

06,13

Получение, особенности структуры, элементный состав и диэлектрические свойства двухслойной структуры на основе тонких пленок мультиферроика BiFeO_3 и сегнетоэлектрика $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$

© А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, Ю.А. Кудрявцев³, Я.Ю. Матяш¹, Н.В. Маломыжева²

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

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³ Solid State Electronics Section, Cinvestav-IPN, Mexico

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2022 г.

В окончательной редакции 14 июля 2022 г.

Принята к публикации 18 июля 2022 г.

С использованием технологии прерывистого напыления на поверхности монокристаллической подложки $\text{MgO}(001)$ изготовлены гетероструктуры $\text{BiFeO}_3/(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. Проведены исследования структуры, профиля состава по толщине, морфологии поверхности и диэлектрических характеристик материалов. Установлено, что несмотря на формирование двух типов ориентационных доменов ($\pm 18.4^\circ$) в слое $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, верхний слой BiFeO_3 находится в соотношении полной параллельной ориентации с подложкой $\text{MgO}(001)$. Показано, что состав пленок феррита висмута и ниобата бария-стронция по толщине пленки не изменяется, соответствует составам распыляемых керамических мишеней, признаков наличия буферных слоев не выявлено. Представлены результаты исследования диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик гетероструктуры. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Ключевые слова: тонкие пленки, гетероструктура, ниобат бария-стронция, феррит висмута.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53648.439

1. Введение

В настоящее время сегнетоэлектрическое и мультиферроидное направления в физическом материаловедении находятся на стадии стремительного развития, что обусловлено применением данных активных материалов в микроэлектронике, телекоммуникационных системах, датчиках и сенсорике [1]. В зависимости от условий эксплуатации и назначения они могут применяться в виде керамики (силовые приборы), монокристаллов (голография) или тонких пленок (элементы памяти, МЭМС). Если в случае керамик и монокристаллов способом управления свойствами является изменением их состава [2], то для композитов и гетероструктур на основе тонких пленок открываются дополнительные возможности управления, например, за счет использования эффектов деформационной и доменной инженерии [3], создания n -слойных структур, в которых в качестве слоя выступают материалы с известными параметрами. Результирующие свойства n -слойных структур могут являться как суперпозиций свойств каждого из слоев, так и быть принципиально новыми, зависящими от очередности и толщин слоев [4]. При изготовлении многослойников чаще все-

го используются однотипные структуры или же достаточно близкие, так как в этом случае сводятся к минимуму технологические сложности роста слоев высокого структурного качества. Это хорошо продемонстрировано для материалов со структурой типа перовскита (BiFeO_3 , BaTiO_3 , PZT и др.) [1,5,6]. Перспективный набор свойств, с нашей точки зрения, может быть реализован в гетероструктурах на основе материалов со структурой перовскита и тетрагональных вольфрамовых бронз, в частности – феррита висмута (BiFeO_3 (BFO) — мультиферроик с $T_C = 1083$ K, $T_N = 643$ K, $P \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) и ниобата бария-стронция ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) — одноосный сегнетоэлектрик, успешно используемый в зависимости от состава в пироприемниках, нелинейной оптике и оптических модуляторах [7]). Возможность получения гетероэпитаксиальных пленок BFO и SBN при достаточно близких технологических условиях с использованием одностадийного метода ВЧ катодного распыления нами показана в [8,9]. В данной работе нами представлены результаты исследований фазового состава, профиля распределения структурообразующих элементов, кристаллической структуры и диэлектрических свойств гетероструктуры BFO/SBN/ $\text{MgO}(001)$.

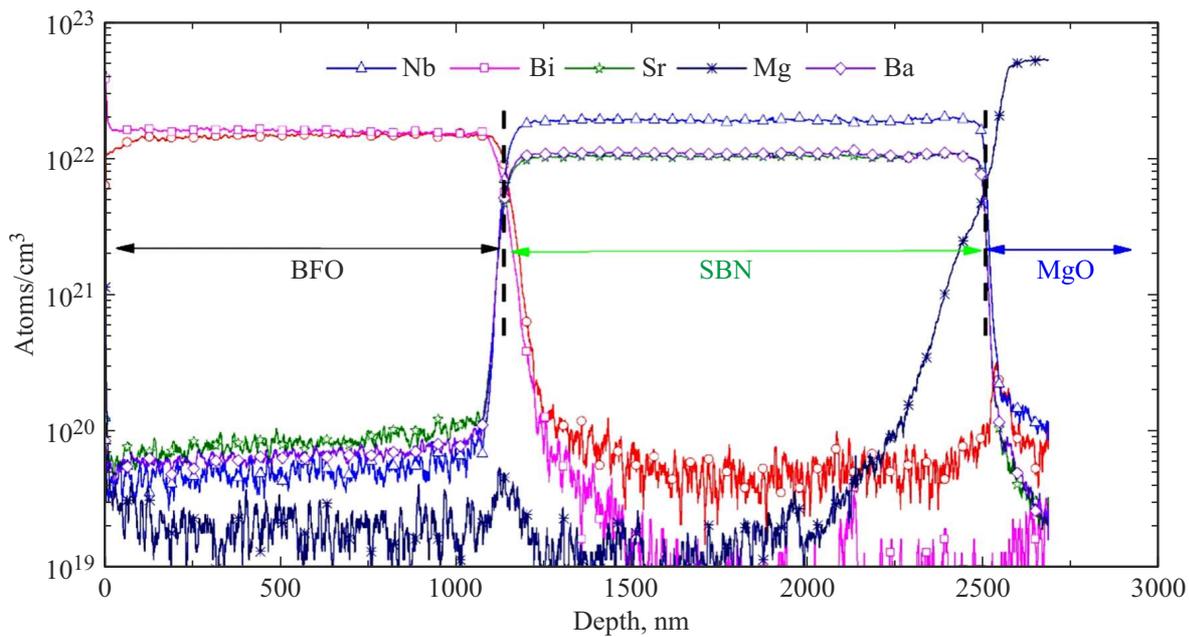


Рис. 1. Профиль распределения по толщине атомов Bi, Fe, Ba, Sr, Nb, O, Mg в гетероструктуре BFO/SBN/Mg(001).

2. Объекты. Методы получения и исследования

В качестве подложки использовались монокристаллическая пластина MgO среза (001) толщиной 0.5 mm. Напыление пленок осуществлялось методом высокочастотного распыления в атмосфере кислорода на установке „Плазма 50–СЭ“ с использованием технологических режимов [8,9]. Рентгендифракционные исследования проводили на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ (гонометр с шагом до 0.001° (Crystal Logic Inc.); рентгеновская трубка БСВ21–Cu (АО „Светлана-Рентген“), сцинтилляционный детектор (ООО ИТЦ „Радикон“). Морфология поверхности исследовалась на атомно-силовом микроскопе „Ntegra Academia“ фирмы NT-MDT (Россия) при температуре 23°C. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NS15/50 (оборудовании Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994)).

Профили распределения атомов по толщине гетероструктуры измеряли методом масс-спектрометрии вторичных ионов с помощью времяпролетного масс-спектрометра TOF-SIMS-V фирмы Ion-TOF GmbH. Профилирование осуществлялось в режиме „двойного пучка“: распыление поверхности на площади $300 \times 300 \mu\text{m}$ проводилось пучком ионов Cs+ с энергией 0.5 keV; при этом анализировались вторичные положительные кластерные ионы CsM+ (где M — интересующий элемент), распыленные из центральной части ($100 \times 100 \mu\text{m}$) кратера травления импульсным пучком ионов Bi^{3+} с

энергией ионов 30 keV. Угол падения для обоих пучков ионов составлял 45°. Глубина экспериментального кратера измерялась профилометром Dektak-XT фирмы Bruker; полученные данные использовались для пересчета времени травления в глубину в экспериментальном профиле. Для компенсации заряда поверхности в процессе профилирования применялся источник электронов низкой энергии (20 keV) с током пучка 17 μA .

Измерение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот измерительного эклектического поля $f = 20\text{--}10^6$ Hz амплитудой 40 mV получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Измерения $P(U)$ характеристик при $T = 24^\circ\text{C}$ проведены на анализаторе TFAalyzer2000. Контроль температуры при измерениях осуществляли системой Linkam THMS600 stage.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен профиль распределения атомов Bi, Sr, Ba, Fe, Nb и Mg по толщине изготовленного образца, являющихся структурообразующими для феррита висмута, ниобатов бария-стронция и оксида магния, соответственно. Анализ результатов показал, что состав каждого из осаждаемых слоев по толщине гетероструктуры BFO/SBN/Mg(001) не изменяется и по металлическим компонентам соответствует составу распыляемых керамических мишеней — BiFeO_3 и $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})\text{Nb}_2\text{O}_6$.

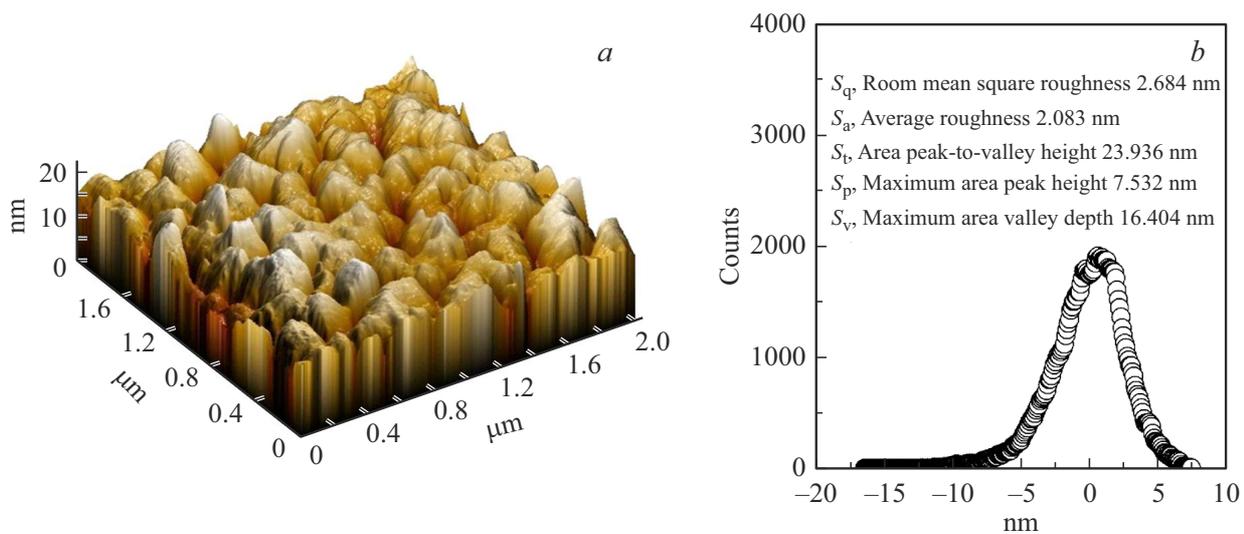


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности и гистограмма распределения высот для пленки SBN/MgO.

Как показано нами в [8,10], гетероэпитаксиальные монокристаллические пленки SBN характеризуются развитой морфологией поверхности, так как в рамках используемой технологии их рост происходит по механизму Фольмера–Вебера (рис. 2). Однако не смотря на малую величину среднеквадратичной шероховатости поверхности пленки SBN ($S_q = 2.68 \text{ nm}$), перепад высот на типичном участке поверхности пленки площадью $4 \mu\text{m}^2$ достигает $S_R = 23.936 \text{ nm}$. Такая шероховатость сказывается на экспериментальном профиле границы раздела слоев: экспериментальный профиль ВИМС, как известно [11], представляет собой интегральную свертку реального распределения элементов и шероховатости поверхности. Признаков легирования пленки SBN химическими элементами от слоя феррита висмута, осаждаемого последним, а также наличие переходных слоев на границе раздела BFO \rightarrow SBN и SBN \rightarrow MgO не фиксируется. В пользу этого свидетельствовали и представленные ниже результаты рентгендифракционного анализа. На всех полученных рентгенограммах гетероструктуры BFO/SBN/MgO(001) присутствовали только отражения от слоев гетероструктуры и подложки, что подтверждает отсутствие примесных фаз (рис. 3, а). Это согласуется с тем, что рентгенограмма керамики BFO (рис. 3, а), которая являлась мишенью при напылении, также не содержит видимых следов примесей. На обзорной $\theta - 2\theta$ рентгенограмме присутствовали только отражения от плоскостей семейства (001) обоих слоев гетероструктуры, а на φ -сканах (рис. 3, б) — четкие максимумы для каждого из слоев, что доказывает эпитаксиальный рост слоев гетероструктуры. SBN получен с формированием ориентационных доменов, развернутых в плоскости сопряжения на $\pm 18.4^\circ$ относительно осей подложки, а BFO получен с ориентацией кристаллографических осей параллельно осям подложки. При анализе кривых качания обнаружено, что для BFO они являются

двойными, но при повороте по φ на 45° становятся одиночными (рис. 4). Дополнительный поворот на 45° по φ снова делает кривую качания снова двойной. Расстояние между двумя максимумами составляет 0.7° . Подобное раздвоение отражений на кривых качания с нашей точки зрения связано с наклоном оси [001] на 0.35° , как в BFO/MgO(001) [9]. Даже в случае двойных линий полуширина кривой качания не превышает 1.5° , что говорит о высоком структурном совершенстве гетероструктуры и о низкой разориентировке кристаллографических осей в направлении нормали к плоскости подложки.

Параметры элементарных ячеек каждого слоя гетероструктуры BFO/SBN/MgO(001) в направлении нормали к поверхности подложки составили $c_{\text{SBN}} = 3.960(1) \text{ \AA}$, $c_{\text{BFO}} = 3.970(1) \text{ \AA}$. Для определения параметров элементарной ячейки в плоскости сопряжения были получены $\theta - 2\theta$ рентгенограммы рефлексов (113) слоя BFO и (313) слоя SBN в асимметричной геометрии (рис. 5). Более интенсивные рефлексы (103) слоя BFO не учитывались, так как не удается достоверно их отделить от рефлексов (313) слоя SBN. Для каждого угла φ наблюдалось по два рефлекса (113) слоя BFO (рис. 5, а) с разными углами доворота в используемой асимметричной геометрии. Их положения соответствуют элементарной ячейке с наклоном оси c на 0.35° . Так как подобная ситуация наблюдается при повороте по φ на 90° , следовательно, в слое BFO присутствуют кристаллиты с четырьмя элементарными ячейками с одинаковыми параметрами $a = b = c = 3.970 \text{ \AA}$, но разными углами: 1) $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 89.65^\circ$; 2) $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.35^\circ$; 3) $\alpha = 89.65^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$; 4) $\alpha = 90.35^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$. Параметры решетки керамики BFO, которая являлась мишенью при напылении составляют: $a = 3.9618 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.45^\circ$. Сравнивая полученные параметры решетки пленки с параметрами керамики видно, что в пленке

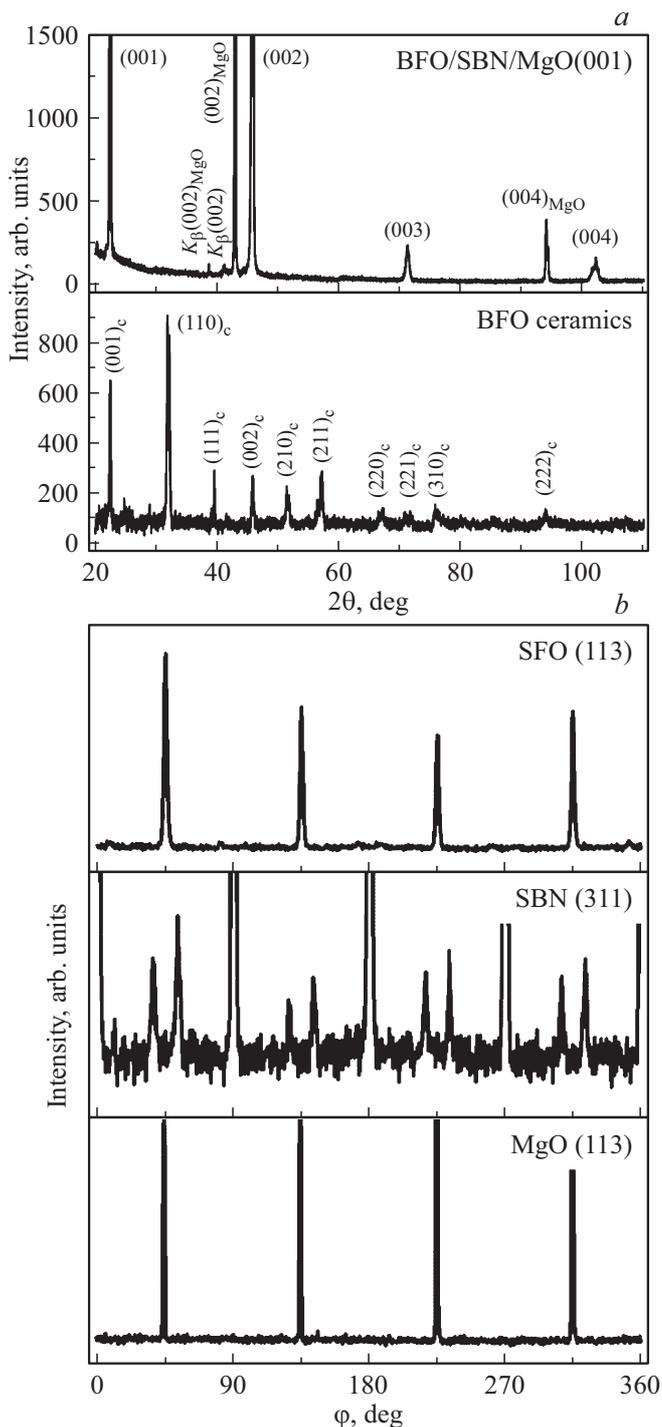


Рис. 3. Обзорная $\theta-2\theta$ -рентгенограмма гетероструктуры BFO/SBN/MgO(001) (a); ϕ — рентгенограммы рефлексов (113) слоя BFO, (221) слоя SBN и (113) подложки MgO (b).

присутствует небольшая деформация растяжения в 0.2%. В случае слоя SBN, для каждого из ориентационных доменов присутствует по восемь рефлексов (313), четыре из которых наблюдаются без наложения других рефлексов. По этим рефлексам производился расчет параметра a в плоскости сопряжения. Рефлекс (313)

для двух ориентационных доменов имеет одинаковое угловое положение, и поворот по ϕ на 90° не приводит к сдвигу положений максимумов (рис. 5, b), что указывает на равенство параметров $a = b$ для них. Таким образом слой SBN, как и в случае однослойных структур, обладает тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами: $c = 3.960(1) \text{ \AA}$; $a = b = 12.59(1) \text{ \AA}$.

Для анализа диэлектрических свойств материала в направлении перпендикулярном поверхности были изготовлены конденсаторные структуры Ag/BFO/SBN/Pt(001)/MgO(001). При $T = 24^\circ\text{C}$ величина эффективной ϵ/ϵ_0 двухслойной структуры изменяется в пределах от 230 (при $f = 2 \text{ MHz}$) до 445 (при $f = 120 \text{ Hz}$), а $\text{tg } \delta$ с повышением частоты плавно снижается с 0.18 до 0.05 (рис. 6). Это свидетельствует о наличии в материале диэлектрической дисперсии. При измерении в слабых электрических полях исследуемый образец с учетом различий характеристик SBN и BFO необходимо рассматривать как двухслойный конденсатор Максвелла–Вагнера [12] с следующей дисперсией комплексной диэлектрической проницаемости [13]:

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0}; \\ \tau &= \epsilon_0 \frac{\theta_1\epsilon_2 + \theta_2\epsilon_1}{\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1}; \\ \epsilon_\infty &= \frac{\epsilon_1\epsilon_2}{\theta_1\epsilon_2 + \theta_2\epsilon_1}; \\ \epsilon_s &= \frac{\epsilon_1\gamma_2 + \epsilon_2\gamma_1 - \tau\gamma_1\gamma_2}{\theta_1\gamma_2 + \theta_2\gamma_1}; \end{aligned} \quad (1)$$

где ϵ_s — статическая проницаемость, ϵ_∞ — высокочастотная проницаемость, γ — электропроводность и τ — время релаксации двухслойного диэлектрика в целом, ϵ_1 , γ_1 , θ_1 , ϵ_2 , γ_2 , θ_2 — диэлектрические проницаемости, электропроводности и объемные концентрации первого и второго слоев соответственно.

Рассмотрев с учетом [14,15] для оценки величины $\epsilon_1 = 1000$, $\gamma_1 = 10^{-10} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\theta_1 = 0.5$ и $\epsilon_2 = 150$, $\gamma_2 = 10^{-10} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\theta_2 = 0.5$ (слой 1 — SBN, слой 2 — BFO) можно показать, что $\epsilon_s = 575$, $\epsilon_\infty = 260$, $f_R = 1/\tau = 0.019 \text{ Hz}$, т.е. в диапазоне частот $20-10^6 \text{ Hz}$ мы осуществляем измерения при $f > f_R$ и фиксируем значениям ϵ_∞ , которые близки экспериментально наблюдаемым. Величину f_R важно учитывать при анализе полевых воздействий на образец. Так как в соответствующих однослойных структурах дисперсия диэлектрических характеристик имеет место только в случае SBN, то можно утверждать о связи выявленной дисперсии $\epsilon/\epsilon_0(f)$ преимущественно с изменениями в пленке ниобата бария-стронция. Предварительные работы показали, что варьирование толщин слоев позволяет как увеличивать, так и уменьшать значение ϵ/ϵ_0 двухслойника, при сохранении величин $\text{tg } \delta$ на том же уровне.

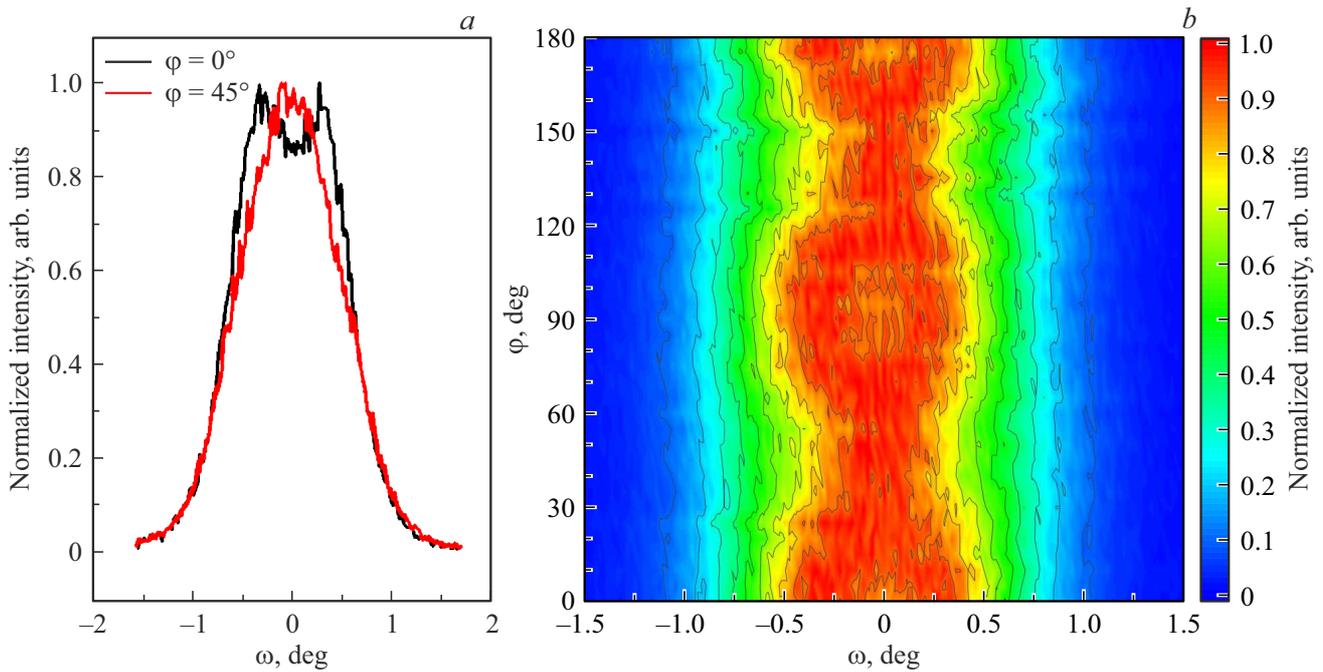


Рис. 4. Кривые качания (a) и двумерная карта кривых качания (b) рефлекса (001) гетероструктуры ВFO/SBN/MgO(001) с поворотом по углу ϕ .

kd Сегнетоэлектрические свойства объекта ярко проявились при измерении зависимостей $P(U)$. Если в достаточно малых полях петли имели вытянутую практически симметричную форму, то по мере увеличения амплитуды зависимость $P(U)$ расширялась и становилась ассиметричной, важную роль приобретала предыстория полевого воздействия, что усложняло их анализ. Это обусловлено разницей между величинами коэрцитивного поля, спонтанной поляризации и диэлектрических

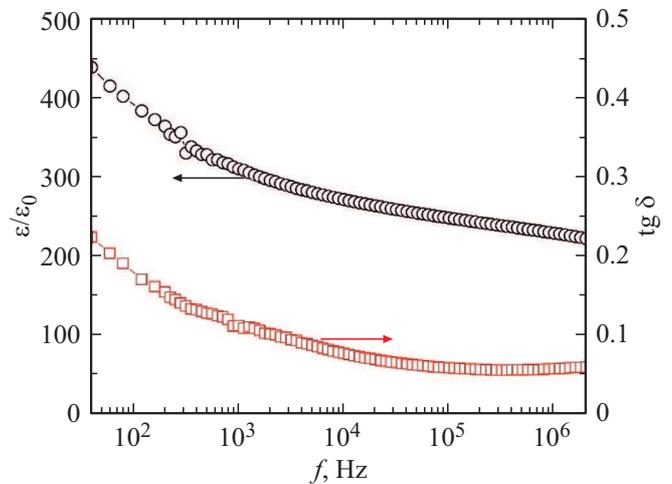


Рис. 6. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(f)$ и $\text{tg } \delta(f)$ гетероструктуры Ag/BFO/SBN/Pt(001)/MgO(001) при $T = 24^\circ\text{C}$.

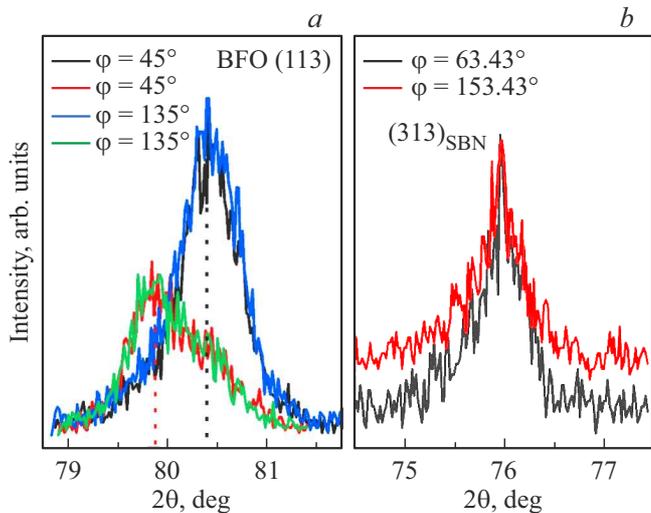


Рис. 5. θ – 2θ -рентгенограммы рефлексов (113) слоя ВFO (a) и (313) слоя SBN (b), полученные в асимметричной геометрии съемки.

параметров слоев SBN и ВFO. Более детальные исследования в этом направлении нами будут осуществлены в дальнейшем. В качестве примера на рис. 7 приведена одна из таких зависимостей. При приложении электрического поля треугольной формы амплитудой 40 V к двухслойной гетероструктуры ВFO(500 nm)/SBN(500 nm) не удалось достичь полного насыщения петель, при этом величина поляризации при максимальном U достигала $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а остаточной поляризации после одного цикла воздействия — $7.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

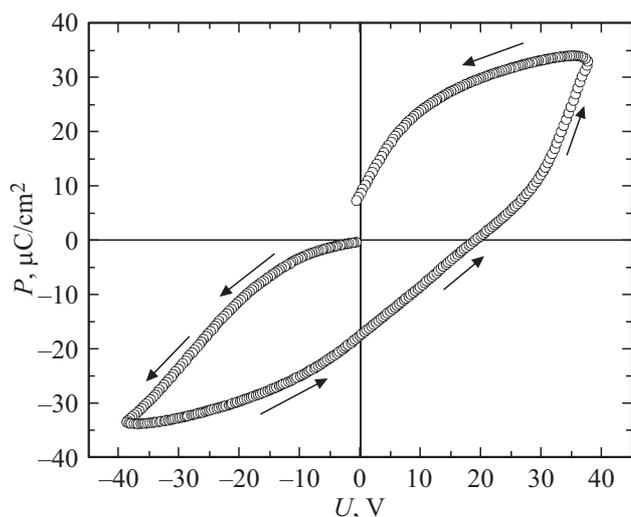


Рис. 7. Зависимости $P(U)$ гетероструктуры Ag/BFO/SBN/Pt(001)/MgO(001) при $T = 24^\circ\text{C}$, $f = 10^3\text{ Hz}$, форма воздействующего сигнала — треугольник.

4. Выводы

1. С использованием технологии прерывистого напыления изготовлены гетероструктуры BFO/SBN/MgO(001), в которых по данным рентгеновской дифракции отсутствовали примесные фазы.

2. Установлено, что, не смотря на наличие в слое SBN двух типов ориентационных доменов, слой BFO вырос без поворотов кристаллографических осей относительно осей подложки. Это свидетельствует с нашей точки зрения о том, что формирование ориентационных доменов в ниобатах бария-стронция с поворотом на $\pm 18.4^\circ$ является естественным способом стыковки как структуры ТВБ с кубическими и родственными элементарными ячейками, так и наоборот.

3. Анализ профиля распределения структурообразующих атомов с использованием метода ВИМС подтвердил сохранения состава слоев по толщине осажденных пленок. Взаимной диффузии элементов между пленками и из подложки в пленку не наблюдается. Рост интенсивности магния у границы раздела SBN-MgO вызван матричным эффектом и, частично, шероховатостью поверхности кристалла MgO.

4. При исследовании конденсаторных структур Ag/BFO/SBN/Pt(001) показано, что при комнатной температуре в диапазоне $f = 20\text{--}10^6\text{ Hz}$ двухслойная структура BFO(500 nm)/SBN(500 nm) характеризуется $\epsilon/\epsilon_0 = 230\text{--}445$ и $\text{tg } \delta = 0.05\text{--}0.18$, а величина P_{max} при $U = 40\text{ V}$ составляет 35 uC/cm^2 .

5. Полученные результаты целесообразно использовать при изучении и использовании функциональных материалов на основе тонких пленок мультиферроика феррита висмута и сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации гранта Президента МД-483.2022.1.2 и при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Пер. с англ. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2011). 440 с.
- [2] И.А. Вербенко, Е.В. Глазунова, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование. Фонд науки и образования, Ростов н/Д. (2020). Т. 1. 328 с.
- [3] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН **188**, 12, 1288 (2018).
- [4] Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, С.В. Бирюков. ФТТ **60**, 1, 113 (2018).
- [5] В. He, Z. Wang. ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 6736 (2016).
- [6] Д.П. Павлов, И.И. Пиянзина, В.М. Мухортов, А.М. Балбашов, Д.А. Таюрский, И.А. Гарифуллин, Р.Ф. Мамин. Письма в ЖЭТФ **106**, 7, 440 (2017).
- [7] S. Gupta, S. Sharma, T. Ahmad, A.S. Kaushik, P.K. Jha, V. Gupta, M. Tomar. Mater. Chem. Phys. **262**, 124300 (2021).
- [8] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Л.И. Ивлева, А.П. Ковтун, К.М. Жидель, П.А. Лыков. ФТТ **63**, 2, 776 (2021).
- [9] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.П. Кубрин. ФТТ **64**, 2, 218 (2022).
- [10] А.В. Павленко, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.Г. Федоренко, А. Назаренко. Неорг. материалы **57**, 4, 398 (2021).
- [11] Ю. Кудрявцев, С. Гаярдо, А. Вьегас, Г. Рмирес, Р. Асомоза. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 7, 949 (2008).
- [12] А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. Пер. с англ. / Под ред. Н.Т. Дроздова. ИЛ, М. (1960). 438 с.
- [13] А.С. Богатин, А.В. Турик. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью. Феникс, Ростов н/Д (2013). 256 с.
- [14] А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, Ю.А. Куприна, Л.И. Киселева, Ю.И. Юзюк. ФТТ **59**, 5, 88 (2017).
- [15] R. Yinjuan, Z. Xiaohong, Z. Caiyun, Z. Jiliang, Z. Jianguo, X. Dingquan. Ceram.Int. **40**, 1, 2489 (2014).

Редактор К.В. Емцев