

06,13

Диэлектрические характеристики гетероэпитаксиальных тонких пленок $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выращенных на подложке $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$

© Н.В. Макияня^{1,2}, А.В. Павленко^{1,2}

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

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

E-mail: norair.makinyan@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 августа 2023 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 28 сентября 2023 г.

Проведены исследования структуры, микроструктуры поверхности, диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN60), выращенных на подложке $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$. Показано, что пленки являются беспримесными, монокристаллическими, а по характеру изменения диэлектрических проницаемостей (ϵ' и ϵ'') от температуры и частоты измерительного электрического поля — сегнетоэлектриками-релаксорами. Установлено, что в исследуемой пленке температура Бернса равняется 475 К, температура Фогеля–Фулчера — 367 К, а в окрестности $T = 150$ К происходит фазовый переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами. Показано, что при комнатной температуре в зависимости от напряженности электрического поля преобладающими механизмами транспорта заряда в пленках SBN60 являются эмиссия Пула–Френкеля и ток, ограниченный пространственным зарядом. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Ключевые слова: диэлектрические характеристики, сегнетоэлектрик-релаксор, тетрагональная вольфрамовая бронза, токи утечки.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56550.192

1. Введение

В виде наноразмерных пленок сегнетоэлектрические (СЭ) материалы в физическом материаловедении длительное время привлекают к себе внимание, что связано с перспективами их использования в микро- и нанoeлектронике [1]. Хорошо изученными являются многокомпонентные сложные оксиды со структурой типа перовскита ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, NaNbO_3) и тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), а в качестве подложек для роста пленок используются главным образом монокристаллы SrTiO_3 , MgO , Al_2O_3 и Si различных ориентаций. Фазовый состав, структура, микроструктура и физические свойства тонких пленок в существенной степени зависят как от метода их синтеза, так и от особенностей проявления размерных эффектов [2]. Деформация элементарной ячейки таких материалов может привести к значительному изменению, например, величин относительной диэлектрической проницаемости, значений спонтанной поляризации и температур фазовых превращений, а также реализации не наблюдаемых в порошках, керамиках и монокристаллах фаз [3]. Это открывает новые пути к получению материалов с требуемыми параметрами и обуславливает интерес к данному направлению.

Ниобаты бария-стронция — представители СЭ со структурой ТВБ. Большие величины относительной

диэлектрической проницаемости (до 25000), пьезомодуля (до 650 pC/N) и пирозлектрической постоянной ($0.065 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) делают их перспективными при разработке оптических модуляторов, неохлаждаемых пироприемников и пьезодатчиков [4–6]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных установлению закономерностей формирования диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок SBN, в литературе достаточно часто имеют место противоречия о температурах фазовых превращений и оптических свойствах. Что касается токов утечек, ограничивающих применение пленочных материалов [7–9], то в основном анализируются их величины токов в зависимости от условий их изготовления [10,11], а механизмы практически не изучены. В [12] нами показано, что для синтеза тонких пленок SBN достаточно эффективным является метод ВЧ катодного распыления, при котором весь технологический процесс реализуется в атмосфере кислорода, а состав пленок соответствует составу используемой при распылении керамической мишени [3,12]. Учитывая вышесказанное, актуальным является установление закономерностей формирования диэлектрических характеристик, механизмов токов утечки и температур фазовых превращений в гетероэпитаксиальных пленках SBN60 выращенных данным методом, что и стало целью настоящей работы.

2. Методы получения и исследования образцов

Пленки SBN60 толщиной ~ 1000 nm (оценивалась по времени напыления) на подложке Pt(001)/MgO(001) были выращены методом высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (изготовлена в НИИ физики ЮФУ) в атмосфере кислорода. Давление рабочего газа составляло 67 Па, начальная температура подложки — 673 К, вводимая ВЧ-мощность — 135 W.

Для проведения диэлектрических измерений в перпендикулярном к поверхности направлении были изготовлены образцы, в которых в качестве нижнего электрода выступал слой Pt(001) толщиной ~ 150 nm, а в качестве верхнего — слой Ag/Pd, осажденный методом магнетронного распыления в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620 через маску с диаметром отверстий 90–100 μm .

Рентгенодифракционные 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 295 К. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NS15/50 (оборудование Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) № 501994).

Измерение действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот $f = 500\text{--}10^5$ Hz и температур $T = 80\text{--}500$ К осуществляли на автоматизированном измерительном комплексе на базе LCR-метра Agilent 4980A и криосистемы Linkam THMS600 stage. Измерения динамических петель диэлектрического гистерезиса ($P(E)$) проводили на TFAalyzer2000 и аналитической зондовой станции MST4000A. В программе „Hysteresis Software“ для положительной и отрицательной ветвей $P(U)$ рассчитывали остаточную поляризацию (P_r), коэрцитивное поле (E_c), максимальную поляризацию (P_{max}). Измерения токов утечки были проведены с помощью TFAalyzer2000.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

По данным атомно-силовой микроскопии (рис. 1) поверхность пленки SBN60 является достаточно однородной, каверны и иные дефекты поверхности отсутствовали, а ее среднеквадратичная шероховатость на типичном участке размером $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ составляла 33.25 nm. При-

знаков наличия примесных включений на поверхности пленки не фиксировалось.

По данным рентгенодифракционного анализа гетероструктуры SBN60/Pt/MgO(001) установлено, что как Pt электрод, так и пленка SBN60 получены эпитаксиально на подложке MgO(001). На рентгенограммах $\theta\text{--}2\theta$ в диапазоне углов сканирования $20\text{--}50^\circ$ фиксировались только линии (001), соответствующие слоям SBN60, Pt и подложке MgO(001), что свидетельствует об отсутствии примесных фаз в образце. Расположение максимумов на φ сканировании отражений (221) пленки SBN60 относительно положений максимумов отражений (113) подложки MgO указывало на формирование двух типов ориентационных доменов, кристаллографические оси которых развернуты относительно осей MgO на $\pm 18.4^\circ$ как это имеет место и при прямом осаждении близких по составу пленок SBN61 на MgO(001) [13]. Пленка платины формируется с полной параллельной ориентацией кристаллографических осей относительно оксида магния.

Наличие СЭ-свойств в пленке SBN60 при комнатной температуре было доказано при измерении петель диэлектрического гистерезиса (рис. 2, а).

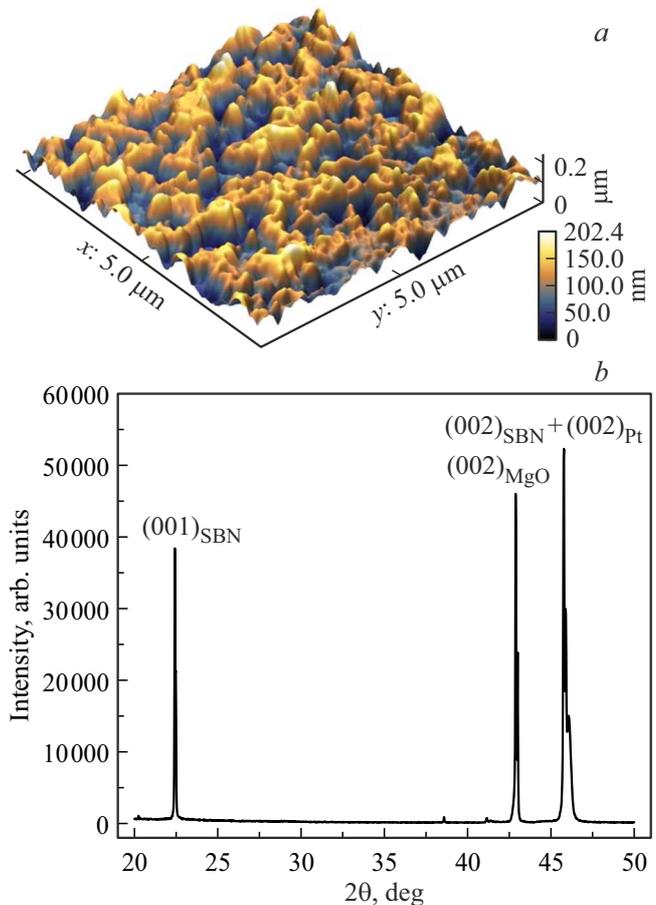


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности гетероструктуры SBN60/Pt/MgO на типичном участке площадью $25 \mu\text{m}^2$ (а); $\theta\text{--}2\theta$ -рентгенограмма гетероструктуры SBN60/Pt/MgO (б).

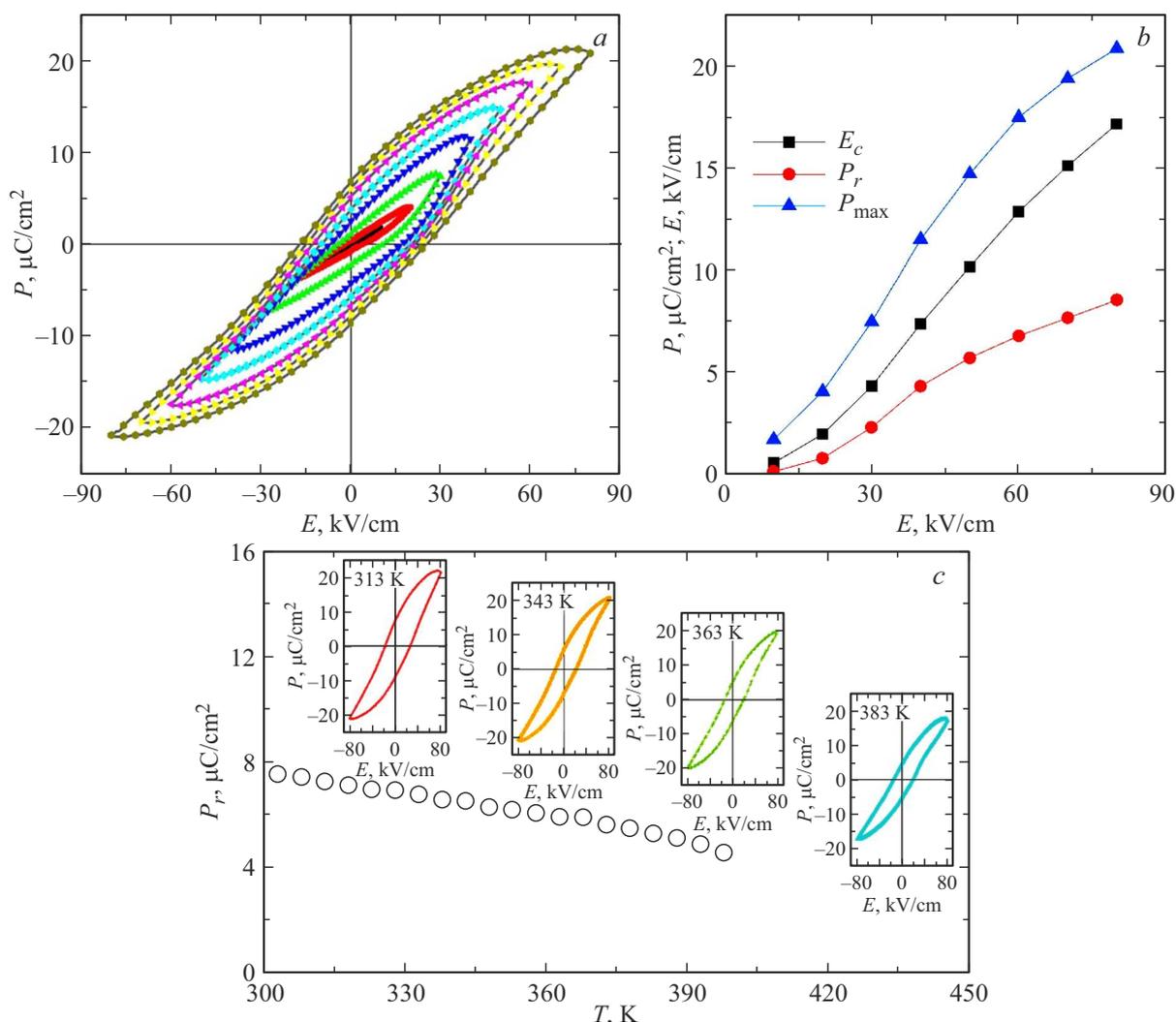


Рис. 2. Зависимость $P(E)$ и P_r , P_{max} , E_c от амплитуды E при комнатной температуре пленки SBN60 (a, b). Зависимость $P(E)$ и P_r в интервале температур $T = 308\text{--}398$ (с).

Зависимости $P(E)$ имели свойственную сегнетоэлектрикам форму в виде петли, которая в малых полях характеризовалась асимметрией, а при дальнейшем увеличении E становилась практически симметричной. Как видно из рис. 2, b величины P_r , P_{max} , E_c по мере роста амплитуды электрического поля возрастали и при $E = 80 \text{ kV}/\text{cm}$ составляли $8.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $20.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $16.3 \text{ kV}/\text{cm}$, соответственно. При приложении электрического поля с $E > 80 \text{ kV}/\text{cm}$ в измеряемый отклик пленок SBN60 существенный вклад начинали давать электропроводность (происходило скругление концов петель, происходили пробои и деградация электродов), что осложняло процесс измерения и корректный расчет величин P_r , P_{max} , E_c . По этой же причине нам не удалось на данный момент провести корректные измерения зависимостей $P(E)$ при $T > 398 \text{ K}$. Из приведенной на рис. 2, c зависимости $P_r(T)$ пленки SBN60 видно, что фазовый переход в параэлектрическую фазу (ПЭ) в образце происходит при температурах более 398 K .

Для установления механизмов токов утечки в пленке SBN60 были проанализированы плотности тока J от E . Измерения осуществлялись при „лестничном“ изменении напряжения. Для исключения из измеряемого тока составляющей, обусловленной переключением поляризации, производилась предварительная поляризация пленок напряжением той же полярности. Ток измерялся спустя время задержки $t_{\text{delay}} = 2 \text{ s}$ после очередного приращения напряжения на $U = 0.1 \text{ V}$. В тонких пленках существует несколько основных типов электрической проводимости, связанных как с эффектами в приэлектродной области, так и со свойствами объема диэлектрического слоя [14]. К первым относят главным образом эмиссию Шоттки, а ко вторым — эмиссия Пула-Френкеля (ПФ) и ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ), каждый из которых характеризуется своим законом изменения $J(E)$ [14]. Построив полученные экспериментальные зависимости $J(E)$ в координатах $\ln(J) - E^{1/2}$, $\ln(J/E) - E^{1/2}$ и $\ln(J) - \ln(E)$ и проведя

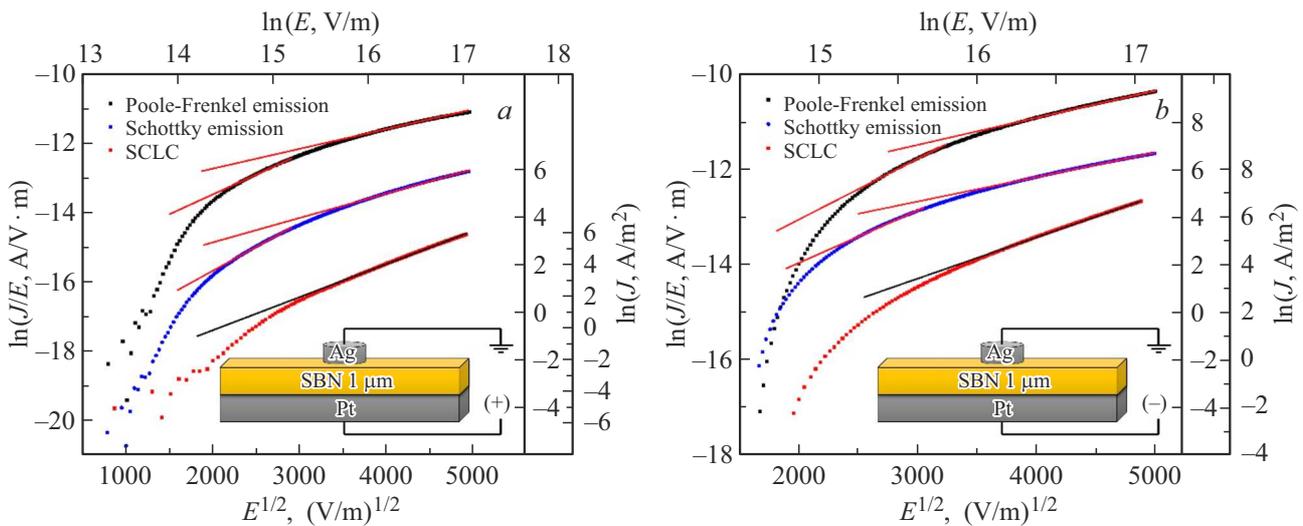


Рис. 3. Зависимость плотности тока утечки от напряженности электрического поля при положительном (a) и отрицательном (b) внешнем поле в координатах Пула–Френкеля ($\ln(J/E) - E^{1/2}$), Шоттки ($\ln J - E^{1/2}$), ТОПЗ ($\ln J - \ln E$) пленки SBN60.

соответствующий анализ, можно установить, какой из отмеченных механизмов и при каких полях преобладает. Для ТОПЗ коэффициент наклона должен быть близок к двум, так как зависимость плотности тока прямо пропорциональна квадрату напряженности поля. Для эмиссии Шоттки и ПФ коэффициент наклона прямой на линейном участке используется для вычисления показателя преломления (n) исследуемого материала [15]. Сравнивая показатели преломления, рассчитанного из экспериментально полученной зависимости $J(E)$ (используя выражение 1 и уравнение $n = \epsilon_i^{1/2}$ [15]) и измеренного оптическими способами, можно определить преобладающий механизм проводимости. Выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\epsilon_i = \frac{q^3}{\pi \epsilon_0 b (k k_B T)^2}, \quad (1)$$

где q — величина заряда электрона, $1.6 \cdot 10^{-19}$ С; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; k_B — постоянная Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура, К; b — параметр, равный 4 и 1 в случае Шоттки и ПФ соответственно.

Построенные в соответствующих координатах зависимости $J(E)$ пленки SBN60 представлены на рис. 3, a, b.

В пленке SBN60 достоверные результаты в рамках анализируемых моделей получаются лишь на участке $E = 4.5 - 9.5$ MV/m, где преобладающим механизмом проводимости является эмиссия Пула–Френкеля. Подтверждением вышесказанного также служит симметричность наклона линейных участков независимо от полярности внешнего электрического поля (рис. 3, a и b). С увеличением E можно наблюдать, что коэффициент наклона для ТОПЗ все больше приближается к значению 2, т.е. начиная с $E = 10$ MV/m проводимость обуславливается ограничением пространственного заря-

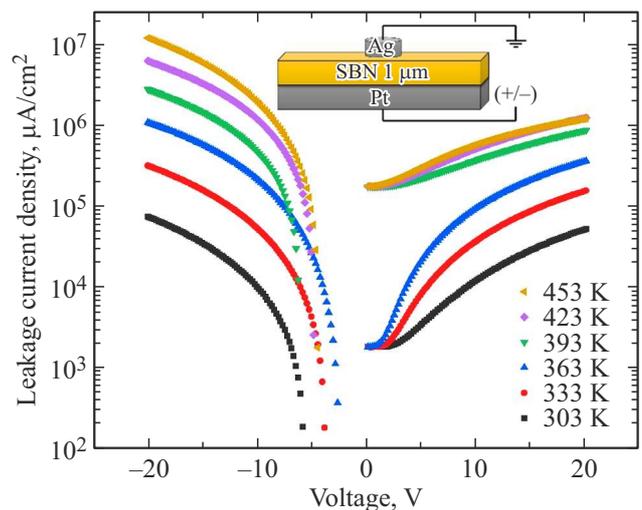


Рис. 4. Температурные зависимости плотности тока утечки в пленке SBN60.

да. При анализе температурных зависимостей (рис. 4), установлено, что вплоть до $T = 393$ К именно эти механизмы и ответственны за транспорт заряда в пленке SBN60, а при $T \geq 393$ К основной вклад начинает вносить эмиссия Шоттки на границе Ag/Pd/SBN60, что и объясняет отмеченные выше сложности измерения зависимостей $P(E)$ при этих температурах.

Сложные зависимости $J(E)$ при $E < 4.5$ MV/m указывают на необходимость их анализа с привлечением современных теорий переноса заряда в диэлектриках (модель фонон-облегченного туннелирования между ловушками Насырова-Гриценко, многофононная ионизация изолированной ловушки Макарама–Эбейда и Ланну), что требует детальных исследований в этом диапазоне электрических полей и при более низких температурах.

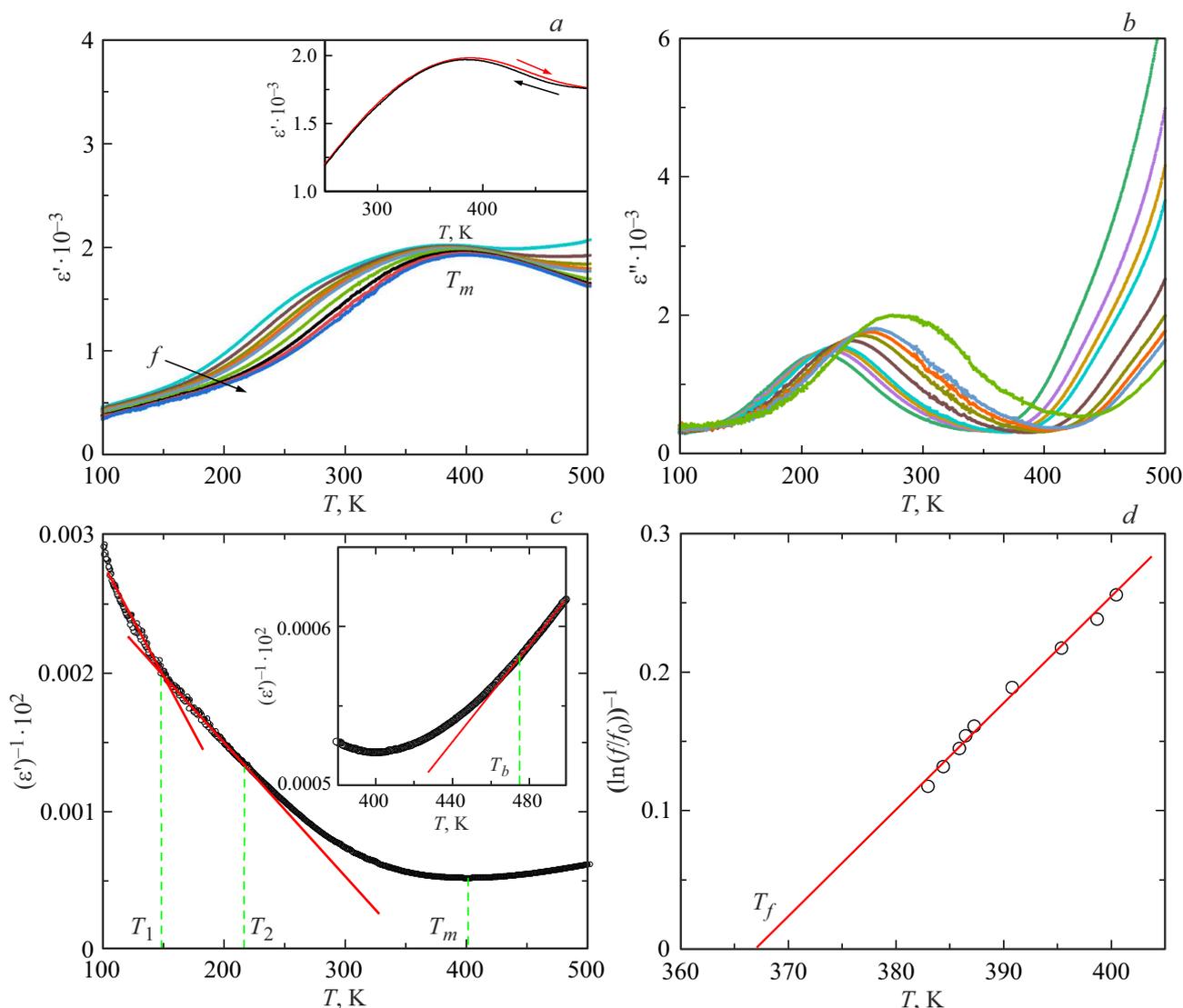


Рис. 5. Зависимости $\epsilon'(T)$ (a) и $\epsilon''(T)$ (b) пленки SBN60 при $T = 100\text{--}500$ К и $f = 500\text{--}10^5$ Hz. c — зависимость $(\epsilon')^{-1}(T)$ при $f = 10^5$ Hz пленки SBN60, иллюстрирующая выполнение закона Кюри-Вейса. d — зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$ пленки SBN60, где прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля-Фулчера.

На рис. 5 приведены результаты исследований диэлектрических характеристик образца в интервале температур $T = 100\text{--}500$ К. Видно, что в пленке SBN60 наблюдается характерное для СЭ-релаксоров изменение $\epsilon'(T, f)$ и $\epsilon''(T, f)$ — при увеличении температуры в области размытого СЭ \rightarrow ПЭ ФП на зависимостях формируются максимумы при $T = T_m$, сдвигающиеся в область высоких температур по мере роста частоты. Зависимость T_m от f в анализируемом диапазоне частот нам не удалось описать законом Аррениуса, а только с использованием соотношения Фогеля-Фулчера (рис. 5, d):

$$f = f_0 \exp(E_{\text{act}}/(k(T_m - T_f))), \quad (2)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k — постоянная Больцмана, T_f — тем-

пература Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура „статического замораживания“ электрических диполей.

Рассчитанные значения E_{act} , f_0 и T_f в пленке SBN60 составили 0.019 eV, $2 \cdot 10^8$ Hz и 367 К соответственно. Для чистых монокристаллов SBN61 по данным [16] $E_{\text{act}} = 0.023$ eV, $f_0 = 14 \cdot 10^8$ Hz и $T_f = 330$ К, а для керамики — $E_{\text{act}} = 0.009$ eV, $f_0 = 2.4 \cdot 10^8$ Hz и $T_f = 326$ К [17]. Это свидетельствует о том, что основной механизм, ответственный за диэлектрический отклик в области размытого СЭ \rightarrow ПЭ ФП исследуемого ниобата бария-стронция, как в виде тонких пленок, так и в виде керамики и монокристаллов, связан с динамикой полярных нанодоменов [16]. Как видно из рис. 5, c температура Бернса, T_b , (температура, ниже которой в СЭ-релаксорах появляются полярные обла-

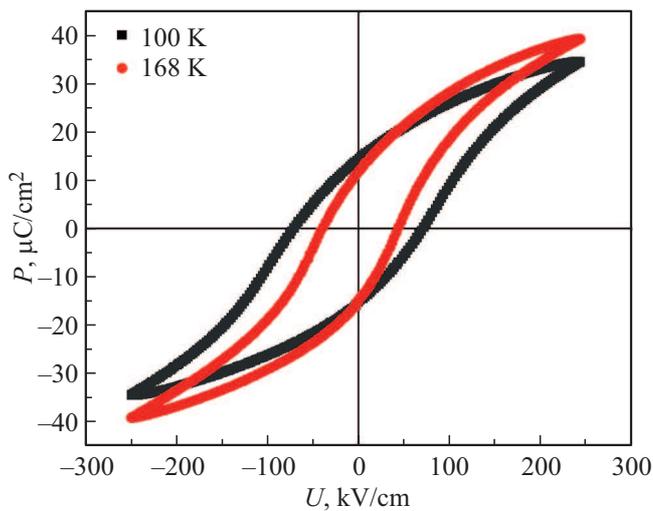


Рис. 6. Зависимости $P(E)$ пленки SBN60 при температурах 100 и 168 К.

сти) в пленке SBN60 составляет 475 К и превышает на ~ 115 К значения T_b монокристалла SBN61 [16] и на ~ 100 К — в керамике SBN60 [17]. Релаксорные свойства в TP SBNx, связаны с неупорядоченным расположением атомов Sr и Ba в структурных позициях A1 (каналы четырехугольного сечения) и A2 (каналы пятиугольного сечения) [6,16–19], что приводит к флуктуациям химического состава по объему материала, градиенту их концентрации, а также к локальному понижению симметрии и внутреннему электрическому полю, которое вероятнее всего, и ответственно за асимметрию зависимостей $P(E)$ в малых полях. Как показано в [20] в монокристаллах SBN61 это приводит к возникновению различных метастабильных и стабильных состояний, времена жизни которых распределены в очень широком интервале значений. В результате петли $P(E)$ монокристаллов приобретают аномальный вид, а на кривых $\varepsilon'(T)$ наблюдаются гистерезисные эффекты. В исследуемых нами пленках малый гистерезис $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ наблюдается только в окрестности T_m (см. вставка на рис. 5, а). В низкотемпературной области ($T < 300$ К) на зависимостях $1/\varepsilon'(T)$ фиксировались два линейных участка — при $80 \text{ К} < T < T_1$ и $T_1 < T < T_2$ (рис. 5, с). Если природа возникновения аномалии при $T = T_2$ обусловлена макроскопическим фазовым переходом образца в СЭ-состояние, то при $T = T_1$ — как и в случае монокристаллов SBN61 [16] является дискуссионной. Опираясь только на диэлектрические исследования пленок при этих температурах сложно судить о типе фазового превращения при $T = T_1$, наличие резкого излома $1/\varepsilon'(T)$ свидетельствует о малом температурном размытии перехода, но с учетом представленных на рис. 6 данных можно утверждать, что фазовое превращение при этих температурах происходит между двумя СЭ-фазами.

4. Заключение

Таким образом, по данным рентгенодифракционного анализа гетероструктуры SBN60/Pt/MgO(001) установлено, что выращенная пленка SBN60 была беспримесной и монокристаллической. Показано, что эмиссия Пула–Френкеля и ТОПЗ являются преобладающими механизмами электропроводности, вносящие основной вклад в ток утечки пленки SBN60 при $T = 303–453$ К и $U = -25–25$ В. Значительное увеличение токов утечки при повышении температуры предположительно объясняется эмиссией Шоттки (за счет увеличения термоэлектронного тока).

Проведенные исследования диэлектрических свойств пленок SBN60 показали, что, как и в случае монокристаллов и керамических образцов, в виде наноразмерных монокристаллических пленок ниобат бария-стронция SBN60 является СЭ-релаксором. Это свидетельствует о том, что присущие данным материалам со структурой незаполненной ТВБ флуктуации химического состава по объему имеют место и в пленочных структурах, а диэлектрический отклик при СЭ \rightarrow ПЭ ФП во многом обусловлен именно динамикой полярных нанодоменов.

Отметим, что с учетом результатов наших работ [21,22] можно сделать вывод о том, что в системе TP SBN составы с $x \geq 0.5$ как в виде поликристаллических, так и в виде монокристаллических пленок, являются СЭ-релаксорами. Эти результаты целесообразно учитывать при синтезе, исследовании и разработке функциональных элементов на основе наноразмерных пленок SBN.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. Лаборатория знаний, М. (2011). 440 с.
- [2] В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти. Параллель, Новосибирск (2017). 352 с.
- [3] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [4] S. Gupta, S. Sharma, T. Ahmad, A.S. Kaushik, P.K. Jha, V. Gupta, M. Tomar. Mater. Chem. Phys. **262**, 124300 (2021).
- [5] S. Ivanov, E.G. Kostsov. IEEE Sensors J. **20**, 16, 9011 (2020).

- [6] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [7] V. Gopal. *J. Appl. Phys.* **116**, 8, 084502 (2014).
- [8] G. Velarde, S. Pandya, J. Karthik, D. Pesquera, L.W. Martin. *APL Materials* **9**, 1, 010702 (2021).
- [9] C. Zhang, Z. Zeng, Z. Zhu, M. Karami, X. Chen. *Phys. Rev. Appl.* **14**, 6, 064079 (2020).
- [10] S. Lee, R.H. Wilke, S. Trolier-McKinstry, S. Zhang, C.A. Randall. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 3, 031910 (2010).
- [11] H.F. Hung, C.F. Yang, C.C. Wu. *Sensors Mater.* **29**, 4, 397 (2017).
- [12] А.В. Павленко, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.П. Ковтун. Наноразмерные пленки ниобата бария-стронция: особенности получения в плазме высокочастотного разряда, структура и физические свойства. ЮНЦ РАН, Ростов на Д. (2022). 244 с.
- [13] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Л.И. Ивлева, А.П. Ковтун, К.М. Жидель, П.А. Лыков. *ФТТ* **63**, 2, 250 (2021).
- [14] F.-C. Chiu. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 1 (2014).
- [15] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). Т. 1, 456 с.
- [16] E. Buixaderas, M. Savinov, M. Kempa, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, R. Pankrath, S. Kapphan. *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 4, 653 (2005).
- [17] Y. Zhao, J. Wang, L. Zhang, X. Shi, S. Lui, D. Zhang. *Ceram. Int.* **42**, 15, 16697 (2016).
doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.120
- [18] V. Krayzman, A. Bosak, H.Y. Playford, B. Ravel, I. Levin. *Chem. Mater.* **34**, 22, 9989 (2022).
- [19] L. Hongbo, D. Brahim. *J. Alloys Comp.* **929**, 167314 (2022).
- [20] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в *ЖЭТФ* **71**, 1, 38 (2000).
- [21] А.В. Павленко, Д.А. Киселев, Я.Ю. Матяш. *ФТТ* **63**, 6, 776 (2021).
- [22] А.В. Павленко, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков. Письма в *ЖТФ* **44**, 11, 30 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская