

06,13

Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства тонких гетероэпитаксиальных пленок SBN-50

© А.В. Павленко^{1,3}, Д.А. Киселев², Я.Ю. Матяш¹

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

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2021 г.

Принята к публикации 24 февраля 2021 г.

С использованием методов диэлектрической спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (в режимах силовой микроскопии пьезоотклика и Кельвин моды) проведены исследования фазовых превращений и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок ниобата бария-стронция SBN-50, выращенных методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода. Показано, что пленки характеризуются низкой шероховатостью поверхности, средним размером сегнетоэлектрических доменов ~ 100 нм и самопроизвольной поляризацией, направленной от подложки к поверхности пленки. Установлены различия в величине сигнала поверхностного потенциала и его релаксация для областей, заполяризованных внешним полем различной полярности (+10 и -10 В). Характер изменения диэлектрических параметров в интервале температур $T = 275\text{--}500$ К свидетельствует о принадлежности материала к сегнетоэлектрикам-релаксорам. Обсуждаются причины установленных закономерностей.

Ключевые слова: тонкие пленки, ниобат бария-стронция, сканирующая зондовая микроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50939.035

1. Введение

Тонкие пленки (ТП) бесвинцовых сегнетоэлектриков привлекают к себе большое внимание, что обусловлено как перспективами их применения в датчиках, сенсорах, и устройствах МЭМС [1], так и исследованиями размерных эффектов в наноструктурах [2]. Твердые растворы (ТР) $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x , x — стехиометрический коэффициент) являются типичными представителями данной группы объектов благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости, электрооптическим и пироэлектрическим эффектам. Температура фазового перехода (ФП) из тетрагональной сегнетоэлектрической (СЭ) фазы ($P4bm$), сохраняющейся, по всей видимости, и в наноразмерных пленках, в параэлектрическую (ПЭ) ($P4b2$) увеличивается по мере снижения содержания Sr^{2+} [3]. Фазовый переход сопровождается аномальным поведением в диэлектрических характеристиках и оптических свойствах, динамике решетки и структурных характеристиках, что подробно изучено в крупнокристаллических образцах SBN- x , а в ТП эти исследования проводились фрагментарно и в ряде случаев носят противоречивый характер. Вероятное заселение каналов A1 и A2 в структуре типа тетрагональных вольфрамовых бронз катионами Sr^{2+} и Ba^{2+} приводит к проявлению в данных материалах релаксационных свойств, что находит отражение

и в их доменной структуре — в равновесной доменной структуре объемные сегнетоэлектрические домены („иглы“ длиной до $500\ \mu\text{m}$ и диаметром до $10\ \mu\text{m}$) сосуществуют с приповерхностными наноразмерными доменами (их параметры сильно зависят от состава), а при приложении внешнего поля происходит монодоменизация [4]. В тонких пленках SBN- x доменная структура практически не изучалась, хотя к настоящему времени они успешно получены различными методами (золь-гель, металлоорганическим осаждением, магнетронным осаждением и др.) на подложках Si, SrTiO₃ и MgO. В частности, в [5] представлены результаты об эффективном использовании пленок ниобата бария-стронция при изготовлении электрооптического модулятора с высокой добротностью, в [6] — при изготовлении структур металл-сегнетоэлектрик-полупроводник, перспективных для применения в МЭМС и разработке элементов энергонезависимой памяти. В [7] показаны возможности согласования элементарных ячеек SBN- x и MgO(001) при гетероэпитаксиальном сопряжении. В настоящей работе представлены результаты исследования диэлектрических, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик выращенных методом ВЧ-катодного распыления ТП $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-50) на подложках SrRuO₃(001)/MgO(001).

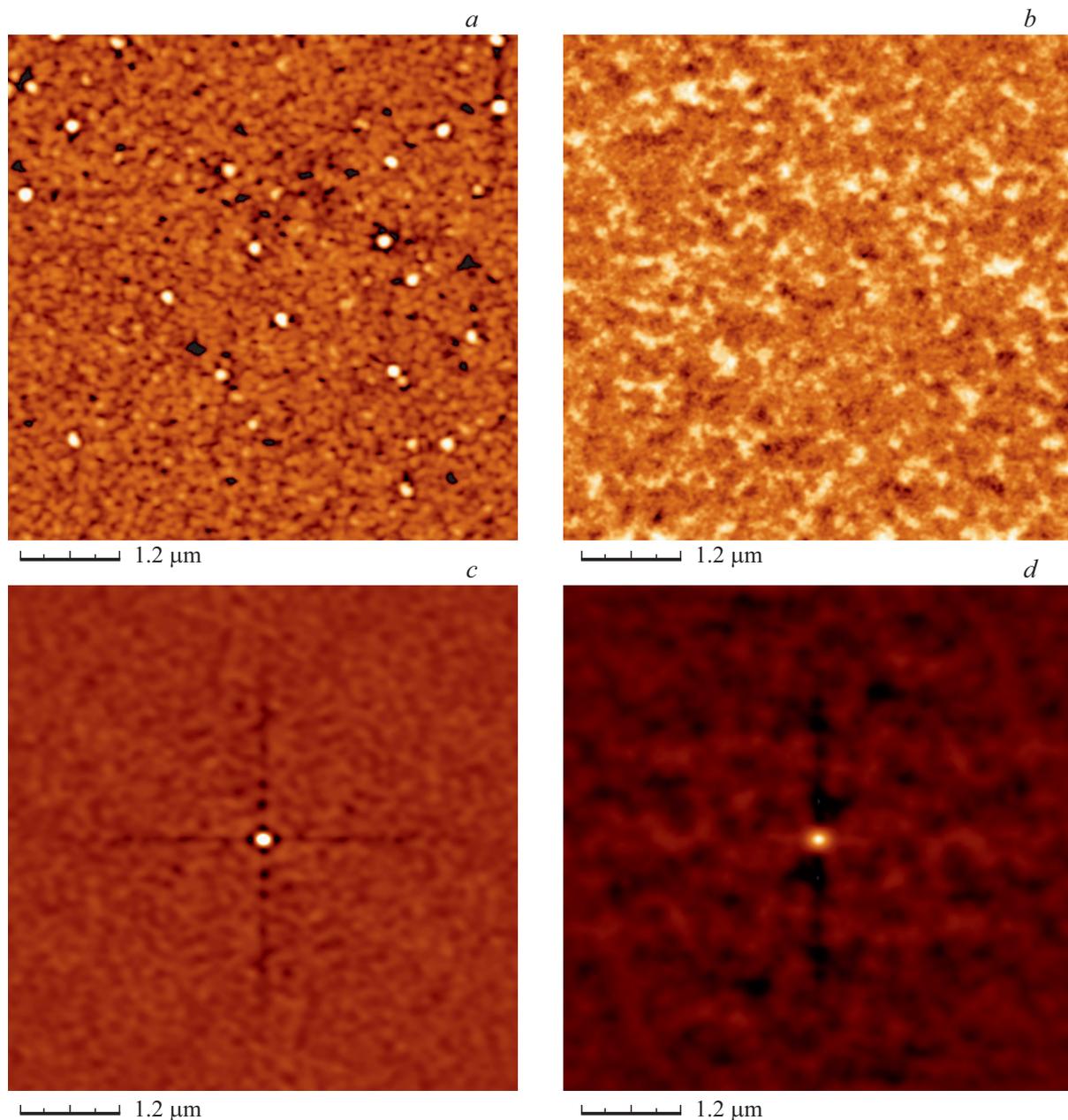


Рис. 1. Изображение поверхности пленки SBN-50 (*a*) и сигнал пьезоотклика (*b, c* и *d*) — 2D-представление автокорреляционной функции топографии и доменной структуры соответственно.

2. Объекты. Методы получения и исследования

Газоразрядное RF-напыление гетероэпитаксиальных пленок SBN-50 осуществлялось на установке „Плазма 50 СЭ“. В качестве подложки использовался монокристаллический MgO (001) толщиной 0.5 mm (MTI Corporation, USA), на поверхность которой предварительно был осажден гетероэпитаксиально слой SrRuO₃ (001). Начальная температура подложки — 400°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 $\sim 5.5\text{--}6$ nm/min). Учитывая [7,8], в этих рамках используемого метода состав пленок сохраняется, а легирование пленки конструктивными элементами не происходит.

Для проведения диэлектрических измерений в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, на свободную поверхность пленки через маску с отверстиями диаметром ~ 200 μm осаждались электроды методом термического испарения Al в вакууме. В качестве нижнего электрода выступал слой SrRuO₃. Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ/ϵ_0 определялась из

соотношения $C = \varepsilon \varepsilon_0 S / h$, где C — емкость структуры, h — толщина слоя сегнетоэлектрика, S — площадь электрода, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m — электрическая постоянная. Площадь электрода измерялась на 3D-микроскопе KeyenceVK-9700 (Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН). Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в диапазоне частот $f = 200-10^6$ Hz с амплитудой 0.02 V получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Измерения вольт-кулонных характеристик $P(U)$ при комнатной температуре, которые позволили оценить величину остаточной поляризации (P_R) величину коэрцитивного поля (E_c), СЭ-усталость, осуществлялись на анализаторе TFAalyzer2000.

Топография, доменная структура, процессы локального переключения и релаксация сигнала заполяризованных областей пленок получены на сканирующем зондовом микроскопе NtegraPrima (NT-MDTSI, Россия) в режимах силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и Кельвин моды (КМ) с использованием кантилевера марки Asyelec-02 (AsylumResearch, США). Обработка и анализ изображений осуществлялась в программах Gwyddion и WSxM [9].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения топографии поверхности гетероструктуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{SrRuO}_3(001)/\text{MgO}(001)$. Поверхность пленки является однородной, включений примесных фаз, пор и каверн не наблюдалось, а шероховатость достаточно низкая (среднеквадратичная шероховатость поверхности R_{ms} пленки толщиной ~ 200 nm составила менее 5 nm). Для количественной оценки латерального размера кристаллитов и сегнетоэлектрических доменов нами использовался метод автокорреляционной функции, имеющей следующий вид [10]:

$$C(r_1, r_2) = \sum_{x,y} f(x, y) f(x + r_1, y + r_2), \quad (1)$$

где $f(x, y)$ — матрица изображения. Уравнение (1) показывает исходное изображение и смещенное изображение на расстояние r_1 и r_2 по осям X и Y относительно центра изображения, а вид $C(r_1, r_2)$ — мерой их различия.

На рис. 1, c, d приведено 2D-представление автокорреляционных функций, рассчитанных при анализе результатов исследований поверхности пленки SBN-50 и сигнала пьезоотклика (доменной структуры), соответственно. Извлекая из полученного автокорреляционного изображения график радиально усредненных значений искомого параметра, можно определить средний латеральный размер кристаллитов и доменов по площади

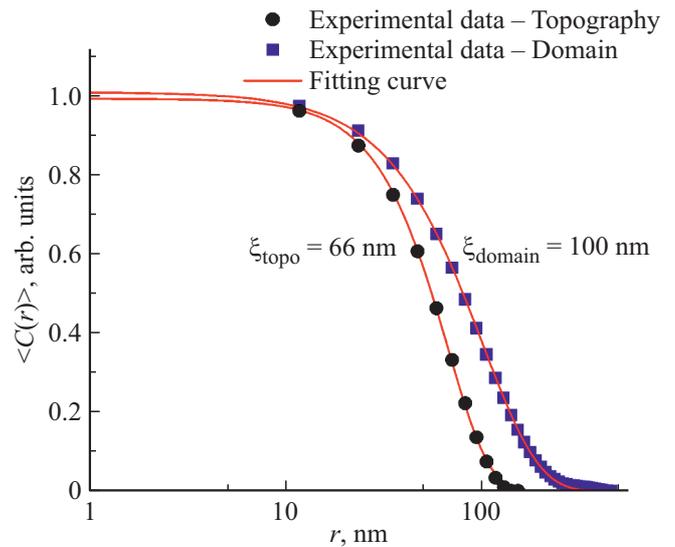


Рис. 2. Профили автокорреляционной функции (точки) и их аппроксимация уравнением (2) (линии) для гетероструктуры SBN-50/SRO(001)/MgO(001).

сканируемой поверхности пленки SBN-50, используя уравнение вида [10]:

$$\langle C(r) \rangle = A \cdot \exp \left[- (r / \langle \xi \rangle)^{2h} \right], \quad (2)$$

где A — константа, r — расстояние от центрального пика (nm), определенное из изображения автокорреляционной функции, ξ — среднее значение размера зерна (nm), h ($0 < h < 1$) — параметр. Расчеты показали (рис. 2), что средний латеральный размер кристаллитов составил ~ 66 nm, а сегнетоэлектрических доменов ~ 100 nm. Исследуемые пленки ниобата бария-стронция, как показано в [8,11], растут по механизму Фольмера-Веббера (стадия трехмерного зародышеобразования \rightarrow разрастанием в сплошную пленку), т.е. рельеф поверхности является не результатом столбчатой или поликристаллической структуры пленки, а следствием механизма их роста [2], что и объясняет более крупную величину доменов.

На рис. 3 приведены температурно-частотные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\tan \delta$ гетероструктуры Al/SBN-50/SrRuO₃(001)/MgO(001). При комнатной температуре в образце в анализируемом диапазоне частот имеет место дисперсия величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ (снижается с 3050 до 1600) и $\tan \delta$ (снижаются с 0.1 до 0.3). По мере роста температуры в исследуемом образце, как и в случае керамики и монокристаллов SBN-50, наблюдается характерное для сегнетоэлектрика-релаксора (СЭР) изменение $\varepsilon/\varepsilon_0$ (T, f) (при увеличении T на зависимостях формируются максимумы при $T = T_{\text{max}}$, сдвигающиеся в область высоких T по мере роста f), проявляющееся непосредственно в области размытого сегнето-параэлектрического фазового перехода. Дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ практически полностью исчезает при $T > 425$ K и возрастает снова при

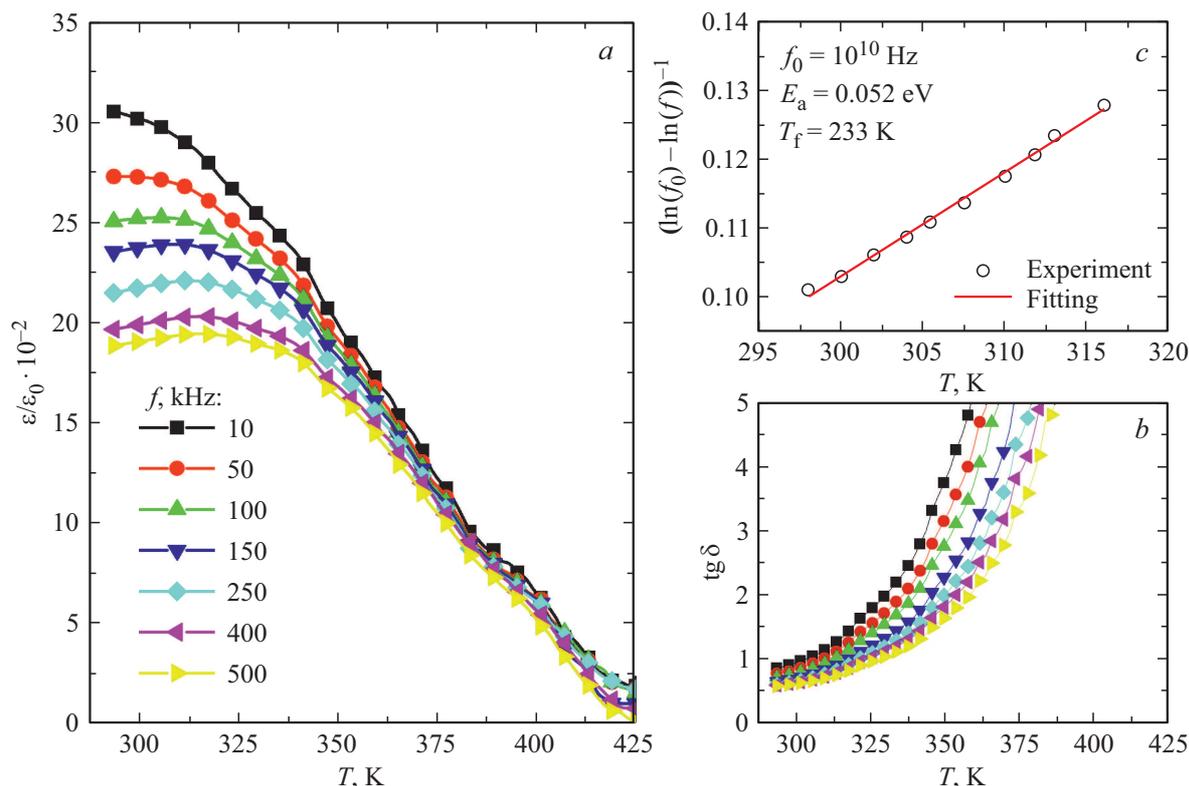


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (a) и $\text{tg } \delta(T)$ (b) гетероструктуры Al/SBN-50/SRO(001)/MgO(001) при $T = 280\text{--}425$ К. c — зависимость $(\ln(f) - \ln(f_0))^{-1}(T_m)$ (прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля–Фулчера).

$T > 500$ К, что обусловлено, как видно из зависимостей $\text{tg } \delta(T)$, ростом сквозной электропроводности в гетероструктуре, дающей вклад в мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости $\gamma_{st}/(2\pi f \epsilon_0)$ (где γ_{st} — удельная электропроводность при $f \rightarrow 0$ Hz) и, как следствие, — в $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Зависимость $T_m(f)$ хорошо описывалась соотношением Фогеля–Фулчера (рис. 3, c):

$$f = f_0 \exp \left[\frac{E_{act}}{k \cdot (T_m - T_f)} \right], \quad (3)$$

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.

Эти результаты свидетельствуют о том, что и в тонкопленочном состоянии SBN-50 так же является СЭР, при этом мы фиксируем сопоставимые с наблюдаемыми в монокристаллах и керамиках SBN-х значения E_{act} и f_0 , однако степень размытия фазового перехода в сравнении с ними расширилась. Релаксорные свойства в СЭР связывают с микроскопическим разупорядочением их структуры, что и приводит к фиксации в них отличных от классических сегнетоэлектриков физических свойств. Каркас структуры твердых растворов SBN-х составляют два типа NbO_6 -октаэдров, объединенных кислородными вершинами: образованные узкие каналы

треугольного сечения пусты; средние по диаметру каналы четырехугольного сечения A1 заполняются только атомами Sr, а наиболее крупные каналы пятиугольного сечения A2 — Ba и Sr. Величина вероятности заполнения катионами Ba и Sr структурных позиций, по мнению различных авторов, различается, однако можно утверждать [3], что заселенность канала A1 атомами Sr слабо зависит от состава, а релаксорные характеристики SBN-х в основном определяются статистикой заселения каналов A2 атомами Ba и Sr. Эта неупорядоченность в расположении катионов сохраняется и в ТП, при этом наличие в пленке деформационных полей, возникающих, в частности из-за различия коэффициентов температурного расширения (КТР) материалов подложки и пленки, как усиливают степень размытия фазового перехода, так и смещают его по температуре. Это проявилось при анализе сегнетоэлектрических свойств гетероструктуры. В отличие от монокристаллов, зависимости $P(U)$ для пленки SBN-50, измеренные вдоль полярной оси, были достаточно узкие, что говорит о малых величинах остаточной поляризации и коэрцитивных полей. При приложении более высоких электрических полей фиксировался вклад в отклик токов утечки, приводящих к пробое пленки. Исследования СЭ-усталости выявили (рис. 4, b), что процесс переключения поляризации в пленке и ее поляризационные характеристики сохраняются вплоть до 10^{10} циклов переключения. Ассиметричный вид пет-

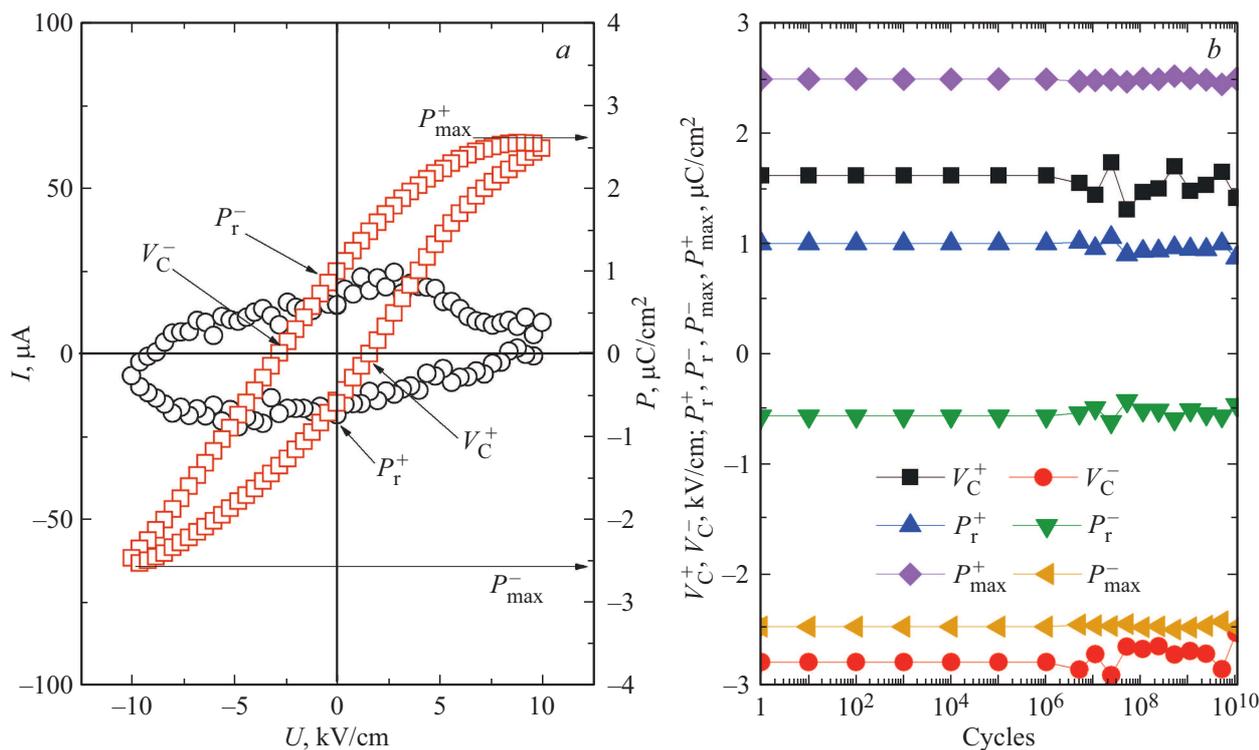


Рис. 4. *a* — зависимость $P(U)$ гетероструктуры Al/SBN-50/SRO(001)/MgO(001) при комнатной температуре на частоте 1000 Hz, *b* — зависимости поляризационных характеристик материала от количества циклов переключения.

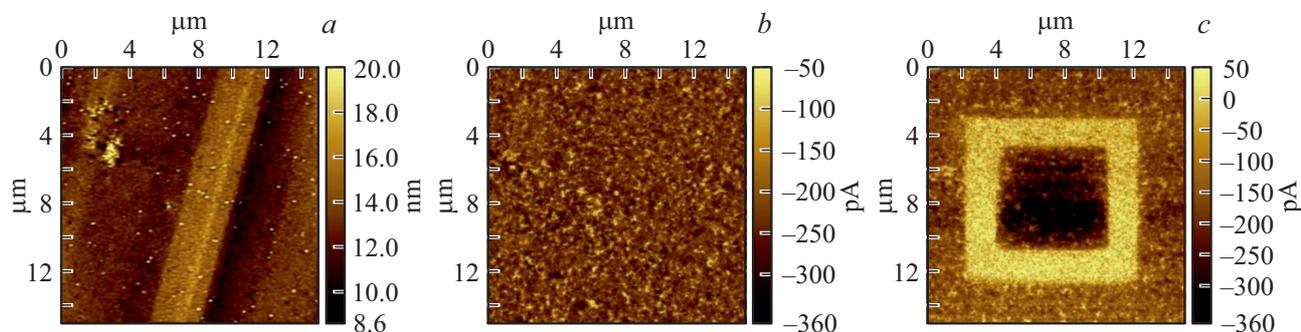


Рис. 5. Топография поверхности (*a*), исходный сигнал пьезоотклика (*b*), после поляризации (*c*) (светлый квадрат: +10 V, темный: -10 V).

ли, сохраняющийся при цикловании, свидетельствует о наличии внутреннего поля, что проявилось так же и при исследовании пьезоэлектрических характеристик пленки методами СМП и КМ (рис. 5). Исходный сигнал пьезоэлектрического отклика (рис. 5, *b*) имеет отрицательные значения (см. вертикальную Z-шкалу), т.е. пленкам свойственна самопроизвольная поляризация, направленная от подложки к поверхности пленки, связанная с наличием в ней внутреннего поля. Это также является и причиной фиксирования асимметрии зависимостей $P(U)$ (рис. 4, *a*). Самопроизвольная поляризация в тонких СЭ-пленках наблюдается часто в отличие от крупнокристаллических образцов, и связывается главным образом с двумя механизмами [12]:

возникновением на границе раздела пленка-электрод объемного заряда, поле которого и поляризует пленку, или же результатом воздействия на сегнетоэлектрик при эпитаксиальном росте двумерных механических напряжений со стороны подложки. С нашей точки зрения, в подавляющем большинстве случаев имеют место оба механизма, но вклад их может быть различен. Учитывая, что мы не фиксировали усталости зависимостей $P(U)$, а также характеристики пленки SBN-50 после отжига восстанавливались, в нашем случае главную роль играет второй механизм.

В процессе поляризации (рис. 5, *c*) пленки удалось сформировать устойчивые области с различной ориентацией поляризации (от подложки и к подложке),

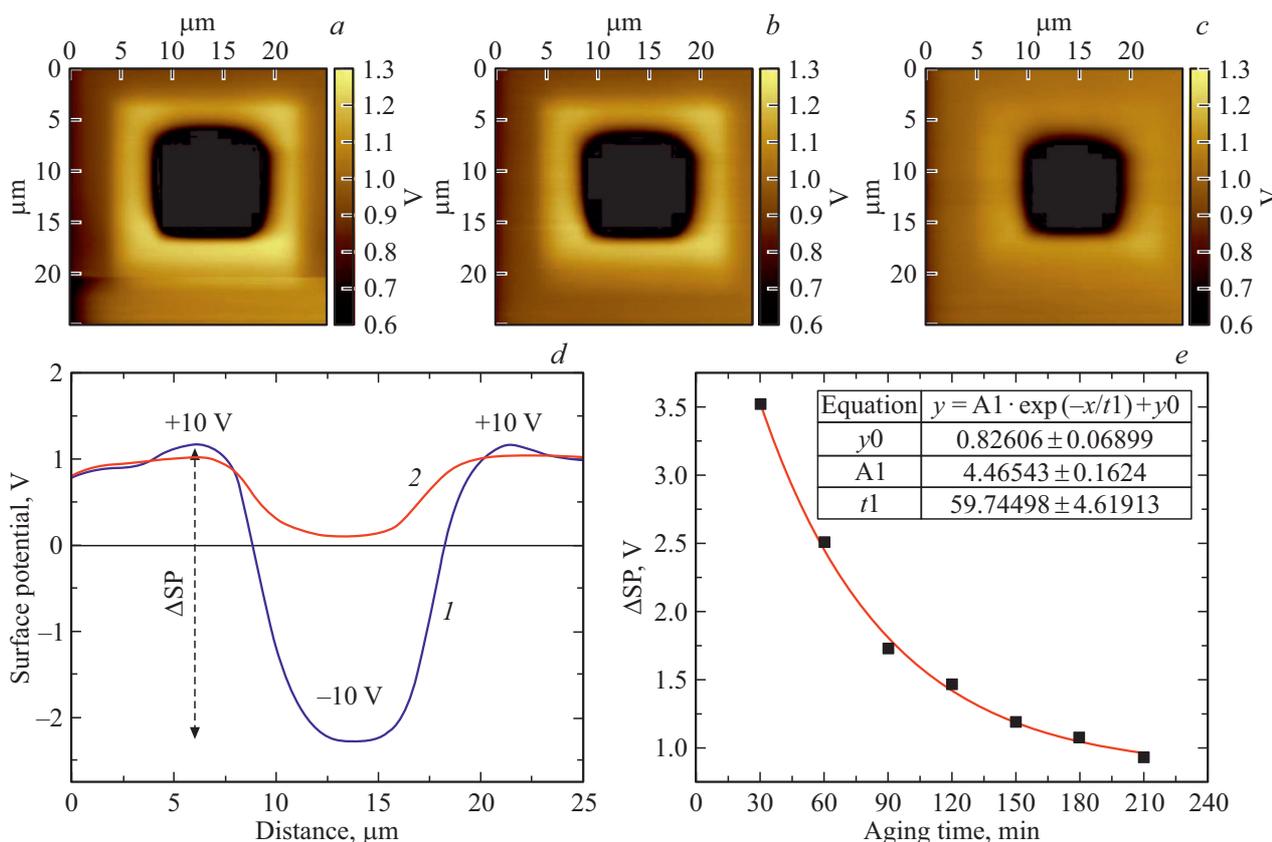


Рис. 6. Поверхностный потенциал поляризованной пленки SBN-50, полученные через 30 (a), 60 (b) и 150 min (c) после предварительной поляризации в режиме СМП. d — профили сигнала поверхностного потенциала через 30 (кривая 1) и 210 min (кривая 2) после поляризации вдоль линий на сканах, e — временная зависимость сигнала ΔSP.

что так же подтверждает сегнетоэлектрические свойства структуры. В режиме КМ проведены исследования релаксации заполяризованных областей, которые были предварительно получены в режиме СМП напряжением ±10 V. На рис. 6, a светлый квадрат отражает результат приложения +10 V на кантилевер сканирующего зондового микроскопа, и центральный темный квадрат — поляризацию при -10 V. Режим КМ был выбран ввиду того, что является бесконтактным, т.е. зонд не контактирует с поверхностью образца как в случае СМП, где регистрация сигнала пьезоотклика происходит в непосредственном контакте зонда с поверхностью пленки при приложении переменного напряжения амплитудой 5 V. Если считать, что проводящий зонд играет роль верхнего электрода, то в рассматриваемом случае получим значение напряженности поля под кантилевером более 20 kV/cm. Это значение превышает коэрцитивное поле для гетероструктур на основе SBN ~ 2–3 kV/cm, что способствует процессу деполяризации индуцированной области непосредственно в процессе сканирования, что и учитывалось при дальнейших исследованиях.

Анализ показал, что контраст индуцированных областей, визуализированный именно в КМ, сохраняется в течение нескольких часов. На рис. 6, d представлены профили сигнала поверхностного потенциала через

30 min после поляризации (кривая 1) и 210 min (кривая 2), проведенные посередине соответствующих сканов, полученные в режиме КМ. Обращает на себя внимание сильная асимметрия в величине сигнала поверхностного потенциала для областей, заполяризованных при +10 V и -10 V. Из представленного на рис. 6, e графика, иллюстрирующего релаксацию поляризованного состояния в гетероструктуре SBN-50/SRO/MgO(001), видно, что в сравнении с классическими сегнетоэлектриками релаксация поляризованного состояния (в нашем случае это величина ΔSP — уровень сигнала поверхностного потенциала между „+“ и „-“ областями, рис. 6, d) протекает довольно быстро по экспоненциальному закону. Это связано, с одной стороны, с низкими величинами коэрцитивных полей, вследствие чего поляризованное состояние разрушается из-за термоактивационного механизма, а с другой — существованием внутреннего поля в пленке (как видно из рис. 4, a его величина более 1 kV/cm). Именно наличие последнего, сформированного на стадии роста пленки SBN-50, и приводит к тому, что отрицательно заполяризованная область (т.е. против направления самопроизвольной наполяризованности) релаксирует быстрее, чем положительная. В дальнейшем она сохраняется в течение довольно

длительного времени и полностью исчезает только при термической деполяризации образца.

4. Выводы

1. Пленки ниобата бария-стронция SBN-50, выращенные на подложке SRO/MgO(001) методом ВЧ-катодного напыления, по данным сканирующей зондовой микроскопии характеризуются высокой однородностью и низкой шероховатостью поверхности, при этом латеральные размеры кристаллитов и доменов, рассчитанные с использованием метода автокорреляционной функции составили 66 и 110 nm соответственно.

2. Диэлектрические измерения пленки SBN-50 в обычной конденсаторной топологии (нижний электрод — SRO, верхний — Al) показали, что по характеру зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T, f)$, $\text{tg } \delta(T, f)$ и $T_m(f)$ материал относится к СЭР. Область ФП размывается и, как следствие, при комнатной температуре характеризуется высокими значениями $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1600–3000), низкими остаточной поляризации и коэрцитивных полей, усталость которых не наблюдается вплоть до 10^{10} циклов переключения.

3. Анализ временной эволюции профиля сигнала поверхностного потенциала в режиме КМ, созданного поляризацией областей пленки SBN-50, выявил сильную асимметрию в его величине и разницу в релаксации для областей с различным направлением поляризации, что связано с низкими значениями коэрцитивного поля пленки и одновременно наличием внутреннего поля.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (тема госрегистрации № 01201354247) и гранта Президента РФ № МК-678.2020.2. Исследования методами СЗМ выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“ и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0031).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt. *J. Electroceramics* **12**, 7 (2004).
- [2] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д. (2008). 224 с.
- [3] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [4] С.А. Борисов, Н.М. Окунева, С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Т.Р. Волк, А.В. Филимонов. *ФТТ* **55**, 2, 295 (2013).
- [5] S. Gupta, A. Paliwal, V. Gupta, M. Tomar. *Opt. Laser Technology* **137**, 106816, 1 (2021).
- [6] В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.В. Бирюков, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко. *ФТТ* **60**, 9, 1741 (2018).
- [7] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks. *Phys. Rev. B* **71**, 144114 (2005).
- [8] А.В. Павленко, И.Н. Захарченко, Ю.А. Кудрявцев, Л.И. Киселева, С.Х. Алихаджиев. *Неорганические материалы* **56**, 11, 1252 (2020).
- [9] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gomez-Rodriguez, J.W.S.X. Colchero, J.W.S.X.M. Gómez-Herrero, A.M. Baro. *Rev. Sci. Instruments* **78**, 1, 013705 (2007).
- [10] R.C. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow, J.G. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, R. Esparza. *Phys. Rev. B* **62**, 7, 4686 (2000).
- [11] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Л.И. Ивлева, А.П. Ковтун, К.М. Жидель, П.А. Лыков. *ФТТ* **63**, 2, 250 (2021).
- [12] А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, А.Ю. Сергиенко, О.Н. Сергеева. *ФТТ* **58**, 11, 2242 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская