

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^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, Л.И. Ивлева³, А.П. Ковтун¹, К.М. Жидель¹, П.А. Лыков³

¹ Федеральное исследовательское учреждение Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³ 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 нм на подложке $\text{MgO}(001)$. По данным рентгенодифракционного 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 (MgO , Al_2O_3 , SrTiO_3) и полупроводниковых подложках (Si n - и p -типа). К настоящему времени, монокристаллические тонкие пленки SBN x успешно получены металлургическим 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] MgO), а в плоскости сопряжения наблюдается несколько вариантов ориентаций кристаллографической оси [100]SBN относительно оси [100] MgO : 0° , $\pm 18.43^\circ$, $\pm 30.96^\circ$ [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 нм, выращенных на подложках 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°C из исходных компонентов SrCO_3 , BaCO_3 , Nb_2O_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 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

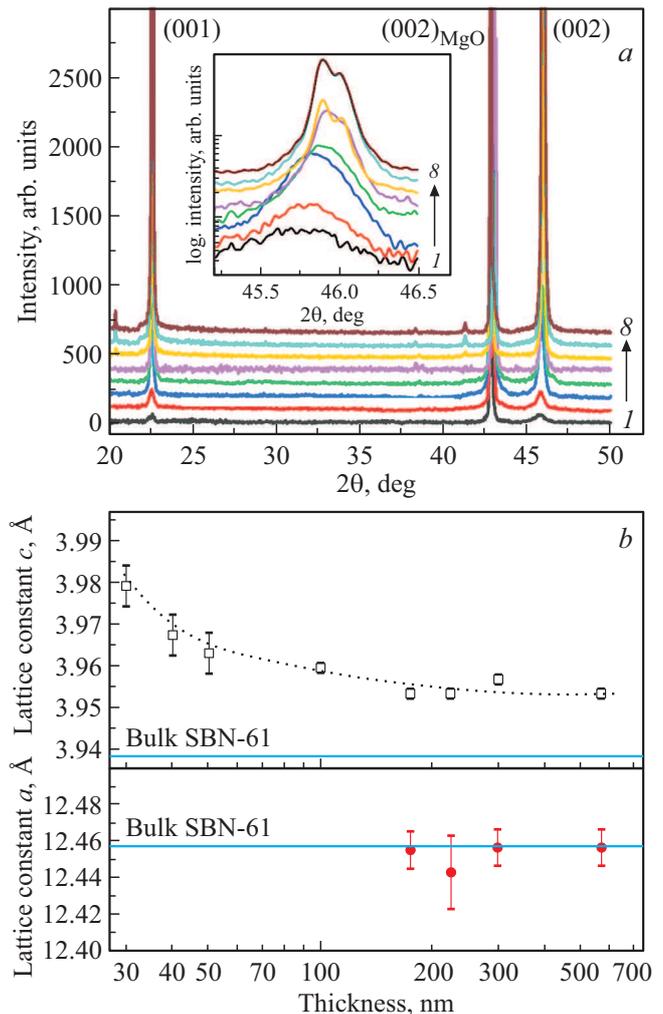


Рис. 1. *a*) $\theta - 2\theta$ -рентгенограммы пленок SBN-61/MgO(001) различной толщины, где 1 — пленка толщиной 30 nm; 2 — 41 nm; 3 — 52 nm; 4 — 107 nm; 5 — 190 nm; 6 — 245 nm; 7 — 327 nm; 8 — 630 nm. На вставке более детально изображены рефлексы (002) соответствующих пленок. *b*) Зависимость параметров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

примесных фаз, отмеченных в [4]. Доказательство эпитаксиального роста было получено из φ -сканирования отражений (221) и (311) пленки SBN-61 (рис. 2, *a*). На φ -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 φ -сканирования (221) и (311) пленки SBN-61 можно объяснить наличием двух ориентационных доменов в пленке (рис. 2, *b*). Сравнивая угловые положения рефлексов φ -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

$$\begin{aligned}
 & [001]\text{SBN-61}_{+18.4^\circ} \parallel [001]\text{MgO}; \\
 & [010]\text{SBN-61}_{+18.4^\circ} \parallel [\bar{1}30]\text{MgO}, \\
 & [100]\text{SBN-61}_{+18.4^\circ} \parallel [310]\text{MgO} \\
 & [001]\text{SBN-61}_{-18.4^\circ} \parallel [001]\text{MgO}; \\
 & [010]\text{SBN-61}_{-18.4^\circ} \parallel [130]\text{MgO}, \\
 & [100]\text{SBN-61}_{-18.4^\circ} \parallel [3\bar{1}0]\text{MgO}.
 \end{aligned}$$

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 рентгendifракционного 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

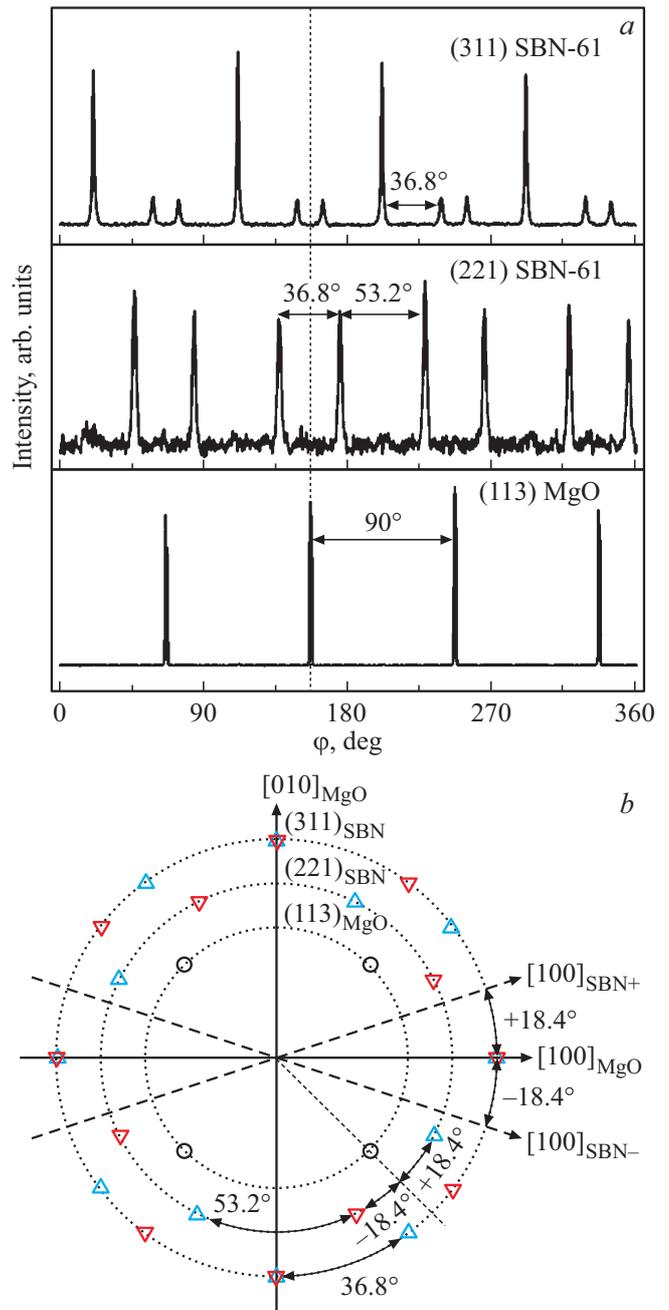


Рис. 2. a) Рентгенограммы ϕ -сканирования рефлексов (221), (311) пленки и (113) подложки для пленки SBN-61/MgO(001) толщиной 190 nm. b) Схема относительной ориентации рефлексов (221) пленки SBN (треугольники) и (113) подложки MgO (кружки), где SBN+ (\blacktriangle) соответствует ориентационным доменам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

рентгendifракционного 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

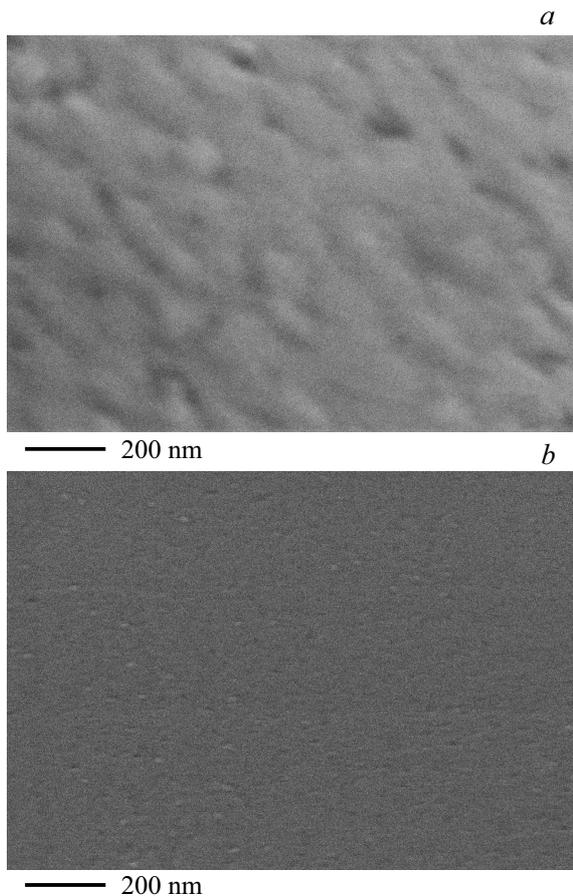


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности пленок SBN-61 толщинами 245 nm (a) и 52 nm (b).

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° , а азимутальная разориентация меньше 3° .

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)/SrRuO₃(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.

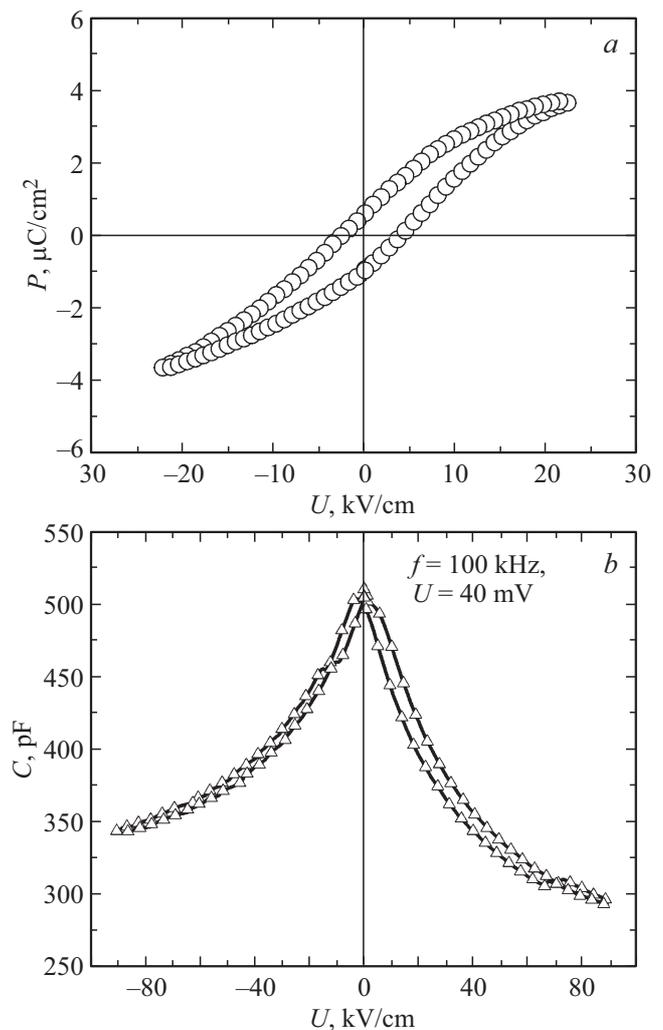


Рис. 4. Зависимости $P(U)$ и $C(U)$ для гетероструктуры Al/SBN-61/SrRuO₃(200 nm)/MgO(001). Частота измерительного электрического напряжения $C(U)$ с амплитудой 40 mV составляла 100 kHz.

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° .

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