06 Структура и диэлектрические характеристики пленок SrTiO₃(111)/Al₂O₃(001), полученных высокочастотным распылением

© А.В. Павленко,¹ Д.В. Стрюков,¹ К.М. Жидель,¹ Я.Ю. Матяш,¹ П.А. Шишкина,² М.С. Чумак²

¹Федеральный исследовательский центр "Южный научный центр РАН", 344006 Ростов-на-Дону, Россия ²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия e-mail: Antvpr@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2024 г. В окончательной редакции 2 августа 2024 г. Принято к публикации 15 августа 2024 г.

В атмосфере кислорода с использованием одностадийного метода высокочастотного катодного распыления керамической мишени титаната стронция выращены тонкие пленки SrTiO₃ на подложке $Al_2O_3(001)$. Показано, что полученные пленки SrTiO₃ толщиной ~ 120 nm являются однофазными, монокристаллическими, шероховатость поверхности составила ~ 8.5 nm, латеральный размер ростовых блоков ~ 100 nm. Установлены величина деформации элементарной ячейки пленки в сравнении с объемным монокристаллом, взаимные ориентации между элементарными ячейками пленки и подложки, а также рассчитана ширина запрещенной зоны для прямого и непрямого разрешенных переходов. Измерены диэлектрические характеристики полученных пленок, свидетельствующие о их нахождении при установленной деформации элементарной ячейки температуре.

Ключевые слова: тонкие пленки, диэлектрические характеристики, гетероэпитаксия, STO.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58863.209-24

Введение

Сегнетоэлектрики находят широкое применение в современной технике — начиная с датчиков различного назначения и заканчивая сложными элементами микроэлектромеханических систем [1]. Стремление к миниатюризации функциональных элементов привело к тому, что все большее внимание уделяется гетероструктурам на основе тонких пленок [2]. Качество границы раздела пленка/подложка и внутренние напряжения в наноразмерных пленках сильно влияют на величину поляризации, диэлектрическую проницаемость (є) и диэлектрические потери (tg δ) тонких пленок. Среди интенсивно исследуемых материалов в последние годы можно выделить мультиферроики на основе BiFeO₃ [3], высокотемпературные сегнетоэлектрики на основе Bi₄Ti₃O₁₂ [4], а также квантовые сегнетоэлектрики на основе SrTiO₃ (STO) [5]. Интерес к пленкам STO обусловлен их высокой диэлектрической проницаемостью, что привлекательно для применения в интегральных конденсаторах, а также перспективами использования как барьерного материала для снижения токов утечек в гетероструктурах [6]. При низких температурах в пленках STO наблюдаются значительные изменения є при приложении электрического поля, что представляет интерес для перестраиваемых микроволновых устройств, работающих при криогенных температурах. В ненапряженном состоянии титанат стронция представляет собой квантовый параэлектрик — он остается параэлектрическим вплоть до 0К, хотя химическое [7] или изотопное замещение [8], а также приложение электрического напряжения легко нарушают это состояние, приводя к сегнетоэлектричеству. В частности, в [9] показано, что в STO эпитаксиальные деформации могут приводить к увеличению температуры Кюри на сотни градусов. Несмотря на значительное количество работ, посвященных установлению закономерностей формирования диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок STO, в литературе достаточно часто имеют место противоречия о его структуре, фазовом составе и свойствах, что обусловлено их зависимостью от используемой технологии получения пленок. Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования фазового состава, кристаллической структуры, оптических и диэлектрических характеристик тонких пленок STO, выращенных методом высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода на монокристаллических подложках Al₂O₃, которые благодаря высокому электрическому сопротивлению ($\sim 10^{-12} \, \Omega \cdot cm$) и низким потерям в СВЧ диапазоне являются отличной подложкой для микроволновых устройств. Как показал анализ литературы, гетероэпитаксиальные пленки именно чистого STO на монокристаллических подложках Al₂O₃ указанным методом нами получены впервые.

Методы получения и исследования образцов

Напыление тонких пленок $SrTiO_3$ толщиной ~ 120 nm (скорость роста пленки составляет 6 nm/min) на пред-

варительно подготовленную под гетероэпитаксиальное осаждение монокристаллическую подложку Al₂O₃ (срез — 001, полировка — двухсторонняя, толщина — 500 µm) осуществлялось методом высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода в одну стадию. Начальная температура подложки — ~ 400 °C, давление чистого кислорода в камере — 67 Ра, вводимая ВЧ мощность — 130 W. Поскольку одним из наиболее распространенных дефектов в материалах кислороднооктаэдрического типа являются вакансии по кислороду, после окончания процесса напыления синтезированная гетероструктура остывала в атмосфере кислорода вплоть до комнатной температуры. Для диэлектрических измерений были сформированы вертикальные конденсаторные структуры Pt/SrTiO₃/Pt/Al₂O₃(001), позволяющие измерить свойства пленок SrTiO₃ в направлении, перпендикулярном подложке.

Рентгендифракционные исследования (фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой) осуществлялись на многофункциональном рентгеновском комплексе "РИКОР" (Си Кα-излучение).

Морфология поверхности полированной подложки $Al_2O_3(001)$ и пленки STO исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа "Ntegra Academia" в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NS15/50 (NT-MDT). Обработка полученных сканов проводилась в программе Image Analysis. Сканирование проводилось на областях размером $1 \times 1 \mu m$ с разрешением 300×300 точек на строку, скорость сканирования составила 0.9-1 Hz, температура в процессе сканирования — 22 °C.

Исследования оптических свойств пленок проводились на УВИ-спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия). Спектры пропускания были получены в диапазоне 190–1100 nm при комнатной температуре с шагом сканирования 1 nm.

Измерение петель диэлектрического гистерезиса (зависимостей P(E)) при комнатной температуре проводили с помощью измерительного комплекса, в состав которого входили анализатор TFAnalyzer2000 и зондовая станция MST-4000A.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

При исследовании гетероструктуры STO/Al₂O₃(001) методом рентгендифракционного анализа были обнаружены только яркие рефлексы, относящиеся к пленке STO и подложке Al₂O₃(001). Следов примесных фаз не обнаружено. На $\theta - 2\theta$ рентгенограмме (рис. 1) в нормальной геометрии рассеяния для пленки STO обнаружены только рефлексы семейства (hhh)_c, что указывает на ориентацию оси [111]_c вдоль нормали к поверхности подложки (ось [001]Al₂O₃). Сопряжение



Рис. 1. $\theta - 2\theta$ рентгенограмма тонкой пленки STO/Al₂O₃(001) в нормальной геометрии рассеяния.



Рис. 2. Рентгенограммы φ -сканов рефлекса $(110)_c$ слоя STO и (104) подложки Al₂O₃ для тонкой пленки STO/Al₂O₃(001).

между пленкой STO и подложкой Al₂O₃(001) в азимутальной плоскости происходит в направлении [1-10]_с и [-101], которые могут быть выбраны в качестве базовых направлений для рассмотрения в гексагональном приближении, однако для удобства нами будет использовано псевдокубическое приближение, рефлексы и направления которого отмечены нижним индексом "с". Полученная тонкая пленка STO является эпитаксиальной, о чем свидетельствует 6 ярких максимумов на φ -сканах рефлекса (110)_с (рис. 2). Сравнение их угловых положений с положениями рефлекса (104)Al₂O₃ показало наличие сдвига на 30°, который соответствует разориентировке оси $[1-10]_c$ пленки STO относительно оси [100]Al₂O₃. Схематическое изображение взаимной ориентации пленки STO относительно подложки Al₂O₃ представлено на рис. 3.

Для определения искажения элементарной ячейки были получены $\theta - 2\theta$ рентгенограммы рефлексов се-



Рис. 3. Модель взаимной ориентации элементарных ячеек пленки STO относительно подложки Al₂O₃.

мейства $(110)_c$, где поворот по φ на 60° (рис. 4, *a*) не приводит к изменению углового положения максимума.

Таким образом, все полученные рентгенограммы (как в симметричной, так и в асимметричной геометрии рассеяния) описываются кубической ячейкой с параметром $a = 3.912 \pm 0.002$ Å. Полученный параметр лишь немного больше параметра объемного STO ($a_{\text{bulk}} = 3.905 \text{ Å}$), и соответствует растяжению элементарной ячейки менее 0.2%. Из полуширин рефлексов на кривых качания (рис. 4, b) и φ -сканах (рис. 2) получены величины вертикальной и азимутальной разориентировок, равных 1.4° и 2.5° соответственно. В дополнение к малым величинам разориентировок осей рефлексы, соответствующие слою STO, на всех полученных рентгенограммах ($\theta - 2\theta, \phi$, кривые качания) имеют небольшую полуширину, что указывает на высокое структурное совершенство полученной тонкой пленки STO, что также нашло свое отражение как при исследовании их наноструктуры, так и оптических свойств. Получение тонких пленок STO с малой величиной деформации элементарной ячейки должно положительно отразиться на ее диэлектрических характеристиках, так как ранее уже было показано, что увеличение деформации может привести к снижению как диэлектрической проницаемости, так и управляемости [10].

На рис. 5 приведено изображение топографии поверхности пленки STO толщиной ~ 120 nm и подложки Al₂O₃(001). Видно, что поверхность пленки не содержит пор, каверн или других ростовых дефектов и представлена визуально различимыми ростовыми блоками как округлой формы, так и продолговатой со сглаженными границами.

Кроме того, можно также заметить места стыковки наблюдаемых блоков, латеральный размер которых, рассчитанный по методу Watershed, составляет ~ 100 nm. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности для полученной пленки STO, как видно из вставки на рис. 5, составило ~ 8.5 nm. C учетом данных PCA гетероструктуры STO/Al₂O₃(001), с нашей точки зрения наиболее вероятным механизмом роста пленки титаната стронция является островковый [11], который и обусловливает такую специфику поверхности пленки. В островковом режиме маленькие зародыши образуются прямо на поверхности подложки и затем растут, превращаясь в большие островки конденсированной фазы, которые, сливаясь, в дальнейшем образуют сплошную пленку [12,13].

Пленке STO на сапфировой подложке свойственна достаточно высокая прозрачность (T = 71 - 81%) в диапазоне длин волн от 400 до 1100 nm, которая резко снижается в УФ-области (рис. 6). Оптическое пропускание пленки в сравнении с уровнем пропускания подложки Al₂O₃ (T = 85%) свидетельствует о хорошей однородности пленки.

На рис. 7 приведен спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ пленки STO/Al₂O₃(001). Коэффициент поглощения α рассчитывали по закону Ламберта-Бера:

$$\alpha = (1/d)\ln(1/T),$$

где *d* — толщина пленки.



Рис. 4. $a - \theta - 2\theta$ рентгенограммы рефлексов семейства $(110)_c$ с поворотом по φ на 60° в асимметричной геометрии рассеяния для STO/Al₂O₃(001); b — кривая качания рефлекса $(111)_c$ слоя STO.



Рис. 5. Трехмерное изображение фрагмента поверхности размером $1 \times 1 \mu m$ пленки STO/Al₂O₃(001) (*a*) и подложки Al₂O₃(001) (*b*); на вставке к *a* и *b* — гистограммы распределения высот по поверхности пленки и подложки соответственно.

Видно, что коэффициент поглощения — α стабильно растет с уменьшением длины волны и начинает резко возрастать при $\lambda < 350$ nm. Известно [14–18], что фундаментальные оптические переходы в титанате стронция включают как прямой, так и непрямой переходы. В связи с этим область наблюдения высокого коэффициента поглощения анализировали при помощи соотношения

$$\alpha h\nu = \operatorname{const}(h\nu - E_g)^m$$

где показатель степени m определяет тип оптического перехода, принимая значения 0.5 и 2 для прямого и непрямого разрешенных переходов соответственно; const — частотно-независимый параметр, h — постоянная Планка, ν — частота фотона, E_g — ширина запрещенной зоны.

Экстраполяция прямолинейных участков зависимостей $(\alpha h v)^2$ и $(\alpha h v)^{1/2}$ от энергии фотона на ось абсцисс (вставка на рис. 7) использовалась для определения запрещенной зоны, также как это было предпринято в работах [15-17]. Таким образом, для пленки STO/Al₂O₃(001) оценены ширина запрещенной зоны для прямого разрешенного перехода — $\sim 3.78\,{\rm eV}$ и непрямого — 3.34 eV. Учитывая специфику используемого метода, который в сравнении с методами спектральной эллипсометрии [19] и методом двухфотонного поглощения [20,21] является менее точным, полученные результаты неплохо согласуются с экспериментальными данными, приведенными для монокристалла STO [17], где энергия непрямой запрещенной зоны составляет 3.25 eV, а энергия прямой запрещенной зоны — 3.75 eV. Однако, согласно проведенным в [19,22] исследованиям, деформация растяжения должна приводить к сдвигу края



Рис. 6. Спектры пропускания $T(\lambda)$: *1* — подложка Al₂O₃, *2* — пленка STO/Al₂O₃(001).

зоны в область меньших энергий. Подобное увеличение пирины запрещенной зоны при наличии растягивающей деформации ($\sim 2.2\%$) элементарной ячейки уже наблюдалось в пленках STO на подложках KTaO₃, что, как предполагается, может быть связано с возникновением полярной фазы. Вероятнее всего, аналогичное имеет место и в нашем случае.

На рис. 8 приведено семейство петель диэлектрического гистерезиса для гетероструктуры $Pt/STO/Pt(111)/Al_2O_3(001)$, измеренных при комнатной температуре. В малых полях зависимость P(E)



Рис. 7. Спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ пленки STO/Al₂O₃(001). На вставке приведены зависимости $(\alpha h\nu)^2$ и $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ для пленки STO/Al₂O₃(001).

имеет практически линейный характер (это также хорошо видно ИЗ зависимости $P_{\max}(E)),$ что свойственно материалам данного типа, находящимся в параэлектрической фазе, при этом пленке STO были свойственны достаточно высокие значения є (более 700) и низкие tg δ (менее 0.01) в диапазоне частот переменного электрического поля $10^3 - 10^6$ Hz. По мере увеличения напряженности электрического поля, на зависимости P(E) постепенно формировалась достаточно узкая петля, характеризующаяся при $E = 520 \, \text{kV/cm}$ следующими параметрами: максимальная поляризация — $36.2\,\mu\text{C/cm}^2$, остаточная поляризация — 7.47 $\mu\text{C/cm}^2$, коэрцитивное поле — 37.8 kV/cm. В анализируемом диапазоне величин Е после окончания цикла полевого воздействия структура Pt/STO/Pt(111)/Al₂O₃(001) быстро релаксировала к исходному неполяризованному состоянию. Это свидетельствует о том, что при приложении электрического поля мы индуцируем в пленке STO полярное состояние, которое в отсутствии поля не является стабильным, что важно учитывать при создании многослойных структур на основе пленок STO.

Хотелось бы отметить следующее. Тонкие пленки титаната стронция на поверхности монокристалла Al₂O₃(001) могут расти в различных кристаллографических направлениях, и неоднократно отмечено сосуществование различных кристаллографических ориентаций [23-25]. В работе [10] было показано, что в зависимости от температуры подложки при магнетронном ВЧ напылении получаемые пленки STO на подложках Al₂O₃(001) либо являются сильно разупорядоченными (110) ориентированными, либо в них наблюдается сосуществование сразу (110) и (111) ориентаций. Наши предварительные исследования показали, что, например, в рамках используемого нами метода роста пленок понижение ВЧ мощности на 10% может привести к тому, что пленки STO становятся текстурированными — помимо линий (hhh)_c на $\theta - 2\theta$ рентгенограммах фиксировались также линии (001)_с. Это не позволяет в дальнейшем эффективно использовать STO в качестве подслоя в многослойных гетероструктурах, в частности — в сочетании с BiFeO₃ и NaNbO₃.

3. Выводы и заключение

1. Методом ВЧ катодного распыления были получены гетероэпитаксиальные беспримесные пленки SrTiO₃ толщиной \sim 120 nm на подложке Al₂O₃(001). При рентгеноструктурном анализе выявлено, что элементарные ячейки SrTiO₃, как и в объемном материале, имеют кубическую симметрию, ее деформация незначительна и



Рис. 8. Зависимости P(E) гетероструктуры Pt/STO/Pt(111)/Al₂O₃(001) при f = 1 kHz.

не превышает 0.2%, при этом они ориентированы таким образом, что ось [111] SrTiO₃ параллельна оси [001] подложки, а ось $[1-10]_c$ SrTiO₃ развернута относительно оси [100] подложки на 30°.

2. Исследования наноструктуры полученных объектов методами атомно-силовой микроскопии показали, что поверхность пленок является однородной, не содержит включений, пор или других ростовых дефектов поверхности, и характеризуется значениями шероховатости $\sim 8.5\,\mathrm{nm}$ и латерального размера ростовых блоков $\sim 100\,\mathrm{nm}.$

3. Анализ спектров оптического пропускания гетероструктуры STO/Al₂O₃(001) показал, что пленке STO свойственна высокая прозрачность (T = 71 - 81%) в диапазоне длин волн от 400 до 1100 nm, которая резко снижается в УФ области, а при комнатной температуре ширина запрещенной зоны для прямого и непрямого разрешенных переходов составляют ~ 3.78 и ~ 3.34 eV соответственно.

4. Показано, что при комнатной температуре пленка STO находится в параэлектрическом состоянии с высокими величинами ε (более 700) и низкими tg δ (менее 0.01) при $f = 10^3 - 10^6$ Hz, а приложение большого электрического поля приводит к формированию в пленке STO полярного состояния (зависимости P(E) приобретают форму гистерезисных петель, при E = 520 kV/cm: $P_{\text{max}} = 36.2 \,\mu\text{C/cm}^2$, $P_R = 7.47 \,\mu\text{C/cm}^2$, $E_C = 37.8$ kV/cm), которое в отсутствии поля не является стабильным.

Финансирование работы

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН № гр. Проекта 122020100294-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- L.W. Martin, A.M. Rappe. Nat. Rev. Mater., 2, 16087 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.87
- [2] K. Yao, S. Chen, S.C. Lai, Y.M. Yousry. Adv. Sci., 9, 2103842 (2022). DOI: 10.1002/advs.202103842
- [3] M. Botea, C. Chirila, G.A. Boni, I. Pasuk, L. Trupina, I. Pintilie, L.M. Hrib, B. Nicu, L. Pintilie. Electron. Mater., 3 (2), 173 (2022). DOI: 10.3390/electronicmat3020015
- [4] А.С. Анохин, С.В. Бирюков, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов. Наука Юга России, 14 (1), 29 (2018).
 DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-1-29-34
- [5] A. Baki, M. Abdeldayem, C. Morales, J.I. Flege, D. Klimm,
 O. Bierwagen, J. Schwarzkopf. Crystal Growth & Design.,
 23 (4), 2522 (2023). DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01438
- [6] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти (Параллель, Новосибирск, 2017)

- [7] C. Ang, Z. Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. Phys. Rev. B, 57 (13), 7403 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.7403
- [8] M. Itoh, R. Wang. Appl. Phys. Lett., 76 (2), 221 (2000).
 DOI: 10.1063/1.125708
- [9] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature, 430, 758 (2004). DOI: 10.1038/nature02773
- [10] R. Wördenweber, E. Hollmann, R. Ott, T. Hürtgen, T.K. Lee. J. Electroceram., 22, 363 (2009).
 DOI: 10.1007/s10832-007-9399-5
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН, 168 (10), 1083 (1998).
 DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys.-Usp., 41, 983 (1998).
 DOI: 10.1070/PU1998v041n10ABEH000461]
- [12] A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken. Rep. Prog. Phys., 47, 399 (1984). DOI: 10.1088/0034-4885/47/4/002
- [13] D.W. Pashley. Adv. Phys., 14, 327 (1965).DOI: 10.1080/00018736500101071
- [14] S. Zollner, A.A. Demkov, R. Liu, P.L. Fejes, R.B. Gregory, P. Alluri, J.A. Curless, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, T.E. Tiwald, J.N. Hilfiker, J.A. Woollam. J. Vac. Sci. Technol. B, 18 (4), 2242 (2000). DOI: 10.1116/1.1303741
- [15] C.-H. Lee, N.J. Podraza, Y. Zhu, R.F. Berger, S. Shen, M. Sestak, R.W. Collins, L.F. Kourkoutis, J.A. Mundy, H. Wang, Q. Mao, X. Xi, L.J. Brillson, J.B. Neaton, D.A. Muller, D.G. Schlom. Appl. Phys. Lett., **102**, (12), 122901 (2013). DOI: 10.1063/1.4798241
- [16] V. Roge, C. Garlisi, P.L. Popa, K. Menguelti, M. Michel, C. Vergne, E. Wagner, W. Maudez, G. Benvenuti, B.R. Pistillo, E. Barborini. J. Mater. Chem. A, (2024).
 DOI: 10.1039/D3TA07695D
- [17] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto. J. Korean Ceramic Society, 40 (3), 213 (2003). DOI: 10.4191/kcers.2003.40.3.213
- [18] K. Benthem, C. Elsässer, R.H. French. J. Appl. Phys., 90 (12), 6156 (2001). DOI: 10.1063/1.1415766
- [19] A. Dejneka, M. Tyunina, J. Narkilahti, J. Levoska, D. Chvostova, L. Jastrabik, V.A. Trepakov. ΦΤΤ, 52 (10), 1943 (2010).
- [20] С.И. Шаблаев, А.М. Данишевский, В.К. Субашиев, А.А. Бабашкин, ФТТ, 21, 1140 (1979).
- [21] С.И. Шаблаев, А.М. Данишевский, В.К. Субашиев. ЖЭТФ, 86, 2158 (1984).
- [22] T.S. Narasimhamurty. *Photoelastic and Electrooptic Properties of Crystals* (Plenum Press, NY-London, 1981)
- [23] D.O. Klenov, T.R. Taylor, S. Stemmer. J. Mater. Res., 19 (5), 1477 (2004). DOI: 10.1557/JMR.2004.0197
- [24] T.R. Taylor, P.J. Hansen, N. Pervez, B. Acikel, R.A. York, J.S. Speck. J. Appl. Phys., 94 (5), 3390 (2003). DOI: 10.1063/1.1598274
- [25] G. Panomsuwan, O. Takai, N. Saito. Appl. Surf. Sci., 309, 95 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.186