

06

Структура, диэлектрические и оптические свойства *c*-ориентированных пленок SBN-50, выращенных на подложке Pt/Al₂O₃

© А.В. Павленко^{1,2}, А.П. Ковтун¹, С.П. Зинченко^{1,2},
Д.В. Стрюков^{1,2}

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

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

E-mail: antvpr@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 февраля 2018 г.

Проведены исследования структуры, диэлектрических и оптических свойств тонких пленок сегнетоэлектрика-релаксора Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆, выращенных методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода на подложке Pt(111)/Al₂O₃ (*c*-срез). Рентгеноструктурные исследования показали, что пленки Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ являются *c*-ориентированными, параметры элементарной ячейки в тетрагональном приближении составили $c = 3.949(1) \text{ \AA}$ и $a = 12.38(1) \text{ \AA}$. Установлено, что в объекте по сравнению с объемным материалом увеличивается температура перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и возрастает оптическая анизотропия. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46194.17257

Сегнетоэлектрические (СЭ) гетероэпитаксиальные тонкие пленки находят все более широкое применение в СВЧ-технике, микроэлектромеханических системах, элементах энергонезависимой памяти [1]. Твердые растворы (ТР) ниобата бария-стронция Sr_{*x*}Ba_{1-*x*}Nb₂O₆ (SBN-*x*, где *x* — стехиометрический коэффициент) благодаря высоким значениям электрооптического коэффициента (в SBN-61 величина $r_{33} = 245\text{--}1000 \text{ pm/V}$), пьезоэлектрического коэффициента (в SBN-75 $\gamma = 0.28 \text{ \mu C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$) и низким потерям в СВЧ-диапазоне [2] являются перспективными материалами для отмеченных выше приложений. С увеличением содержания Sr в данных материалах температура

фазового перехода из тетрагональной СЭ-фазы ($P4bm$) в параэлектрическую ($P4b2$) снижается, при этом одновременно усиливается релаксорное поведение, которое, согласно предположению авторов [3], определяется статистикой заселения каналов A1 и A2 в структуре типа тетрагональных вольфрамовых бронз катионами Sr и Ba. В равновесной доменной структуре в случае монокристаллов „обычные“ объемные сегнетоэлектрические домены („иглы“ длиной до 200–500 μm и диаметров 2–10 μm , параметры которых практически не зависят от состава) сосуществуют с приповерхностными наноразмерными доменами (их параметры сильно зависят от состава), а при приложении внешнего поля кристалл монодоменизируется [3,4]. В пользу этого свидетельствуют и результаты исследования температурной зависимости диффузного рассеяния нейтронов для SBN-60 [3]: при охлаждении в нулевом поле при фазовом переходе из параэлектрической в СЭ-фазу в объекте не возникает пространственно однородного полярного состояния, а происходит разбиение кристалла на нанодомены (ниже 320 К). Приложение электрического поля $\sim 280 \text{ V/mm}$ приводит к подавлению процесса формирования нанодоменов и возникновению в кристалле пространственно однородного полярного состояния. В тонких пленках SBN-х доменная структура и ее специфика практически не изучались. Кроме того, на данный момент, с нашей точки зрения, не совсем понятно, как проявляются релаксорные свойства ниобатов бария-стронция при переходе от крупнокристаллического состояния к тонкопленочному, так как механизмы роста, деформационные поля, интерфейсные явления на границе раздела пленка–подложка могут оказать сильное влияние на СЭ-свойства таких материалов, что делает актуальными исследования в данном направлении. Настоящая работа посвящена изучению структуры, диэлектрических и оптических свойств c -ориентированных пленок SBN-50 на подложках Pt(111)/Al₂O₃ (0001).

Газоразрядное напыление пленок SBN на подложку Pt/Al₂O₃ проводилось методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода [1,5]. Керамическая мишень TP состава Ba_{0,5}Sr_{0,5}Nb₂O₆ изготовлена в отделе ИМНТ НИИ физики ЮФУ. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3, снабженном интенсиметром ИР-2 с рентгеновской Cu-трубкой (ЦКП ЮНЦ РАН). Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости (ϵ'/ϵ_0 , ϵ_0 — электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) были получены с помощью LCR-метра Agilent 4980A.

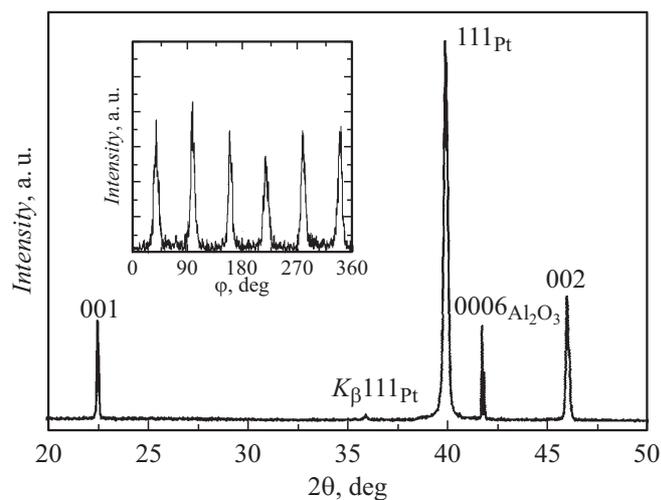


Рис. 1. θ - 2θ -рентгенограмма пленки SBN/Pt/Al₂O₃. На вставке — рентгенограмма φ -сканирования рефлекса 113_{cube} Pt.

По результатам рентгеноструктурного анализа примесных фаз в объекте не выявлено. На рентгенограммах θ - 2θ -сканирования (рис. 1) присутствовали только отражения от плоскостей (001) пленки SBN-50, (111) электрода Pt и (0006) подложки Al₂O₃. Это свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллографической оси [001] пленки SBN-50 и оси [111] пленки Pt вдоль нормали к плоскости подложки. При φ -сканировании рефлекса 113_{cube} Pt (рис. 1, вставка) и 311 SBN-50 установлено, что пленка Pt осаждена эпитаксиально с гексагональной симметрией, а в SBN-50 оси a и b стохастически развернуты в плоскости подложки (пленка является c -ориентированной текстурой). Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки пленки SBN-50 в тетрагональном приближении составили $c = 3.949(1) \text{ \AA}$ и $a = 12.38(1) \text{ \AA}$, что указывает на растяжение элементарной ячейки SBN-50 вдоль оси c и сжатие в плоскости сопряжения с подложкой по сравнению с объемным образцом ($c = 3.945(1) \text{ \AA}$ и $a = 12.46(1) \text{ \AA}$), т.е. степень тетрагональности элементарной ячейки увеличилась. Анализ уширения рентгеновской линии с помощью построения Вильямсона–Холла пока-

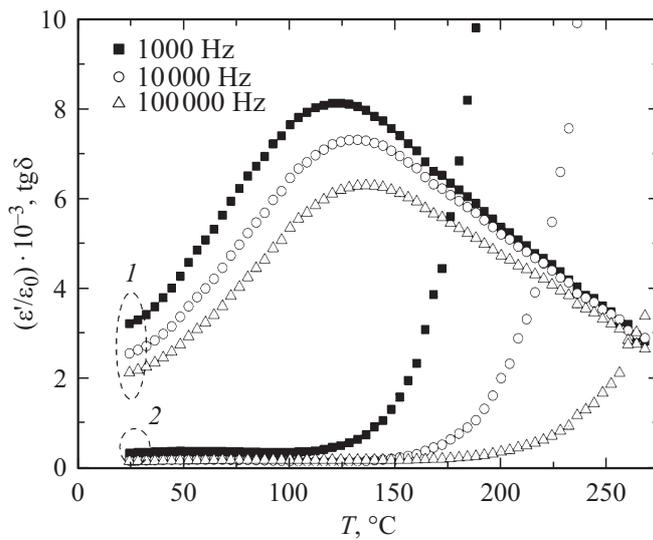


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (1) и $\text{tg } \delta(T)$ (2) гетероструктуры Al/Cr/SBN/Pt/Al₂O₃ при $T = 20\text{--}275^\circ\text{C}$ на частотах $f = 10^3\text{--}10^5$ Hz.

зал, что размеры областей когерентного рассеяния достаточно велики (более 150 nm), поэтому уширение связано с наличием микродеформаций $\epsilon = \Delta c/c = 0.001$.

На рис. 2 приведены зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ гетероструктуры Al/Cr/SBN-50(001)/Pt(111)/Al₂O₃. При комнатной температуре в пленке $\epsilon/\epsilon_0 = 2000\text{--}3000$ и $\text{tg } \delta = 0.05\text{--}0.25$. Видно, что в исследуемом образце наблюдается характерное для СЭ-релаксора поведение $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и $\text{tg } \delta(T, f)$: при увеличении температуры в области сегнето-параэлектрического фазового перехода на данных зависимостях формируются частотно-зависимые максимумы при $T = T_{\text{max}}$, сдвигающиеся в область высоких температур по мере роста частоты. На основе зависимостей $\epsilon_0/\epsilon'(T, f)$ установлено, что температура Бёрнса T_B (температура, ниже которой в СЭ-релаксоре появляются полярные области) составляет $\sim 180^\circ\text{C}$, что более чем на 30°C превышает значения T_B для монокристаллического [6] и пленочного [7] образцов с близкими параметрами элементарной ячейки.

Для расчета величин показателей преломления обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей и оптической анизотропии ($\xi = n_o/n_e$) пленки SBN-50 была использована описанная нами в [8] методика, основанная на анализе угловых зависимостей интенсивности зеркально отраженного от структуры пленка SBN–подложка зондирующего излучения E - и H -поляризации (кривые зеркального отражения, КЗО). Коэффициент отражения $R(\vartheta)$ (где ϑ — угол зеркального отражения) от прозрачной пленки (среда 2) на поглощающей подложке (среда 3) в воздушной среде (среда 1) записывается в виде

$$R(\vartheta) = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \varphi}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \varphi}, \quad \varphi = 2\psi + \alpha_{23} - \alpha_{12}. \quad (1)$$

Здесь амплитуды отражения волны от границ раздела 1–2 и 2–3 представлены в виде $r_{12} \exp(i\alpha_{12})$ и $r_{23} \exp(i\alpha_{23})$ (значения действительной части амплитуд отражения приведены в [8]), ψ описывает изменение фазы волны на толщине пленки (далее ψ -фаза) и в случае анизотропного прозрачного материала пленки зависит от поляризации [8]

$$\psi^E = \frac{2\pi h}{\lambda} \sqrt{n_o^2 - \sin^2 \vartheta}, \quad \psi^H = \frac{2\pi h}{\lambda} \frac{n_o}{n_e} \sqrt{n_e^2 - \sin^2 \vartheta}, \quad (2)$$

h — толщина пленки в единицах длины волны λ .

В нашем случае имеем три уточняемых параметра: n_o , n_e и h , которые вместе с ϑ определяют ψ -фазу. Из КЗО имеем минимум и максимум (особенности) на кривой E -поляризации и два минимума и максимум на кривой H -поляризации. Из непосредственных расчетов следует слабая зависимость сдвигов особенностей КЗО (1) от амплитуды отражения от границы раздела 2–3 (слабые изменения фазы отражения α_{23} от подложки в (1)). Линейная зависимость ψ -фазы от толщины пленки позволяет утверждать, что отраженный сигнал (1) является периодическим по толщине пленки (с периодом ~ 150 – 160 нм). Предварительный выбор начального интервала толщины пленки сделан нами по скорости и времени напыления, он составил 1570–1600 нм. Экспериментальные КЗО E - и H -поляризации от гетероструктуры SBN-50(001)/Pt(111)/Al₂O₃ приведены на рис. 3. На вставке представлена взаимосвязь трех уточняемых параметров, которая определялась из минимума расхождения теоретических и экспериментальных особенностей (максимальное расхождение особенностей

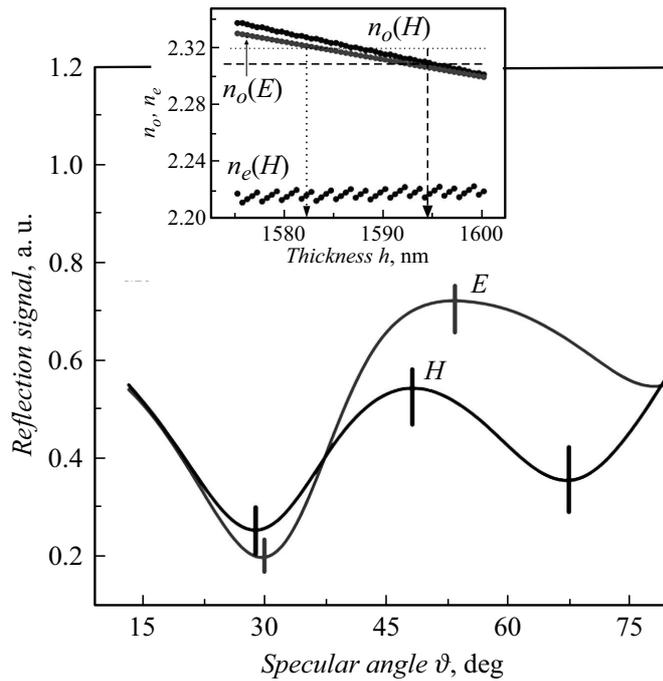


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $R(\vartheta)$ для случаев E - и H -поляризации. На вставке — диапазоны изменения уточняемых параметров n_o , n_e , h , при которых экстремумы на экспериментальных и теоретических кривых $R(\vartheta)$ совпадают. При расчетах оптические константы Pt соответствуют данным работы [9]: $n_3 = 2.26$, $k_3 = 4.13$. Область допустимых значений показателя преломления обыкновенного луча [6] показана горизонтальными линиями. Вертикальными линиями показаны границы, внутри которых следует ожидать толщину пленки $1583 < h < 1595$ nm.

экспериментальных и теоретических кривых составляет $\pm 0.4^\circ$). Видно, что значения показателей преломления и толщина пленки лежат в разумных пределах. На вставке к рис. 3 приведены значения показателей преломления, которые по величинам согласованы с данными для монокристаллов [6] (отмечены горизонтальными линиями). Полученные результаты сведены в таблицу.

Структурные и оптические константы монокристаллов и пленок SBN- x

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	n_o	n_e	$\xi = n_o/n_e$	$T_B, ^\circ\text{C}$
0.25 [6]	12.49	3.984	0.3189	2.3144	2.2596	1.024	
0.5 [6]	12.47	3.945	0.3167	2.3123	2.2734	1.017	150
0.61 [10]	12.45	3.935	0.3159	2.31383	2.28499	1.0126	85
0.75 [6]	12.42	3.914	0.3149	2.3117	2.2987	1.005	54
SBN-50/Pt/Si[8]		3.945		2.30	2.26	1.017	152
SBN-50/Pt/Al ₂ O ₃	12.38	3.949	0.31898	2.31	2.22	1.040	180

Из таблицы видно, что в случае пленок SBN-50 диэлектрические и оптические характеристики сильно чувствительны к деформации элементарной ячейки. Качественно это можно объяснить, учитывая следующее. В работе [11] отмечается, что в случае монокристаллических образцов SBN- x с уменьшением соотношения Sr/Ba увеличивается ацентричность октаэдров NbO₆ (разность расстояний Nb–O до верхнего и нижнего атомов кислорода, образующих цепочку вдоль полярной оси), что и ответственно за увеличение квадратичной восприимчивости (d_{33}), n_e и $\Delta n = n_o - n_e$ (для $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в нашем случае для тонкопленочного образца SBN-50 Pt(111)/Al₂O₃ мы фиксируем увеличение параметра c по сравнению со значением для монокристалла. Разумно предположить, что это привело к увеличению ацентричности октаэдров NbO₆ и, как следствие, к увеличению оптической анизотропии в материале, что мы и наблюдаем. В пользу правильности этого предположения свидетельствуют результаты для пленки SBN-50/Pt(111)/Si [8] и монокристалла SBN-50 [6] с близкими значениями величин c и ξ (см. таблицу). Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости T_B .

В заключение отметим следующее. В TP Sr _{x} Ba_{1- x} Nb₂O₆ [12] экспериментальные значения параметров элементарной ячейки от концентрации Sr зависят следующим образом: $a = 1249.2 + 4.75x - 17.6x^2$, $c = 401.55 - 11.70x - 2.41x^2$, т.е. наблюдаются отклонения от закона Вегарда, что связано с вероятностным заполнением катионами Sr и Ba своих структурных позиций. Именно это, по мнению многих авторов, и ответственно за сильную чувствительность свойств TP SBN- x к технологии изготовления. Полученные же нами результаты свидетель-

ствуют о том, что в тонких пленках SBN-х могут формироваться новые фазовые состояния (нереализуемые в случае крупнокристаллических материалов) с иными свойствами. В частности, как видно из таблицы, в SBN-50/Pt(111)/Al₂O₃ наблюдаются величины c/a и ξ , нереализуемые в монокристаллических образцах.

Работа выполнена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН на 2018 г. (проект № 01201354247) и гранта Президента РФ № МК-4100.2018.2.

Список литературы

- [1] Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во Южного научного центра РАН, Ростов н/Д, 2008. 224 с.
- [2] Buixaderas E., Savinov M., Kempa M., Veljko S., Kamba S., Petzelt J., Pankrath R., Kappa S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 653–666.
- [3] Борисов С.А., Окунева Н.М., Вахрушев С.Б., Набережнов А.А., Волк Т.Р., Филлимонов А.В. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 2. С. 295–301.
- [4] Shvartsman V.V., Kleemann W., Lukasiewicz T., Dec J. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 054105.
- [5] 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.
- [6] Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- [7] Павленко А.В., Захарченко И.Н., Анохин А.С., Куприна Ю.А., Киселева Л.И., Юзюк Ю.И. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 5. С. 888–891.
- [8] Ковтун А.П., Зинченко С.П., Павленко А.В., Толмачев Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 11. С. 48–55.
- [9] Rakic A.D., Djuris A.B., Elazar J.M., Majewski M.L. // Appl. Opt. 1988. V. 37. P. 5271–5283.
- [10] Kip D., Aulkenmeyer S., Buse K., Mersh F., Pankrath R. // Phys. Status Solidi A. 1996. V. 154. P. K5–K7.
- [11] Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 9. С. 1668–1672.
- [12] Podluzhenov S., Graetsch H.A., Schneider J., Ulex M., Wöhlecke M., Betzler K. // Acta Cryst. B: Struct. Sci. 2006. V. 62. P. 960–965.