

06.1;06.5

Структура и сегнетоэлектрические свойства гетероэпитаксиальных тонких пленок NaNbO_3 , полученных методом RF-катодного распыления

© А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, Н.В. Тер-Оганесян²¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 9 октября 2019 г.

Принято к публикации 14 октября 2019 г.

Впервые методом RF-катодного распыления в атмосфере кислорода получены тонкие пленки NaNbO_3 на подложке $\text{MgO}(001)$, на которую предварительно был осажден слой SrRuO_3 . По данным рентгенодифракционного анализа установлено, что пленки являются однофазными и монокристаллическими. Параметры элементарных ячеек в тетрагональном приближении для слоев NaNbO_3 и SrRuO_3 составили $c_{\text{NaNbO}_3} = 0.3940$ (1) nm, $a_{\text{NaNbO}_3} = 0.389$ (1) nm; $c_{\text{SrRuO}_3} = 0.4004$ (1) nm, $a_{\text{SrRuO}_3} = 0.392$ (3) nm. Деформация элементарной ячейки для NaNbO_3 составила $\epsilon_{33} = 0.007$, $\epsilon_{11} = 0.002$. Диэлектрические и пьезоэлектрические измерения свидетельствуют о том, что пленки находятся в сегнетоэлектрическом состоянии.

Ключевые слова: тонкие пленки, ниобат натрия, диэлектрические характеристики, деформация элементарной ячейки.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48945.18046

Антисегнетоэлектрики (АСЭ) со структурой типа перовскита в последние годы привлекают к себе значительное внимание в физическом материаловедении, что связано с перспективами их использования, в частности, в устройствах хранения и накопления энергии [1] или в качестве катализаторов [2]. Одним из ярких представителей данной группы материалов является ниобат натрия — NaNbO_3 . Впервые в крупнокристаллическом состоянии он был синтезирован в 1951 г., а в виде тонких пленок, которым посвящена настоящая работа, получен относительно недавно — 10–15 лет назад. Авторами ряда работ показано, что в тонких пленках NaNbO_3 могут реализовываться как АСЭ-, так и сегнетоэлектрические (СЭ) состояния с величиной спонтанной поляризации до $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [3–5], а в гетероструктуре $\text{NaNbO}_3/(110)\text{NdGaO}_3$ по данным диэлектрической спектроскопии имеет место большая анизотропия диэлектрической проницаемости и проявляются свойства СЭ-релаксоров с характерной дисперсией при сегнетопараэлектрическом фазовом переходе [6]. Проведенный нами анализ литературы показал, что эффекты „деформационной инженерии“ (изменение свойств материала под воздействием деформационных полей различной природы) в случае ниобата натрия проявляются достаточно ярко, однако полученные различными научными коллективами результаты часто разнятся, что свидетельствует о существенной зависимости его свойств от технологии роста пленок. Особенностью NaNbO_3 является наличие у него необычно большого для оксидов семейства перовскита числа структурных фазовых переходов, природа которых, несмотря на имеющийся огромный

экспериментальный материал, полностью не выяснена. Настоящая работа посвящена получению гетероэпитаксиальных тонких пленок NaNbO_3 одностадийным методом RF-катодного распыления и исследованию их структуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

Напыление пленок NaNbO_3 (NNO) и SrRuO_3 (SRO), используемого в качестве нижнего электрода при диэлектрических измерениях, осуществлялось методом высокочастотного распыления на установке „Плазма 50 СЭ“ (ЦКП ЮНЦ РАН). В качестве подложки использовался монокристаллический MgO среза (001) толщиной 0.5 mm (производитель — фирма „МТИ Corporation“, USA). Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались с помощью рентгенографирования на дифрактометре „ДРОН-4-07“ методом $\theta/2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Измерения вольт-фарадных характеристик $C(U)$ осуществлялись на анализаторе TF Analyzer 2000 (ЦКП НИИ физики ЮФУ). Продольный пьезомодуль d_{33} измерялся квазистатическим методом на частоте 800 Hz с применением методики, подробно описанной в [7]. Смещающее пилообразное напряжение подавалось с использованием генератора сигналов специальной формы АК ИП 3408/2.

На рис. 1 представлены результаты рентгенодифракционного анализа двухслойной гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$, выращенной по технологии прерывистого напыления $\text{MgO}(001) \rightarrow \text{SrRuO}_3(200 \text{ nm})/\text{MgO}(001) \rightarrow \text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3(200 \text{ nm})/\text{MgO}(001)$. В исследованной гетероструктуре не обнаружено следов

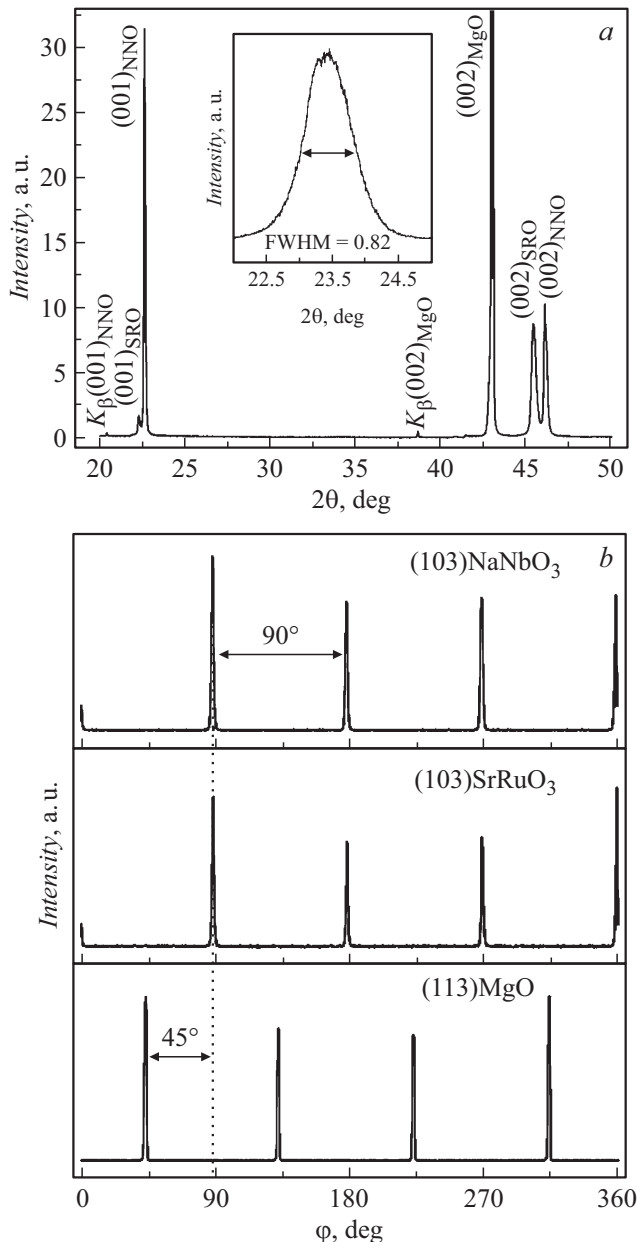


Рис. 1. *a* — θ - 2θ -рентгенограмма пленки NaNbO_3 (300 nm)/ SrRuO_3 (200 nm)/ MgO . На вставке — кривая качания рефлекса (002) слоя NaNbO_3 . *b* — ϕ -сканирование отражений (113) MgO и (103) слоев NaNbO_3 и SrRuO_3 .

примесных фаз. Эпитаксиальный рост каждого слоя был доказан с помощью ϕ -сканирования отражений (103) слоев NaNbO_3 и SrRuO_3 . Сравнение угловых положений рефлексов (103) слоев пленки с рефлексами (113) подложки, а также тот факт, что на θ - 2θ -рентгенограммах присутствовали только отражения типа (00 l) для подложки MgO и каждого слоя NaNbO_3 и SrRuO_3 , позволяют утверждать, что слои гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ получены при полной параллельной ориентации с подложкой. Иначе говоря, кристаллографические оси каждого из слоев

пленки параллельны осям подложки, что соответствует следующим эпитаксиальным соотношениям:

$$[100]\text{NaNbO}_3 \parallel [100]\text{SrRuO}_3 \parallel [100]\text{MgO};$$

$$[001]\text{NaNbO}_3 \parallel [001]\text{SrRuO}_3 \parallel [001]\text{MgO}.$$

Поверхность пленки NaNbO_3 , анализ которой проводился методами атомно-силовой микроскопии, характеризуется довольно низкой шероховатостью, составляющей величину ~ 8 nm, которая по мере уменьшения толщины пленки снижалась. Вместе с результатами представленного выше рентгенодифракционного анализа это свидетельствует о том, что исследуемые пленки ниобата натрия были выращены, вероятнее всего, по механизму Вольмера–Вебера. При данном механизме роста пленка NaNbO_3 начинает образовываться в виде трехмерных зародышей на поверхности подложки, которые в дальнейшем срстаются в процессе роста.

Анализ полученных данных для обоих слоев гетероструктуры позволяет установить, что параметры элементарной ячейки a и b примерно равны между собой, а угол между ними равен $\gamma = 90^\circ$. В тетрагональном приближении параметры элементарных ячеек для каждого слоя NaNbO_3 и SrRuO_3 отдельно были следующими: $c_{\text{NaNbO}_3} = 0.3940$ (1) nm, $a_{\text{NaNbO}_3} = 0.389$ (1) nm; $c_{\text{SrRuO}_3} = 0.4004$ (1) nm, $a_{\text{SrRuO}_3} = 0.392$ (3) nm. Сравнение полученных параметров элементарной ячейки NaNbO_3 с параметрами для объемного материала ($a = c = 0.3914$ nm, $b = 0.3881$ nm) позволяет определить деформации элементарной ячейки $\varepsilon_{33} = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}} = 0.007$, $\varepsilon_{11} = 0.002$. При толщинах пленки NaNbO_3 от 100 до 300 nm существенных изменений деформации не фиксировалось.

Для проведения диэлектрических и пьезоэлектрических измерений гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ на поверхность пленки NaNbO_3 через маску с отверстиями диаметром ~ 180 – 200 μm осаждались электроды Al с подслоем Cr методом термического испарения в вакууме. В качестве второго электрода выступал SrRuO_3 . На рис. 2 представлены зависимости $C(U)$ и $\text{tg } \delta(U)$ для гетероструктуры Al/ $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$. Видно, что зависимость $C(U)$ имеет форму „бабочки“, свойственную СЭ-структурам, характеризуется наличием гистерезиса и достаточно высокой диэлектрической управляемостью ($\sim 50\%$ при $U = 100$ kV/cm). При этом объекту свойственны низкие величины $\text{tg } \delta$, практически не зависящие от U , что свидетельствует, в частности, об отсутствии электропроводности в пленках NaNbO_3 в анализируемом диапазоне U . При проведении измерений величины d_{33} (рис. 3) в отсутствие смещающего электрического поля было установлено, что пленки характеризуются естественной униполярностью с величиной $d_{33} = -8.5$ pC/N, формирующейся в объекте непосредственно на стадии изготовления. При приложении же положительного напряжения на верхний электрод наблюдалось переключение поляризации при $U \sim 20$ kV/cm, и далее величина d_{33} возрастала и достигала насыщения ~ 100 pC/N при значениях

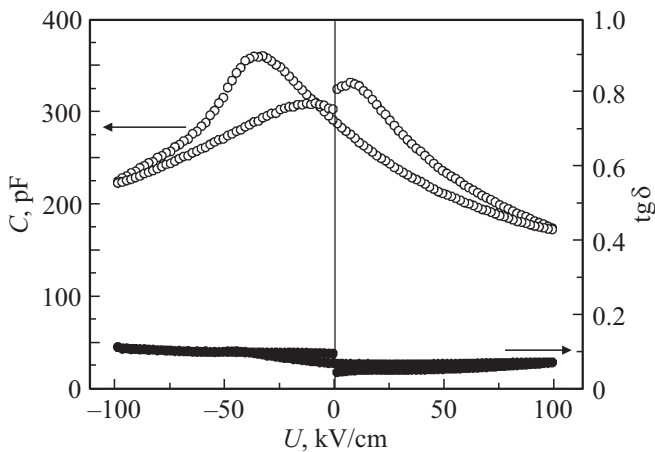


Рис. 2. Зависимости $C(U)$ и $\operatorname{tg} \delta(U)$ для гетероструктуры $\text{Al}/\text{NaNbO}_3(300 \text{ nm})/\text{SrRuO}_3(200 \text{ nm})/\text{MgO}$. Частота измерительного электрического напряжения с амплитудой 40 mV составляла 100 kHz .

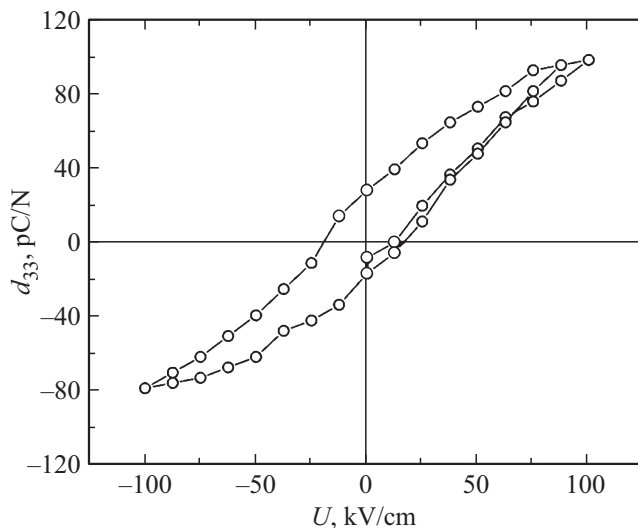


Рис. 3. Зависимости $d_{33}(U)$ для гетероструктуры $\text{Al}/\text{NaNbO}_3(300 \text{ nm})/\text{SrRuO}_3(200 \text{ nm})/\text{MgO}$.

$U \sim 100 \text{ kV/cm}$. При снижении U до нуля фиксировалось гистерезисное изменение $d_{33}(U)$ до величины $d_{33}(U=0) = 20 \text{ pC/N}$, которая в течение $30\text{--}40 \text{ min}$ плавно релаксировала практически к исходному состоянию. При циклическом воздействии внешнего электрического поля треугольной формы с $U = \pm 100 \text{ kV/cm}$ и периодом 50 s фиксировалась свойственная СЭ петля, которая, как и зависимость $C(U)$, имела незначительную асимметрию, связанную, вероятнее всего, с наличием в объекте внутреннего поля. Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что полученные нами тонкие пленки ниобата натрия за счет воздействия эпитаксиальной деформации несоответствия из-за разницы в параметрах элементарных ячеек пленки и подложки находятся в сегнетоэлектрической фазе.

С теоретической точки зрения влияние эпитаксиальной деформации несоответствия на структуру и свойства ряда перовскитов, в том числе и ниобата натрия, для случая изотропных двухосных полей напряжения ранее было рассмотрено с использованием метода функционала плотности [8]. Было показано, что в тонких пленках NaNbO_3 , на которые не осуществляется какое-либо механическое воздействие, последовательность индуцированных деформационным полем фазовых переходов с увеличивающейся деформацией несоответствия такова: $c \rightarrow r \rightarrow aa$ (misfit strain для c -фазы менее -0.0055 , для r -фазы от -0.0055 до 0.00413 , для aa -фазы более 0.00413). Указанные фазы c , r и aa являются сегнетоэлектрическими с симметрией $P4mm$, Cm и $Amm2$ и электрической поляризацией вдоль $[001]$, в плоскости (110) и вдоль $[110]$ соответственно. Экспериментально данная последовательность фазовых превращений была реализована в [9] на базе исследований тонких пленок толщиной $10\text{--}15 \text{ nm}$, выращенных на подложках $\text{NdGaO}_3(110)$, $\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{DyScO}_3(110)$, $\text{TbScO}_3(110)$, $\text{GdScO}_3(110)$ и $\text{SrLaGaO}_4(001)$ методом МОСВД (metalorganic chemical vapour deposition), однако диэлектрических и пьезоэлектрических исследований авторами не проводилось. Несмотря на серьезные модельные упрощения работы [8], учитывающей только сегнетоэлектрическую неустойчивость в имеющем несколько структурных переходов NaNbO_3 , в полученных нами пленках NaNbO_3 , возможно, действительно реализуется r -фаза. Однозначно подтвердить это на данном этапе исследований нам пока не удалось, однако, согласно нашим рентгенодифракционным данным, какой-либо мультипликации ячейки, свойственной объемному NaNbO_3 , вдоль направления $[001]$ не наблюдается.

Необходимо отметить, что на фазовое состояние тонкопленочных объектов могут существенно влиять как толщина пленки, так и механизм ее роста, что ярко продемонстрировано на примере титаната бария-стронция [10]. Это позволяет ожидать, что и в случае пленок NaNbO_3 , выращенных на подложках $\text{MgO}(001)$, могут быть реализованы различные фазовые состояния, однако экспериментальные исследования в этом направлении в настоящее время носят преимущественно фрагментарный характер. Поскольку тонкие пленки ниобата натрия и других систем на его основе характеризуются очень перспективными с точки зрения практических приложений диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками, мы планируем продолжить исследования в этом направлении.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00205).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Lui Z., Lu T., Ye J., Wang G., Dong X., Withers R., Liu Y.* // *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. P. 1800111.
DOI: 10.1002/admt.201800111
- [2] *Grabowska E.* // *Appl. Catalys. B.* 2016. V. 186. P. 97.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.12.035
- [3] *Maeng W.J., Jung I., Son J.Y.* // *J. Cryst. Growth.* 2012. V. 349. P. 24–26. DOI: 10.1002/admt.201800111
- [4] *Yuzyuk Yu.I., Shakhovoy R.A., Raevskaya S.I., Raevski I.P., El Marssi M., Karkut M.G., Simon P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 222904. DOI: 10.1063/1.3437090
- [5] *Yamazoe S., Kohori A., Sakurai H., Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M., Wada T.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 052007. DOI: 10.1063/1.4746079
- [6] *Cai B., Schwarzkopf J., Hollmann E., Schmidbauer M., Abdel-Hamed M.O., Wördenweber R.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 224103. DOI: 10.1063/1.4882296
- [7] *Мухортов В.М., Колесников В.В., Бирюков С.В., Головки Ю.И., Мащенко А.И.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. В. 8. С. 126–131.
- [8] *Diéguez O., Rabe K.M., Vanderbilt D.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 144101. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.144101
- [9] *Schwarzkopf J., Schmidbauer M., Remmele T., Duk A., Kwasniewski A., Anooz S., Devi A., Fornari R.* // *J. Appl. Cryst.* 2012. V. 45. P. 1015–1023.
DOI: 10.1107/S0021889812035911
- [10] *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.