

06.1;06.5

## Деформация элементарной ячейки при прерывистом напылении пленок ниобата бария-стронция

© Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: strdl@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2019 г.

В окончательной редакции 18 июля 2019 г.

Принято к публикации 26 августа 2019 г.

Методом высокочастотного катодного распыления с применением технологии прерывистого напыления изготовлены эпитаксиальные тонкие пленки  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6/MgO$  с различной толщиной слоев, но с одинаковой общей толщиной. Установлено, что уменьшение толщины слоя приводит к увеличению деформации элементарной ячейки, которая сохраняется, если толщина последующих слоев не превышает критическую.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, прерывистое напыление, деформации элементарной ячейки.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48714.17988

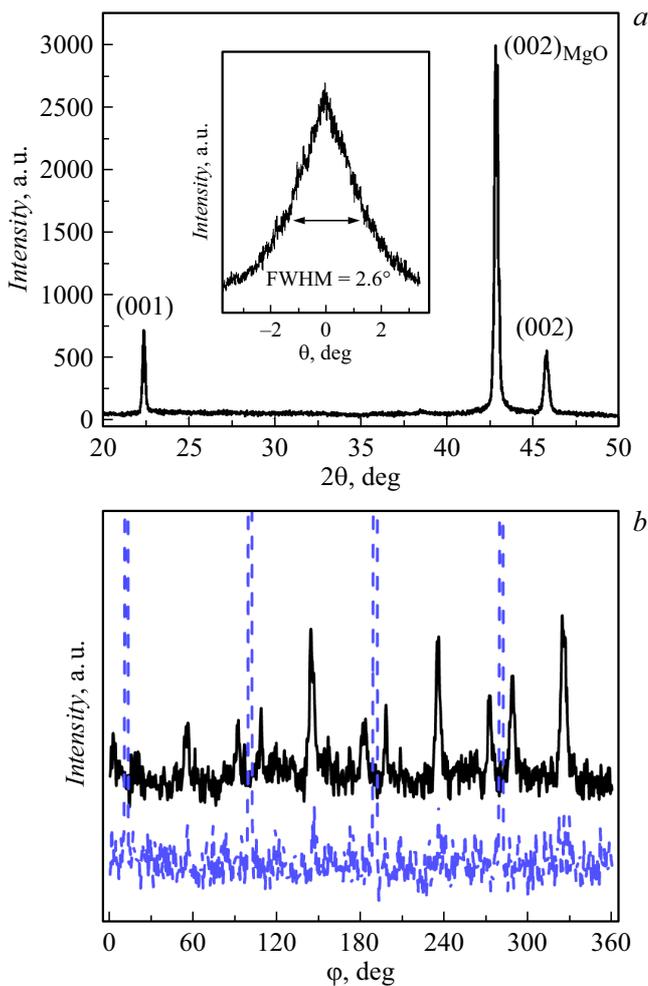
С развитием технологий напыления тонких эпитаксиальных пленок (импульсное лазерное напыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, высокочастотное катодное распыление [1]) появилась возможность создавать в материале значительные деформации элементарной ячейки за счет осаждения пленок на соответствующие монокристаллические подложки (Si, MgO,  $Al_2O_3$ ,  $SrTiO_3$  и др.), что повлекло за собой выделение деформационной инженерии в отдельное направление исследований в современной физике наноструктур. Она предоставляет возможность кардинально менять свойства материала без изменения его состава [2,3]. С этой точки зрения крайне актуальным является исследование сегнетоэлектрических материалов, которые привлекают огромное внимание в связи с потребностью в создании новых типов памяти, пьезоэлектрических датчиков, микроактюаторов, электрооптических модуляторов и др. [1,4]. Ниобат бария-стронция,  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN), является одноосным сегнетоэлектриком-релаксором, проявляющим высокие значения пьезоэлектрического и электрооптического коэффициентов, что делает его одним из кандидатов для создания СВЧ-модуляторов, пьезоэлектрических инфракрасных детекторов и устройств интегральной оптики [5,6]. SBN имеет структуру незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы. Элементарная ячейка состоит из кислородных октаэдров  $NbO_6$ , образующих треугольные, четырехугольные и пятиугольные каналы. Атомы Sr занимают четырех- и пятиугольные каналы, а атомы Ba занимают только пятиугольные каналы, треугольные каналы остаются незаполненными. При этом некоторые из четырех- и пятиугольных каналов также остаются незаполненными [7].

В настоящей работе получены и исследованы пленки  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  (SBN-50)/MgO с одинаковой общей толщиной, но с различной толщиной слоев. Изучено влияние уменьшения толщины слоя на возникающие

деформации элементарной ячейки, а также возможность сохранения деформации с увеличением толщины слоев.

Пленки SBN-50 были выращены на подложках MgO(001) методом высокочастотного катодного распыления керамической мишени соответствующего стехиометрического состава. Технология получения была описана нами ранее [8]. Скорость роста составляла 5 nm/min. Была использована технология прерывистого напыления для последовательного напыления нескольких слоев одного материала, когда после напыления очередного слоя образец полностью остывал и в камеру напускалась атмосфера. Были получены пленки SBN-50/MgO с различными толщинами слоев: 25 + 25 nm, 10 + 10 + 10 + 10 + 10 nm ( $10 \times 5$  nm) и 10 + 40 nm. Перед напылением каждого последующего слоя проводился рентгенодифракционный анализ с использованием модернизированного дифрактометра ДРОН-4-07 ( $CuK\alpha$ -излучение).

По результатам рентгенодифракционного анализа установлено, что во всех пленках отсутствуют примесные фазы (рис. 1, a), на рентгенограммах присутствуют только рефлекс (00l) пленки и подложки. Вертикальная разориентировка пленок, определенная по полуширине кривой качания, не превышала  $2.6^\circ$  (вставка на рис. 1, a). Эпитаксиальный рост пленок доказан  $\varphi$ -сканированием отражения (311) пленки (рис. 1, b), где присутствует 12 максимумов, что соответствует формированию двух типов ориентационных доменов. Аналогичная ситуация уже наблюдалась нами ранее в тонких пленках без использования технологии прерывистого напыления [9]. Угловые положения максимумов при  $\varphi$ -сканировании рефлексов (311) пленки и (113) подложки соответствуют развороту кристаллографических осей пленки относительно осей подложки в плоскости сопряжения на углы  $\pm 18.4^\circ$ , что также соответствует пленкам без использования прерывистого напыления [9].



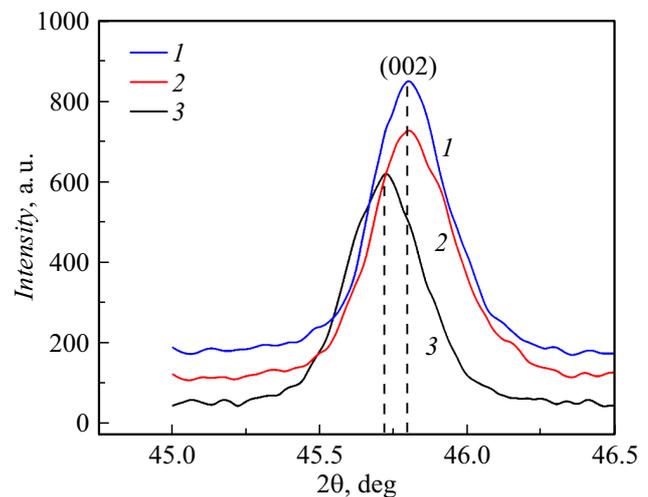
**Рис. 1.** *a* —  $\theta$ - $2\theta$ -рентгенограмма пленки SBN-50/MgO толщиной  $10 \times 5$  nm; на вставке — кривая качания отражения (002). *b* —  $\phi$ -сканирование рефлексов (311) пленки (сплошная линия) и (113) подложки (штриховая линия).

При сравнении угловых положений рефлексов пленки толщиной  $10 \times 5$  nm и пленки толщиной 25+25 nm (рис. 2) видно, что уменьшение толщины слоев дало существенный сдвиг. По полученным данным определены параметры элементарной ячейки  $c_{10 \times 5} = 0.3969(1)$  nm и  $c_{25+25} = 0.3961(1)$  nm. Величина изменения параметра элементарной ячейки за счет уменьшения толщины слоя сравнима с аналогичной величиной за счет влияния допирования SBN-50 4% Gd [10]. Сравнивая полученные параметры элементарных ячеек с параметрами для объемного материала ( $a_{bulk} = 1.2472$  nm,  $c_{bulk} = 0.3940$  nm), можно рассчитать деформацию элементарной ячейки  $\epsilon_{10 \times 5} = (c_{film} - c_{bulk})/c_{bulk} = 0.007$ , а  $\epsilon_{25+25} = 0.005$ . Таким образом, дополнительная деформация элементарной ячейки за счет уменьшения толщины слоя составила  $\Delta\epsilon = 0.002$ , т.е. увеличилась на треть.

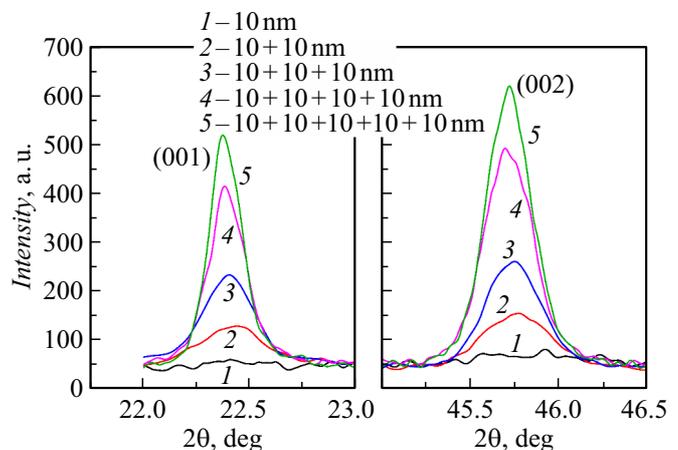
При прерывистом напылении слоев одного состава по сути происходит увеличение общей толщины пленки, что приводит к увеличению интенсивности дифракционного отражения. Так, при каждом напылении слоя в

10 nm проводилась съемка отражений (001) и (002) пленки (рис. 3). Видно, что с добавлением каждого последующего слоя интенсивность монотонно растет без сдвига в угловых положениях. Однако при напылении поверх 10 nm слоя толщиной 40 nm помимо ожидаемого роста интенсивности происходит также релаксация дополнительной деформации. Это проявляется в сдвиге угловых положений рефлексов (рис. 2) назад в положение, характерное для пленки 25 + 25 nm. И в этом случае параметры элементарных ячеек пленок толщиной 25 + 25 и 10 + 40 nm равны:  $c_{10+40} = c_{25+25} = 0.3961(1)$  nm.

Таким образом, методом прерывистого напыления были получены эпитаксиальные тонкие пленки SBN-50/MgO. В них аналогично однослойным пленкам без использования прерывистого напыления формируется только два типа ориентационных доменов, оси которых повернуты относительно осей подложки на  $\pm 18.4^\circ$ .



**Рис. 2.** Прецизионная  $\theta$ - $2\theta$ -съемка рефлекса (002) пленок SBN-50/MgO толщиной 25 + 25 (1), 10 + 40 (2) и  $10 \times 5$  nm (3).



**Рис. 3.** Прецизионная  $\theta$ - $2\theta$ -съемка рефлексов (001) и (002) пленки SBN-50/MgO при последовательном напылении слоев толщиной 10 nm ( $10 \times 5$  nm).

В SBN-50 по сравнению с материалами со структурой перовскита ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  [1],  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  [3] и др.) удастся достичь лишь очень маленьких величин деформации элементарной ячейки. По-видимому, это связано с наличием незанятых А-позиций в элементарной ячейке, что позволяет структуре подстраиваться под внешнее воздействие. Например, при значительном изменении температуры от 150 до 400 К изменение параметра  $c$  не превышает 0.0005 nm [11]. При напылении SBN-50 в виде тонкой пленки удастся достичь значительных для структуры ниобата бария-стронция деформаций элементарной ячейки. А уменьшение толщины слоя до 10 nm позволяет усилить деформации элементарной ячейки еще на треть. Получение толстых пленок с увеличенной деформацией с использованием технологии прерывистого напыления возможно, однако толщина каждого слоя не должна превышать критическую (толщина первого слоя). Опираясь на полученные нами ранее результаты исследования тонких пленок SBN-50 [12], можно ожидать значительных изменений их оптических и электрофизических свойств из-за существенного увеличения деформации элементарной ячейки. На исследование этих изменений и будет направлена наша дальнейшая работа.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 0120-1354-247, а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-4100.2018.2.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [2] Schlom D.G., Chen L.-Q., Fennie C.J., Gopalan V., Muller D.A., Pan X., Ramesh R., Uecker R. // *MRS Bull.* 2014. V. 39. N 2. P. 118–130. DOI: 10.1557/mrs.2014.1
- [3] Janolin P.-E. // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. N 19. P. 5025–5048. DOI: 10.1007/s10853-009-3553-1
- [4] Бирюков С.В., Головки Ю.И., Масычев С.И., Мухортов В.М. // *Наука юга России.* 2016. Т. 12. № 1. С. 11–15.
- [5] Kulkarni A.R., Patro P.K. // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2010. V. 69. N 3. P. 135–146. DOI: 10.1080/0371750x.2010.11090830
- [6] Gupta S., Paliwal A., Gupta V., Tomar M. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 139–144. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.039
- [7] Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- [8] Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. // *ФТТ.* 2015. Т. 57. В. 10. С. 2050–2055.
- [9] Широков В.Б., Павленко А.В., Стрюков Д.В., Ревинский Ю.В. // *ФТТ.* 2018. Т. 60. В. 5. С. 993–998. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45801.228
- [10] Lam K.K., Chan K.H., Ng S.M., Wong H.F., Liu Y.K., Leung C.W., Mak C.L. // *Phys. Status Solidi A.* 2018. V. 216. N 8. P. 1800660. DOI: 10.1002/pssa.201800660
- [11] Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J., Ulex M., W̄hlecke M., Betzler K. // *Acta Cryst. B.* 2006. V. 62. P. 960–965. DOI: 10.1107/s0108768106038869
- [12] Павленко А.В., Ковтун А.П., Зинченко С.П., Стрюков Д.В. // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 11. С. 30–37. DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46194.17257