

УДК 539.216.2

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ $(K, Na)NbO_3$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ВЧ КАТОДНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

*А. М. Марголин, Э. С. Суровяк, И. Н. Захарченко, В. А. Алешин,  
Л. К. Чернышева, М. Г. Радченко, В. П. Дудкевич*

Тонкие пленки состава  $(K, Na)NbO_3$  были получены ВЧ катодным распылением, «вписываемым» в технологию микроэлектроники и интегральной оптики. Монофазные пленки с достаточно четко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами (структурные фазовые переходы, диэлектрические аномалии, петли диэлектрического гистерезиса, домены) образовывались в широких интервалах варьирования условий формирования.

Впервые зарегистрированы изменения структуры при фазовых переходах в поликристаллических сегнетоэлектрических пленках.

Установлено, что отсутствие расщепления рефлексов на рентгеновских дифрактограммах поликристаллических сегнетоэлектрических пленок является следствием формирования своеобразной доменной текстуры из-за действия со стороны подложек механических напряжений.

### Введение

За последние годы достигнуты существенные успехи в области технологии, физики и применений сегнетоэлектрических пленок. Достаточно сказать, что на основе пленок  $PbTiO_3$  созданы полевые транзисторы с бестоковой памятью, разнообразные пироэлектрические датчики, в том числе и инфракрасный оптический полевой транзистор, монолитный кремниевый датчик ультразвука и др. [1]; на основе гетероэпитаксиальных пленок  $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$  на  $(0001) \alpha-Al_2O_3$  созданы брэгговский акустооптический дефлектор на ПАВ [2] и волноводный модулятор света с шириной полосы модуляции более 100 ГГц [3], испытанный в волоконно-оптической линии связи.

Заметим, что изучались и использовались преимущественно пленки сложных оксидов, содержащих второй (кроме кислорода) летучий компонент — свинец. Лабораторные вакуумные методы получения таких пленок, основанные на ВЧ катодном распылении, обеспечивают необходимую толщину и чистоту поверхности. Однако эти методы сложны (введение избытка свинца в мишень [1] для предотвращения его дефицита в пленках, распыление в атмосфере паров  $PbO$  [4], распыление металлической составной мишени в атмосфере кислорода [5] и др.) и плохо воспроизводимы из-за трудно контролируемого образования двухфазных пленок (смесь фаз со структурами перовскита и пирохлора) [1, 4]. В ближайшее время едва ли можно надеяться на развитие промышленной технологии получения пленок на их основе.

В такой ситуации важно оценить технологичность пленочного исполнения других сегнетоэлектриков и сегнетоэлектрических твердых растворов, обладающих сходными пьезо- и пироэлектрическими, оптическими и другими свойствами. В частности, весьма интересны твердые растворы  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ , изученные достаточно полно в виде керамики. При  $x \geq 0.1$  эти твердые растворы, как и чистый  $KNbO_3$ , являются полными и единственными аналогами  $BaTiO_3$  с точки зрения механизма и последовательности фазовых переходов. Высокие температуры точек Кюри ( $T_c \geq 400^\circ C$ ) в сочетании со значительной пьезоактивностью и относительно низкой диэлектрической проницаемостью

( $\epsilon \leq 300$ ) обусловили применение керамики  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  в пьезотехнике [6]. Кристаллы  $KNbO_3$  используются для управления лазерным излучением [7] (хорошие электрооптические и нелинейные оптические свойства). Однако в известных нам литературных источниках нет данных о пленках  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ , полученных вакуумными методами, т. е. методами, «вписывающимися» в технологию микроэлектроники и интегральной оптики. В связи с этим в настоящей работе оценены возможности метода ВЧ катодного распыления применительно к получению поликристаллических сегнетоэлектрических пленок  $(K, Na)NbO_3$  на дешевых подложках.

## 1. Получение пленок и методы их исследования

Пленки получены ВЧ (13,6 МГц) катодным распылением мишеней диаметром 100 мм из порошка  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  с размерами гранул от 50 до 100 мкм. Давление рабочего газа (протоочного кислорода) около 50 Па оказалось оптимальным (установлено по результатам предварительных опытов).

Подложки из поликора и нержавеющей стали X20H80 ( $48 \times 25 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>), нагревались только за счет электронно-ионной бомбардировки в плазме контрагированного ВЧ разряда. Они располагались на расстоянии 8 мм от мишени. Необходимая температура подложки  $T_n$  (от 250 до 650 °С) достигалась за счет изменения тока разряда (и удельной ВЧ мощности) от 180 мА (16 Вт/см<sup>2</sup>) до 290 мА (33 Вт/см<sup>2</sup>) и контролировалась термометром, касавшейся тыльной стороны подложки. Обратная связь (термоэлемент — ток разряда) позволяла поддерживать заданную величину  $T_n$  постоянной ( $\pm 5$  °С).

Состав пленок не исследовался из-за известных трудностей рентгенофлуоресцентного анализа на Na и O (другие методы требовали большей поверхностной плотности).

Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3 ( $CuK\alpha$ ).

Толщина пленок определялась взвешиванием (в предположении, что плотность равна плотности керамики) и по изменению отношений интегральных интенсивностей рентгеновских рефлексов подложек после нанесения пленок. Расхождение результатов не превышало 10 %.

Микроструктура изучалась с помощью электронного микроскопа «Tesla» BS-613 методом одноступенчатых платиноугольных реплик. В качестве травителя для визуализации доменов и дислокаций использовалась смесь  $HNO_3$ ,  $HCl$  и  $HF$  (1 : 3 : 4).

Для электрических измерений использовались пленки на металлических подложках. На поверхности пленок наносились платиновые контроэлектроды (катодное распыление) диаметром 1,6 мм. Емкость и электропроводность плоских конденсаторов измерялись мостовым методом (P-5016) с внешними генератором и индикатором на частотах 1 и 50 кГц при напряженности переменного электрического поля не более  $10^5$  В/м. Петли диэлектрического гистерезиса регистрировались с помощью обычной схемы Сойлера — Тауэра [6].

## 2. Результаты и их обсуждение

Судя по начальным участкам дифрактограмм ( $2\theta \leq 75^\circ$ ), все пленки, полученные при вариациях  $P_{O_2}$  от 10 до 60 Па и  $T_n$  от 250 до 650 °С, были однородными, поликристаллическими, текстурными и имели структуру перовскита. Из-за малой толщины пленок (от 0,5 до 4,5 мкм) текстуры и дефектов структуры с ростом угла Вульфа — Брэгга  $\theta$  интенсивность рентгеновских рефлексов убывала, а их ширина увеличивалась; при  $2\theta > 75^\circ$  рефлексы не регистрировались.

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы мишени (а), пленки толщиной 5 мкм на подложке из стали, полученной при  $P_{O_2} = 50$  Па и  $T_n = 550$  °С (б), и порошка из вещества той же пленки (в).

По угловым положениям компонентов мультиплетов на дифрактограмме мишени найдены параметры ячейки  $a = c = 0,3993$ ,  $b = 0,3936$  нм и  $\beta = 90,42^\circ$  (здесь и далее принята моноклинная установка ромбической перовскитной ячейки [8], при которой вектор спонтанной поляризации  $P_s$  по направлению

совпадает с большей диагональю основания ячейки). Эти значения практически совпадают с приведенными в [9] для керамики  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ .

На дифрактограммах пленок (рис. 1) не наблюдалось расщепления рефлексов, соответствующего спонтанной деформации; угловые положения одиночных рефлексов соответствовали компонентам мультиплетов мишени с меньшим

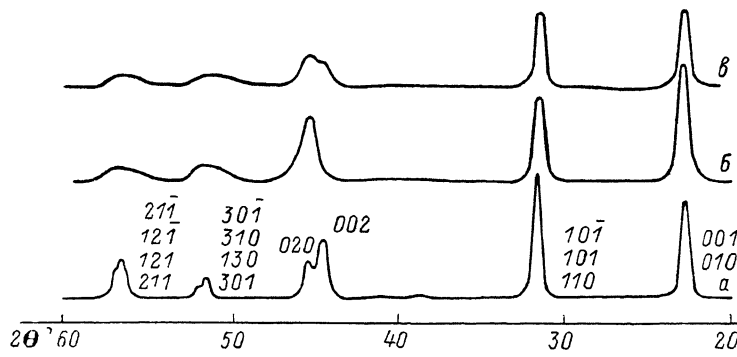


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы  $(CuK\alpha)$ .

межплоскостным расстоянием. Отметим, что такого расщепления не наблюдалось и в случае поликристаллических пленок  $BaTiO_3$ ,  $(Ba, Sr)TiO_3$ ,  $Pb(Zr, Ti)O_3$  и др. [1, 4, 10]. Существуют два предположения (относительно природы эффекта. Согласно [10], в пленках формируется доменная текстура из-за действия механических напряжений (ростовые и термоупругие) со стороны подложек: в случае сжатия векторы  $P_s$  всех кристаллитов ориентируются по тем из разрешенных кристаллографических направлений парафазы, которые максимально удалены от плоскости подложки, в случае растяжения — наоборот. Авторы работы [11] считают, что рефлекс оказывается нерасщепленным

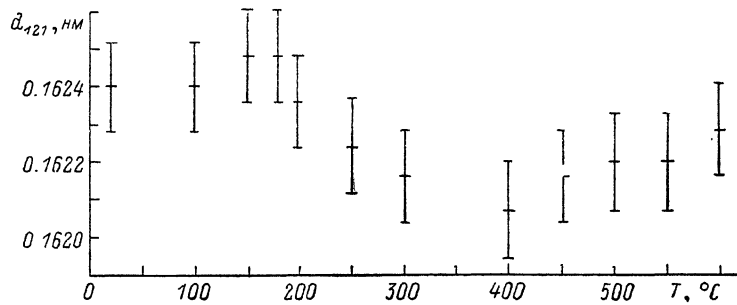


Рис. 2.

и расширенными из-за непрерывного распределения кристаллитов по параметрам элементарных ячеек. В настоящей работе нам удалось показать справедливость первого предположения. Пленка была отделена от подложки и растерта в агатовой ступке. Дифрактограмма полученного порошка приведена на рис. 1, в рядом с дифрактограммой пленки на подложке (б). Видно, что одиночный рефлекс 020 у пленки довольно четко расщепился на 020 и 002 после растирания в порошок. По угловым положениям этих рефлексов найдены два параметра ячейки пленки:  $a=c=0.399$  и  $b=0.395$  нм (угол моноклинности  $\beta$  оценить не удалось).

Из соотношения интегральных интенсивностей рефлексов дифрактограмм (рис. 1) видно, что в пленке имела место значительная преимущественная ориентация кристаллитов (текстура кристаллитов): в большинстве кристаллитов плоскости типа  $\{100\}$  были ориентированы параллельно поверхности подложки. Точнее, с учетом доменной текстуры индексы плоскости, параллельной поверхности подложки, —  $(010)$ . Такая же текстура формировалась при

осаждения пленок на подложки из поликора. Независимость от материала и температуры подложки (вплоть до температуры начала рекристаллизации) — один из характерных признаков текстуры роста. Причины формирования текстуры роста в пленках  $\text{BaTiO}_3$  при катодном распылении обсуждались в [12].

На рис. 2 показана зависимость межплоскостного расстояния  $d_{121}$  от температуры пленки толщиной 2.4 мкм на подложке из поликора ( $T_n=600^\circ\text{C}$ ).

Несмотря на большую погрешность определения  $d_{121}$ , в ходе зависимости  $d_{121}(T)$  все же заметны две аномалии при температурах около  $190$  и  $400^\circ\text{C}$ , которые можно отождествить с размытыми фазовыми переходами из ромбической фазы в тетрагональную и из тетрагональной фазы в кубическую соответственно. К сожалению, эти данные не позволяют даже грубо оценить содержание К и Na в пленках, так как в  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  температуры фазовых переходов мало зависят от  $x$  (например,  $T_c \approx 430^\circ\text{C}$  при  $x=1$ , тогда как  $T_c \approx 400^\circ\text{C}$  при  $x=0.1$  [9]).

На рис. 3 показан блок микрофотографий, характеризующий микроструктуру и доменное строение пленки толщиной 2.4 мкм на подложке из поликора ( $T_n=600^\circ\text{C}$ ). Видно, что кристаллиты размерами от 1.0 до 2.2 мкм были четко ограничены и имели прямоугольные ребра. Реже встречались кристаллиты больших размеров. Один из таких кристаллитов заметен на рис. 3, а. После травления естественной поверхности пленки наблюдались преимущественно ямки травления дислокаций, а узоры травления доменов едва просматривались. По-видимому, это было связано с существованием очень тонкого поверхностного слоя из атомов, адсорбированных непосредственно перед выключением установки и «не успевших» встроиться в решетку. Характерный участок поверхности одного из больших кристаллитов с ямками травления дислокаций показан на рис. 3, в.

Четкий узор травления доменов возникал после предварительной полировки ( $\text{Sr}_2\text{O}_3$  с размерами частиц от 0.1 до 0.2 мкм) поверхности пленок. На рис. 3, б стрелками показаны контуры неопределенной формы, свойственные травлению  $180^\circ$ -ных доменов, и хорошо видны фигуры травления доменов, отличных от  $180^\circ$ -ных (60- или  $120^\circ$ -ные домены [7]) в форме регулярных параллельных полос. Следует, однако, отметить, что узоры травления доменов наблюдались на поверхностях примерно 30%-ных кристаллитов. Этот результат согласовывался с рентгенографическими данными о том, что векторы  $\mathbf{R}_i$  большинства кристаллитов параллельны плоскости поверхности пленки.

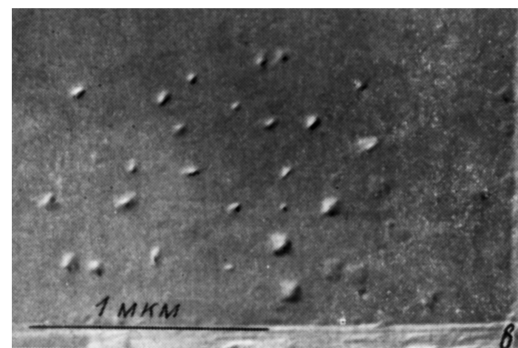
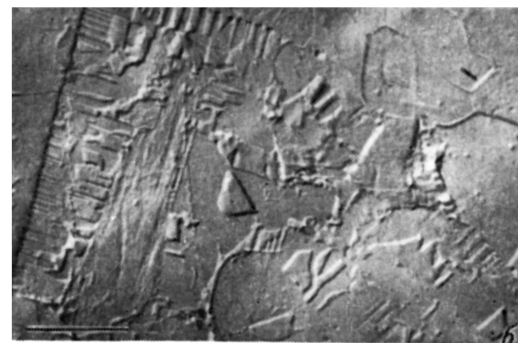
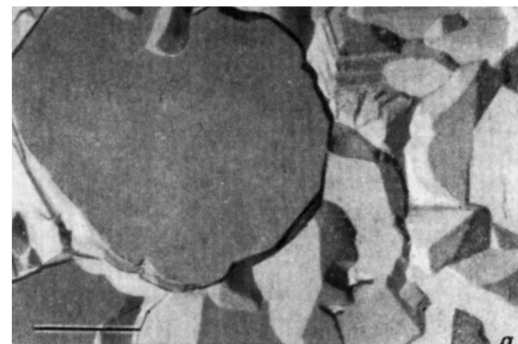


Рис. 3. Рельеф естественной поверхности пленки толщиной 2.4 мкм на подложке из поликора (а), после полировки и травления (б), после травления естественной поверхности (в).

поллировки ( $\text{Sr}_2\text{O}_3$  с размерами частиц от 0.1 до 0.2 мкм) поверхности пленок. На рис. 3, б стрелками показаны контуры неопределенной формы, свойственные травлению  $180^\circ$ -ных доменов, и хорошо видны фигуры травления доменов, отличных от  $180^\circ$ -ных (60- или  $120^\circ$ -ные домены [7]) в форме регулярных параллельных полос. Следует, однако, отметить, что узоры травления доменов наблюдались на поверхностях примерно 30%-ных кристаллитов. Этот результат согласовывался с рентгенографическими данными о том, что векторы  $\mathbf{R}_i$  большинства кристаллитов параллельны плоскости поверхности пленки.



Средние размеры кристаллитов в пленках увеличивались с ростом температуры осаждения: 0.4 мкм (300°C), 0.6 мкм (450°C) и 2.0 мкм (600°C).

На рис. 4, а, б показаны зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  от температуры пленки толщиной 4.5 мкм на подложке из стали; частота 1 кГц. Видно, что наблюдались диэлектрические аномалии, соответствующие фазовым переходам. По сравнению с другими поликристаллическими сегнетоэлектрическими пленками сложных оксидов [10] фазовый переход при  $T_c \approx 430^\circ\text{C}$  был выражен рекордно четко: диэлектрическая проницаемость увеличивалась от 175 при комнатной температуре (у керамики 290 [6]) до 2000 при температуре точки Кюри. Некоторое увеличение  $\text{tg } \delta$  в пленках, по-видимому, связано с возможным нарушением стехиометрии и с существованием переходного слоя. При увеличении частоты

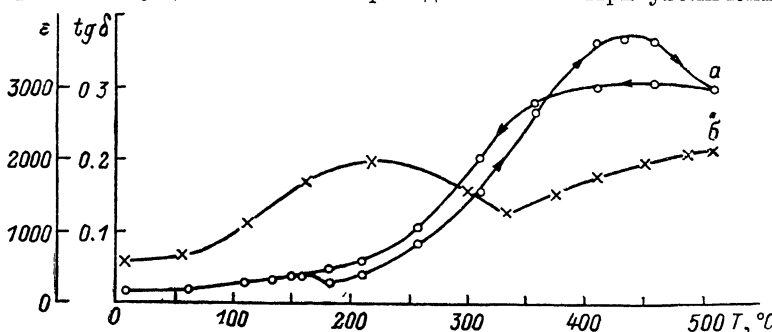


Рис. 4.

измерительного поля диэлектрическая проницаемость уменьшалась довольно существенно даже при комнатной температуре (например,  $\epsilon=130$  при  $f=50$  кГц), а максимумы на кривых  $\epsilon(T)$  смещались в область более высоких температур (например,  $T_c \approx 480^\circ\text{C}$  при  $f=50$  кГц). В [10] показано, что такого рода низкочастотная дисперсия связана с образованием на границе между пленкой и подложкой из неблагоприятного металла переходного оксидного слоя, обладающего полупроводниковыми свойствами. У пленок, полученных при меньших температурах осаждения, дисперсия была выражена слабее, но пики  $\epsilon$ , соответствующие фазовым переходам, размывались.

Остаточная поляризация пленок ( $T_n=600^\circ\text{C}$ ) составляла от 0.04 до 0.06 Кл/м<sup>2</sup>, т. е. была почти в три раза меньше, чем у объемных образцов [9]. Это связано не только (и не столько) с возможным нарушением стехиометрии, но и с неблагоприятной доменной текстурой пленок (только в 30 % кристаллитов наблюдались выходы  $P_s$  на поверхность пленки; у большинства кристаллитов вектор  $P_s$  располагался параллельно поверхности подложки).

#### Литература

- [1] Окуяма М., Накава Ю. *Ferroelectrics*, 1985, v. 63, N 1—4, p. 243—252.
- [2] Adachi H., Mitsuya T., Yamazaki O. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, v. 24, suppl. 24-2, p. 287—289.
- [3] Higashino H., Kawaguchi T., Adachi H. et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, v. 24, suppl. 24-2, p. 284—286.
- [4] Shintani Y., Sato K., Sakamoto M. et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1978, v. 17, N 5, p. 573—574.
- [5] Fukami T., Fujii S., Tsuchiya H. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, suppl. 24-2, p. 410—412.
- [6] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. *Пьезоэлектрическая керамика*. М.: Мир, 1974. 286 с.
- [7] Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- [8] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [9] Shirane G., Newnham R. E., Pepinsky R. *Phys. Rev.*, 1954, v. 96, N 3, p. 581—588.
- [10] Дудкевич В. П., Фесенко Е. Г. *Физика сегнетоэлектрических пленок*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. 196 с.
- [11] Томашпольский Ю. Я., Севостьянов М. А. *ФТТ*, 1973, т. 15, № 9, с. 2840—2842
- [12] Марголин А. М., Захарченко И. Н., Еремкин В. В. и др. *Изв. вузов. Физика*, № 6, с. 102—103.

Ростовский государственный университет  
Научно-исследовательский институт физики

Поступило в Редакцию  
12 августа 1987 г.