

06,13

Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики пленок $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

© А.В. Павленко^{1,2}, И.Н. Захарченко², А.С. Анохин^{1,¶}, Ю.А. Куприна²,
Л.И. Киселева¹, Ю.И. Юзюк²

¹ Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

¶ E-mail: anokhin.andrey@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 октября 2016 г.)

Методом высокочастотного напыления в атмосфере кислорода получены пленки твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке (111)Pt/(001)Si. Изучены их деполяризованные спектры комбинационного рассеяния света, структура и диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур. Установлено, что пленки однофазны, обладают структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, имеют ярко выраженную аксиальную текстуру с осью 001, направленной перпендикулярно поверхности подложки. Показано, что в интервале температур 300–425 К в материале пленки происходит размытый фазовый переход в состояние сегнетоэлектрика-релаксора. Обсуждаются возможные причины выявленных закономерностей.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания на 2016 г № 007-01114-16 ПР (проект № 0256-2014-0002) и гранта РФФИ № 16-32-60095 мол_а_дк.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44376.382

1. Введение

Твердые растворы (ТР) $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) при $0.25 < x < 0.75$ являются одноосными полярными соединениями со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз (ТВБ) и обладают уникальным набором свойств (оптических, пьезоэлектрических и др.), представляющих интерес как для фундаментальных исследований, так и для прикладных целей [1]. Ниобаты стронция-бария являются типичными представителями сегнетоэлектриков-релаксоров, но в отличие от классического сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в них в отсутствие электрического поля наблюдается переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние, сопровождаемое изменением симметрии и возникновением доменной структуры. СЭ-фаза ТР SBN принадлежит к полярному классу $4mm$ с пространственной симметрией $P4bm$ [1]. Выше температуры Кюри — в параэлектрической (ПЭ) фазе — пространственная группа $P4bm$ трансформируется в неполярную группу $P\bar{4}b2$, имеющую точечный класс симметрии $\bar{4}2m$, при этом степень размытия фазового перехода (ФП), его температурой и рядом оптических и электрофизических характеристик удается достаточно хорошо управлять посредством вариации состава ТР или же введения легирующих элементов [2]. В последние годы большое внимание стало уделяться созданию и исследованию гетероструктур на основе тонких пленок SBN [3,4], что обусловлено стремительным развитием микроэлектроники, микроэлектромеханических систем и ряда других направлений [5], в которых нелиней-

ные свойства ниобатов стронция-бария могут быть эффективно использованы. Несмотря на очевидные практические приложения, работ, посвященных комплексному изучению характеристик пленок SBN, немного. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры, динамики решетки и диэлектрических характеристик пленок SBN в широком диапазоне температур, охватывающем область СЭ–ПЭ-фазового превращения.

2. Методы получения и исследования объектов

Газоразрядное напыление пленок на подложку (111)Pt/(001)Si производилось в атмосфере чистого кислорода согласно методике, подробно описанной в [6]. Толщина и скорость роста пленки определялись по текущей кривой интенсивности поляризованного лазерного оптического излучения (длина волны 650 nm), зеркально отраженного от поверхности подложки с растушей пленкой, по методике [7]. Керамическая мишень $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ диаметром 50 mm была изготовлена в Отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ [8].

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-7 (CoK_α -излучение), снабженном высокотемпературной камерой НТК 1200N (Anton Paar GmbH). Регистрация рефлексов проводилась при охлаждении образца от температуры, превышающей 700 К, с выдержкой при каждой температуре в течение 15 min.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовались поляризованное излучение аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex с NEXТ-фильтром, позволяющим записывать спектры начиная с 10 cm^{-1} . Спектры регистрировались по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр лазерного пучка на образце составлял $1\text{--}2 \mu\text{m}$.

Верхние электроды, необходимые для проведения диэлектрических измерений, наносились через маску методом термического испарения: в качестве адгезионного подслоя использовался Cr (толщиной $20\text{--}40 \text{ nm}$), а в качестве основного — Al (толщиной $150\text{--}200 \text{ nm}$). Диаметр электродов был равен $20\text{--}300 \mu\text{m}$. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 (ϵ_0 — электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ при $T = 200\text{--}500 \text{ K}$ в диапазоне частот $f = 10^3\text{--}10^6 \text{ Hz}$ получались с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора Варта ТП 703.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена дифрактограмма гетероструктуры SBN/(111)Pt/(001)Si. Видно, что пленка является однофазной, обладает ярко выраженной аксиальной текстурой: рефлексы 00 l намного интенсивнее остальных рефлексов, принадлежащих SBN, т.е. направление [001] перпендикулярно поверхности пленки. При комнатной температуре $c = 3.945 \text{ \AA}$, что соответствует литературным данным [9].

Деполяризованный спектр КРС гетероструктуры SBN/Pt/Si, измеренный в геометрии обратного рассеяния, при комнатной температуре приведен на рис. 2. Наибольший вклад в интенсивность спектра пленки SBN вносят три широкие полосы в районе 230 , 630 и 850 cm^{-1} , каждая из которых состоит из набора линий (линии от подложки Si экранируются слоем платины).

Частоты линий в спектре пленки SBN/Pt/Si

Мода	Частота, cm^{-1}	Полуширина, cm^{-1}
1	103.3	38
2	143.7	24
3	188.0	34
4	230.5	41
5	284.3	50
6	410.8	7
7	552.4	53
8	602.6	39
9	639.5	34
10	704.7	60
11	823.2	25
12	855.9	31
13	906.5	32

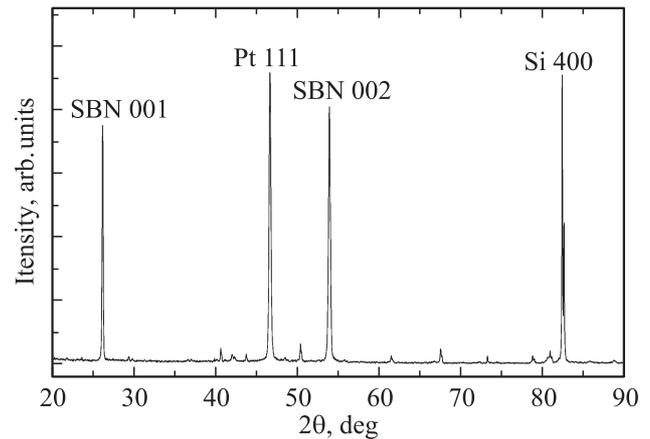


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры SBN/(111)Pt/(001)Si при комнатной температуре.

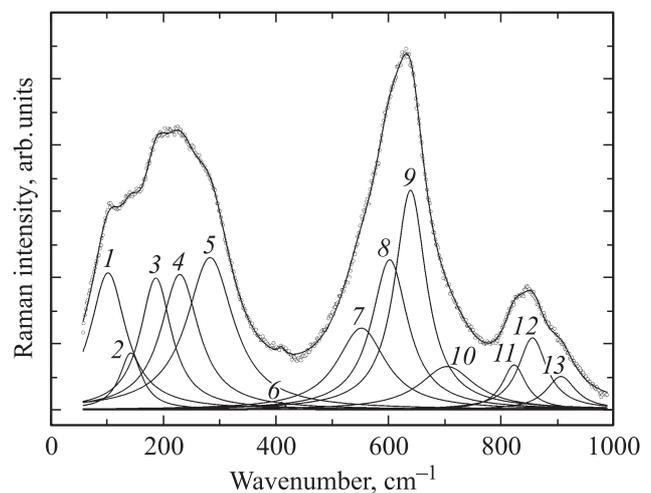


Рис. 2. Деполяризованный спектр КРС пленки SBN/Pt/Si при комнатной температуре. Частоты и полуширины мод 1–13 приведены в таблице.

Разложив данный спектр на компоненты, можно выделить тринадцать мод с частотами $\nu_1\text{--}\nu_{13}$ (см. таблицу). Две интенсивные линии с частотами ν_4 и ν_9 являются фоновными модами $A_1(\text{TO})$, которые представляют собой внутренние колебания NbO_3 -октаэдра, соответствующие движению ионов вдоль оси Z [10]. Как было отмечено выше, ниобаты стронция-бария принадлежат к структуре ТВБ с тетрагональной точечной группой $4mm$ и пятью формульными единицами в элементарной ячейке. Для них существует 135 колебательных мод ($3 \cdot 45$), в том числе три акустические моды. Из пяти неприводимых представлений A_1, A_2, B_1, B_2 и E только A_2 является неактивным и в спектрах КРС, и в ИК-спектрах. Моды симметрии B активны в спектрах КРС, а моды A_1 и E активны и в спектрах КРС, и в ИК-спектрах. Однако соответствующие линии, наблюдаемые в экспериментальных спектрах кристаллов SBN [11] и в нашем случае (рис. 2), достаточно широки, их значительно меньше,

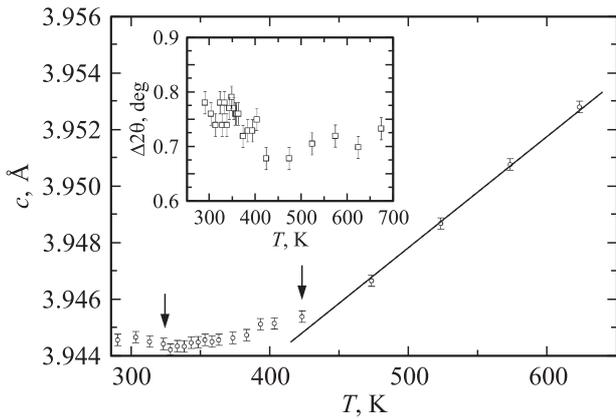


Рис. 3. Температурная зависимость параметра c пленки SBN на подложке (111)Pt/(001)Si. На вставке — зависимость интегральной ширины ($\Delta 2\theta$) рефлекса 004 от температуры.

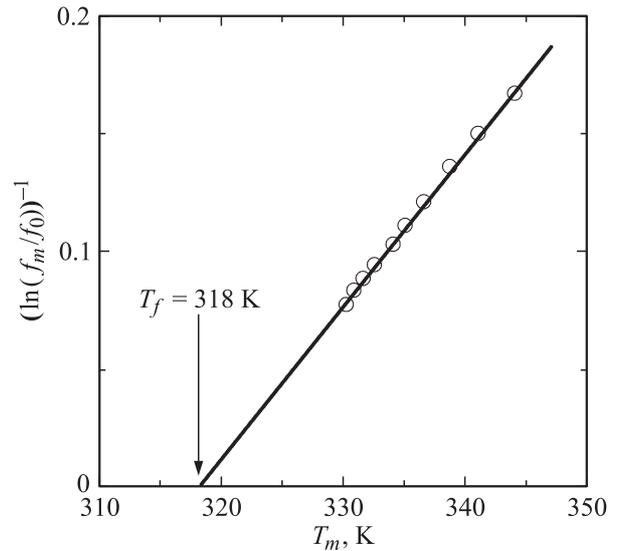


Рис. 5. Зависимость $(\ln(f_m/f_0))^{-1}(T_m)$ структуры Al/Cr/SBN/(111)Pt/(001)Si. Прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля–Фулчера.

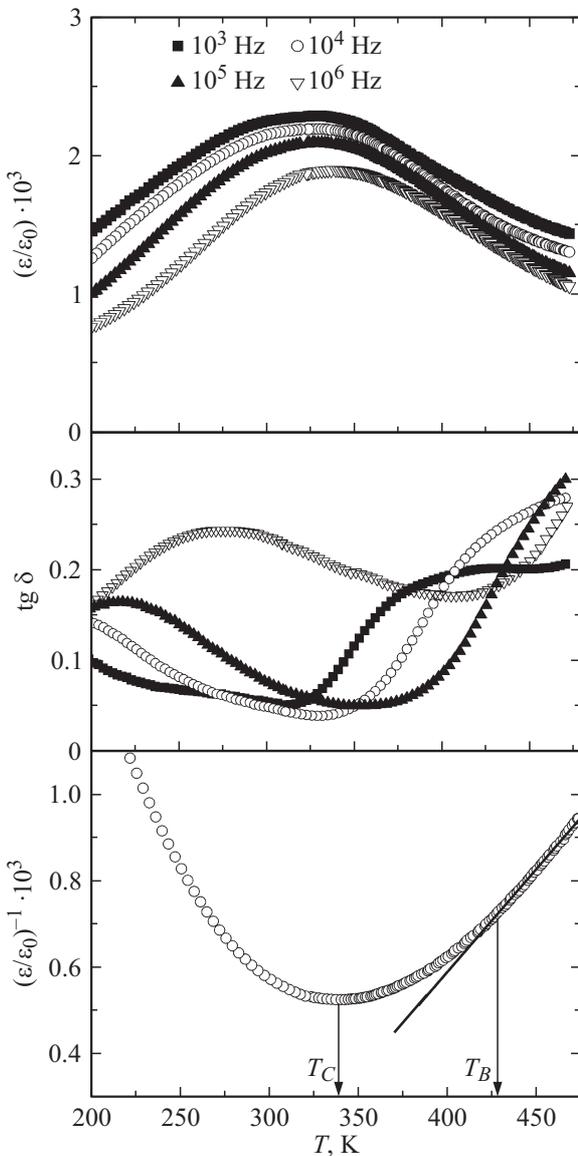


Рис. 4. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ и $(\epsilon/\epsilon_0)^{-1}(T)$ структуры Al/Cr/SBN-50/(111)Pt/(001)Si при $T = 200\text{--}500$ К на частотах $f = 10^3, 10^4, 10^5$ и 10^6 Hz.

чем теоретически предсказанных мод [12], что связывается в первую очередь с катионной неупорядоченностью в структуре ТВБ [13] и, как следствие, с нарушением правил отбора по волновому вектору в центре зоны Бриллюэна [14]. Поскольку в элементарной ячейке SBN существуют 132 оптические фононные моды, возможно вырождение некоторых из них в одну полосу, что вносит дополнительный вклад в уширение спектра КРС. Отметим также, что в отличие от классических сегнетоэлектриков (например, BaTiO_3 и его ТР [15]) в исследуемых пленках, так же как и в ряде релаксорных соединений, мягкая мода не наблюдалась [16].

На рис. 3 приведена температурная зависимость параметра c пленки SBN, рассчитанного в тетрагональном приближении. При определении параметра c учитывалось угловое положение четырех рефлексов 00 l ($l = 1\text{--}4$). На зависимости $c(T)$ имеются две особенности, соответствующие температурам 320 и 425 К. При $T > 425$ К пленка ведет себя как сегнетоэлектрик в ПЭ-фазе (зависимость $c(T)$ носит линейный характер). В области 425 К виден скачок полуширины рентгеновских рефлексов (вставка на рис. 3). При $T < 425$ К наблюдается немонотонное изменение $c(T)$ с формированием минимума при $T = 320$ К, связанное, скорее всего, с особенностями перехода материала в СЭ-фазу (далее показано, что именно в этой области и локализована температура Фогеля–Фулчера).

Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ исследуемой гетероструктуры при $T = 200\text{--}500$ К и $f = 10^3\text{--}10^6$ Hz, полученные в режиме охлаждения, представлены на рис. 4. С ростом температуры наблюдается увеличение ϵ/ϵ_0 и формирование при $T = 320\text{--}350$ К (T_m) максимумов, сдвигающихся в область более высоких температур по мере увеличения f : $\Delta T = T_m(f = 10^6 \text{ Hz})$

$-T_m(f = 10^3 \text{ Hz}) = 15 \text{ K}$. При $T = 350\text{--}500 \text{ K}$ происходит снижение $\varepsilon/\varepsilon_0$, сопровождающееся сначала уменьшением, а затем увеличением дисперсии. Из зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ видно, что выполнение закона Кюри–Вейсса имеет место лишь при $T > T_B$ (T_B — температура Бернса, ниже которой появляются полярные нанодомены), а высокотемпературный склон кривой $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $T_m < T < T_B$ хорошо аппроксимируется функцией $\varepsilon^{-1} - \varepsilon_m^{-1} = (T - T_m)^\gamma/C_1$, где $\gamma = 1.98$ (γ — параметр размытия ФП, ε_m и T_m — соответственно высота и температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$).

При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля–Фулчера $f = f_0 \times \exp[E_{\text{act}}/(k(T_m - T_f))]$, где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k — постоянная Больцмана, T_f — температура Фогеля–Фулчера, интерпретируемая как температура „статического замораживания“ электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла (рис. 5).

4. Заключение

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в пленке SBN в интервале 300–425 К происходит размытый ФП из параэлектрической фазы в состояние сегнетоэлектрика-релаксора. Область ФП по сравнению с таковой для монокристаллов и керамики такого же состава [17] смещена в сторону низких температур, а степень его размытия увеличена. В работе [1] отмечалось, что наличие в структуре SBN кислородных вакансий может понижать температуру СЭ-перехода в данных соединениях, однако специфика использованного метода напыления пленок при достаточно высоких давлениях кислорода практически исключает этот механизм. Наблюдаемое поведение может быть обусловлено следующими взаимодополняющими причинами: проявлением размерных эффектов в пленочных гетероструктурах, влиянием естественных внутренних электрических полей, связанных с „захватом“ свободных носителей заряда, роль которых в пленочных структурах значительна, а также высокой чувствительностью данных структур к термодинамической предыстории. Последнее во многом обуславливается флуктуациями химического состава в структурах ТВБ [1] вследствие неупорядоченного расположения атомов Ва и Sr в структуре и различной степени заселенности четырех- и пятиугольных каналов атомами Sr [18] в кристаллической решетке. В пользу этого свидетельствует и достаточно большой разброс значений T_m для керамик и кристаллов данного состава ($\sim 120^\circ\text{C}$ [19]; $\sim 100^\circ\text{C}$ [20]; $\sim 105^\circ\text{C}$ [17]).

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при получении и исследований свойств гетероструктур на основе тонких пленок ниобата стронция-бария.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Велеке. ФТТ **42**, 2066 (2000).
- [3] Г.Н. Толмачев, А.П. Ковтун, И.Н. Захарченко, И.М. Алиев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. ФТТ **57**, 2050 (2015).
- [4] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks. Phys. Rev. B **17**, 144114 (2005).
- [5] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [6] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.А. Маматов, Г.Н. Толмачев, С.В. Бирюков, С.И. Масычев. В сб.: Тр. ЮНЦ РАН. Ростов н/Д (2007). Т. 2. С. 224.
- [7] С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев. ЖТФ **79**, 1128 (2009).
- [8] А.Г. Абубакаров, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.М. Алиев, С.Х. Алихаджиев. Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 943 (2014).
- [9] T. Tsurumi, Y. Hoshino. J. Am. Ceram. Soc. **72**, 278 (1989).
- [10] K.G. Bartlett, L.W. Wall. J. Appl. Phys. **44**, 5192 (1973).
- [11] L. Peng, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, G. Wang, X. Dong, J. Chu. J. Phys. D **49**, 035307 (2016).
- [12] E. Amzallag. J. Appl. Phys. **42**, 3254 (1971).
- [13] P.B. Jamieson. J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
- [14] R.E. Wilde. J. Raman. Spectr. **22**, 321 (1991).
- [15] P.-E. Janolin, A.S. Anokhin, Z. Gui, V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, N. Guiblin, S. Ravy, M. El Marssi, Y.I. Yuzyuk, L. Bellaiche, B. Dkhil. J. Phys.: Condens. Matter **26**, 292201 (2014).
- [16] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [17] А.В. Павленко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко, И.М. Алиев, Л.А. Шилкина, А.В. Назаренко, И.А. Вербенко, Г.М. Константинов. ЖТФ **85**, 8, 80 (2015).
- [18] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. ФТТ **42**, 1668 (2000).
- [19] A.A. Ballman, H. Brown. J. Cryst. Growth **1**, 311 (1967).
- [20] M.H. Francombe. Acta Cryst. **13**, 131 (1960).