08

Переключение поляризации вдоль подложки в тонких пленках Ві₄Ті₃О₁₂ при различных деформационных напряжениях

© В.М. Мухортов, Д.В. Стрюков, С.В. Бирюков, Ю.И. Головко

Федеральный исследовательский центр Южный научный РАН (ЮНЦ РАН),

344006 Ростов-на-Дону, Россия e-mail: mukhortov1944@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2019 г. В окончательной редакции 23 мая 2019 г. Принято к публикации 17 июня 2019 г.

Проведено исследование монокристаллических пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ с предварительно осажденным 4 nm подслоем $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ на подложках (001) MgO. В полученных гетероструктурах наблюдался поворот элементарных ячеек пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$ на угол 45° относительно ячеек подложки MgO в плоскости сопряжения. В пленках присутствуют деформации элементарной ячейки, зависящие от толщины $Bi_4Ti_3O_{12}$, и при толщине ~ 40 nm происходит смена знака деформации. Переключаемая спонтанная поляризация $Bi_4Ti_3O_{12}$ в плоскости сопряжения при 180° доменной структуры возникает при толщине, равной 10 nm, и увеличивается с толщиной до $54\mu C/cm^2$. Изучение диэлектрических характеристик пленок подтвердило существование анизотропии свойств в плоскости сопряжения и влияние деформации элементарной ячейки на свойства гетероструктур.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, тонкая пленка, диэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48673.205-19a

Введение

Переключение поляризации является фундаментальной особенностью сегнетоэлектрических материалов, которое лежит в основе множества приложений, и поэтому более полувека привлекает внимание научного сообщества. Увеличивающаяся миниатюризация в сегнетоэлектрических материалах приводит к сложной доменной структуре, что обусловливает новые функциональные возможности, которые могут быть особенно полезны для разработки электронно-перестраиваемых устройств оптического и субмиллиметрового диапазонов. Большинство исследований в тонких пленках фокусируется на 180° доменных структурах с поляризацией вверх/вниз [1,2] для сегнетоэлектрических запоминающих устройств, в то время как доменные структуры с вектором поляризации, лежащим в плоскости пленки, изучены мало. Однако такие структуры потенциально полезны, например, в оптических устройствах, в которых доменами с вертикальными доменными стенками можно манипулировать оптически, или в ультратонких пленках, где необходимо избежать влияния поля деполяризации. Многие предыдущие исследования рассматривали сегнетоэлектрическое переключение как чисто физический процесс, в котором поляризация полностью контролируется суперпозицией электрических полей [3,4]. В течение последних 5 лет несколько экспериментальных исследований были посвящены влиянию геометрического эффекта на наноразмерные доменные структуры [2,5].

В сегнетоэлектрических тонких пленках эпитаксиальная деформация может использоваться как дополнительный параметр при формировании конфигурации

доменов. Интенсивная теоретическая работа была проведена на нескольких сегнетоэлектрических материалах с целью предсказания изменений сегнетоэлектрических доменных структур, вызванных деформациями [6–8]. Экспериментально эпитаксиальные деформации обычно создаются путем выращивания высококачественных тонких пленок на подходящих подложках [9–12]. Однако ограниченное количество доступных подложек препятствует непрерывной настройке эпитаксиальной деформации в одном данном материале. Чтобы непрерывно контролировать величину эпитаксиальной деформации от сжатия до растяжения и получать доступ ко всему разнообразию доступных фаз, можно использовать подходящую комбинацию сегнетоэлектрических слоев и подложки.

В настоящей работе мы используем эпитаксиальный рост в тонких пленках $Bi_3Ti_4O_{12}$ переменной толщины на подложке MgO с использованием подслоя $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ (BST). Управление деформацией при неизменности структурного совершенства гетероструктуры осуществлялось изменением толщины сегнетоэлектрического слоя при сохранении направления поляризации в плоскости подложки.

Объекты и методы исследования

Титанат висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BTO) представляет собой соединение фазы Ауривиллиуса с чередованием вдоль оси с слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$ и перовскитоподобных $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$. В параэлектрической фазе BTO имеет тетрагональную симметрию, которая при фазовом переходе

 $(675^{\circ}\mathrm{C})$ понижается до сегнетоэлектрической моноклинной за счет смещения катионов $\mathrm{Bi^{3+}}$ вместе с наклоном и искажением кислородных октаэдров $\mathrm{TiO_6}$. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ составляют $a=0.5450\,\mathrm{nm},\ b=0.5406\,\mathrm{nm}$ и $c=3.2834\,\mathrm{nm},\ a$ угол моноклинного искажения крайне мал и равен 89.9° . Физические свойства кристаллов титаната висмута также согласуются именно с моноклинной симметрией — в $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ наблюдались два направления для спонтанной поляризации вдоль осей a и c [13,14]. При этом поляризация вдоль оси с не превышает $4\mu\mathrm{C/cm^2}$, в то время как вдоль оси а поляризация достигает $50\,\mu\mathrm{C/cm^2}$.

Тонкие пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$ с подслоем $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ получены методом ВЧ-катодного распыления. Подробно методика распыления была описана ранее в работе [15], где было показано, что структурное состояние пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ зависит от подслоя $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Например, использование подслоя Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ приводит к росту пленки Ві₄Ті₃О₁₂ в монокристаллическом состоянии на подложке (001) Si. Была получена серия тонких пленок Ві₄Ті₃О₁₂ различной толщины на подложках (100) MgO с использованием подслоя Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ (толщиной $\sim 4\,\mathrm{nm}$) при температурах подложки более $400^{\circ}\mathrm{C}$. Шероховатость поверхности не превышала $\sim 0.4\,\mathrm{nm}$. Следует также отметить, что при осаждении Ві₄Ті₃О₁₂ непосредственно на (100) MgO рост пленки происходит в виде текстуры с направлением оси c, перпендикулярном подложке.

Рентгенодифракционные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (Си K_{α} -излучение). Исследования проведены с использованием различных методов съемки в симметричных и асимметричных геометриях.

Для исследования диэлектрических характеристик на поверхность пленок наносились планарные алюминиевые электроды с подслоем ванадия в геометрии встречно штыревого преобразователя (ВШП). Электроды состоят из 75 штырей с перекрытием штырей 318 µm при диэлектрическом зазоре между штырями 2 μ m. В области перекрытия планарных электродов их толщина составляла $0.3 \, \mu \text{m}$, а для обеспечения устойчивого контакта с зондом вне зоны перекрытия толщина электрода составляла 3.4 μm. Использовалась измерительная станция РМ-5 МістоТес. Емкость, проводимость и токи утечки планарных конденсаторов определялись с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов Keihtley 4200SCS на частоте 1 MHz. Амплитуда измерительного сигнала составляла 50 mV, напряжение смещения варьировало от -40 до +40 V.

Результаты и обсуждение

Рентгенодифракционное исследование пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ толщиной от 5 до 430 nm с подслоем $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ показало, что на $\theta-2\theta$ рентгенограммах

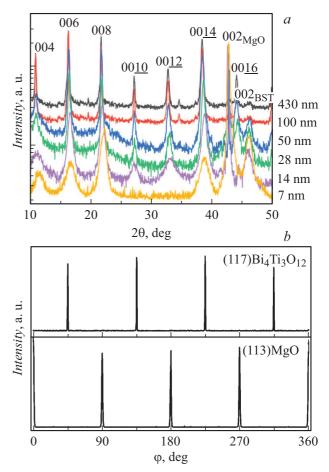


Рис. 1. θ — 2θ рентгенограмма эпитаксиальной пленки Ві $_4$ Ті $_3$ О $_{12}$ толщиной 430 nm (a), φ — сканы отражений (117) пленки Ві $_4$ Ті $_3$ О $_{12}$ и (113) подложки MgO (b).

присутствуют только отражения от плоскостей (00l) пленки и подложки MgO (рис. 1,a). Это доказывает, что в исследованных пленках $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ кристаллографическая ось [001] сонаправлена с нормалью к плоскости подложки (ось [001]), а соответственно оси a и b лежат в плоскости сопряжения.

С помощью φ -сканирования в асимметричной геометрии (рис. 1, b) было установлено, что пленки являются эпитаксиальными. Сравнение угловых положений на φ -сканированиии отражений (117) пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$ и отражений (113) подложки MgO показывает, что кристаллографические оси [110] пленки развернуты относительно осей [110] подложки на 45°. Полученные данные соответствуют следующим эпитаксиальным соотношениям: [110] $Bi_4Ti_3O_{12}$ || [100]MgO и [001] $Bi_4Ti_3O_{12}$ || [001]MgO. Ранее аналогичные результаты были получены для эпитаксиальных пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$, выращенных на (001) $SrTiO_3$ подложках [16]. Вертикальная разориентировка пленок составляет 0.82° , а азимутальная разориентировка — 0.4° .

Из полученных рентгенограмм пленок ${\rm Bi_4Ti_3O_{12}}$ разной толщины были рассчитаны параметры элементарной

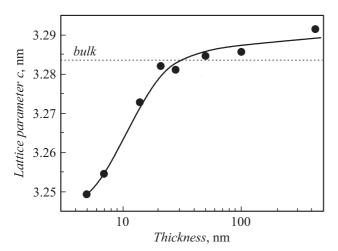


Рис. 2. Зависимость от толщины параметра решетки с пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$, выращенных эпитаксиально на MgO(001) с подслоем $(Ba,Sr)TiO_3$.

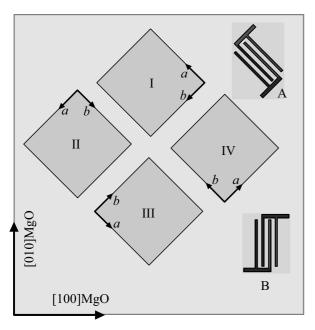


Рис. 3. Схема расположения планарных электродов.

ячейки c (рис. 2). Параметры a и b пленки $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ в плоскости подложки получены только для толстых (> $100\,\mathrm{nm}$) пленок из положений максимумов отражений (2014) и (0214) пленок, из которых следует что, $a\approx b=0.538\pm0.005\,\mathrm{nm}$. Вычисление параметров элементарной ячейки проводилось в предположении, что ячейка $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ является орторомбической.

Сравнение полученных параметров элементарных ячеек пленок с параметрами для объемных образцов (рис. 2) показывает, что для толстых пленок параметр решетки c больше, чем параметр c объемного материала, а параметр a — меньше, чем в объемном материале. Это свидетельствует о наличии деформаций растяжения элементарной ячейки в направлении нормали к

плоскости подложки и сжатия в плоскости сопряжения. А в пленках с толщиной менее 40 nm параметр решетки с меньше, чем параметр решетки объемного материала, что свидетельствует о том, что в предположении неизменности объема элементарной ячейки в пленках присутствуют деформации сжатия в направлении нормали к плоскости подложки и растяжения в плоскости сопряжения. Наличие дифракционных отражений, начиная с толщины пленки 7 nm, доказывает высокую степень ориентации кристаллографических направлений пленки и подложки, а малая ширина дифракционных отражений и невысокие значения микродеформаций второго рода свидетельствуют о высоком структурном совершенстве гетероструктур Ві₄Ті₃О₁₂/Ва_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃/MgO(001).

В соответствии с полученными данными о повороте в гетероструктурах в плоскости сопряжения кристаллографической оси [100] пленки на угол $\pm 45^{\circ}$ относительно оси [100] подложки, на пленки напылялись одновременно два типа планарных ВШП электродов (рис. 3): "А" — штыри параллельны оси [110] MgO; "В" — штыри параллельны оси [010] MgO. В плоскости подложки компонента поляризации в пленке направлена

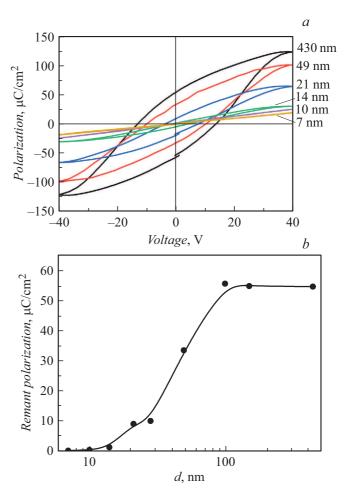


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса для пленок $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ различной толщины (a); зависимость остаточной поляризации от толщины пленки $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ (b).

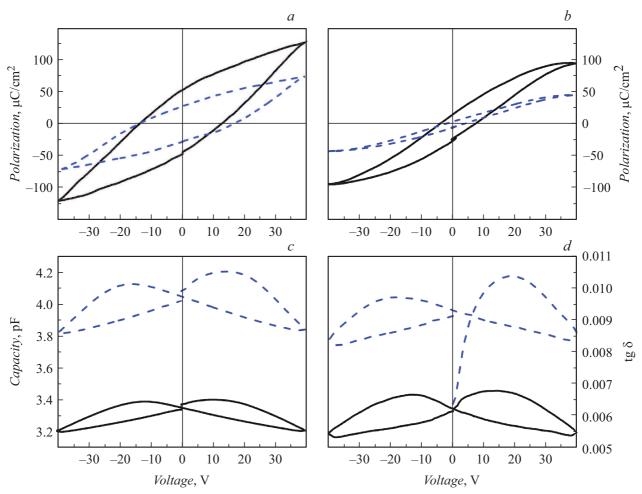


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$. толщиной 430 nm (a) и 21 nm (b), а также вольт-фарадные характеристики (c) и тангенс угла диэлектрических потерь (d) от внешнего напряжения для пленки толщиной 21 nm, где сплошные линии — данные для "А"-типа планарных электродов и штриховые линии — для "В"-электродов.

по оси a, поэтому в пленке возможны четыре направления поляризации и соответственно четыре конфигурации доменов — I, II, III, IV, как показано схематично на рис. 3, ось c направлена перпендикулярно плоскости рисунка.

Для планарных электродов "А" поляризация в доменах II и IV направлена вдоль поля, а в доменах I и III поляризация составляет угол 90° с направлением поля, следовательно, в них переключение поляризации невозможно, поскольку она в $\mathrm{Bi_4Ti_3O_{12}}$ не может быть направлена по оси b. Для электродов "В" поляризация во всех случаях составляет угол 45° с направлением поля. И соответственно для электродов "В" для всех четырех доменов имеется составляющая поля, приводящая к 180° переключению поляризации. Поэтому диэлектрические характеристики должны отражать данную анизотропию.

Динамика переключения исследовалась при помощи модифицированной методики Сойера—Тауэра в широком диапазоне напряжений на частоте 32 Hz. Для устранения неконтролируемого фазового сдвига между напряжением развертки и измеряемым поляризационным сигналом

регистрационные схемы обоих каналов были полностью идентичны. Для регистрации поляризации применялся измерительный усилитель с высоким значением входного сопротивления $R\sim 50\,\mathrm{M}\Omega$ и величиной эталонной емкости $C_{\rm st}=1\,\mu{\rm F}$. На рис. 4 приведены петли диэлектрического гистерезиса и остаточной поляризации для пленок Ві₄Ті₃О₁₂ различной толщины. При толщинах пленок менее 10 nm переключения поляризации не наблюдается. Зависимость заряда на электродах ВШП от напряжения развертки представляет собой линейную зависимость, характерную для заряда линейного конденсатора. Заметная, превышающая уровень помех, остаточная поляризация появляется у пленки толщиной 14 nm. Далее остаточная поляризация возрастает до величины $\sim 50\,\mu\text{C/cm}^2$ при увеличении толщины гетероструктуры до 100 nm и практически не изменяется с дальнейшим ее ростом. Подобное поведение поляризации в определенной степени коррелирует с описанной выше сменой деформаций растяжения на деформации сжатия в плоскости пленки при изменении ее толщины.

На рис. 5 приведены петли диэлектрического гистерезиса для двух типов электродов, которые также свидетельствуют о том, что в гетероэпитаксиальных структурах $\rm Bi_4Ti_3O_{12}/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3/MgO~(001)$ имеется достаточно сильная анизотропия свойств, которая хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Реориентируемая поляризация выше в случае, когда поле направлено вдоль оси а двух типов доменов. Хотя при другом расположении электродов в процессе переключения участвуют все четыре типа доменов, эффективная проекция поля, прикладываемого к домену, меньше вследствие угла в 45° между кристаллографической осью [100] MgO и штырями ВШП. Учитывая нелинейную зависимость поляризации от смещающего поля, можно утверждать, что уменьшение эффективного значения прикладываемого поля вызывает резкое уменьшение переключаемой поляризации, составляющей, в свою очередь, также угол 45° с направлением поля. Следовательно, в подобном случае при переключении мы получаем меньшее значение реориентируемой поляризации при большем числе доменов, вовлеченных в процесс переключения. То есть суммарная проекция переключаемой поляризации от двух доменов, оси а которых составляют с полем угол 45°, на направление действия поля меньше, чем у одного домена с осью а, параллельной полю. Например, для пленки толщиной 105 nm полная поляризация $P_{[100]} = 70.6 \,\mu\text{C/cm}^2$, а остаточная $P_{[100]{
m res}}=54.3\,\mu{
m C/cm}^2$ в то время как $P_{[110]\text{res}} = 22.3 \,\mu\text{C/cm}^2$.

Аналогичным образом ведет себя и зависимость емкости от внешнего поля. На рис. 5 приведены вольтфарадные характеристики для планарных электродов с различным расположением относительно направления [100] MgO, из которых видно, что перестройка емкости под действием внешнего поля больше при переключении поляризации в двух типах доменов, имеющих ось а, параллельную внешнему полю. Особенно отчетливо это проявляется при небольших внешних полях. Объяснение, как и в случае переполяризации, заключается в нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости от величины прикладываемого поля и в уменьшении проекции поля, направленной по оси a, по сравнению с приложенным. Отсутствие сильной зависимости емкости тестируемых образцов от приложенного напряжения подтверждает возможность широкого применения подобных гетероструктур на основе Bi₄Ti₃O₁₂ в интегральной оптике. Действительно, быстродействие и ширина полосы интегрально оптических модуляторов в основном определятся конфигурацией и схемой согласования микрополосковых электродов. Поэтому невысокое значение диэлектрической проницаемости и слабая зависимость ее от внешнего поля в монокристаллических пленках Ві₄Ті₃О₁₂ позволит создавать эффективные сверхвысокочастотные микрополосковые линии, как основного элемента сверхскоростных оптических модуляторов, а учитывая высокое значение электрооптического коэффициента [17], можно надеяться на использование исследуемых гетероструктур в оптических сверхскоростных модуляторах.

Заключение

Показана возможность создания монокристаллических пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ с высоким структурным совершенством на подложках MgO(001) с предварительно осажденным подслоем $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ толщиной 4 nm с помощью прерывистого высокочастотного распыления. Обнаружено, что в плоскости сопряжения кристаллографические оси пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ развернуты относительно осей подложки MgO на $\pm 45^\circ$ независимо от толщины пленки. Установлено, что в гетероструктуре $MgO(001)-Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3-Bi_4Ti_3O_{12}$ наблюдается смена знака деформации элементарной ячейки пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ при изменении ее толщины. Так, при толщине <40 nm в пленке $Bi_4Ti_3O_{12}$ наблюдаются деформации сжатия в направлении нормали к плоскости сопряжения, а при толщине ≥ 40 nm — деформации растяжения.

С использованием планарной топологии электродов вдоль различных кристаллографических направлений пленки, произведено сравнение диэлектрических свойств вдоль осей [100] и [010] пленки ${\rm Bi_4Ti_3O_{12}}$. Обнаружено, что пленки ${\rm Bi_4Ti_3O_{12}}$ имеют сильную анизотропию диэлектрического отклика вдоль этих направлений, которая уменьшается с увеличением толщины пленки. Показано, что при толщине более 100 nm остаточная поляризация достигает величины $P_{[100]{\rm res}}=54.3\,\mu{\rm C/cm^2}$, а $P_{[010]{\rm res}}=26.3\,\mu{\rm C/cm^2}$. Установлена критическая толщина пленки ~ 14 nm, ниже которой сегнетоэлектрическое состояние не проявляется.

Финансирование работы

Государственное задание по проекту № 0120-1354-247, грант РФФИ № 16-29-14013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Catalan G., Seidel J., Ramesh R., Scott J.F. // Rev. Mod. Phys. 2012. Vol. 84. P. 119. DOI: 10.1103/RevModPhys.84.119
- [2] Kornev I., Fu H., Bellaiche L. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93.
 P. 196104. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.196104
- [3] Maksymovych P., Jesse S., Yu P., Ramesh R., Baddorf A.P., Kalinin S.V. // Science. 2009. Vol. 324. P. 1421–1425. DOI: 10.1126/science.1171200
- [4] Gregg J.M. // Ferroelectrics. 2012. Vol. 433. P. 74–87. DOI: 10.1080/00150193.2012.678131
- [5] Prosandeev S., Ponomareva I., Kornev I., Naumov I., Bellaiche L. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 237601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.237601

- [6] Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 1988.
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1988
- [7] Zembilgotov A.G., Pertsev N.A., Bottger U., Waser R. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 052903. DOI: 10.1063/1.1855389
- [8] Nesterov O., Matzen S., Magen C., Vlooswijk A.H.G., Catalan G., Noheda B. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. P. 142901. DOI: 10.1063/1.4823536
- [9] Schlom D.G., Chen L.-Q., Eom C.-B., Rabe K.M., Streiffer S.K., Triscone J.-M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2007.
 Vol. 37. P. 589.
 DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.061206.113016
- [10] Matzen S., Nesterov O., Rispens G., Heuver J.A., Biegalski M., Christen H.M., Noheda B. // Nature Commun. 2014. Vol. 5. P. 4415. DOI: 10.1038/ncomms5415
- [11] Rispens G., Heuver J.A., Noheda B. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 262901. DOI: 10.1063/1.3532103.
- [12] Стрюков Д.В., Мухортов В.М., Бирюков С.В., Головко Ю.И. // Наука юга России. 2017. Т. 13. В. 1. С. 18–24.
- [13] Ye W., Lu C., You P., Liang K., Zhou Y. // J. Appl. Cryst. 2013.
 Vol. 46. P. 798–800. DOI: 10.1107/S0021889813009126
- [14] Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L., Willis A.C. // Acta Cryst. Sect. B. 1990. Vol. 46. P. 474–487. DOI: 10.1107/S0108768190003251
- [15] Анохин А.С., Бирюков С.В., Головко Ю.И., Мухортов В.М. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 2. С. 278. [Anokhin A.S., Biryukov S.V., Golovko Yu.I., Mukhortov V.M. // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61. P. 139. DOI: 10.1134/S1063783419020033]
- [16] Pan X.Q., Jiang J.C., Theis C.D., Schlom D.G. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. N 12. P. 2315–2317. DOI: 10.1063/1.1611277
- [17] Lee Jang-Sik, Kang B.S., Lin Y., Li Y., Jia Q.X. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 1984. DOI: 10.1063/1.1459115