

13,06

Получение, структура и диэлектрические характеристики монокристаллов и тонких пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$

© А.В. Павленко^{1,2}, Л.И. Ивлева³, Д.В. Стрюков¹, А.П. Ковтун¹, А.С. Анохин¹, П.А. Лыков³

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

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

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: Antvpr@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2018 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2018 г.)

Исследованы структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики монокристаллов $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-61) и тонких пленок SBN-61/(001)MgO. Из анализа температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в области 10–500 К для кристалла SBN-61 определены температурные интервалы фазовых превращений. Установлено, что пленки SBN-61/(001)MgO имеют тетрагональную симметрию, характерную для кристалла SBN-61, но отличные от последнего параметры ячейки.

Работа выполнена в рамках гос. задания ЮНЦ РАН (тема № гос. регистрации 01201354247), при частичной поддержке гранта Volkswagen Foundation Az.: 90 261 of 29th February 2017, гос. задания Минобрнауки России (проект № 3.6371.2017/8.9) и гранта Президента РФ № МК-4100.2018.2.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47140.217

1. Введение

Сегнетоэлектрические (СЭ) твердые растворы (ТР) $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN_x) в настоящее время являются одними из наиболее перспективных материалов для применения в микроэлектронике, элементах энергонезависимой памяти и нелинейной оптики, и достаточно хорошо изучены в виде порошка, керамики и монокристаллов [1]. С увеличением содержания Sr в данных ТР температура фазового перехода (ФП) из тетрагональной СЭ фазы в параэлектрическую (ПЭ) снижается и одновременно усиливается релаксорное поведение, которое, как предложено в [1], определяется статистикой заселения катионами Sr и Ba каналов A1 и A2 в структуре типа тетрагональных вольфрамовых бронз (ТВБ). Это приводит, в том числе, к формированию в них достаточно сложной доменной структуры. В [2] показано, что структуры, образующиеся при переключении из монокристаллического состояния в SBN, качественно отличаются от классических доменов и представляет собой квазирегулярные ансамбли изолированных клиновидных нанодоменов с заряженными доменными границами. В [3] отмечено, что при уменьшении соотношения Sr/Ba снижается заселенность только пятиугольных структурных каналов и параллельно увеличивается расщепление позиций атомов Ba и Sr в этих каналах. В последние годы все большее внимание стало уделяться экспериментальным и теоретическим исследованиям свойств гетероструктур на основе тонких пленок SBN_x. Это обусловлено тем, что в таких интенсивно развивающихся направлениях,

как микро- и наноэлектроника, микроэлектромеханические системы (МЭМС), СЭ применяются преимущественно в виде тонких пленок [4]. Настоящая работа посвящена изучению структуры, динамики решетки и диэлектрических характеристик (в интервале температур 10–600 К) монокристаллов SBN-61 и тонких пленок SBN-61/(001)MgO.

2. Объекты. Методы получения и исследования

Монокристаллы $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-61) были выращены модифицированным способом Степанова в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Твердый раствор состава SBN-61 был получен методом твердофазного синтеза при температуре 1473 К из исходных компонентов SrCO_3 , BaCO_3 , Nb_2O_5 марки „осч“. Керамическая мишень изготавливалась в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ.

Газоразрядное RF-напыление пленок SBN-61 толщиной 300 nm при повышенных давлениях чистого кислорода на монокристаллическую подложку (001)MgO производилось на установке Плазма-50-СЭ [5] (ЦКП НИИ физики ЮФУ). Начальная температура подложки ~ 673 К, давление кислорода в камере — 0.5 Torr, ВЧ мощность — 110 W.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости

подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием на дифрактометре „ДРОН-4-07“ методом $\theta/2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (ЦКП ЮНЦ РАН).

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, (ε_0 — диэлектрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, образцов при $T = 20\text{--}700$ К и диапазоне частот $f = 10^3\text{--}10^6$ Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Для проведения измерений на грани кристаллов наносилась паста auromal 38 (DODUCO GmbH).

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне $50\text{--}1000$ cm^{-1} использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ nm) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia с edge-фильтром, позволяющим записывать спектры начиная с 50 cm^{-1} . Спектр КРС регистрировался по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica ($\times 50$ объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка 2 μm . Полученные спектры КРС были скорректированы на температурный фактор Бозе–Эйнштейна. Измерения проводились в лаборатории спектроскопии КРС кафедры „Нанотехнология“ Южного федерального университета.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 и в таблице приведены результаты исследований диэлектрических характеристик (температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости, измеренных вдоль ($\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0$) и перпендикулярно ($\varepsilon'_{\perp}/\varepsilon_0$) полярной оси c) монокристалла SBN-61. В интервале температур $T = 300\text{--}500$ К при понижении температуры наблюдается увеличение $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0$ (при $T = 360\text{--}500$ К дисперсия $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0(f)$ практически отсутствует) и формирование максимумов, T_{m1} , сдвигающихся в область более высоких температур по мере увеличения f и связанных с СЭ \rightarrow ПЭ ФП (P4b1 \rightarrow P4b2) [1,6], и „горба“ при $T \sim 335\text{--}340$ К (рис. 2, b), положение которого не зависит от f . Дальнейшее понижение температуры приводит к монотонному снижению $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0$ и уменьшению диэлектрической дисперсии (при $T < 100$ К в анализируемом диапазоне f дисперсия исчезает — вставка на рис. 1, a).

Характеристики монокристалла SBN-61

$\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0$ ($T = 300$ К)	1165
$\varepsilon'_{\perp}/\varepsilon_0$ ($T = 300$ К)	447
$\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0$ ($T = T_m$)	20228
$\varepsilon'_{\perp}/\varepsilon_0$ ($T = T_m$)	614
$T_m(f = 1$ kHz), К	345
T_d , К	360
T_f , К	335.6

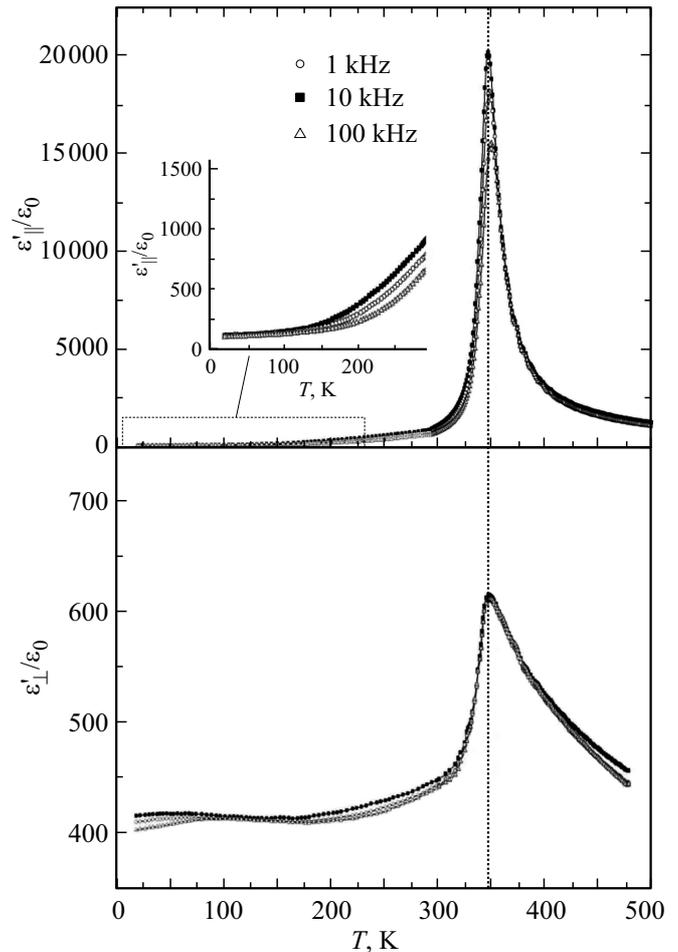


Рис. 1. Зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости монокристалла SBN-61 на частоте измерительного электрического поля 1, 10 и 100 kHz вдоль и перпендикулярно полярной оси c .

Из зависимостей $(\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0)^{-1}(T)$, иллюстрирующей выполнение закона Кюри–Вейсса, установлено (рис. 2, a), что температура Бёрнса, T_d , (температура зарождения полярных нанообластей в СЭ-релаксорах) составляет 360 К. При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля–Фулчера (рис. 2, a, вставка)

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

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.

Расчитанные значения E_{act} и f_0 (0.0121 eV и 10^{12} Hz, соответственно) близки к наблюдаемым в СЭ-релаксорах, а величина $T_f = 335.6$ К позволяет связать выявленные ранее аномалии на кривых $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0(T)$ в этой области температур с переходом SBN-61 из релаксорного (наполярного) состояния в макродомненное, в

котором, учитывая [7], „обычные“ объемные СЭ домены сосуществуют с приповерхностными наноразмерными доменами.

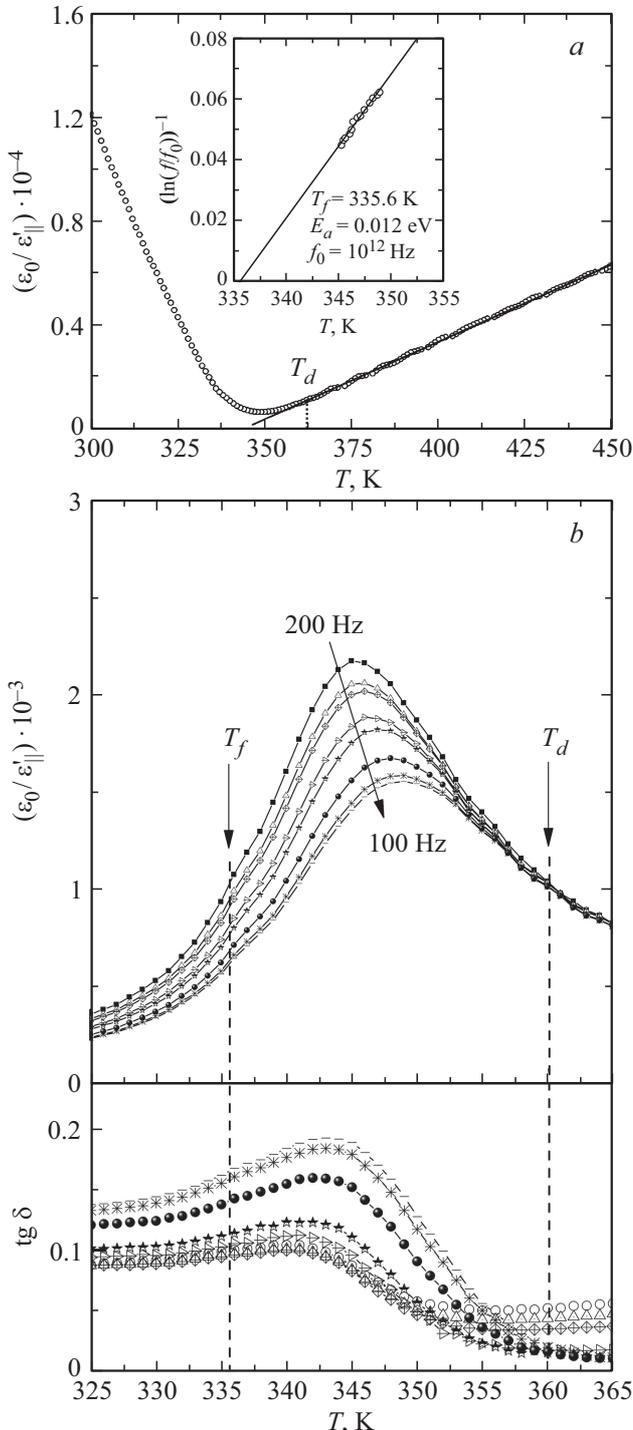


Рис. 2. *a* — Зависимость $(\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f = 10^5$ Hz монокристалла SBN-61, прямая линия — иллюстрация выполнения закона Кюри–Вейсса. На вставке — зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$, прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля–Фулчера. *b* — зависимости $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ монокристалла SBN-61 при $f = (200 \dots 10^5)$ Hz и $T = (325 \dots 365)$ K.

Как отмечено в [1,8], релаксорные свойства TP $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ обусловлены микроскопическим разупорядочением их структуры. Основу структуры SBN_x составляют два типа кристаллографически независимых NbO_6 -октаэдров, объединенных кислородными вершинами в трехмерный каркас. Наиболее узкие каналы треугольного сечения (каналы C) в SBN_x пусты; средние по диаметру каналы четырехугольного сечения (A1) заполняются только атомами Sr, наиболее крупные каналы пятиугольного сечения (A2) заполнены атомами Ba и Sr. По данным [3], заселенность канала A1 атомами Sr слабо зависит от состава, а релаксорные характеристики SBN_x в основном определяются статистикой заселения каналов A2 атомами Ba и Sr. Достаточно близкие значения T_f , T_{m1} , и T_d говорит о достаточно узком температурном размытии ФП для TP состава SBN-61 в сравнении с другими СЭ-релаксорами.

При рассмотрении кривых $\varepsilon'_{\perp}/\varepsilon_0(T)$ установлено, что при $T = 200\text{--}500$ K в объекте наблюдаются, в целом, аналогичные закономерности, однако ярко проявилась свойственная SBN_x сильная анизотропия диэлектрических характеристик в области ПЭ \rightarrow СЭ ФП (см. таблицу). При $T < 200$ K, как и в [8], на зависимостях $\varepsilon'_{\perp}/\varepsilon_0(T)$ формируются размытые частото-зависимые максимумы (T_{m2}), сдвигающиеся в область более высоких температур по мере увеличения f ($T_{m2}(f = 1 \text{ kHz}) = 53 \text{ K}$, $T_{m2}(f = 100 \text{ kHz}) = 101 \text{ K}$). Согласно результатам работ [9,10], посвященных исследованию акустических параметров, структуры и пирозффекта в SBN_x , появление этих аномалий связано с размытым низкотемпературным СЭ \rightarrow СЭ фазовым переходом из тетрагональной в моноклинную фазу. Последнее характеризуется появлением в SBN_x компоненты спонтанной поляризации в перпендикулярном оси c направлении [8], а учитывая результаты [8] ее кластеры могут существовать и давать вклад в диэлектрический отклик и при $T > 200$ K.

Таким образом, результаты исследования диэлектрических характеристик монокристаллов SBN-61 показали, что в объекте в температурном интервале $10\text{--}500$ K происходит достаточно сложная последовательность фазовых превращений. Это необходимо учитывать при прогнозировании характеристик тонких пленок SBN-61, так как возникающие на стадии формирования гетероструктуры деформационные поля могут привести к сдвигу температур ФП в объекте или же появлению новых фазовых состояний, не реализуемых в монокристаллах [4]. Учитывая выше сказанное, были проведены исследования и сопоставлены структура и динамика решетки монокристаллов и тонких пленок SBN-61.

На полученных $\theta\text{--}2\theta$ рентгенограммах гетероструктуры SBN-61/(001)MgO видны только (00l) отражения от пленки и подложки, что свидетельствует об отсутствии примесных фаз (рис. 3, *a*). Доказательство эпитаксиального роста было получено из φ -сканирования отражений (113) подложки и (221) пленки SBN-61

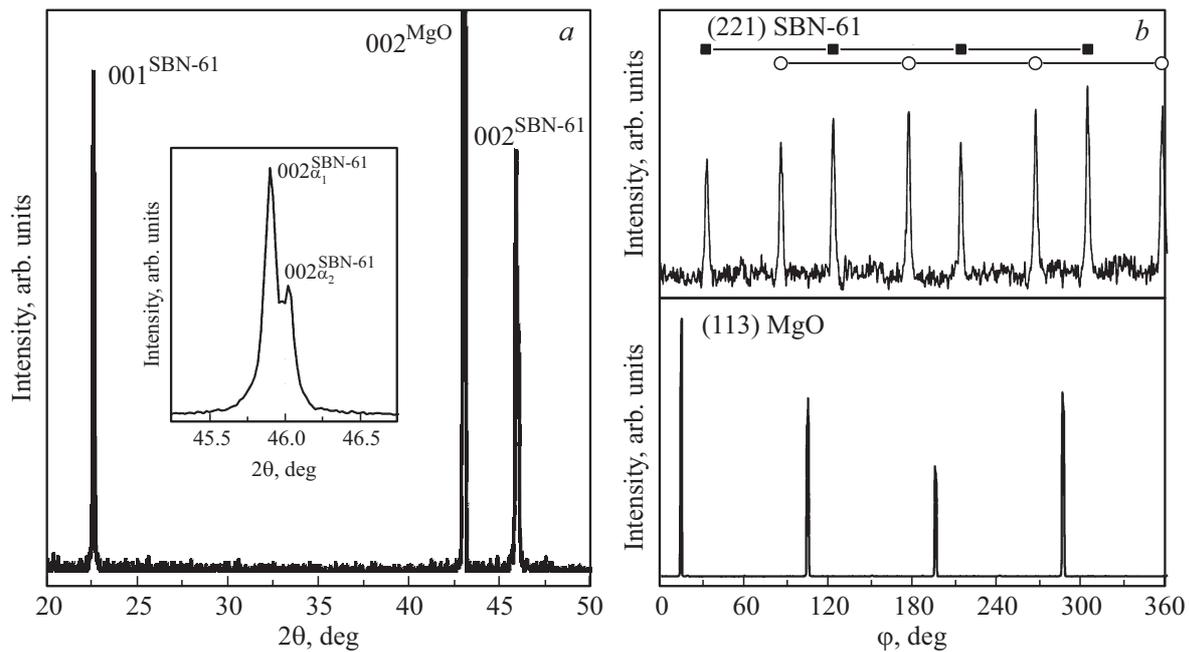


Рис. 3. *a* — θ - 2θ рентгенограмма пленки SBN-61/(001)MgO, на вставке отражение (002) пленки; *b* — ϕ -сканирование отражений (113) подложки MgO и (221) пленки SBN-61, где квадраты и кружки соответствуют ориентационным доменам $+18.4$ и -18.4 соответственно.

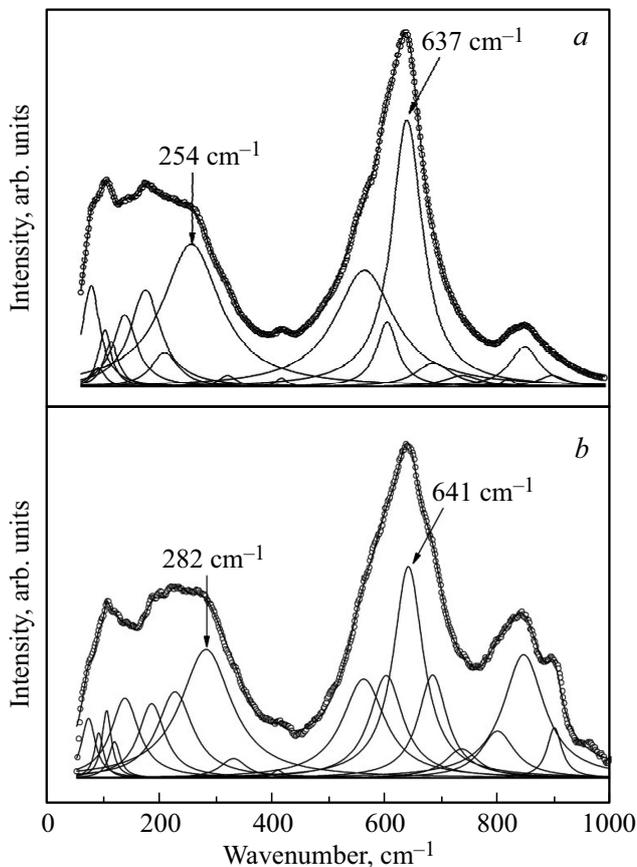


Рис. 4. Спектры КРС кристалла SBN-61 (*a*) и пленки SBN-61/(001)MgO (*b*).

(рис. 3, *b*). На ϕ -сканировании отражения (221) пленки присутствуют восемь отражений что соответствует двум ориентационным доменам в пленке. Кристаллографические оси [001] данных ориентационных доменов повернуты на $\pm 18.4^\circ$ относительно оси [001] подложки. Из положений максимумов отражений были определены параметры элементарной ячейки. Следует отметить, что для обоих ориентационных доменов параметры решетки одинаковы, к тому же параметры решетки a и b в плоскости сопряжения равны между собой для обоих ориентационных доменов.

Таким образом, полученные параметры элементарной ячейки пленки SBN-61/(001)MgO равны: $c = 0.3954 \pm 0.0001$ nm; $a = b = 1.245 \pm 0.001$ nm. Сравняя полученные параметры элементарной ячейки с параметрами монокристаллического образца ($a_b = 1.2456$ nm, $c_b = 0.3936$ nm) видно, что пленка практически не имеет деформации в плоскости сопряжения, однако сильно растянута в направлении полярной оси [001] (двумерные деформации элементарной ячейки $\epsilon_{33} = (c - c_b)/c_b \cdot 100\% = 0.45\%$). Из кривой качания установлено, что вертикальная разориентировка менее 1° , а из ϕ -сканирования — азимутальная разориентировка меньше 2.7° , что говорит о достаточно высоком качестве полученной гетероструктуры.

На рис. 4 показаны спектры КРС кристалла SBN-61 и пленки SBN-61/(001)MgO. Для определения параметров отдельных линий экспериментальные спектры КРС были аппроксимированы набором лоренцианов. Согласно правилам отбора для TP SBN_x существуют 135 колебательных мод (3×45), включая 3 акустические моды.

Из пяти неприводимых представлений A_1 , A_2 , B_1 , B_2 и E , только A_2 является неактивным и в КРС- и в ИК-спектрах. Моды симметрии B активны в КРС, а моды A_1 и E активны и в КРС, и в ИК. Однако, соответствующие линии, наблюдаемые в экспериментальных спектрах кристаллов SBN_x [11] достаточно широки, а их количество значительно меньше теоретически предсказанных мод [12]. Это связывается, в первую очередь, с катионной неупорядоченностью в структуре ТВБ [6], и, как следствие, — с нарушением правил отбора по волновому вектору в центре зоны Бриллюэна [13]. Также для мод с близкими частотами возможно вырождение их в одну полосу, что вносит дополнительный вклад в уширение КРС-спектра. Все это позволяет изучить только ограниченное число спектральных особенностей. Кристалл MgO не имеет КРС-активных мод первого порядка, однако может наблюдаться спектр второго порядка [14]. Линия 900 см^{-1} в спектре $SBN-61/(001)MgO$ относится к спектру второго порядка подложки MgO .

Как видно из рис. 4, все характерные особенности для спектров структур типа ТВБ сохраняются и в спектрах пленки $SBN-61/(001)MgO$, что также свидетельствует о сохранении в пленках тетрагональной симметрии. Однако положение частот нескольких линий сдвинуты относительно аналогичных линий в кристалле $SBN-61$. Наибольший вклад в интенсивность спектра кристалла $SBN-61$ вносят три широкие полосы на частотах 254 см^{-1} , 637 см^{-1} и 846 см^{-1} . Первые две интенсивные линии, наблюдавшиеся и в ряде других сегнетоэлектрических кристаллов, как показано в [15], являются A_1 фононами и относятся к внутренним колебаниям $NbO_3(NbO_6)$ октаэдра, соответствующие движению ионов вдоль оси Z . Линия на частоте 846 см^{-1} может быть отнесена к B_1 и B_2 фононам, которые не дают вклад в поляризацию [13]. В пленке $SBN-61/(001)MgO$ происходит некоторое перераспределение интенсивностей линий и их уширение, наблюдается сдвиг первых двух интенсивных полос на частоты 282 см^{-1} и 641 см^{-1} , соответственно. При этом полоса в районе 846 см^{-1} не изменяет своего частотного положения.

Сдвиг и уширение этих линий в спектрах КРС, с нашей точки зрения, могут быть обусловлены деформацией кристаллической решетки и дополнительным структурным разупорядочением в пленке $SBN-61$.

4. Выводы и заключение

Исследование диэлектрических характеристик монокристаллов $SBN-61$ в интервале $10-500\text{ К}$ позволило установить температурные области существования двух размытых фазовых переходов: низкотемпературного сегнето \rightarrow сегнетоэлектрического фазового перехода при вариациях кристаллической структуры и фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу ($345-355\text{ К}$).

При исследовании структуры и динамики решетки гетероструктуры $SBN-61/(001)MgO$ установлено, что элементарной ячейке пленки $SBN-61$, выращенной в рамках одностадийной технологии роста при повышенных давлениях кислорода, свойственна тетрагональная симметрия. В сравнении с монокристаллическим образцом решетки $SBN-61/(001)MgO$ практически не деформирована в плоскости сопряжения с подложкой, но вытянута в направлении полярной оси. Ранее нами было показано, что в случае c -ориентированных пленок $SBN-50/Pt/Al_2O_3$ более низкие деформационные эффекты приводят к росту T_d и снижению величины показателя преломления луча [16]. Это позволяет ожидать в гетероструктурах $SBN-61/(001)MgO$, в частности, усиления оптической анизотропии и смещения фазового перехода $СЭ \rightarrow ПЭ$ в более высокотемпературную область.

Полученные результаты могут быть использованы при получении и исследовании свойств гетероструктур на основе твердых растворов ниобатов бария—стронция.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] В.Я. Шур, В.А. Шихова, Д.В. Пелегов, А.В. Иевлев, Л.И. Ивлева. ФТТ **53**, 2195 (2011).
- [3] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. ФТТ **42**, 1668 (2000).
- [4] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [5] 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).
- [6] P.V. Jamieson. J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
- [7] С.А. Борисов, Н.М. Окунева, С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Т.Р. Волк, А.В. Филимонов. ФТТ **55**, 295 (2013).
- [8] E. Buixaderas, M. Savinov, M. Kempa, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, R. Pankrath, S. Kapphan. J. Phys.: Condens. Matter. **17**, 653 (2005).
- [9] А.С. Пилипенко, А.И. Бурханов, Л.И. Ивлева. ФТТ **51**, 543 (2009).
- [10] Y. Xu, Z. Li, W. Li, H. Wang, H. Chen. Phys. Rev. B **40**, 11902 (1989).
- [11] E. Amzallag, T.S. Chang, R.H. Pantell, R.S. Feigelson. J. Appl. Phys. **42**, 3254 (1971).
- [12] K. Samanta, A.K. Arora, T.R. Ravindran, S. Ganesamoorthy, K. Kitamura, S. Takekawa. Vibrat. Spectroscopy **62**, 273 (2012).
- [13] R.E. Wilde. J. Raman Spectroscopy **22**, 321 (1991).
- [14] N.B. Manson, W. Von der Ohe, S.L. Chodos. Phys. Rev. B **3**, 1968 (1971).
- [15] K.G. Bartlett, L.S. Wall. J. Appl. Phys. **44** 5192 (1973).
- [16] А.В. Павленко, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков. Письма в ЖТФ **44**, 30 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская