структуру подложки и напоминающий смачивающий слой при росте квантовых точек.

Оценим упругие напряжения, возникающие в этом слое, учитывая только плоские напряжения, по формуле

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{E_{\text{film}}}{1 - \nu_{\text{sub}}} \varepsilon, \quad (4)$$

где  $E_{\text{film}}$  — модуль Юнга пленки,  $\nu_{\text{sub}}$  — коэффициент Пуассона подложки,  $\varepsilon = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{sub}}}$  — деформация, вызванная разницей в параметрах решеток пленки и подложки. Для  $\text{BaTiO}_3$  модуль Юнга составляет  $1.15 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$  [17]. Примем для оценок, что модуль Юнга твердого раствора  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  равен модулю Юнга  $\text{BaTiO}_3$ . Тогда, принимая во внимание, что коэффициент Пуассона сапфира  $\nu_{\text{sub}} = 0.25$ , получим  $\sigma_{\text{film}} \approx -10 \text{ GPa}$ . Данная оценка справедлива в случае, если пленка и подложка находятся в когерентном сопряжении друг с другом. Однако в исследуемой системе пленка BSTO–сапфир между пленкой и подложкой полной когерентности нет ввиду большой разницы в параметрах кристаллических решеток. Будем считать, что вполне разумно, что реальное сопряжение в данной системе составляет только 10% от полной когерентности. В этом случае  $\sigma_{\text{film}} \approx -1 \text{ GPa}$ . Таким образом, на начальном этапе пленка находится под действием сильных сжимающих напряжений. Это приводит к следующим эффектам.

1. Происходит перераспределение ионов в пленке. Более крупные по размеру ионы ( $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ ) смещаются к

поверхности пленки, а ионы меньшего размера ( $\text{O}^{2-}$ ) — в сторону подложки. На поверхности пленки возникает положительный электрический заряд, вызванный этим процессом, поскольку ионы бария и стронция заряжены положительно.

2. Происходит перераспределение атомов, поступающих из внешнего источника на подложку, поскольку время жизни адатома на поверхности не только зависит от энергии адсорбции на подложке [6], но и является функцией деформации слоя пленки. Это связано с тем, что время жизни адатома в общем случае равно [18]

$$\tau_a = \nu^{-1} e^{\frac{E_a - \sigma_{\text{film}} V_{\text{film}}}{k_B T}}. \quad (5)$$

Здесь  $\nu$  — частота колебаний атомов на подложке, в нашем случае на поверхности первого монослоя пленки  $\nu \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ;  $E_a$  — энергия активации адсорбции;  $V_{\text{film}}$  — объем на атом в пленке. Из формулы видно, что в том случае, если  $E_a \sim 1 \text{ eV}$ , при  $\sigma_{\text{film}} \approx -1 \text{ GPa}$  и  $V_{\text{film}} \sim 10^{-28} \text{ m}^3$  имеем  $|\sigma_{\text{film}}| V_{\text{film}} \sim 0.6 \text{ eV}$ . В этом случае упругая энергия частично компенсирует энергию адсорбции и время жизни адатомов существенно уменьшается.

Так, при  $800^\circ\text{C}$  в отсутствие напряжений деформации  $\tau_a \approx 10^{-8} \text{ s}$ . При наличии деформации  $\tau_a \approx 10^{-11} \text{ s}$ . Это приводит к тому, что после образования нескольких монослоев скорость роста пленки должна резко замедлиться. И только после того, как произойдет релаксация упругой энергии (например, при возникновении дислокаций несоответствия) [9], смачивающий слой трансформируется в зародыши новой фазы, хорошо различимые АСМ (рис. 1, *c*). После этого формирование пленки продолжится, но уже в обычном режиме роста [6].

Оценим теперь порядок величины возможного заряда на поверхности пленки, вызванного деформацией  $\sigma_{\text{film}} \approx -1 \text{ GPa}$ . Хорошо известно [19], что компоненты вектора поляризации  $P_i$ , возникающей в кристалле, под действием приложенного напряжения равны

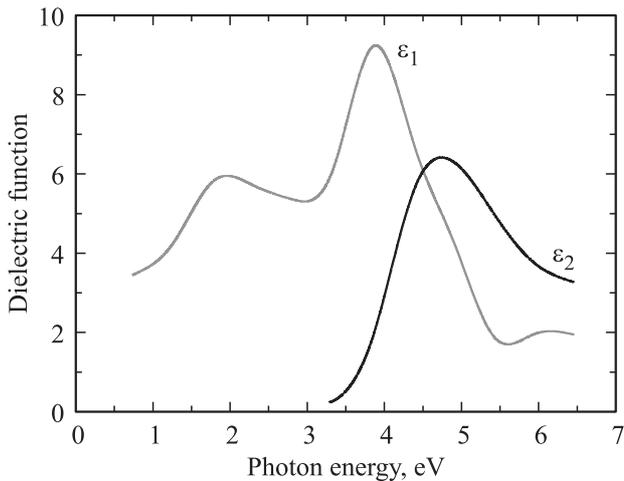
$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk},$$

где  $\sigma_{jk}$  — компоненты тензора механического напряжения,  $d_{ijk}$  — компоненты тензора пьезоэлектрических модулей (пьезокоэффициенты).

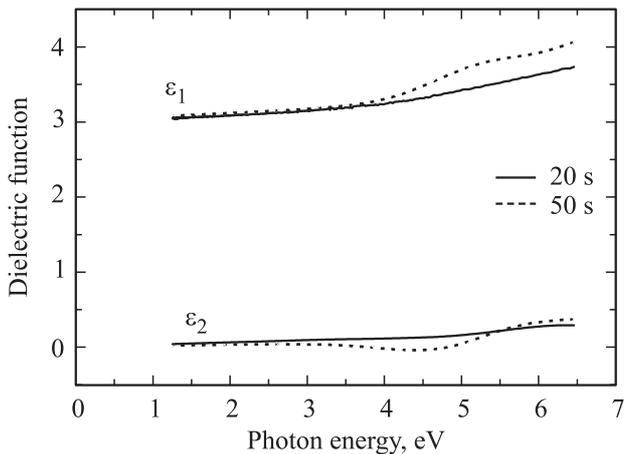
Согласно справочным данным [20], для  $\text{BaTiO}_3$   $|d_{ijk}| \sim 10^2 \text{ C/N}$ . Отсюда следует, что по порядку величины  $|P| \sim 10^{12} \text{ e/cm}^2$ , что хорошо согласуется с величиной поверхностного заряда, обнаруженного нами экспериментально с помощью АСМ.

Для подтверждения предложенной модели формирования напряженного смачивающего слоя на начальном этапе осаждения пленки BSTO образцы исследовались методом спектральной эллипсометрии.

С целью определения оптических констант титаната бария-стронция была измерена эллипсограмма ненапряженной сплошной пленки BSTO на сапфире, осажденной в тех же технологических условиях, что и исследуемые



**Рис. 2.** Вещественная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости пленки BSTO толщиной 560 nm в зависимости от энергии фотонов.



**Рис. 3.** Вещественная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости островковых пленок BSTO со временем осаждения  $t = 20$  и  $50$  s в зависимости от энергии фотонов.

островковые образцы. Данная пленка, моделирующая объемный материал, использовалась в дальнейшем в качестве эталона оптических констант BSTO. Из этой эллипсограммы с помощью аппроксимаций сплайнами были извлечены зависимости вещественной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости пленки BSTO от энергии фотонов (рис. 2). Толщина слоя BSTO в данном образце составила 560 nm.

Эллипсограммы островковых образцов с различными временами осаждения приведены на рис. 3. Данные эллипсометрии однозначно свидетельствуют о присутствии на поверхности сапфира слоев, отличных по химическому составу как от объемного материала BSTO, так и друг от друга. На начальном этапе основную роль в формировании нового слоя играют упругие напряжения. Затем релаксация упругой энергии при-

водит к перераспределению компонентов и изменению химического состава растущего слоя. Таким образом, с увеличением времени роста состав пленки приближается к составу объемного материала. С помощью зависимости, представленной на рис. 2, из эллипсограмм островковых образцов были вычислены эффективные толщины данных слоев. Для времен осаждения  $t = 20$  и  $50$  s толщина осажденного слоя составляет 3 и 7 nm соответственно.

#### 4. Заключение

Сопоставление данных АСМ, эллипсометрии, численных оценок упругих напряжений и времен жизни адатомов на поверхности сапфира однозначно свидетельствует о том, что процесс образования пленки BaSrTiO<sub>3</sub> происходит в два этапа. На первом этапе конденсации пленок BSTO формируется упругонапряженный смачивающий слой. Химический состав этого слоя отличается от состава толстых пленок BaSrTiO<sub>3</sub>. Это связано с тем, что под воздействием упругих напряжений происходит перераспределение ионов Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup> по толщине пленки. Этот процесс приводит к образованию сильного электрического заряда на поверхности пленки. На втором этапе фазового превращения смачивающий слой теряет устойчивость и трансформируется в зародыши новой фазы BaSrTiO<sub>3</sub>, которые в дальнейшем сливаются в сплошной слой.

Таким образом, выдвинутая нами модель подтверждается прямыми экспериментальными данными. Время трансформации смачивающего слоя в островки новой фазы, вероятно, зависит от температуры осаждения пленок, что будет являться предметом дальнейших исследований.

#### Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1083 (1998).
- [2] В.Г. Дубровский. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. Физматлит, М. (2009). 351 с.
- [3] V.G. Dubrovskii. Nucleation theory and growth of nanostructures. Springer, Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London. (2004). 601 p.
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **51**, 1 (1996).
- [5] В.И. Трофимов, В.А. Осадченко. Рост и морфология тонких пленок. Энергоатомиздат, М. (1993). 325 с.
- [6] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). Наука, СПб. (1996). 304 с.
- [7] К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.М. Трискона. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. БИНОМ, М. (2011). 440 с.
- [8] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП **34**, 1281 (2000).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess. ФТП **36**, 1177 (2002).

- [10] О.Г. Вендик. ФТТ **51**, 1441 (2009).
- [11] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. J. Electroceram. **11**, 5 (2003).
- [12] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [13] S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, M.M. Gaidukov, A.G. Gagarin, A.B. Kozyrev, O.G. Vendik, A.V. Ivanov, O.U. Buslov, V.N. Keys, L.C. Sengupta, X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **81**, 1675 (2002).
- [14] А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Каргенко, А.Б. Козырев. ЖТФ **82**, 6, 53 (2012).
- [15] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров. ФТТ **52**, 2397 (2010).
- [16] М.П. Шаскольская. Акустические кристаллы. Наука, М. (1982). 630 с.
- [17] А.В. Ржанов. УФН **38**, 462 (1949).
- [18] С.А. Кукушкин. Успехи механики **2**, 2, 21 (2003).
- [19] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. ИИИЛ, М. (1960). 385 с.
- [20] В.Ю. Тополов, А.Е. Панич. Исследовано в России. Электрон. науч. журн. **11**, 8 (2008).