

06,13

Фазовый состав, кристаллическая структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства тонких пленок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, выращенных на подложке Si(001) в атмосфере кислорода

© А.В. Павленко¹, Т.С. Ильина^{1,2}, Д.А. Киселев², Д.В. Стрюков¹

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

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

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2023 г.

В окончательной редакции 27 января 2023 г.

Принята к публикации 1 февраля 2023 г.

С использованием рентгендифракционного анализа, сканирующей зондовой микроскопии и анализа вольт-фарадных характеристик исследованы фазовый состав, наноструктура и свойства тонких пленок мультиферроика $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Si}(001)$. Для их роста использовался метод ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода. Установлено, что полученные пленки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ являются однофазными, беспримесными, поликристаллическими текстурированными (*c*-ориентированными), а деформация элементарной ячейки вдоль полярного направления, приводящая к наличию сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре, составляет 0.8%. Показано, что шероховатость поверхности пленок ~ 15.39 nm, латеральный размер кристаллитов ~ 134 nm, относительная диэлектрическая проницаемость в интервале температур $-190 \dots 150^\circ\text{C}$ составляет 95–130. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Ключевые слова: мультиферроик, диэлектрические характеристики, сегнетоэлектрик, тетрагональная вольфрамовая бронза, BNFNO.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55295.13

1. Введение

В физике твердого тела электрически- и магнитоактивными материалам со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) с общей химической формулой $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ [1] в виде наноразмерных пленок уделяется большое внимание. Это обусловлено как перспективами их применения в нанoeлектронике и МЭМС, так и фундаментальным интересом касательно установления закономерностей проявления в данном типе функциональных структур размерных эффектов [2]. Феррониобаты бария $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (где Ln — редкоземельный элемент) — представители данной группы материалов [3–5]. Их кристаллическая структура сформирована из кислородных октаэдров, центральные позиции в которых заняты катионами Fe^{3+} или Nb^{5+} , а при стыковке вершин образуются трех-, четырех- и пятиугольные каналы. Ионы Ba^{2+} занимают пятиугольные каналы, редкоземельные катионы Ln — четырехугольные каналы, а треугольные остаются вакантными. Касательно позиций в пятиугольных и четырехугольных каналах кристаллическая структура мультиферроиков $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ является заполненной, однако данные авторов [5,6] свидетельствовали о том, что в керамике и монокристаллах при синтезе возникают вакансии в позициях Ln, что существенно влияет на их сегнетоэлектрические и магнитные свойства. В слу-

чае тонких пленок, как известно, важную роль играет не только метод их синтеза, но также механизм роста и структурное совершенство [7], что в настоящее время в случае сегнетоэлектриков и мультиферроиков анализируется редко. Как показал анализ литературы, пленки $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ к настоящему времени получены главным образом несколькими промышленно используемыми методами: импульсно-лазерным напылением [8], магнетронным распылением [9] и совершенствуемым нами методом ВЧ-катодного распыления [10,11].

Настоящая работа является продолжением работ [10,11] и посвящена исследованию фазового состава, наноструктуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ (BNFNO), выращенных на подготовленных под гетероэпитаксиальное осаждение полупроводниковых подложках кремния.

2. Методы получения и исследования образцов

Напыление тонких пленок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ на предварительно подготовленную монокристаллическую подложку Si (срез — 001, проводимость — *p*-тип, полировка — односторонняя, толщина — $360 \mu\text{m}$) осуществлялось методом высокочастотного катодного распыления

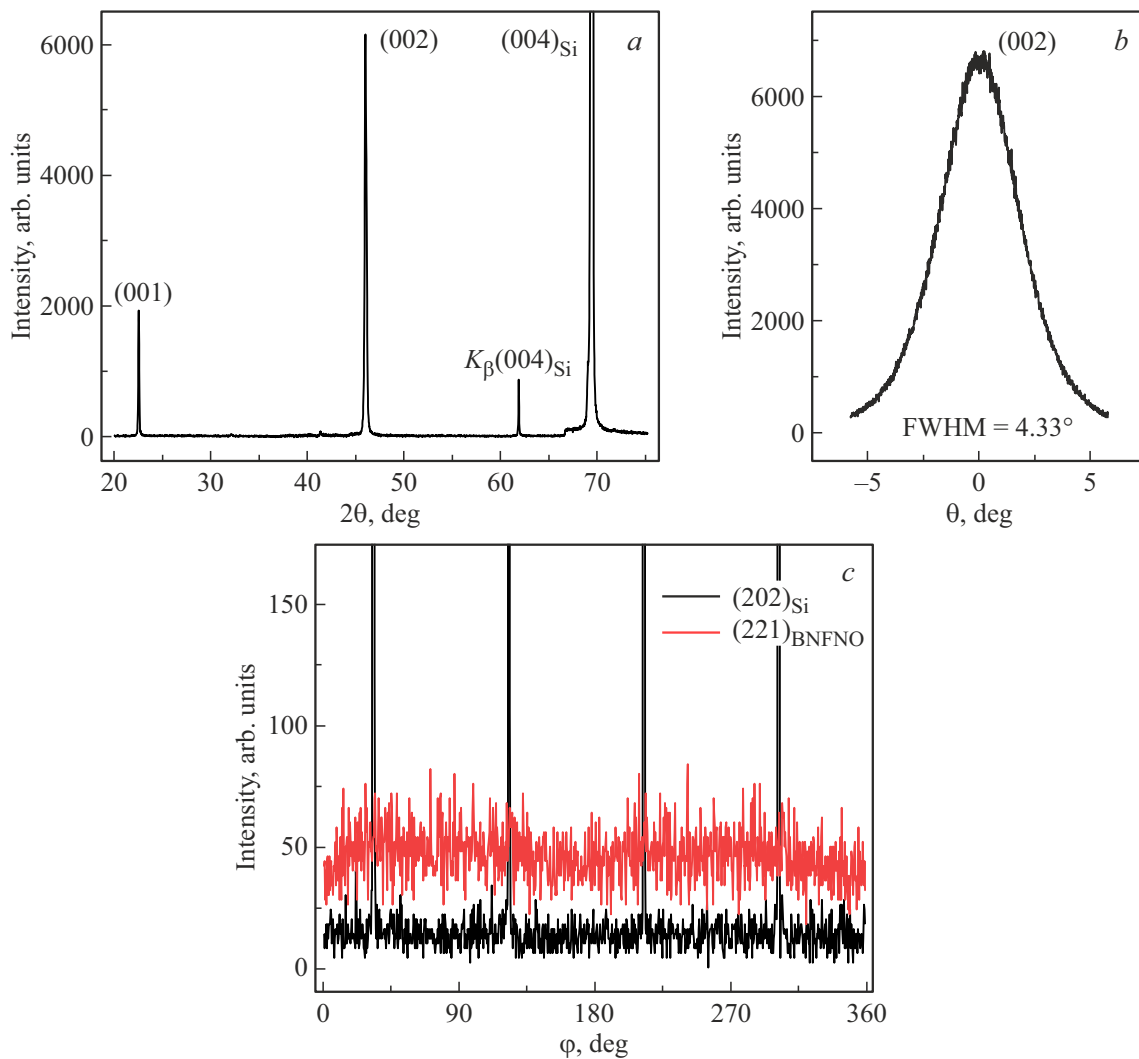


Рис. 1. θ - 2θ -рентгенограмма гетероструктуры BNFNO/Si(001) (a); кривая качания рефлекса (002) (b); ϕ -рентгенограммы рефлексов (221) пленки BNFNO и (202) подложки Si (c).

в атмосфере кислорода. Начальная температура подложки $\sim 400^\circ\text{C}$, давление кислорода в камере — 67 Па, вводимая ВЧ-мощность — 150 Вт. Керамическая мишень стехиометрического состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ была изготовлена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

Рентгендифракционные исследования (фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой) осуществлялись на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для диэлектрических измерений в перпендикулярном к поверхности направлении были сформированы конденсаторные структуры металл-сегнетоэлектрик-полупроводник-металл (МСЭП): в качестве нижнего и верхнего электродов выступал слой Ag/Pd, осажденный методом магнетронного распыления

в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620 через маску с диаметром отверстий $200\ \mu\text{m}$.

Измерения вольт-фарадных характеристик ($C(U)$) при температурах $-190 \dots +200^\circ\text{C}$ зависимостей проводили с помощью измерительного комплекса, в состав которого входили анализатор TFAalyzer2000 и Linkam THMS600 stage. Емкость гетероструктуры измерялась на частоте 50 kHz при $U = 40\ \text{mV}$, частота управляющего напряжения треугольной формы — 1 Hz. Измерения происходили в закрытой от посторонних засветок измерительной ячейке.

Топография, изображения доменной структуры, а также процессы локального переключения пленки получены на сканирующих зондовых микроскопах (СЗМ) Ntegra Prima (NT-MDT SI, Россия) и MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с использованием кантилеверов NSG01Pt (TipsNano). Обработка и анализ изображений осуществлялась в программе Gwyddion (версия 2.60).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгendifракционное исследование показало отсутствие примесных фаз в гетероструктуре BNFNO/Si(001) — на обзорной $\theta-2\theta$ рентгенограмме в диапазоне $20-75^\circ$ были видны только характерные для пленки BNFNO и подложки Si рефлексы (рис. 1, *a*). Так, для пленки BNFNO фиксировались только отражения от семейства плоскостей (001), что указывает на ее упорядоченный рост с ориентацией оси [001] параллельно оси [001] подложки. Определенная из кривой качания вертикальная разориентировка оси [001] пленки составляет 4.33° (рис. 1, *b*). В плоскости сопряжения пленки с подложкой не обнаружено следов структурного упорядочения — на φ -рентгенограммах для BNFNO видно только не зависящее от угла φ равномерное увеличение интенсивности, в то время как для монокристаллической подложки видны четкие максимумы рефлекса (202) (рис. 1, *c*). Это указывает на то, что пленка BNFNO выращенная на подложке Si(001), является поликристаллической текстурированной с упорядочением оси [001] в направлении нормали к плоскости подложки (в литературе данные структуры часто называют „с-ориентированными“). Отметим, что варьированием технологических регламентов на данном этапе исследований нам не удалось вырастить монокристаллические пленки BNFNO на поверхности Si(001).

Текстурированный характер роста пленки BNFNO проявился при их анализе методами СЗМ (рис. 2) — ее поверхность является однородной, отчетливо видны ростовые кристаллиты, имеющие в горизонтальной плоскости форму многогранников, а места стыков — преимущественно плоские. Включений примесных фаз, пор, каверн и иных дефектов поверхности не наблюдалось. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки BNFNO толщиной ~ 1000 nm составила 15.39 nm. Для количественной оценки латерального размера зернами использовался метод автокорреляционной функции [12] по аналогии с [13]. 2D-представление автокорреляционной функции, рассчитанное при анализе результатов исследований поверхности пленки BNFNO, представлено на рис. 2, *b*. Расчеты показали, что средний латеральный размер кристаллитов составил ~ 134 nm (рис. 2, *b*). Все это свидетельствует о высоком качестве изготовленных гетероструктур.

Анализ углового положения рефлексов пленки BNFNO показал, что параметр элементарной ячейки в направлении нормали к поверхности подложки с равен 3.954 \AA , что существенно больше параметра объемного материала ($c_{\text{bulk}} = 3.923 \text{ \AA}$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что даже в достаточно толстых слоях (~ 1000 nm) в BNFNO структура полностью не релаксирует к параметрам объемного образца (деформация растяжения элементарной ячейки пленки составляет 0.8% по сравнению с объемным материалом),

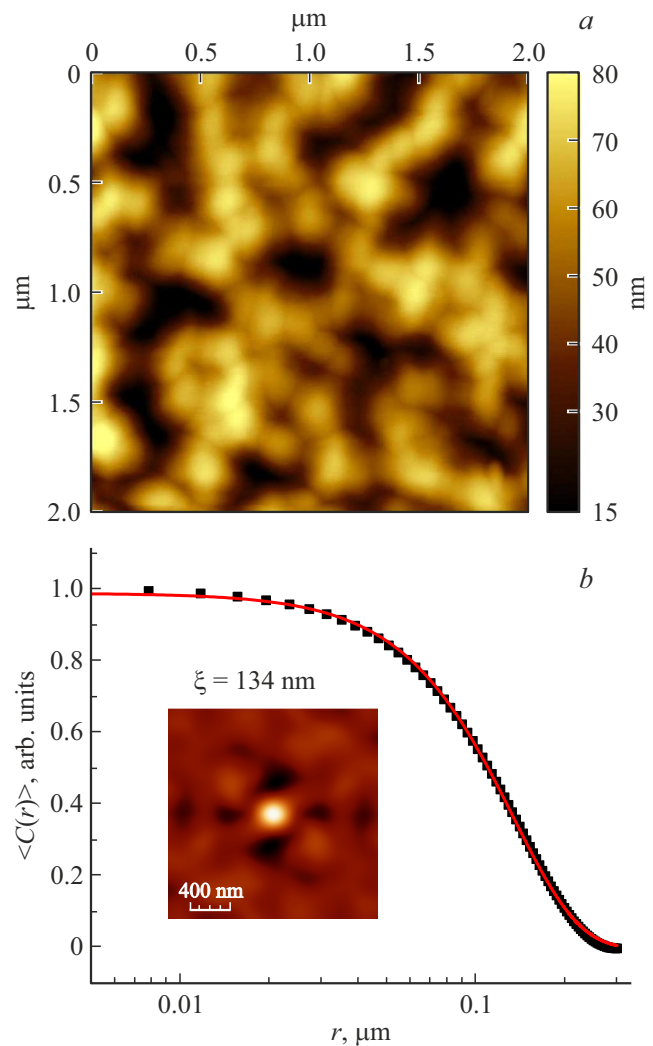


Рис. 2. Топография пленки BNFNO (*a*), 2D-представление автокорреляционной функции топографии и график радиально усредненных значений среднего размера кристаллитов (*b*).

что позволяет ожидать изменения в первую очередь сегнетоэлектрических (СЭ) свойств материала. Это связано с тем, что в мультиферроиках $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ за возникновение полярного состояния ответственны главным образом смещения катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} вдоль оси четвертого порядка (в неполярной фазе эти катионы занимают центры октаэдров) [3], и в этом же направлении возникает СЭ-поляризация. Учитывая это были проведены исследования свойств пленок BNFNO с использованием методов диэлектрической спектроскопии и СЗМ.

Для установления закономерности изменения относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ — диэлектрическая постоянная) от температуры были измерены зависимости $C(U)$ гетероструктуры Au/BNFNO/Si(001) при фиксированных температурах. В предположении, что в структуре МСЭП на границе раздела между сегнетоэлектрическим слоем

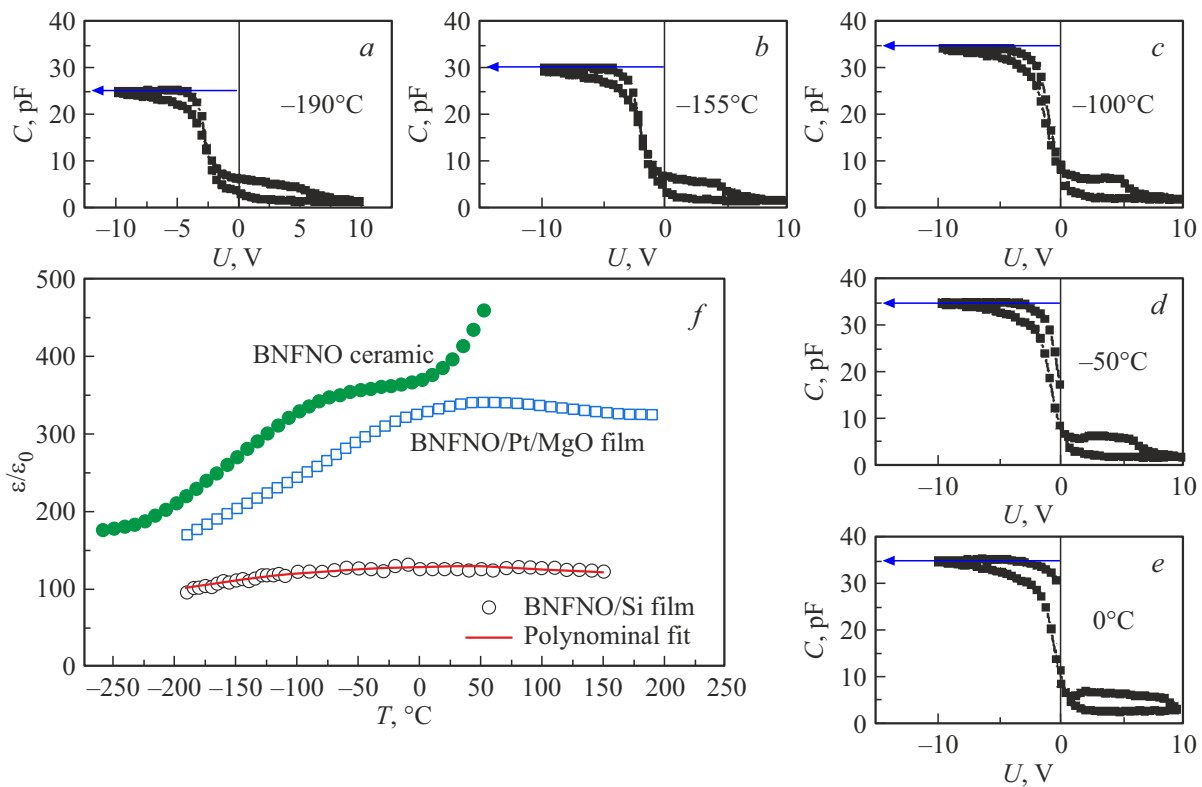


Рис. 3. Зависимость $C(U)$ гетероструктуры BNFNO/Si(001) при -190 (a), -155 (b), -100 (c), -50 (d), 0°C (e); зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ керамики BNFNO [16], гетероструктур BNFNO/Pt/MgO(001) [11] и BNFNO/Si(001) (f).

и кремниевой подложкой отсутствуют межфазные ловушки, пространственный заряд и другие дефекты, тогда эклектическая индукция равна

$$D = \epsilon_0 E_{CЭ} + P(E_{CЭ}) = \epsilon_0 \epsilon_{Si} E_{Si}, \quad (1)$$

где P — поляризация сегнетоэлектрика, а $E_{CЭ}$ и E_{Si} — электрические поля в сегнетоэлектрике и кремниевой подложке соответственно.

Как показано, например в [14], связь между поверхностной плотностью заряда полупроводника Q_{Si} и полем E_{Si} выражается как $Q_{Si} = -\epsilon_0 \epsilon_{Si} E_{Si}$, тогда с учетом (1) $P(E_{CЭ}) = -Q_{Si}$, а емкость полупроводника $C_{Si} = \left| \frac{\partial Q_{Si}}{\partial C_{Si}} \right|$ (полное выражение для C_{Si} представлено в [14]). Хорошо видно, что при переключении поляризации в СЭ поверхностная плотность заряда полупроводника „подстраивается“ и в следствии этого C_{Si} существенно изменяется. С учетом геометрии расположения слоев в МСЭП-структуре экспериментально измеряемая емкость конденсатора МСЭП равна

$$C_{МСЭП} = \left(\frac{1}{C_{Si}} + \frac{1}{C_{CЭ}} \right)^{-1}$$

и в случае $C_{Si} \gg C_{CЭ}$ (реализуется в случае обогащения поверхности полупроводника основными носителями заряда [14,15]) она практически равна $C_{CЭ}$. Предварительные экспериментальные исследования гетероструктуры Au/BNFNO/Si(001) показали, что при $U = \pm 10$ В

фиксировались зависимости $C(U)$, из которых можно судить о том, в каком состоянии из-за проявления эффекта поля находится МСЭП-структура [14,15] и рассчитать величину ϵ/ϵ_0 СЭ материала из значений $E_{CЭ}$ при $T = -190 \dots 200^\circ\text{C}$. Все зависимости $C(U)$ гетероструктуры Au/BNFNO/Si(001) имели вид высокочастотной вольт-фарадной характеристики МСЭП или металл-диэлектрик-полупроводник структур в случае использования p -полупроводника (примеры приведены на рис. 3, a–e). В области положительных полей происходил переход МСЭП-структуры в состояние с низкой емкостью (C_{\min} менее 2.5 pF), обусловленной вкладом полупроводника при его переходе в состояние обеднения и инверсии. В области отрицательных полей по мере роста U емкость структуры увеличивается и выходит на плато (C_{\max} до 35 pF), которая и равна емкости СЭ-пленки (при этих условиях поверхность полупроводника находится в состоянии обогащения). Именно C_{\max} в дальнейшем использовалась для расчета ϵ/ϵ_0 слоя BNFNO при $f = 50$ kHz в указанном интервале температур. Результирующая зависимость $\epsilon/\epsilon_0(T)$ в совокупности с аналогичными зависимостями для керамики BNFNO [16] и пленки BNFNO/Pt/MgO(001) [11] представлена на рис. 3, f. В керамике BNFNO в окрестности размытого фазового перехода сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик (ПЭ) фиксировался размытый максимум при $T_m \sim -70^\circ$. В иссле-

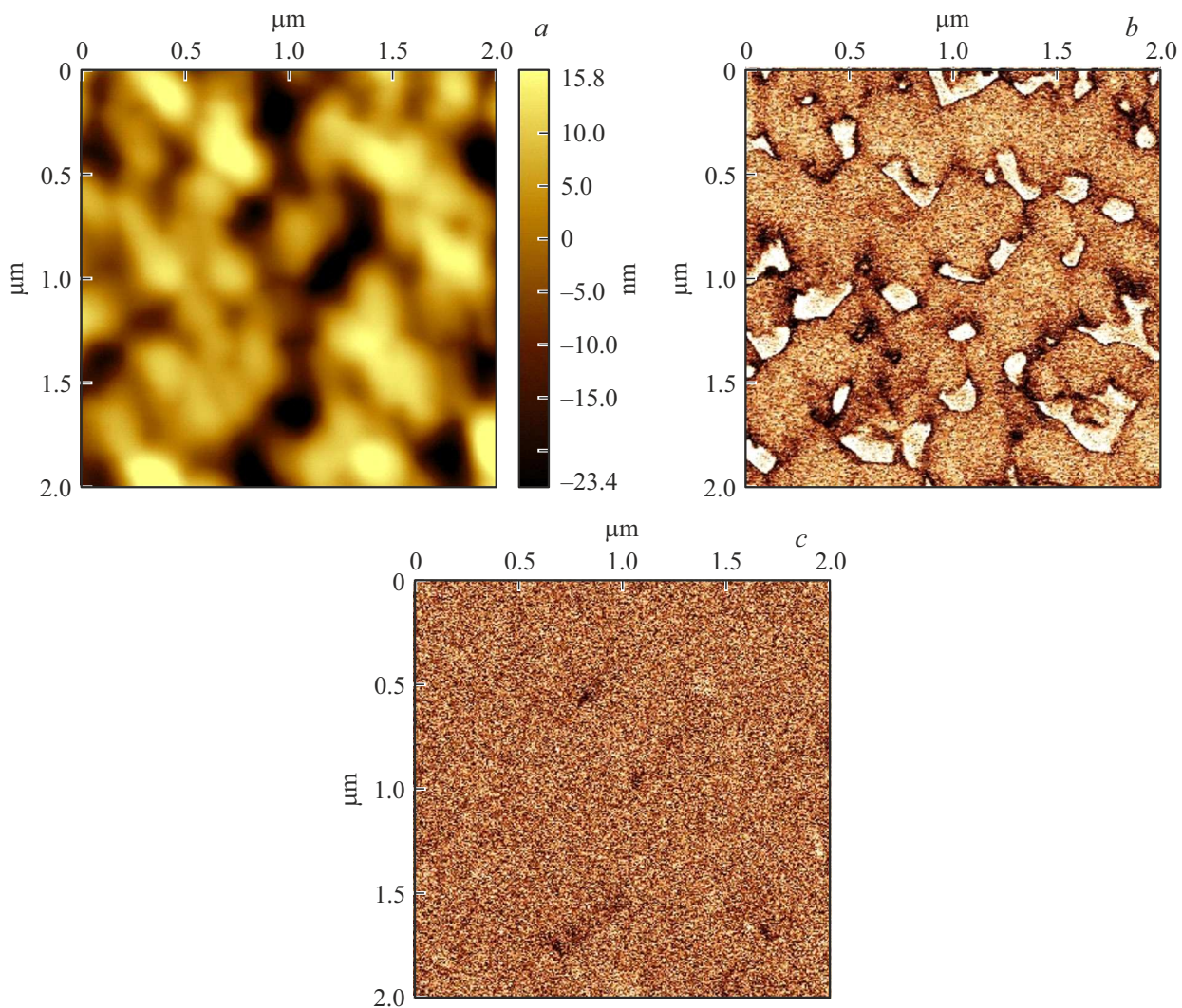


Рис. 4. Изображение топографии (a), вертикального (b) и латерального сигнала пьезоотклика пленки BNFNO/Si(001).

дуемой пленке BNFNO зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ аналогична, но установленная деформации элементарной ячейки материала привела к смещению области фазового превращения СЭ \rightarrow ПЭ в высокотемпературную область ($T_m = 31^\circ\text{C}$). Аналогичные по характеру закономерности имели место и в пленках BNFNO/Pt/MgO(001) ($T_m = 56^\circ\text{C}$) [11], однако в BNFNO/Si(01) температурная стабильность $\varepsilon/\varepsilon_0$ была значительно лучше. Непосредственно величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ в полученной пленки были более низкие в сравнении с BNFNO/Pt/MgO(001) [11] и составляли 95–130. Учитывая, что мы не фиксировали наличие примесных фаз с низкими значениями $\varepsilon/\varepsilon_0$ в полученной гетероструктуре, это связано, с нашей точки зрения, с поликристаллической структурой пленки.

Сегнетоэлектрические свойства пленки BNFNO/Si(001) были проанализированы с использованием методов сканирующей зондовой микроскопии. Результаты исследования распределения латерального и вертикального пьезоотклика пленки BNFNO представлены на рис. 4. Из результатов эксперимента видно, что

латеральный сигнал пьезоотклика (рис. 4, c) отсутствует, в отличие от вертикального сигнала пьезоотклика (рис. 4, b), что говорит о наличии спонтанной поляризации только в вертикальном направлении. Это подтверждает высокую степень ориентации пленки вдоль оси [001], отсутствие примесных фаз, что согласуется с рентгенодифракционными измерениями. Проведены эксперименты по поляризации исследуемых пленок в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (рис. 5) путем приложения на кантилевер отрицательного (-10 V — „темная“ область размером $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ на рис. 5, b) и положительного ($+10\text{ V}$ — „светлая“ область размером $2.5 \times 2.5\ \mu\text{m}^2$ на рис. 5, b) напряжения. После поляризации на изображении сигнала пьезоотклика визуализируется индуцированная внешним электрическим полем структура „box-in-box“, что подтверждает сегнетоэлектрическую природу пленок BNFNO/Si(001). При этом, как видно из рис. 5, a, с поверхностью пленки феррониобата барьера-ниодима ничего не происходит после процесса переполяризации.

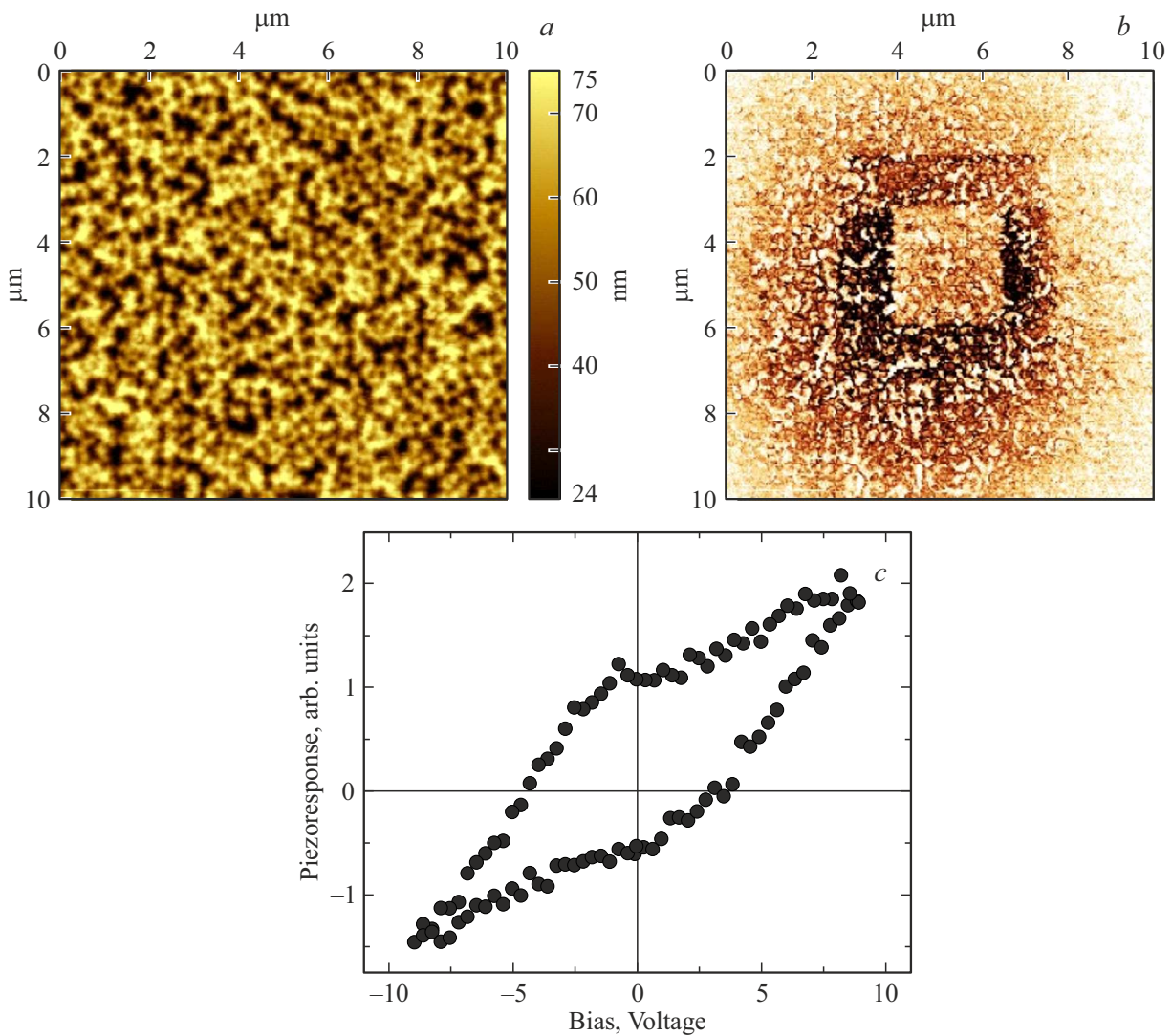


Рис. 5. Топография (а), сигнал пьезоотклика индуцированной доменной структуры (b), остаточная петля пьезоэлектрического гистерезиса (c) пленки BNFNO/Si(001).

В режиме спектроскопии переключения поляризации получена остаточная петля пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 5, c). Это также подтверждает переключение поляризации в наномасштабной области. Отметим, что полученная петля гистерезиса ассиметрична относительно оси напряжения, что говорит о наличии внутреннего (встроенного или built-in) напряжения имеющего значение ~ 0.45 V. Вероятнее всего именно это и являлось причиной изначально небольшого смещения вольт-фарадных характеристик для МСЭП-структуры Au/BNFNO/Si(001) в область отрицательных полей.

4. Выводы

1. По данным рентгендифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии установлено, что выращенные на подложке Si(001) методом RF-катодного напыления в атмосфере кислорода пленки мультиферро-

ика BNFNO являются *c*-ориентированными, однофазными и беспримесными. Деформация элементарной ячейки в пленке BNFNO вдоль полярной оси в сравнении с объемным материалом составила 0.8%.

2. При анализе структуры поверхности пленки BNFNO показано, что им свойственна хорошая однородность с шероховатостью 15.39 nm, поры, каверны, примесные фазы и иные дефекты поверхности отсутствовали, а латеральный размер кристаллитов, оцененный с использованием метода автокорреляционной функции, составил ~ 134 nm.

3. Сегнетоэлектрические свойства пленок BNFNO/Si(001) при комнатной температуре ярко проявились при их анализе методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и режиме спектроскопии переключения поляризации. В интервале $T = -190 \dots 150^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость BNFNO изменяется от 95 до 130, при этом на кривой

$\epsilon/\epsilon_0(T)$ фиксируется только один размытый максимум в окрестности 31°C.

4. Исследования вертикального и латерального сигналов пьезоотклика пленки BNFNO показали, что поляризация в ней главным образом направлена вдоль нормали к поверхности пленки (в латеральной плоскости признаки поляризации практически отсутствовали).

5. Полученные результаты целесообразно учитывать при синтезе, исследовании и разработке функциональных элементов на основе беспримесных наноразмерных пленок мультиферроика BNFNO, в которых фазовое превращение из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу происходит в окрестности комнатных температур.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-72-10180.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] А.В. Павленко, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.П. Ковтун. Наноразмерные пленки ниобата бария-стронция: особенности получения в плазме высокочастотного разряда, структура и физические свойства. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2022). 244 с.
- [3] T. Hajlaoui, C. Harnagea, A. Pignolet. *Mater. Lett.* **198**, 136 (2017).
- [4] R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione. *Solid State Sci.* **38**, 112 (2014).
- [5] E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velázquez, S. Pechev, D. Denux, J.P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse. *J. Cryst. Growth* **340**, 156 (2012).
- [6] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugere, M. Velazquez, M. Maglione, M. Josse. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2, 500 (2014).
- [7] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [8] T. Hajlaoui, C. Harnagea, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet. *J. Alloys Comp.* **711**, 480 (2017).
- [9] R. Bodeux, D. Michau, M. Maglione, M. Josse. *Mater. Res. Bull.* **81**, 49 (2016).
- [10] А.В. Павленко, Т.С. Ильина, Д.А. Киселев, Д.В. Стрюков, М.В. Очуров. *ФТТ* **64**, 6, 658 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52391.286.
- [11] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, К.М. Жидель, Я.Ю. Матяш. *Неорган. материалы* **58**, 10, 1087 (2022).
- [12] R.C. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow, J.G. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, R. Esparza. *Phys. Rev. B* **62**, 7, 4686 (2000).
- [13] А.В. Павленко, Д.А. Киселев, Я.Ю. Матяш. *ФТТ* **63**, 6, 776 (2021).
- [14] J.J. Zhang, J. Sun, X.J. Zheng. *Solid-State Electron.* **53**, 170 (2009).
- [15] Л.С. Берман. *ФТТ* **35**, 2, 200 (2001).
- [16] A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov. *Ferroelectrics* **590**, 1, 220 (2022). <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2037974>

Редактор Т.Н. Василевская