

06,13

Структура и диэлектрические свойства тонких пленок ниобата бария—стронция, выращенных на монокристаллических подложках MgO(110) и MgO(001)

© Д.В. Стрюков, Я.Ю. Матяш, А.В. Павленко

Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: strdl@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2023 г.

Принята к публикации 17 сентября 2023 г.

С использованием метода высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода на подложках MgO(110) и MgO(001) выращены тонкие пленки $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ толщиной ~ 550 nm с предварительно осажденным проводящим слоем $SrRuO_3$ толщиной ~ 150 nm. Рентгенодифракционные исследования показали, что полученные пленки практически не имеют деформаций элементарной ячейки, при этом на подложке MgO(110) впервые получена пленка ниобата бария—стронция, в которой полярная ось [001] лежит в плоскости сопряжения с подложкой. Показано, что пленки существенно отличаются морфологией поверхности, диэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами, измеренными в направлении нормали к поверхности подложки.

Ключевые слова: тонкие пленки, ниобат бария—стронция, SBN, подложка MgO(110).

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56551.194

1. Введение

Ниобат бария—стронция $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ является одноосным сегнетоэлектриком (поляризация направлена вдоль оси c), известным еще с 1960 года [1]. $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ кристаллизуется со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы с пространственной группой $P4bm$ в диапазоне концентраций Sr от 25 до 75% [2], при этом температура Кюри T_C сегнетоэлектрического кристалла уменьшается примерно с 220°C (при концентрации Sr 25%) до примерно 60°C (при концентрации Sr 75%) [3,4]. Каркас структуры $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ состоит из октаэдров NbO_6 , выстроенных в виде пятиугольников, обеспечивая три типа междоузельных позиций: треугольные позиции остаются свободными, а четырехугольные и пятиугольные позиции частично заняты (пять из шести возможных) атомами Sr и Ba и частично вакантны (одна из шести возможных) [5]. Из-за этого локальный состав $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ может меняться от ячейки к ячейке, в результате чего многие ниобаты бария—стронция являются сегнетоэлектриками-релаксорами с сильно размытым фазовым переходом. Сегнетоэлектрики-релаксоры широко используются в конденсаторах и актюаторах, кроме того $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ демонстрирует высокие значения пироэлектрического и линейного электрооптического коэффициентов [2,4,6,7], что делает его также перспективным материалом для оптоэлектронных устройств и пироэлектрических детекторов.

Постоянно растущая потребность в уменьшении размеров компонентов микроэлектроники и интегральных оптических систем делает исследование материалов в

форме тонких пленок крайне востребованным, в частности, $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ [8,9]. С использованием тонких пленок $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ уже показана возможность создания электрооптических модуляторов [10,11], пироэлектрических элементов [12,13] и фазовращателей [14]. Однако, несмотря на имеющиеся разработки, все еще актуальным остается вопрос установления влияния размерных эффектов, дефектов и деформаций элементарной ячейки на сегнетоэлектрические, диэлектрические и нелинейно-оптические свойства тонких пленок $(Sr,Ba)Nb_2O_6$. Деформации элементарной ячейки тонких пленок сильно зависят от метода получения и от выбора подложки, на которую будет производиться напыление, а также необходимо учитывать тот факт, что в эпитаксиальных пленках $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ наблюдается самопроизвольное формирование ориентационных доменов с разворотом осей относительно осей подложки на 0 , 18.4 и 31° (рис. 1) [15,16]. К настоящему времени тонкие пленки $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ уже успешно получены различными напылительными методиками: импульсным лазерным напылением [14,15], золь-гелем [17,18], ВЧ-распылением [16,19], молекулярно-лучевой эпитаксией [20], металлоорганическим химическим осаждением из газовой фазы [21] и осаждением из водного раствора [22,23].

При этом в качестве подложек использовались полупроводниковые (Si) и диэлектрические (MgO , Al_2O_3 и $SrTiO_3$) пластины исключительно с ориентацией (001). Использование подложек других ориентаций может позволить получить как значительную деформацию элементарной ячейки и ориентации элементарных ячеек

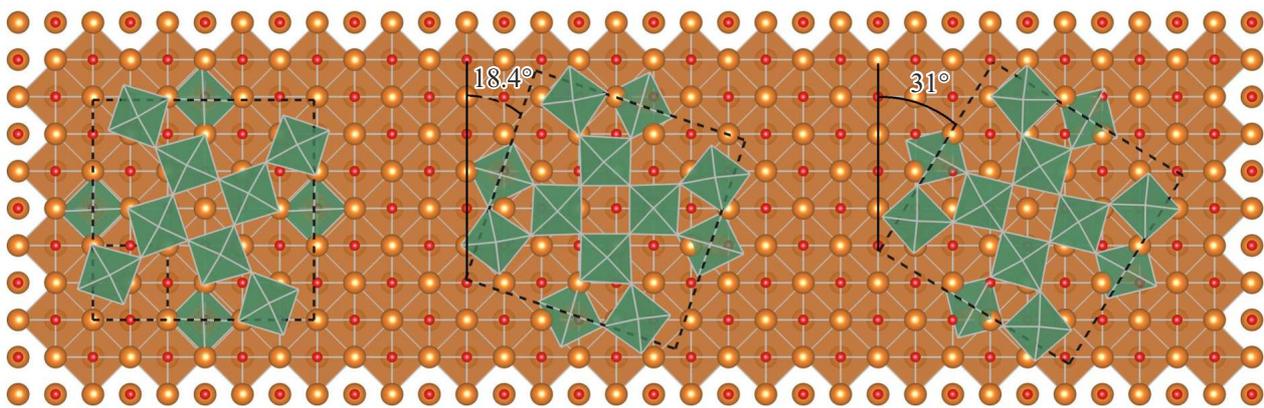


Рис. 1. Схематическое изображение взаимной ориентации элементарных ячеек MgO и ориентационных доменов (Sr, Ba)Nb₂O₆: их кристаллографические оси развернуты на 0, 18,4 и 31° относительно друг друга.

пленок (Sr, Ba)Nb₂O₆, отличные от [001], так и пленки без ориентационных доменов. Это может позволить как управлять свойствами материала, так и усиливать некоторые из них, например, для KNbO₃ обнаружен увеличенный электрооптический коэффициент для пленки с ориентацией (111) в сравнении с ориентацией (001) [24]. При этом довольно редко исследуются тонкопленочные структуры, в которых полярная ось находится в плоскости сопряжения. Однако подобные структуры потенциально могут быть использованы, например, в оптических устройствах где требуется управляемая доменная структура с вертикальными доменными стенками, а также в сверхтонких пленках, где ориентация полярной оси в плоскости сопряжения может позволить избежать эффекта увеличения поля деполяризации. В настоящей работе были получены гетероструктуры Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb₂O₆/SrRuO₃ на подложках MgO(110) и MgO(001), и исследовано влияние ориентации подложки на их фазовый состав, структурные особенности, морфологию поверхности и свойства (диэлектрические и сегнетоэлектрические).

2. Материалы и методы

Пленки Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb₂O₆ (SBN) и SrRuO₃ (SRO) толщиной ~ 550 и ~ 150 nm, соответственно, напылялись методом высокочастотного катодного распыления на двух специализированных установках. Сначала на подложку MgO с ориентацией (001) или (110) напылялся проводящий слой SRO, а затем поверх него слой SBN. Давление кислорода при напылении обеих пленок составляло 67 Па, температура подложки до включения разряда — 400°C. После напыления слоя SRO образец охлаждался в атмосфере кислорода до температуры ~ 30°C, затем осуществлялось перемещение образца во вторую камеру для осаждения слоя SBN. Таким образом были получены

две гетероструктуры: SBN60/SRO/MgO(001) (SBN-1) и SBN60/SRO/MgO(110) (SBN-2).

Кристаллическая структура полученных образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции на многофункциональном рентгеновском комплексе РИКОР с фокусировкой по Бреггу–Брентано, гониометром с шагом до 0.001° (Crystal Logic Inc.), рентгеновской трубкой БCB21-Cu (АО „Светлана-Рентген“), сцинтилляционным детектором (ООО ИТЦ „Радикон“).

Для исследования морфологии поверхности двухслойной гетероструктуры использовался атомно-силовой микроскоп „Ntegra Academia“ (фирма NT-MDT, Россия). Топография образцов была получена в полуконтактном режиме при помощи кремниевого кантилевера NS15/50 (фирма NT-MDT, Россия). Скорость сканирования фрагмента рельефа поверхности размером 10 × 10 μm² с разрешением 400 точек на строку составила 1 Hz. Обработка и анализ полученных сканов осуществлялись в программе Image Analysis.

Измерение действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости на частотах измерительного электрического поля f в диапазоне 10...250 kHz с амплитудой 40 mV проводилось при температурах -185...200°C с помощью LCR-метра Agilent 4980A и температурного столика Linkam THMS600. Измерения динамических петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ на частоте 1 kHz были выполнены с помощью анализатора TF Analyzer 2000 и аналитической зондовой станции MST4000A.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Методом дифракции рентгеновских лучей для гетероструктур SBN-1 и SBN-2 были получены обзорные $\theta - 2\theta$ рентгенограммы (рис. 2), на которых обнаружены только рефлексы, относящиеся к слоям пленки и подложки. Следов примесных фаз, таких как SrNb₂O₆

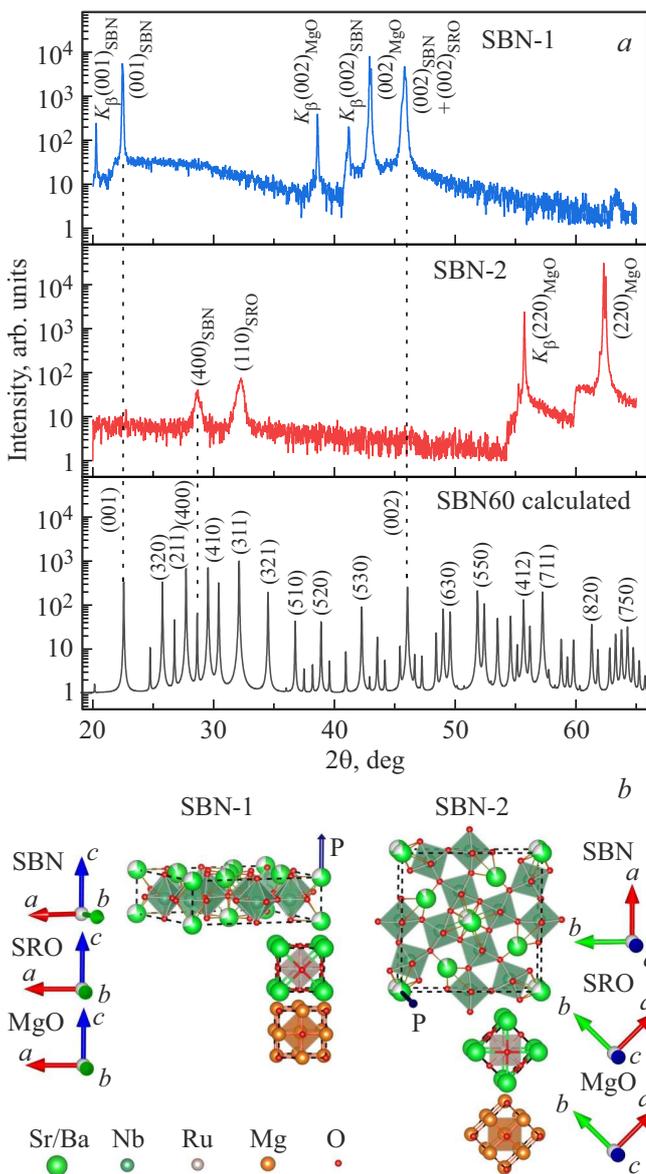


Рис. 2. *a)* Обзорные θ – 2θ рентгенограммы гетероструктур SBN-1 (вверху) и SBN-2 (в центре), а также для сравнения приведена теоретически рассчитанная рентгенограмма для поликристалла SBN60 (внизу). *b)* Модель взаимной ориентации элементарных ячеек пленки и подложки для SBN-1 и SBN-2 соответственно.

и BaNb_2O_6 , не обнаружено. Слой SBN на подложке $\text{MgO}(001)$ является эпитаксиальным с ориентацией полярной оси $[001]$ перпендикулярно плоскости подложки (c -ориентированной) и формированием ориентационных доменов, в которых оси в плоскости сопряжения развёрнуты на $\pm 18.4^\circ$ относительно осей подложки, аналогично [19]. А слой SBN на подложке $\text{MgO}(110)$ является поликристаллическим текстурированным с преимущественной ориентацией оси $[400]$ перпендикулярно плоскости подложки (a -ориентированной), таким образом, полярная ось $[001]$ лежит в плоскости сопряжения

пленки с подложкой. Из полученных данных определены параметры элементарной ячейки SBN: $c = 3.959 \text{ \AA}$, $a = 12.41 \text{ \AA}$ для гетероструктуры SBN-1 и $a = 12.46 \text{ \AA}$ для гетероструктуры SBN-2. Из-за малой интенсивности рентгеновских линий в SBN-2 не удалось достоверно определить параметр c . Таким образом, элементарная ячейка тонкой пленки SBN на подложках обеих ориентаций (001) и (110) практически не имеет деформаций в плоскости сопряжения по сравнению с элементарной ячейкой объемного материала ($a_{\text{bulk}} = 12.46 \text{ \AA}$ и $c_{\text{bulk}} = 3.936$ [5]).

На рис. 3 приведены изображения рельефа поверхности SBN-1 и SBN-2. Видно, что топография пленок значительно отличается в зависимости от ориентации подложки MgO. Поверхность гетероструктуры SBN-2 (рис. 3, *d*) представлена ростовыми блоками разнообразной формы и размеров: от небольших (~ 50 – 75 nm) кристаллитов преимущественно овальной формы, имеющих гладкие границы, до крупных ($> 200 \text{ nm}$) вкраплений трапециевидной формы с округлыми краями. При этом пленка не содержит каверн и иных дефектов поверхности (рис. 3, *b*).

В случае SBN-1 (рис. 3, *a*) на поверхности наблюдаются крупные поры, размером ~ 500 – 550 nm (средняя глубина пор ~ 60 – 70 nm), отдельных блоков с четкими границами не фиксируется, а рельеф представлен крупными плоскими участками (рис. 3, *c*), в местах соединения которых образуются небольшие углубления (средняя глубина ~ 10 – 15 nm). Гистограммы распределения высот по поверхности приведены на рис. 3, *a* и 3, *b*. Для гетероструктуры SBN-2 гистограмма симметричная, без каких-либо особенностей, а значение среднеквадратичной шероховатости (RMSR) для нее с фрагмента поверхности $100 \mu\text{m}^2$ составило $\sim 13.9 \text{ nm}$. Гистограмма распределения высот по поверхности для гетероструктуры SBN-1 имеет заметную асимметрию в отрицательной части распределения, связанную с наличием пор и небольших углублений на поверхности, что также привело к увеличенному значению RMSR. Значение RMSR для SBN-1 составило 16.1 nm (таблица) и сопоставимо со значением для SBN-2. Стоит также отметить, что несмотря на наличие впадин гетероструктура SBN-1 характеризуется более гладким по сравнению с SBN-2 рельефом поверхности, что видно при рассмотрении сканов размером $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (рис. 3, *c* и 3, *d*). Перепад высот по поверхности пленки при напылении на подложку $(001)\text{MgO}$ в 1.6 раз меньше, чем на подложку $(110)\text{MgO}$.

То обстоятельство, что в пленке SBN-1 полярная ось направлена вдоль нормали к подложке, а в SBN-2 — в плоскости сопряжения пленки с подложкой, ярко проявилось при исследовании диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств образцов в перпендикулярном к поверхности гетероструктуры направлении (рис. 4–6). Для его реализации были сформированы конденсаторные структуры: в качестве нижнего электрода выступал слой SRO, а в качестве верхнего — сплав Ag/Pd,

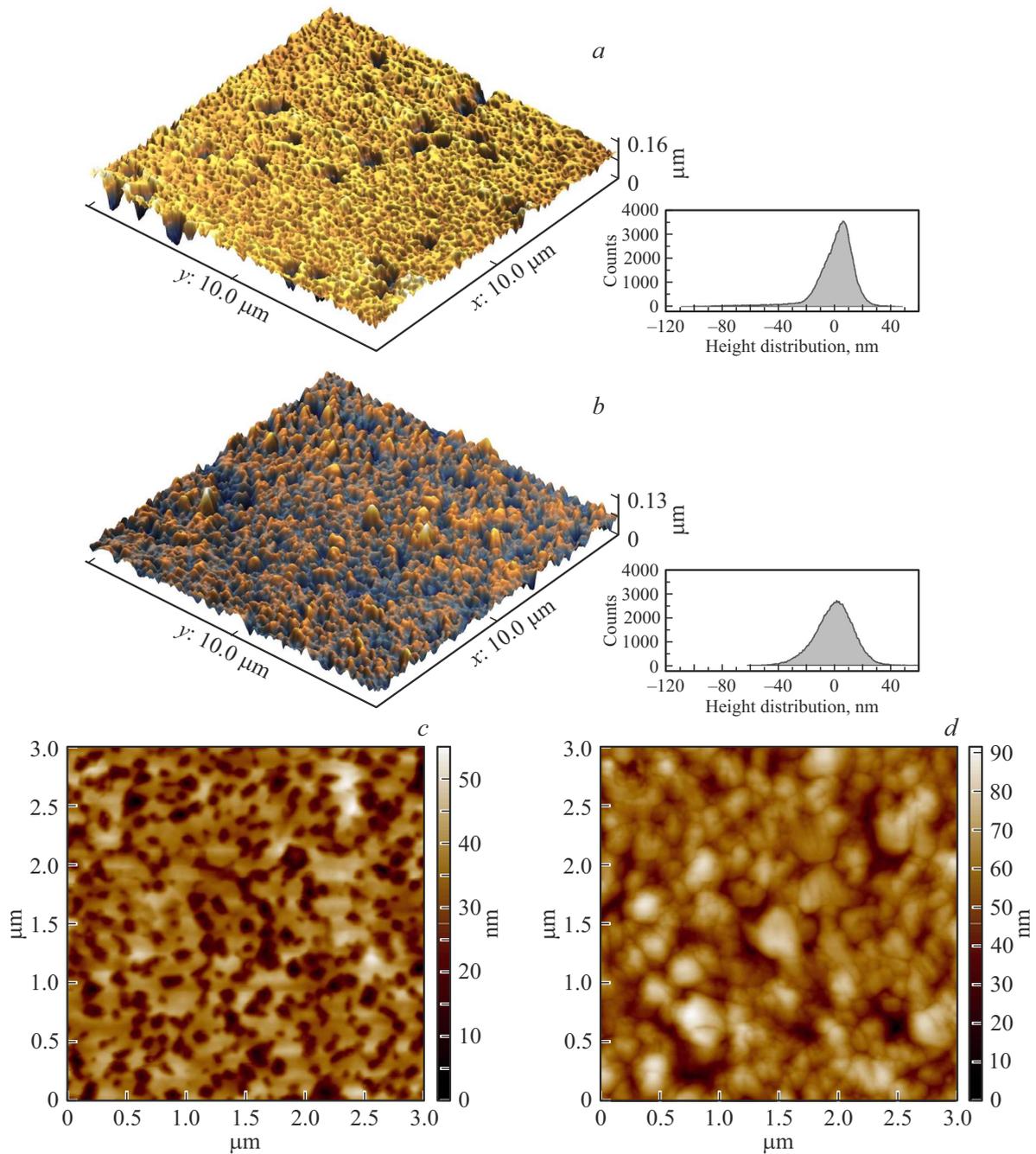


Рис. 3. Топография поверхностей $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ и гистограммы распределения высот по поверхности (*a, b*), а также прецизионная топография поверхностей $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (*c, d*), для SBN-1 и SBN-2, соответственно.

Структурные и диэлектрические характеристики гетероструктур SBN-1 и SBN-2

Гетероструктура	Ориентация	a , Å	c , Å	RMSR, nm	ϵ'_{RT}	P_R , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	P_{max} , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	E_C , kV/cm
SBN-1	(001)	12.41	3.959	13.9	1150	10.3	32.4	29.7
SBN-2	(110)	12.46	—	16.1	130	0.16	1.9	~ 10

Примечание: ϵ'_{RT} — действительная часть диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

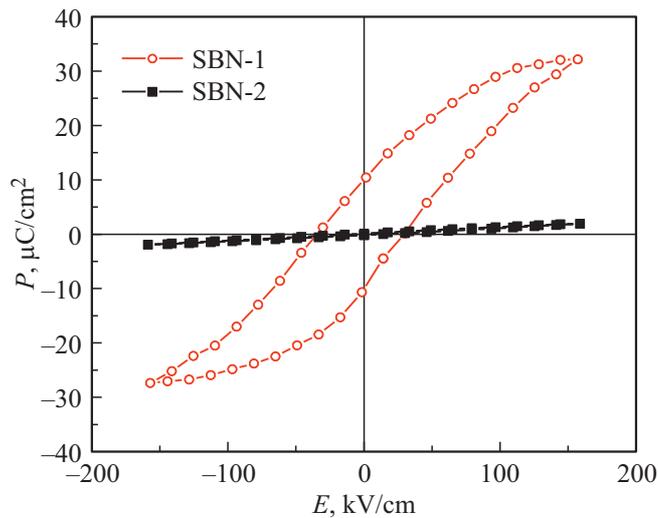


Рис. 4. Зависимость $P(E)$ гетероструктур SBN-1 и SBN-2 при температуре 24°C на частоте 1 kHz .

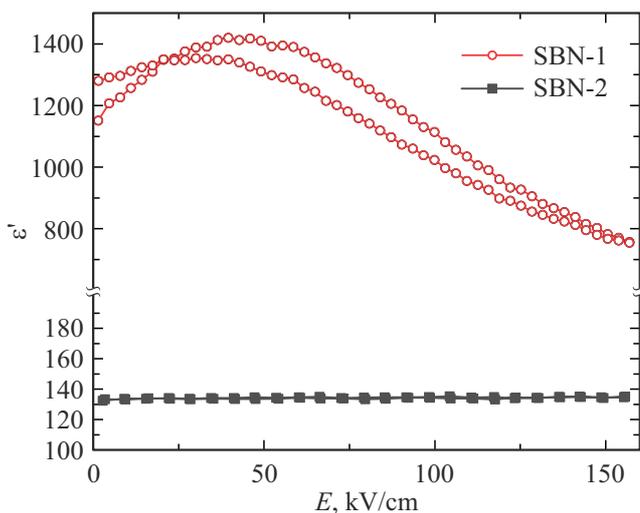


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon'(E)$ при температуре 24°C на частоте 10 kHz для гетероструктур SBN-1 и SBN-2. Период развертки внешнего поля треугольной формы — 1 Hz .

осажденный методом магнетронного распыления в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620 через маску с диаметром отверстий $90\text{--}100\ \mu\text{m}$.

Как видно из рис. 4, свойственный сегнетоэлектрикам отклик хорошо был виден только в SBN-1 — при $E \sim 160\text{ kV/cm}$ фиксировалась петля вытянутой формы (максимальная P_{max} и остаточная P_R поляризации и коэрцитивное поле E_C составили $32.4\ \mu\text{C/cm}^2$, $10.3\ \mu\text{C/cm}^2$ и 29.7 kV/cm , соответственно). Для SBN-2 при E в диапазоне $0\text{--}160\text{ kV/cm}$ фиксировались, в свою очередь, безгистерезисные практически линейные зависимости $P(E)$ с $P_{\text{max}} = 1.9\ \mu\text{C/cm}^2$, что свидетельствует об отсутствии признаков переключения поляризации в образце в направлении по нормали к подложке. Значительная

разница в свойствах, обусловленная тем, что SBN — это одноосные сегнетоэлектрики [2], проявилась при анализе зависимостей $\varepsilon'(E)$ объектов (рис. 5). При $E = 0\text{ kV/cm}$ в SBN-2 относительная диэлектрическая проницаемость составляла 130, а в SBN-1 — 1150. При приложении же электрического поля амплитудой $E = 160\text{ kV/cm}$ диэлектрическая проницаемость SBN-1 сначала возрастает (с 1150 до 1425), в окрестности E_C проходит через максимум, а затем снижается до 750, а в SBN-2 она остается практически неизменной.

Как видно из рис. 6, в интервале температур от -190°C до 200°C величины ε' и ε'' для SBN-1 всегда превышают таковые в SBN-2, при этом, в отличие от монокристалла SBN61 [25], в обеих пленках при всех температурах фиксируется дисперсия диэлектрических проницаемостей. Рост ε' и ε'' в обоих образцах при $T > 160^\circ\text{C}$ связан с увеличением электропроводности пленок при этих температурах и увеличением вклада от поляризации типа Максвелла–Вагнера. При анализе зависимостей $\varepsilon'(T, f)$ и $\varepsilon''(T, f)$ в области размытого фазового превращения параэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик видно, что если в SBN-1 наблюдается характерное для сегнетоэлектрика-релаксора поведение (максимум на $\varepsilon'(T)$ по мере роста f уменьшается по величине и смещается в область высоких температур со 115°C до 131°C), то в SBN-2 фиксируется лишь аномалия при $T \approx -10^\circ\text{C}$ (вставка на рис. 6, b). Несмотря на то, что в пленке SBN-1 ярко выраженных аномалий при $T \approx -10^\circ\text{C}$ не наблюдается, оказалось, что именно при этой температуре на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ исчезает температурный гистерезис (рис. 6, c).

4. Заключение

Впервые получена беспримесная пленка $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с ориентацией (400) на подложке SRO/MgO(110), в которой поляризация лежит в плоскости сопряжения с подложкой. Для сравнения в идентичных условиях была получена пленка $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке SRO/MgO(001), в которой поляризация лежит в направлении нормали к поверхности подложки. Обе пленки при этом были беспримесные, практически не имели деформации элементарной ячейки, характеризовались сопоставимой шероховатостью поверхности (менее 16.5 nm при толщине 550 nm), однако их морфология существенно отличалась.

Значительная разница в свойствах образцов ярко проявилась при анализе зависимостей $P(E)$ и $\varepsilon'(E)$ в направлении нормали к поверхности подложки, где для пленки на MgO(001) наблюдается сегнетоэлектрическая петля поляризации вытянутой формы и хорошая управляемость по ε' , а для пленки на MgO(110) — безгистерезисная практически линейная зависимость поляризации от внешнего поля и отсутствие управляемости по ε' . В свою очередь на зависимостях $\varepsilon'(T, f)$ и $\varepsilon''(T, f)$

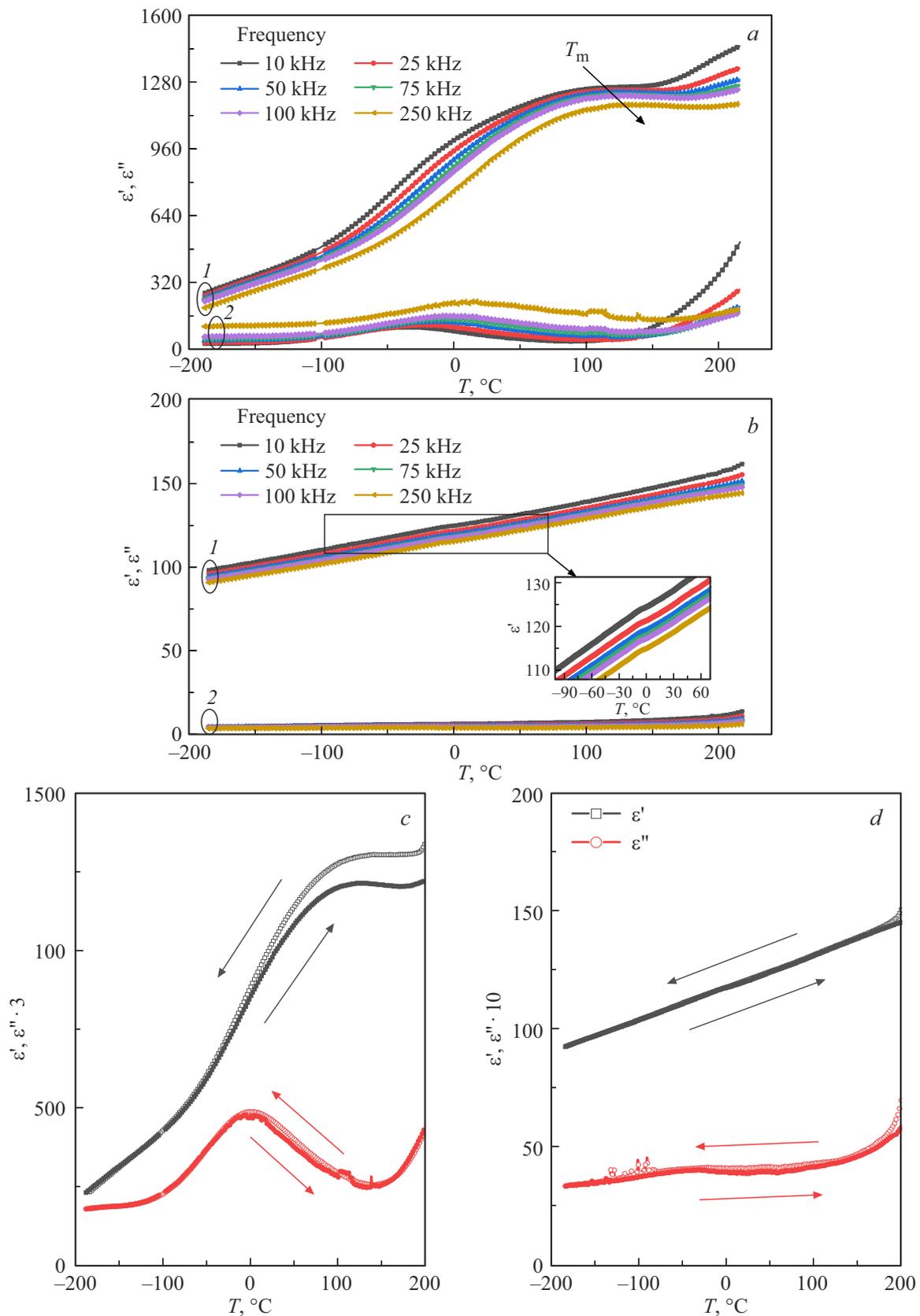


Рис. 6. Зависимости $\epsilon'(T, f)$ (кривые 1) и $\epsilon''(T, f)$ (кривые 2) гетероструктур SBN-1 (a) и SBN-2 (b), полученные в режиме нагрева, на вставке приведена увеличенная область температур $-100-70^\circ\text{C}$. Отдельно приведены зависимости $\epsilon'(T, f)$ и $\epsilon''(T, f)$ на частоте 100 kHz в режиме нагрева и охлаждения (изменение температуры указано стрелками) гетероструктур SBN-1 (c) и SBN-2 (d).

для пленки на MgO(110) обнаружена особенность при $\sim -10^\circ\text{C}$, которая совпадает с температурой исчезновения температурного гистерезиса в пленке на MgO(001).

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о том, что с использованием метода высокочастотного катодного напыления за счет выбора ориентации подложки можно изменять взаимную ориентацию кристаллографических осей пленки $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и подложки MgO и тем самым управлять направлением поляризации, что проявляется в существенном изменении диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленки в направлении нормали к поверхности подложки.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00389).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.H. Francombe. *Acta Crystallogr.* **13**, 131 (1960).
- [2] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [3] A.A. Ballman, H. Brown. *J. Cryst. Growth* **1**, 5, 311 (1967).
- [4] N.S. VanDamme, A.E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger, S.R. Winzer. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 8, 1785 (1991).
- [5] S. Podlozhenov, H.A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler. *Acta Crystallogr. B* **62**, 960 (2006).
- [6] S. Sakamoto, T. Yazaki. *Appl. Phys. Lett.* **22**, 429 (1973).
- [7] V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1, 1 (2012).
- [8] E.G. Kostsov. *Ferroelectrics* **314**, 169 (2005).
- [9] M. Cuniot-Ponsard. Strontium Barium Niobate Thin Films for Dielectric and Electro-Optic Applications. In *Ferroelectrics - Material Aspects* / Ed. M. Lallart. InTech, Rijeka, Croatia (2011) P. 497–518.
- [10] S. Gupta, A. Paliwal, V. Gupta, M. Tomar. *Opt. Laser Technol.* **122**, 105880 (2020).
- [11] S. Gupta, A. Paliwal, V. Gupta, M. Tomar. *Opt. Laser Technol.* **137**, 106816 (2021).
- [12] S. Ivanov, E.G. Kostsov. *IEEE Sens. J.* **20**, 16, 9011 (2020).
- [13] V.N. V'yukhin, S.D. Ivanov. *Optoelectron. Instrum. Data Proc.* **54**, 502 (2018).
- [14] S.E. Moon, M.H. Kwak, Y.-T. Kim, H.-C. Ryu, S.-J. Lee, K.-Y. Kang. *J. Korean Phys. Soc.* **46**, 1, 273 (2005).
- [15] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks. *Phys. Rev. B* **71**, 144114 (2005).
- [16] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Л.И. Ивлева, А.П. Ковтун, К.М. Жидель, П.А. Лыков. *ФТТ* **63**, 2, 250 (2021).
- [17] J. Koo, J.H. Jang, B.-S. Bae. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1, 193 (2001).
- [18] Y. Xu, C.J. Chen, R. Xu, J.D. Mackenzie. *Phys. Rev. B* **44**, 35 (1991).
- [19] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy. *J. Appl. Phys.* **93**, 1718 (2003).
- [20] I.M. Beskin, S. Kwon, A.B. Posadas, M.J. Kim, A.A. Demkov. *Adv. Photon. Res.* **2**, 10, 2100111 (2021).
- [21] M.J. Nystrom, B.W. Wessels, W.P. Lin, G.K. Wong, D.A. Neumayer, T.J. Marks. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1726 (1995).
- [22] V.H. Pedersen, A.B. Blichfeld, K. Bakken, D. Chernyshov, T. Grande, M.-A. Einarsrud. *Cryst. Growth Des.* **22**, 10, 5912 (2022).
- [23] M.K. Lee, R.S. Feigelson. *J. Cryst. Growth* **180**, 220 (1997).
- [24] T.M. Graettinger, S.H. Rou, M.S. Ameen, O. Auciello, A.I. Kingon. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1964 (1991).
- [25] А.В. Павленко, Л.И. Ивлева, Д.В. Стрюков, А.П. Ковтун, А.С. Анохин, П.А. Лыков. *ФТТ* **61**, 2, 376 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова