

## **c-ориентированные пленки SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, выращенные на YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub> и NdGaO<sub>3</sub>**

© Ю.А. Бойков, З.Г. Иванов\*, Д. Эртс\*\*, И.П. Пронин, Т. Клаесон\*, Т.А. Шаплыгина

\* Physics Department, Chalmers University of Technology,  
S-41296 Goteborg, Sweden

\*\* Institute of Chemical Physics, University of Latvia,  
1586 Riga, Latvia

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

(Поступила в Редакцию 1 августа 1996 г.)

Эпитаксиальные пленки SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ориентированные осью *c* перпендикулярно плоскости подложки, были выращены методом лазерного испарения на поверхности (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/(100)SrTiO<sub>3</sub> и (001)NdGaO<sub>3</sub>. Послойный рост пленок SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> при высоте ступеней роста 25 Å удалось реализовать на подложке NdGaO<sub>3</sub> при температурах конденсации 700 °С. Микровключения побочных фаз и *a*-ориентированные зерна были обнаружены на поверхности пленок (001)SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, сформированных на (001)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/(100)SrTiO<sub>3</sub>. Диэлектрическая проницаемость пленок SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, измеренная вдоль оси *c*, равнялась 123 (*T* = 300 К, *f* = 100 kHz), а  $\text{tg } \delta \approx 0.04$ .

В последние годы активно изучается возможность использования тонких пленок SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBNO) в энергонезависимых ячейках памяти (FRAM) [1,2]. Величина переключаемой части остаточной поляризации *P<sub>r</sub>* и значение коэрцитивного поля для тонких поликристаллических слоев SBNO [3,4] близки к соответствующим данным для пленок Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) [5], которые на протяжении 10–15 лет рассматривались в качестве основных сегнетоэлектрических материалов для FRAM. Существенным препятствием для использования PZT-пленок в реальных устройствах микроэлектроники является снижение величины *P<sub>r</sub>* при увеличении числа переключений. Вероятными причинами деградации *P<sub>r</sub>* являются накопление на границе сегнетоэлектрик/электрод заряженных дефектов (вакансии кислорода [3]), пиннинг 90° доменов [2] и разрастание проводящих дендритов в слое сегнетоэлектрика [6].

SBNO относится к группе слоистых сегнетоэлектриков на основе Bi, общая формула для которой может быть представлена в виде [7] (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+2</sup>(A<sub>*m*-1</sub>B<sub>*m*</sub>O<sub>3*m*+1</sub>)<sup>-2</sup>, где A = Bi<sup>+3</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, ..., B = Nb<sup>+5</sup>, Ta<sup>+5</sup>, Ti<sup>+4</sup>, ..., *m* = 2, 4, 5. Для описания структуры SBNO используется орторомбическая или псевдотетрагональная элементарная ячейка. Фрагмент (SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-2</sup>, расположенный в элементарной ячейке SBNO между перпендикулярными оси *c* висмутокислородными слоями (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+2</sup>, обладает перовскитоподобной структурой [8].

Использование YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) в качестве материала электродов представляется весьма привлекательным, поскольку диффузионный поток ионов кислорода из слоя оксидного сверхпроводника в сегнетоэлектрик позволяет нейтрализовать процесс накопления вакансий кислорода у границы сегнетоэлектрик/электрод. Малая разница в параметрах кристаллических решеток при сопряжении (001)SBNO с (001)YBCO (~ 1%) обеспе-

чивает относительно низкую величину энергии упругих напряжений *Q*, действующих в данной системе, и создает возможность выращивания многослойных гетероструктур на основе эпитаксиальной комбинации SBNO/YBCO.

Для поликристаллических дезориентированных [4] и текстурированных [1] пленок SBNO характерна незначительная деградация *P<sub>r</sub>* после 10<sup>9</sup> циклов переключений. Слоистый характер структуры [3] и отсутствие в составе Zr и Ti могут быть ответственными за более высокую стабильность *P<sub>r</sub>* в пленках SBNO по сравнению с PZT.

Для материалов со слоистой структурой характерна высокая анизотропия в скорости роста и параметров. Данные об особенностях роста эпитаксиальных пленок SBNO и анизотропии их диэлектрических параметров в настоящее время в литературе отсутствуют.

### **1. Эксперимент**

Пленки SBNO и YBCO были выращены методом лазерного распыления (KrF, λ = 248 nm, τ = 30 ns). В качестве исходных мишеней использовались шайбы соответствующего стехиометрического состава, приготовленные по стандартной керамической технологии. Подложками являлись полированные монокристаллические пластины (001)NdGaO<sub>3</sub> (NGO) и (100)SrTiO<sub>3</sub> (STO). На поверхности STO-подложек непосредственно перед формированием пленки SBNO толщиной *d* = 400 nm эпитаксиально выращивался тонкий (*d*<sub>1</sub> = 200 nm) слой YBCO. Давление кислорода в ростовой камере при распылении YBCO- и SBNO-мишеней составляло 0.2 mbar. Температура подложкодержателя при выращивании пленок YBCO и SBNO равнялась 730 и 700 °С соответственно.

Для исследования диэлектрических параметров сегнетоэлектрической пленки в направлении вдоль оси *c* использовалась плоскопараллельная конденсаторная структура Ag/SBNO/YBCO (вставка на рис. 5). Се-

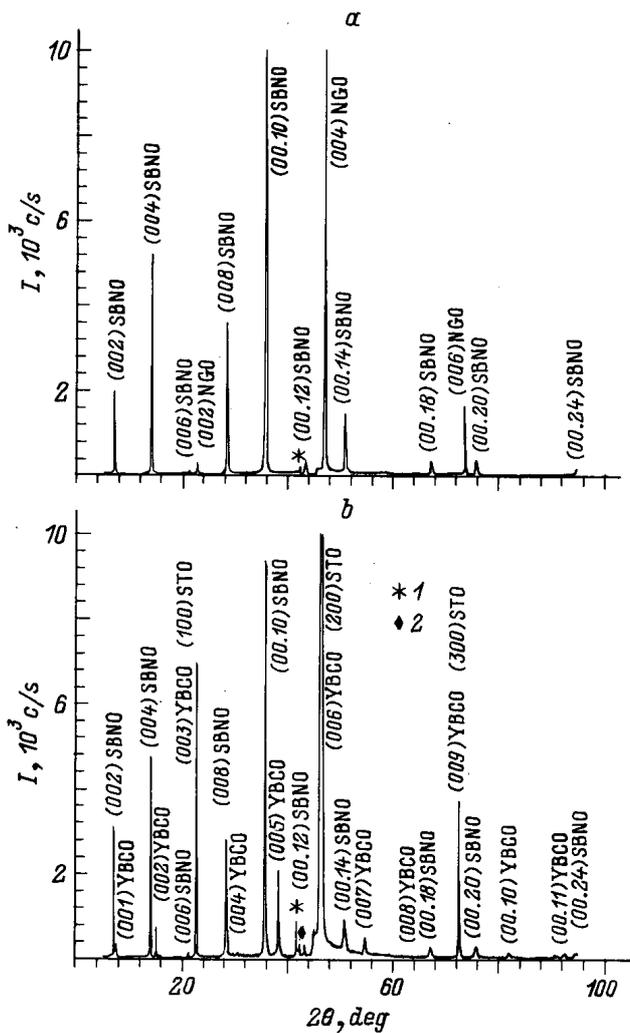


Рис. 1. Дифрактограммы  $\theta/2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) для SBNO/NGO (a) и SBNO/YBCO/STO (b). 1 —  $\text{CuK}\beta$ -рефлекс от подложки, 2 — рентгеновский пик, соответствующий фазе  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$ .

ребряные электроды толщиной 200 nm и площадью  $S = 0.0625 \text{ nm}^2$  были нанесены на свободную поверхность пленки SBNO методом термического испарения. Емкость  $C$  сформированной конденсаторной структуры и  $\text{tg } \delta$  измерялись с помощью HP 4263A LCR meter. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\perp}$  SBNO-слоя в конденсаторной структуре Ag/SBNO/YBCO рассчитывалась с использованием соотношения  $\epsilon_{\perp} = Cd/S\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Встречно-штыревая конденсаторная структура с серебряными электродами была сформирована на базе SBNO/NGO.

Рентгеновские дифрактометры Philips PW 1710 ( $\theta/2\theta$ ) и Siemens 5000 ( $\phi$ -сканирование) использовались для контроля за фазовым составом и структурой выращенных гетероструктур.

Данные о морфологии поверхности приготовленных пленок были получены с использованием микроскопа атомных сил.

## 2. Экспериментальные результаты

На дифрактограммах ( $\theta/2\theta$ ) для гетероструктур SBNO/YBCO/STO и SBNO/NGO (рис. 1) кроме пиков от соответствующих подложек (а в случае SBNO/YBCO/STO и пленки сверхпроводника) имелась четко выраженная система пиков от пленки сегнетоэлектрика — (001)SBNO. Индексация была проведена для псевдотетрагональной элементарной ячейки SBNO. Ось  $c$  в пленках YBCO и SBNO была ориентирована строго перпендикулярно плоскости подложки.

Имела место также четкая азимутальная ориентация слоев относительно выделенного направления в плоскости подложки (рис. 2).

Значение параметра  $c = 25.08 \text{ \AA}$ , полученное на основе рентгеновских данных, для пленок SBNO, выращенных как на основе YBCO/STO, так и на NGO, хорошо соответствует имеющимся литературным данным [8]. Ширина на половине высоты для наиболее интенсивного (00.10)SBNO-пика для пленки SBNO, выращенной на поверхности сверхпроводника ( $0.24^\circ$ ), заметно превышала соответствующие данные для пленки сегнетоэлектрика на NGO ( $0.20^\circ$ ). Слабый пик при  $2\theta = 42.6^\circ$  на дифрактограмме для гетероструктуры SBNO/YBCO/STO (рис. 1, b) исчезал, если между пленками сегнетоэлектрика и сверхпроводника выращивался эпитаксиально тонкий (50 Å) буферный слой STO.

На поверхности пленок SBNO, выращенных на YBCO/STO, имелись многочисленные включения вторичных фаз, а также  $a$ -ориентированные зерна (рис. 3, a), для которых направление [001]SBNO параллельно плоскости подложки. На поверхности пленки SBNO на NGO была обнаружена четко выраженная система ступеней высотой  $\sim 25 \text{ \AA}$  (рис. 3, b), в то время как включения вторичных фаз и  $a$ -ориентированные зерна отсутствовали.

При  $T \approx 100\text{--}120 \text{ K}$  на зависимости  $\epsilon_{\perp}(T)$  для пленок SBNO имелся четко выраженный излом, а  $\text{tg } \delta$  возрастал в 2–3 раза (рис. 4).

Зависимость  $\epsilon_{\perp}$  для пленки SBNO от постоянного напряжения смещения  $U_b = \pm 2.5 \text{ V}$  показана на рис. 5.

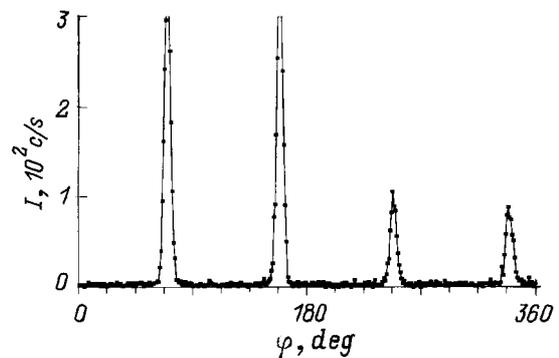
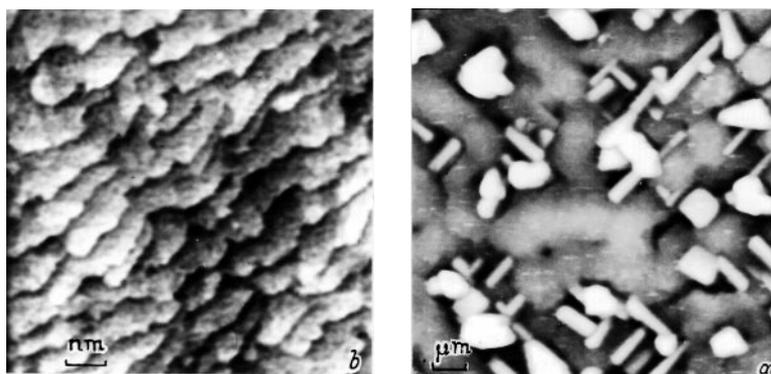


Рис. 2. Рентгеновский  $\phi$ -скан для (11.20)SBNO-рефлекса от эпитаксиальной гетероструктуры (001)SBNO/(001)YBCO/(100)STO.



**Рис. 3.** Снимки поверхности пленок SBNO, выращенных на NGO (*a*) и YBCO/STO (*b*). Исследование поверхности пленок проводилось с использованием микроскопа атомных сил, масштаб указан в  $\mu\text{m}$  (*a*) и  $\text{nm}$  (*b*).

### 3. Обсуждение полученных результатов

1) SBNO пленки на YBCO/STO. Как следует из данных, представленных на рис. 1 и 2, двухслойная система SBNO/YBCO была эпитаксиально выращена на поверхности (100)STO, причем (001)[010]SBNO//((001)[010]YBCO//((100)[010]STO). Рост *c*-ориентированной пленки SBNO на поверхности подложки, обеспечивающей малую величину  $Q$ , вполне закономерен, поскольку плоскость (001)SBNO характеризуется наименьшей величиной удельной свободной энергии поверхности.

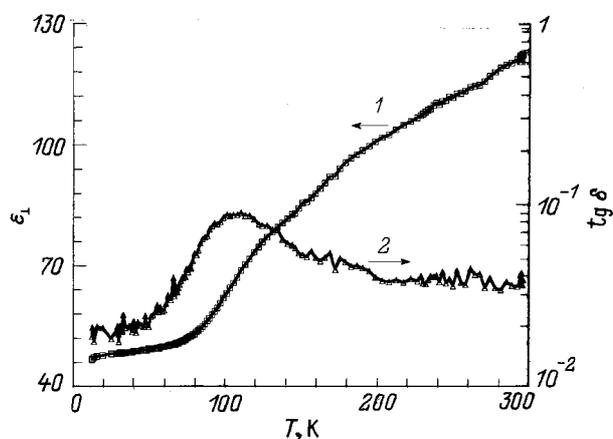
Отсутствие на поверхности пленки SBNO, выращенной на YBCO/STO, четко выраженной системы ступеней роста, кратных по величине параметру кристаллической решетки и типично наблюдающихся при послойном механизме роста, является, по-видимому, следствием низкой подвижности адсорбированных частиц на поверхности формируемого слоя SBNO. Индикатором низкой подвижности адсорбированных на поверхности формируемой пленки SBNO частиц является высокая плот-

ность *a*-ориентированных кристаллических зерен [9], а основной причиной — химическое взаимодействие между пленкой сверхпроводника и ниобием. Ионы и нейтральные атомы ниобия, образующиеся при лазерном распылении мишени SBNO, активно взаимодействуют с YBCO.  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$  являются продуктами указанной реакции [10]. Высокая плотность дефектов и наличие на поверхности формируемой пленки SBNO микровключений вторичных фаз (рис. 3, *a*) снижают подвижность адсорбированных частиц и ограничивают продвижение ступеней роста.

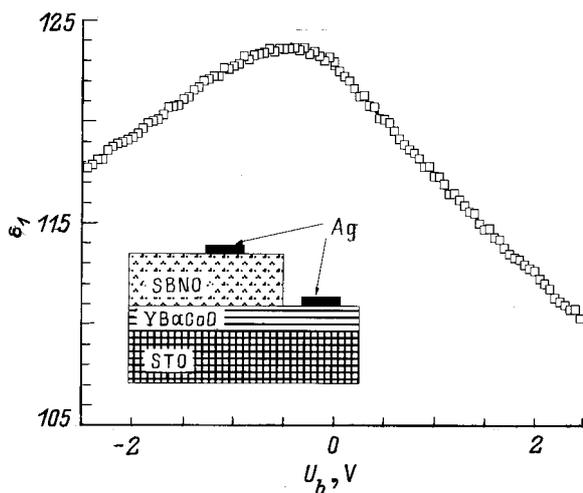
Измеренное значение  $\epsilon_{\perp} = 123$  (300 K) для эпитаксиальной пленки SBNO хорошо согласуется с соответствующими данными для изоморфных по структуре  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\epsilon_{\perp} = 140$  [11]) и  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\epsilon_{\perp} = 120$  [12]). Примерно в 2 раза более высокие значения  $\epsilon_{\perp}$  приведены в [1] для текстурированных пленок SBNO. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\perp}$  в соответствии с ожиданиями возрастала с температурой в интервале 20–300 K. Указанные особенности на температурных зависимостях  $\epsilon_{\perp}$  и  $\text{tg } \delta$  ( $T = 100\text{--}120$  K) для пленок SBNO могут быть обусловлены электронными явлениями в области пространственного заряда у границы Ag/SBNO [11]. Существенные изменения в диэлектрических параметрах слоистых сегнетоэлектриков наблюдаются вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_k$ .  $T_k$  в поликристаллических образцах SBNO зависит от степени нарушения стехиометрии сегнетоэлектрика [13], однако существенно превышает комнатную температуру.

При температурах ниже 130 K  $\epsilon_{\perp}$  практически не изменялась при приложении к электродам конденсаторной структуры Ag/SBNO/YBCO постоянного напряжения смещения  $U_b = \pm 2.5$  V. Существенная зависимость  $\epsilon_{\perp}$  от  $U_b$  ( $\Delta\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\perp} = 10\text{--}15\%$ ,  $U_b = \pm 2.5$  V) наблюдалась при  $T = 300$  K (рис. 5). Проявлений гистерезиса на зависимости  $\epsilon_{\perp}(U_b)$  обнаружено не было.

Поляризация в слое SBNO практически линейно возрастала с приложенным внешним напряжением смещения. При напряжении смещения 7–9 V происходил электрический пробой слоя сегнетоэлектрика.  $P_r$ , измеренная



**Рис. 4.** Изменение с температурой  $\epsilon_{\perp}$  (1) и  $\text{tg } \delta$  (2) для пленки SBNO ( $d = 400$  nm), выращенной на YBCO/STO. Измерения проведены на частоте 100 kHz.



**Рис. 5.** Зависимость  $\epsilon_{\perp}$  для пленки SBNO, выращенной на YBCO/STO, от внешнего напряжения смещения  $U_b$ . Измерение  $\epsilon_{\perp}$  проводилось при  $T = 300$  К и  $f = 100$  kHz. На врезке — схема конденсаторной структуры Ag/SBNO/YBCO, использованной для определения диэлектрических параметров сегнетоэлектрической пленки.

вдоль оси  $c$ , не превышала  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $T = 300$  К). Низкие значения  $P_r$  при приложении внешнего электрического поля вдоль оси  $c$  были получены и для монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [9]. Анизотропия  $P_r$  в слоистых сегнетоэлектриках может при  $T = 300$  К превышать 10 [9], по этой причине  $a$ -ориентированные пленки SBNO представляются более перспективными для применений в FRAM.

2) Пленки SBNO на NGO. Пленки SBNO на NGO, так же как на YBCO/STO, были выращены четко ориентированными осью  $c$  перпендикулярно плоскости подложки. На дифрактограммах, полученных для SBNO/NGO, присутствуют исключительно (001)SBNO- и (00 $n$ )NGO-пики (рис. 1,  $a$ ). Полученные рентгеновские данные для пленок SBNO/NGO и данные по морфологии их поверхности указывают на отсутствие заметного химического взаимодействия между слоем сегнетоэлектрика и подложкой.

На поверхности пленки SBNO четко видна система ступеней роста с высотой  $\sim 25 \text{ \AA}$  (рис. 3,  $b$ ). Морфология свободной поверхности пленок SBNO и рентгеновские данные позволяют сделать вывод о том, что на подложке NGO реализуется послойный механизм роста пленок SBNO.

Емкость встречно-штыревой конденсаторной структуры  $C_1$ , сформированной на базе SBNO/NGO, возрастала практически линейно от 4.8 pF при 20 К до 7.5 pF при 300 К. Величина эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$  пленки SBNO, определенная по методике [14] с использованием полученных данных для  $C_1$ , геометрии конденсаторной структуры и диэлектрической проницаемости NGO, равнялась 270 при  $T = 300$  К. Существенный вклад в величину  $\epsilon_{\parallel}$  должны вносить ком-

поненты диэлектрической проницаемости SBNO вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$ . Приведенное значение для  $\epsilon_{\parallel}$  незначительно отличается от диэлектрической проницаемости поликристаллических дезориентированных пленок SBNO [4]. Полученные данные по  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  для исследованных эпитаксиальных пленок указывают на существенную анизотропию диэлектрической проницаемости в SBNO.

Таким образом, отсутствие химического взаимодействия ( $T = 700\text{--}750^\circ\text{C}$ ) и малая разница в параметрах кристаллических решеток между SBNO и материалом подложки являются необходимыми условиями для реализации послойного эпитаксиального роста пленки (001)SBNO. Для пленок SBNO, выращенных на YBCO/STO, характерна высокая плотность включений вторичных фаз и  $a$ -ориентированных зерен.  $P_r$  в пленках SBNO в направлении вдоль оси  $c$  не превышала  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (300 К). Эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\parallel}$  в плоскости  $ab$  примерно вдвое превышала значение  $\epsilon_{\perp} = 123$  ( $T = 300$  К,  $f = 100$  kHz);  $\text{tg } \delta = 0.04$  ( $T = 300$  К,  $f = 100$  kHz) для плоскопараллельной конденсаторной структуры Ag/SBNO/YBCO.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы по сверхпроводимости (проект 95-014).

## Список литературы

- [1] S.B. Desu, D.P. Vijay. *Mat. Sci. Eng.* **B32**, 1, (1995).
- [2] K. Amanuma, T. Hase, Y. Miyasaka. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2, 221 (1995).
- [3] J.J. Lee, C.L. Thio, S.B. Desu. *J. Appl. Phys.* **78**, 8, 5073 (1995).
- [4] S.B. Desu, T. Li. *Mat. Sci. Eng.* **B34**, 1, L4 (1995).
- [5] M. Keijsers, J.F.M. Cillessen, R.B.F. Janssen, A.E.M. Veirman, D.M. Leeuw. *J. Appl. Phys.* **79**, 1, 393 (1996).
- [6] H.M. Duiker, P.D. Beale, J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan. *J. Appl. Phys.* **68**, 11, 5783 (1990).
- [7] E.C. Subbarao. *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 2, 665 (1962).
- [8] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [9] Ю.А. Бойков, З.Г. Иванов, Е. Олсон, В.А. Данилов, Т. Клаесон, М. Щеглов, Д. Эртс. *ФТТ* **37**, 3, 880 (1995).
- [10] C.T. Cheung, E. Ruckenstein. *J. Mat. Res.* **4**, 1, 1 (1989).
- [11] A. Fouskova, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **41**, 7, 2834 (1970).
- [12] M. Tachuki, M. Matsutani, T. Fujii, Y. Sakaguchi. *Jpn. Appl. Phys.* **34**, 9A, L1145 (1995).
- [13] I.M. Reaney, M. Roulin, H.S. Shulman, N. Setter. *Ferroelectrics* **165**, 295 (1995).
- [14] S.S. Gevorgian, T. Martinsson, P.L.J. Linner, E.L. Kollberg. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* In press.