

06,13

## Структурные характеристики выращенных методом RF-катодного напыления тонких пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$

© А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, Л.И. Ивлева<sup>3</sup>, А.П. Ковтун<sup>1</sup>, К.М. Жидель<sup>1</sup>, П.А. Лыков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия.

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 августа 2020 г.

В окончательной редакции 24 августа 2020 г.

Принята к публикации 25 августа 2020 г.

Методом RF-катодного распыления в атмосфере кислорода получены тонкие пленки конгруэнтного состава системы твердых растворов ниобатов бария-стронция  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:61) толщинами от 30 до 630 nm на подложке  $\text{MgO}(001)$ . По данным рентгendifракционного анализа установлено, что пленки являются беспримесными и монокристаллическими. В пленках практически отсутствуют деформации элементарной ячейки в плоскости сопряжения и присутствуют растягивающие напряжения в направлении нормали к поверхности, которые увеличиваются при уменьшении толщины пленки. Диэлектрические измерения свидетельствуют о высокой управляемости в пленках.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, ниобат бария-стронция, SBN, деформация элементарной ячейки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50473.174

### 1. Введение

Твердые растворы (ТР)  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN $x$ ) — представители класса одноосных сегнетоэлектриков-релаксоров со структурой незаполненной тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы (ТКВБ) [1,2], являются перспективными материалами для применения в МЭМС, электрооптических и оптико-акустических элементах, пьезоэлектрических датчиках. Интерес к ним обусловлен высокими электрооптическими коэффициентами ( $r_{33} = 1340$  pm/V для SBN:75,  $r_{33} = 235$  pm/V для SBN:61), во много раз превышающими электрооптические коэффициенты кристаллов группы дигидрофосфата калия и ниобата лития, высокими пьезоэлектрическими коэффициентами ( $0.28$   $\mu\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$  для SBN:75;  $0.065$   $\mu\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$  для SBN:61) [3]. Учитывая стремление к миниатюризации изделий современной функциональной электроники, в последние десятилетия в физическом материаловедении стало уделяться большое внимание теоретико-экспериментальным исследованиям свойств тонких пленок SBN $x$ , выращенных на диэлектрических ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) и полупроводниковых подложках (Si  $n$ - и  $p$ -типа). К настоящему времени, монокристаллические тонкие пленки SBN $x$  успешно получены металлорганическим методом [4] и магнетронным осаждением [5], импульсным лазерным осаждением (ИЛО) [6], а так же RF-катодным напылением [7,8]. При эпитаксиальном росте на  $\text{MgO}(001)$  пленка SBN $x$  кристаллизуется с хорошо ориентированной полярной осью [001] в направлении перпендикуляра к плоско-

сти подложки (ось [001]  $\text{MgO}$ ), а в плоскости сопряжения наблюдается несколько вариантов ориентаций кристаллографической оси [100]SBN относительно оси [100] $\text{MgO}$ :  $0^\circ$ ,  $\pm 18.43^\circ$ ,  $\pm 30.96^\circ$  [4–7]. В [4] показано, что при использовании ИЛО для SBN $x$  при  $x$  от 0.35 до 0.55 присутствуют все три ориентации (причем больше всего  $\pm 30.96^\circ$ ), а при концентрации Sr от 0.55 до 0.75 преобладает одна ориентация  $\pm 18.43^\circ$ , а две другие практически подавляются. В целом, эти закономерности подтверждаются экспериментальными результатами различных научных групп, в том числе и нашей [8,9]. Однако, к настоящему времени в литературе практически отсутствуют результаты исследований зависимостей параметров структуры для пленок SBN $x$  от толщины. Подобные исследования важных как с теоретической (изучение проявления размерных эффектов в структурах ТКВБ), так и с практической (в зависимости от области применения необходимы пленки различной толщины) точек зрения. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и свойств тонких пленок конгруэнтного состава SBN:61 толщинами от 30 до 630 nm, выращенных на подложках  $\text{MgO}$  ориентации (001).

### 2. Объекты. Методы получения и исследования

Твердый раствор стехиометрического состава  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  был получен в Институте общей фи-

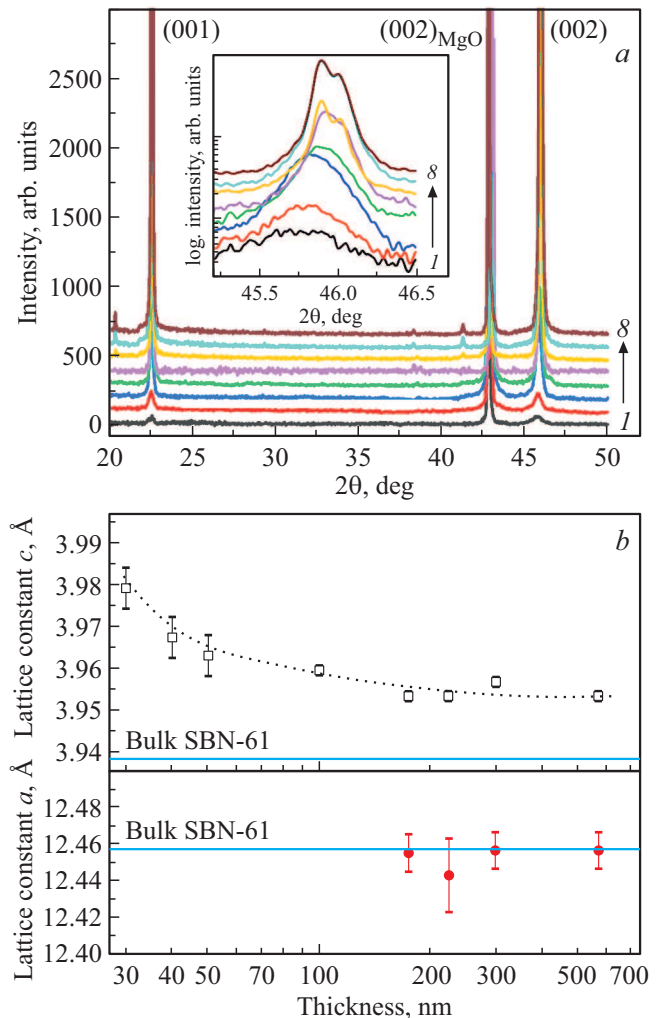
зики им. А.М. Прохорова РАН методом твердофазного синтеза при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  из исходных компонентов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  марки „ОСЧ“. Керамическая мишень  $d = 50\text{ mm}$  и  $h = 3\text{ mm}$  была изготовлена в отделе ИМиНТ НИИ физики ЮФУ (спекание в воздушной атмосфере при  $T = 1350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 h, относительная плотность полученной керамики  $\sim 92\%$ ). Газоразрядное RF-напыление пленок SBN-61 толщиной от 30 до 630 nm на монокристаллические подложки (001)MgO производилось по технологии, описанной например в [7], на установке „Плазма 50-СЭ“ ЦКП НИИ физики ЮФУ. Начальная температура подложки MgO до включения разряда составляла  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ , а после включения устанавливалась в диапазоне  $520\text{--}540^{\circ}\text{C}$ , давление чистого кислорода в камере — 0.5 Torr, ВЧ мощность — 110 W, расстояние мишень подложка — 12 mm. Толщина пленок рассчитывалась по времени напыления (скорость роста составляла  $\sim 5.5\text{--}6\text{ nm/min}$  и оценивалась на базе микроскопических измерений перпендикулярного поперечного скола контрольной группы образцов). Учитывая результаты работы [10], в рамках используемого метода состав пленок сохраняется, а легирование пленки конструктивными элементами не происходит.

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). Поверхность пленок анализировалась на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом (FE SEM) Zeiss SUPRA 25 (кафедра „Нанотехнология“ физического факультета ЮФУ). Изображения зарегистрированы на внутрилинзовом детекторе вторичных электронов.

Для проведения диэлектрических измерений в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, на свободную поверхность пленки SBN-61 через металлическую маску с отверстиями диаметром  $180\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$  осаждались электроды методом термического испарения Al в вакууме (в качестве адгезионного подслоя был использован Cr). В качестве нижнего электрода выступал предварительно выращенный слой  $\text{SrRuO}_3$  толщиной 200 nm, который, как и пленки SBN-61, напылялся по технологии [7] на установке „Плазма 50-СЭ“. Измерения вольт-фарадных характеристик  $C(U)$  и поляризации от внешнего поля  $P(U)$  осуществлялись на анализаторе TF Analyzer 2000 при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены результаты рентгенодифракционного анализа серии гетероструктур SBN-61/MgO(001) различной толщины. Во всех исследованных гетероструктурах не обнаружено следов



**Рис. 1.** *a*)  $\theta - 2\theta$ -рентгенограммы пленок SBN-61/MgO(001) различной толщины, где 1 — пленка толщиной 30 nm; 2 — 41 nm; 3 — 52 nm; 4 — 107 nm; 5 — 190 nm; 6 — 245 nm; 7 — 327 nm; 8 — 630 nm. На вставке более детально изображены рефлексы (002) соответствующих пленок. *b*) Зависимость параметров элементарных ячеек пленок SBN-61/MgO(001) от толщины.

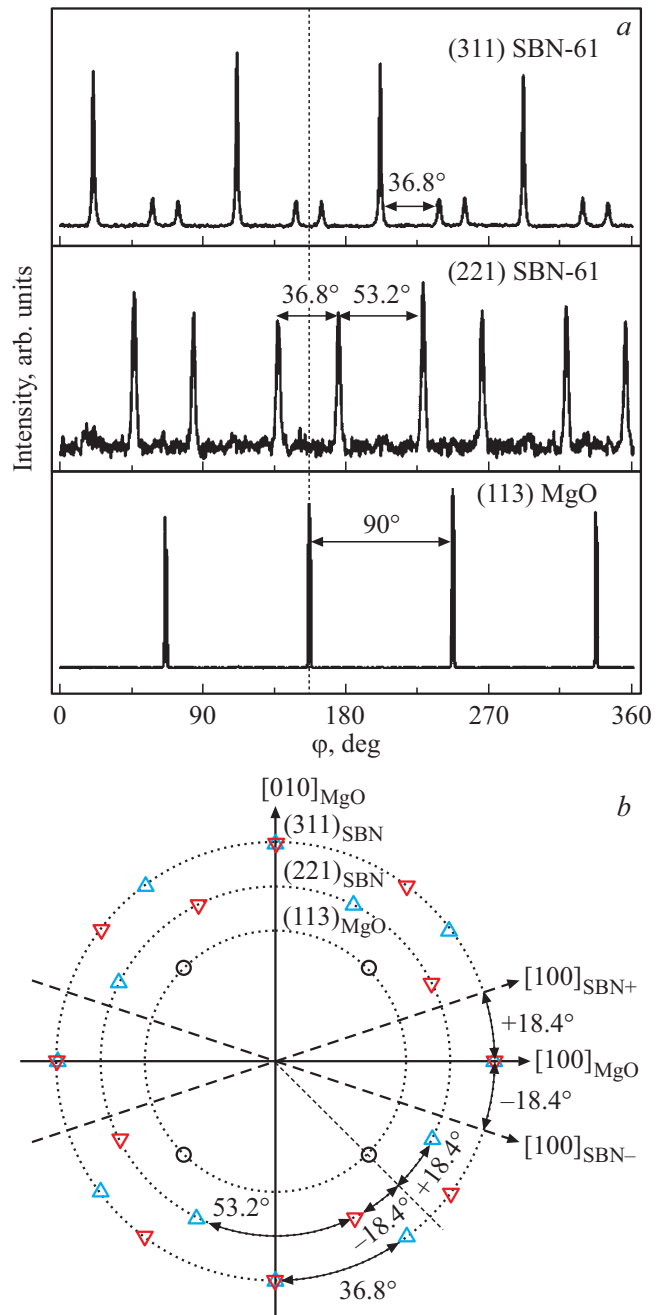
примесных фаз, отмеченных в [4]. Доказательство эпитаксиального роста было получено из  $\varphi$ -сканирования отражений (221) и (311) пленки SBN-61 (рис. 2, *a*). На  $\varphi$ -сканировании отражения (221) пленки присутствуют восемь отражений, а на рентгенограмме (311) — двенадцать линий, среди которых 4 рефлекса с большой интенсивностью и 8 рефлексов с малой. Такое распределение интенсивностей на обеих рентгенограммах  $\varphi$ -сканирования (221) и (311) пленки SBN-61 можно объяснить наличием двух ориентационных доменов в пленке (рис. 2, *b*). Сравнивая угловые положения рефлексов  $\varphi$ -сканирования пленки с угловыми положениями рефлексов (113) подложки (рис. 2) установлено, что кристаллографические оси [001] данных ориентационных доменов пленок развернуты симметрично отно-

сительно оси [001] подложки на углы +18.4° и –18.4°. Получены следующие эпитаксиальные соотношения

- [001]SBN-61<sub>+18.4°</sub> || [001]MgO;
- [010]SBN-61<sub>+18.4°</sub> || [1̄130]MgO,
- [100]SBN-61<sub>+18.4°</sub> || [310]MgO
- [001]SBN-61<sub>-18.4°</sub> || [001]MgO;
- [010]SBN-61<sub>-18.4°</sub> || [130]MgO,
- [100]SBN-61<sub>-18.4°</sub> || [31̄0]MgO.

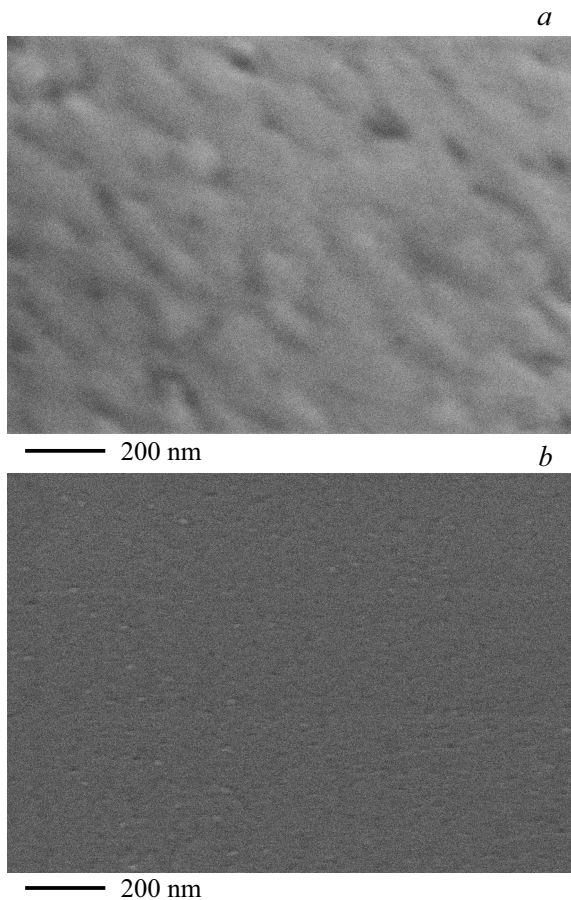
Прецизионное исследование (00l) рефлексов пленок выявило сдвиг положения максимумов с увеличением толщины пленки (вставка на рис. 1, a). Из положений максимумов отражений были определены параметры элементарной ячейки (рис. 1, b). Полученные параметры с элементарной ячейки ТКВБ демонстрируют, что с увеличением толщины пленки происходит уменьшение параметра с, и при толщине 190 nm достигается минимум. Дальнейшее увеличение толщины до 630 nm не приводит к существенному изменению параметра с. Параметр a в плоскости сопряжения подложка–пленка измерен только для достаточно толстых пленок (> 190 nm) с использованием асимметричной геометрии съемки. Этот параметр также не изменяется при увеличении толщины пленки от 190 до 630 nm и равен  $a_f = 12.45 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Из сравнения полученных параметров элементарной ячейки с параметрами объемного образца ( $a_b = 12.456 \text{ \AA}$ ;  $c_b = 3.936 \text{ \AA}$ ) видно, что элементарная ячейка пленки практически не имеет деформации в плоскости сопряжения и растянута вдоль оси с. С уменьшением толщины пленки деформация в направлении нормали к плоскости подложки ( $\epsilon_{33} = (c_f - c_b)/c_b \times 100\%$ ) увеличивается и достигает ≈ 1% для пленки толщиной 30 nm. Величина же микродеформации ( $\Delta c/c$ ) слоя SBN-61, определенная из экспериментальных данных с использованием уравнения Стокса–Уилсона [11], с уменьшением толщины пленки с 630 до 30 nm возросла с 0.001 до 0.007, т.е. степень дефектности пленки SBN-61 возросла.

На рис. 3, в качестве примера, приведены в РЭМ-микрофотографии пленок SBN-61 различной толщины. Их поверхность является однородной, включений примесных фаз, пор и каверн не наблюдалось, шероховатость достаточно низкой, что согласуется с [8], но по мере увеличения толщины пленки возрастает. Признаков наличия именно блочной структуры, сформированной выявленными ориентационными доменами, не выявлено. Совместно с результатами проведенного рентгендифракционного анализа, это, с нашей точки зрения, свидетельствует о том, что пленки были выращены по механизму Фольмера–Вебера [12]. Рост пленок в этом случае [13] происходит через начальное образование трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки MgO(001), формируя ростовые домены, выявленные нами по результатам



**Рис. 2.** a) Рентгенограммы  $\phi$ -сканирования рефлексов (221), (311) пленки и (113) подложки для пленки SBN-61/MgO(001) толщиной 190 nm. b) Схема относительной ориентации рефлексов (221) пленки SBN (треугольники) и (113) подложки MgO (кружки), где SBN+ ( $\blacktriangle$ ) соответствует ориентационным доменам с разориентировкой +18.43°, SBN- ( $\blacktriangledown$ ) соответствует –18.43°.

рентгендифракционного анализа. Анализ величин интенсивности соответствующих линий для каждого из двух типов ростовых доменов свидетельствует о сопоставимости их количества в полученных пленках. Для обоих ориентационных доменов параметры решетки с одинаковы, параметры решетки a и b в плоскости



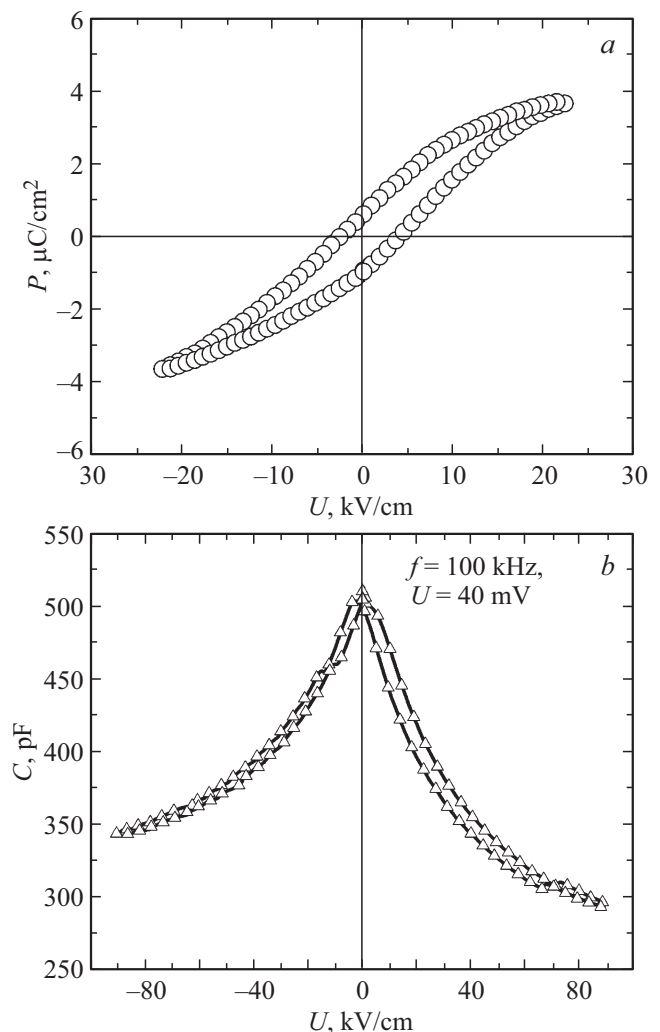
**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности пленок SBN-61 толщинами 245 nm (a) и 52 nm (b).

сопряжения равны между собой. В рамках точности эксперимента симметрия каждого из ориентационных доменов остается тетрагональной, то есть не отличается от объемного материала. Для всех пленок вертикальная разориентация не превышает  $1^\circ$ , а азимутальная разориентация меньше  $3^\circ$ .

В пленках с  $h > 190$  nm кристаллическая структура практически не деформирована в плоскости сопряжения и растянута вдоль полярной „с“ оси, деформация элементарной ячейки не превышает 0.4%. На рис. 4 в качестве примера в рамках данной работы приведены зависимости  $C(U)$  и  $P(U)$  гетероструктуры Al/SBN-61 ( $h = 630$  nm)/SrRuO<sub>3</sub>(001)/MgO(001). Фиксирование петли диэлектрического гистерезиса, форма которой является достаточно вытянутой, подтверждает наличие сегнетоэлектрических свойств в пленке SBN-61 (величинами коэрцитивного поля  $U_c \sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , остаточной поляризации  $P_R \sim 5 \text{ kV}/\text{cm}$ ), при этом асимметрия зависимости  $P(U)$  свидетельствует о наличии внутреннего поля в пленке. Зависимость  $C(U)$  имеет так же свойственную СЭ-структурам форму „бабочки“ и характеризуется наличием слабого гистерезиса и достаточно высокой управляемостью ( $\sim 40\%$  при  $U = 90 \text{ kV}/\text{cm}$  на частоте измерительного электрического поля 100 kHz,

период внешнего смещающего поля треугольной формы составлял 100 s). Это обусловлено низким значением коэрцитивного поля. Наличие асимметрии  $C(U)$  обусловлено, как и в случае зависимости  $P(U)$ , наличием внутреннего поля в пленке [14].

В пленках с  $h < 190$  nm по мере уменьшения толщины деформация в направлении нормали к плоскости подложки увеличивается и достигает  $\approx 1\%$  для пленки толщиной 30 nm. Это, учитывая результаты наших предыдущих работ с-ориентированных пленок ниобатов бария-стронция других составов, а так же работ, посвященных монокристаллическим образцам (например [15]), позволяет ожидать в гетероструктурах SBN-61/(001)MgO с такими толщинами существенного изменения оптических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, в частности — возрастания их оптической анизотропии [15] и роста температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Этому будут посвящены наши дальнейшие исследования.



**Рис. 4.** Зависимости  $P(U)$  и  $C(U)$  для гетероструктуры Al/SBN-61/SrRuO<sub>3</sub>(200 nm)/MgO(001). Частота измерительного электрического напряжения  $C(U)$  с амплитудой 40 mV составляла 100 kHz.

#### 4. Выводы

1. При исследовании методами рентгенодифракционного анализа и электронной микроскопии выращенных по механизму Фольмера–Вебера на подложках оксида магния среза (001) тонких монокристаллических пленок SBN-61 толщинами от 30 до 630 nm, выявлено наличие только двух типов ориентационных доменов, кристаллографические оси [001] которых развернуты симметрично относительно оси [001] подложки на углы  $+18.4^\circ$  и  $-18.4^\circ$ .

2. Анализ зависимости параметров ячейки пленок от их толщины позволил выявить наличие критической толщины 190 nm, обусловленной, скорее всего именно спецификой структуры ниобатов бария–стронция, заключающейся в наличии как пустот, так и вероятностным заполнением катионов бария и стронция структурных позиций. Выше критической деформация пленки от толщины не изменяется, а ниже — в направлении нормали к плоскости подложки возрастает и достигает  $\approx 1\%$ .

3. Величина микродеформации ( $\Delta c/c$ ) слоя SBN-61 с уменьшением толщины пленки с 630 до 30 nm возрастала с 0.001 до 0.007, т.е. степень дефектности пленки SBN-61 возрастала.

4. Диэлектрические измерения пленок SBN-61 с  $h = 630$  nm подтвердили наличие в них сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре, а также свидетельствовали о наличии внутреннего поля в пленках и достаточно высокой диэлектрической управляемости ( $\sim 40\%$  при  $U = 90$  kV/cm).

5. Полученные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов на основе тонких пленок SBN-61, выращенных на подложке MgO(001).

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247) и гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J. Schefer, D. Schaniel, V.Y. Pomjakushin, U. Stuhr, V. Petricek, T. Woike, M. Wöhlecke, M. Imlau. *Phys. Rev. B* **74**, 134103 (2006).
- [2] T. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N.K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A.V. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath. *Acta Crystallograph. B* **59**, 28 (2003).
- [3] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [4] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks. *Phys. Rev. B* **71**, 144114 (2005).
- [5] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy. *J. Appl. Phys.* **93**, 1718 (2003).
- [6] Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, H.L. Tam, K.W. Cheah. *Thin Solid Films* **519**, 52 (2010).
- [7] Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, С.В. Бирюков, Ю.И. Головки. *Наука Юга России* **13**, 1, 18 (2017).
- [8] Д.В. Стрюков, А.В. Павленко. *ПЖТФ* **45**, 23 (2019).
- [9] В.Б. Широков, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Ю.В. Ревинский. *ФТТ* **60**, 993 (2018).
- [10] А.В. Павленко, Ю.А. Кудрявцев, Д.В. Стрюков, А.С. Анохин, А.П. Ковтун, Б.Я. Севастьянов. *Неорган. материалы*. **55**, 187 (2019).
- [11] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. *Proc. Phys. Soc.* **56**, 174 (1944).
- [12] M. Volmer, A. Weber. *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [13] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008) 224 с.
- [14] В.В. Осипов, Д.А. Киселев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. *ФТТ* **57**, 9, 1748 (2015).
- [15] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. *ФТТ* **42**, 1668 (2000).

Редактор К.В. Емцев