

06

Неустойчивая деформация несоответствия в тонкой пленке ниобата натрия

© М.А. Бунин, И.П. Раевский

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: bunin.m.a@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 июня 2024 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2024 г.

Принято к публикации 5 сентября 2024 г.

На примере пленки ниобата натрия рассмотрена возможность неустойчивости в деформации несоответствия на границе пленка/подложка. Оценены условия существования электретоподобного состояния микроразмерных блоков на ее поверхности и использования неустойчивой деформации несоответствия при получении сегнетоэлектрических тонкопленочных материалов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, тонкая пленка, деформация несоответствия, температура.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.02.59548.20026

Сегнетоэлектрические тонкопленочные материалы (СТМ) широко применяются в электронике высокой плотности, энергонезависимой памяти и полевых транзисторах. Технологии их изготовления, использующие особые свойства границы раздела пленка/подложка и называемые деформационной инженерией, обусловлены связью поляризации и деформации. Достижениям и проблемам этих технологий в эпитаксиальных СТМ посвящены недавние работы и обзоры [1–4].

В феноменологическом описании границы раздела пленка/подложка деформация несоответствия (ДН) вычисляется из значений параметров решетки в плоскости интерфейса либо для пары пленка (a)/подложка (b) [5]:

$$U = 1 - \frac{a}{b}, \quad (1a)$$

либо для пленки вдали (a) и вблизи (a_s) от границы раздела с подложкой [6]:

$$U_M = \frac{a_s}{a} - 1, \quad (1b)$$

где U_M применяется в описании параметров дислокаций несоответствия на интерфейсе. В (1a) и (1b) зависимости от температуры нет, поэтому при данном сочетании пленка/подложка ДН является величиной постоянной, которая задает характеристики получаемого материала. Однако возможна иная ситуация.

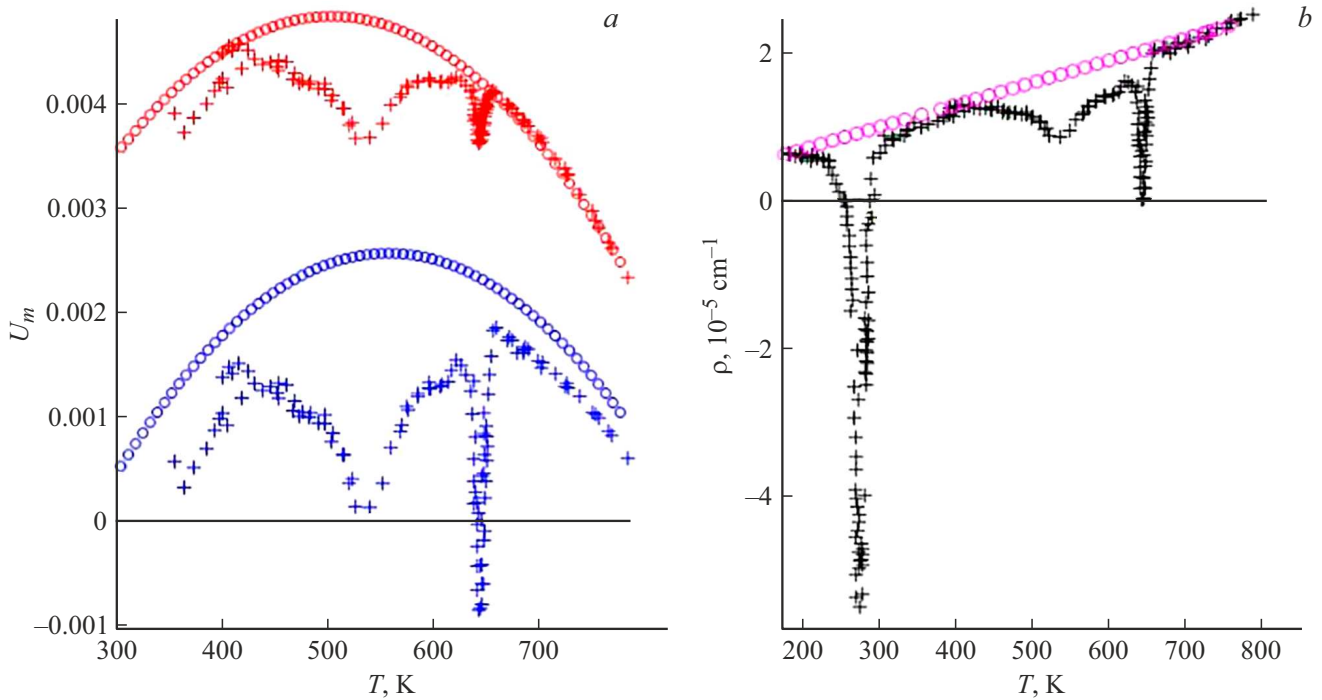
Недавно исследовалась полученная методом высокочастотного магнетронного распыления однофазная монокристаллическая [001]-ориентированная гетероструктура $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ толщиной 500 nm [7]. Морфология и диссипация инжектированного потенциала в этой пленке [7] изучены в [8] методом сканирующей зондовой микроскопии. Начиная от толщины ~ 200 nm образующие поверхность блоки становятся сонаправленными, их размеры стабильны. Для пленки толщиной 500 nm они составляют $\sim (0.8-1.1) \times (0.1-0.3) \mu\text{m}$,

высота от $\sim 20-30$ до 50 nm. Отношение их большой и малой осей в изображениях рельефа и потенциала $\sim (4-5)/1$ практически не изменяется в процессе диссипации [8]. При этом отношение осей эллиптических пятен инжектированного потенциала изменяется со временем, несильно отклоняясь от „кристаллографической“ оценки 2.88 [8]. Это означает, что блоки поверхности и области инжектированного заряда существенно различаются по своей способности хранить заряд, хотя состоят из одинакового материала. В [7] полагалось, что сегнетоэлектрические свойства этой пленки обусловлены деформацией несоответствия U_m . Зависимость $U_m(T)$ можно рассчитать, воспользовавшись соотношением из работы [5]:

$$U_m(T) = 1 - \frac{a(T)}{b(T)} = 1 - \frac{a(T_g)[1 + \rho_a(T - T_g)]}{b(T_g)[1 + \rho_b(T - T_g)]}, \quad (2)$$

где T_g — температура выращивания пленки, ρ_a и ρ_b — коэффициенты теплового расширения. Значения параметров ρ_b для SrRuO_3 взяты из [9], экспериментальная зависимость $\rho_a(T)$ для керамики NaNbO_3 — из [10] (поскольку для пленки данных по ρ_a нет, пришлось воспользоваться данными [10]). В выражении (2) не учтена неизотропность теплофизических и механических свойств материала пленки и подложки. В [5] оно применялось при следующих условиях: $U_m \ll 1$, ρ_a, ρ_b не зависят от температуры, учтен только линейный вклад, что дало (1a). Результат расчета U_m для ниобата натрия представлен на рисунке.

ДН очень сложно зависит от температуры (см. рисунок, a), особенно для $T \sim 650$ K и в интервалах $\sim (530-570)$ и $\sim (400-500)$ K, где небольшая вариация температуры сильно изменяет текущее значение U_m (см. рисунок, a). При аппроксимации экспериментальной зависимости $\rho_a(T)$ линейной функцией (см. рисунок, b) возможность неустойчивости остается. Такой



Зависимость $U_m(T)$ пленки NaNbO_3 . *a* — расчет $U_m(T)$ по формуле (2) с зависимостью $\rho_a(T)$ из работы [10] (крестики) или с ее линейной аппроксимацией (кружки). Температура подложки до включения высокочастотного разряда [7] равна 673 К (кривые в нижней части рисунка) и 783 К (кривые в верхней части рисунка). *b* — зависимость $\rho_a(T)$ [10] (крестики) и ее линейная аппроксимация (кружки).

характер зависимости $U_m(T)$ никак не соответствует приближениям (1). Для пленки ниобата натрия [7] при $T \in 200\text{--}650$ К относительно небольшая вариация температуры из-за неустойчивости или неоднородности формирующей пленку плазмы или температуры подложки может существенно изменить значение U_m^i осаждаемого (i -го) слоя, причем значения U_m^{i-1} для предыдущего или U_m^{i+1} для последующего слоя необязательно совпадают с ним. Такую ситуацию можно охарактеризовать как неустойчивую деформацию несоответствия.

Анализ происхождения аномалий в характеристиках ниобата натрия для объемных образцов [10] и пленок [11] основан на рассмотрении сложной последовательности фазовых переходов в нем. Применим этот же подход к особенностям в $U_m(T)$. В интервале $\sim (270\text{--}650)$ К существуют сегнетоэлектрическая фаза Q ($Pmc21$) и две centrosymmetric фазы P ($Pbcm$) и R ($Pmmn$) [10] (температуры фазовых переходов в разных работах могут несколько различаться). Q -фаза возможна для малоразмерных ($< 1\text{--}0.5 \mu\text{m}$) частиц либо при наличии дефектов или неоднородностей, которые могут способствовать ее стабилизации [10]. В пленках существование Q -фазы также зависит от мультипликации ячейки, деформации несоответствия на границе раздела пленка/подложка [11]. Для наноразмерных блоков поверхности пленок возможно влияние анизотропии термического расширения при локальном изменении симметрии от тетрагональной к

орторомбической. При ~ 633 К переход $R \rightarrow P$, при 588 К (560 К) переход $Q \rightarrow P$ -подобная фаза [10]. Переход $P \rightarrow Q$ вблизи 429 К возможен из-за неоднородностей в некоторых областях материала. В интервале $\sim (440\text{--}550)$ К возможен диффузный температурно-обусловленный фазовый переход между двумя различными ориентациями Q -фазы относительно интерфейса [11].

В рассмотренном случае особенность ДН обусловлена свойством материала пленки, но она также может быть обусловлена материалом подложки. ДН за счет различий в коэффициентах теплового расширения между пленкой и подложкой названа в [2] термическим несоответствием. Оно может быть значительным в плоскости интерфейса при охлаждении от температуры роста до условий окружающей среды [2]. В пленке NaNbO_3 дополнительным фактором является неустойчивость $U_m(T)$, значения которой могут резко изменяться. При ее синтезе из-за разной ДН близких слоев могут образовываться участки значительных неоднородностей с градиентом деформаций. Для них искажение решетки, сопровождаемое смещением B -катионов, может создать поляризацию даже в centrosymmetric материале, т.е. флексоэлектрический эффект. Это обсуждалось в [12], а в [13] показана возможность появления связанных ферроионных состояний, сочетающих свойства, аналогичные свойствам сегнетоэлектриков и электретов. Ранее возможность образования электретоподобного со-

стояния в тонких слоях сегнетоэлектриков рассмотрена в [5].

Оценим значения критериев существования электретопоподобного состояния блоков пленки NaNbO_3 , воспользовавшись результатом расчета $U_m(T)$ и критериями [5], где это сделано для $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (ЦТС50/50) (для оценки по модели [6] понадобились бы данные о дислокациях несоответствия на интерфейсе). В [5] рассчитывались два параметра: величина создаваемого ДН внутреннего поля $E_m \approx 2\pi U_m/[d_{31}h(1 + \Lambda_z)]$ и критическая толщина пленки l_z , ниже которой возможно существование электретопоподобного состояния. Здесь $h = l/(2l_z)$, l — толщина пленки, $l_z = \sqrt{\delta_z/\alpha_z}$, δ_z , α_z — коэффициенты разложения свободной энергии, Λ_z — параметр. Для оценок в пленке NaNbO_3 возьмем два (max и min) значения $U_m = 0.0005$ и 0.005 (см. рисунок, *a*); значения $\Lambda_z = 50$, $h = 10$ оставим таким же, как в [5]; δ_z , α_z возьмем из [14] (что дало $l_z = 2.3$ nm), $d_{31} \approx -6.4$ pC/N — по данным [15,16]. Получилось $E_m \approx -(10-150)$ kV/cm, что достаточно близко к экспериментальной величине коэрцитивного поля $11-50$ kV/cm [15]; $l_z = 2.3$ nm, что (при $h = 10$) дает $l = 46$ nm (скорее всего, это верхняя оценка) при высоте поверхностных блоков $\sim (20-50)$ nm (для сравнения: для ЦТС50/50 в [5] $l_z = 0.25$ nm). В целом, согласно критериям [5], сочетание параметров $U_m > 0$, $E_m < 0$ и большого l_z „благоприятствует“ возможности существования электретопоподобного состояния на поверхности пленки NaNbO_3 . Диссипация его заряда может быть иной, чем для искусственно инжектированного. Подробное описание составляет предмет отдельной работы. Кроме того, величина $E_m < 0$ объясняет обнаруженный в [7] сдвиг влево петли гистерезиса $d_{33}(U_m)$ (униполярность пленки).

Эти оценки показывают, что неустойчивая термическая ДН может создавать особые свойства поверхности пленки ниобата натрия. Однако в [15] о них не сказано. Возможной причиной может быть различие температуры получения пленки в [15] (ниже 650 K), т.е. слева от резкой аномалии $U_m(T)$ (см. рисунок, *a*), и в [7] (673 или 783 K), т.е. справа от нее.

В заключение отметим, что, с одной стороны, необходимость учета температурной зависимости $U_m(T)$ усложняет контроль влияния ДН на СТМ и ее теоретическое описание. С другой стороны, варьирование методик синтеза пленки и температурного режима открывает возможность получения необычных параметров материала (желательно без подбора комбинаций компонент пары пленка/подложка). Кроме того, недавно показано, что градиент вакансий может изменять отклик поверхности [12,14]. В сочетании с неустойчивой термической ДН это может стать одним из направлений совершенствования современных технологий СТМ.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание в сфере научной деятельности на 2023 г., проект № FENW-2023-0015).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Li, Y. Wang, M. Yang, J. Miao, K. Lin, Q. Li, X. Chen, J. Deng, X. Xing, *Mater. Adv.*, **3**, 5735 (2022). DOI: 10.1039/d2ma00381c
- [2] A.R. Damodaran, J.C. Agar, S. Pandya, Z. Chen, L. Dedon, R. Xu, B. Apgar, S. Saremi, L.W. Martin, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 263001 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/26/263001
- [3] Y. Sun, J. Yang, S. Li, D. Wang, *Chem. Commun.*, **57**, 8402 (2021). DOI: 10.1039/d1cc02276h
- [4] W. Dong, H. Xiao, Y. Jia, L. Chen, H. Geng, S.U.H. Bakhtiar, Q. Fu, Y. Guo, *Adv. Sci.*, **9**, 2105368 (2022). DOI: 10.1002/advs.202105368
- [5] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, *J. Appl. Phys.*, **99**, 114102 (2006). DOI: 10.1063/1.2198940
- [6] A.K. Tagantsev, G.J. Gerra, *J. Appl. Phys.*, **100**, 051607 (2006). DOI: 10.1063/1.2337009; A.K. Tagantsev, A.S. Yurkov, *J. Appl. Phys.*, **112**, 044103 (2012). DOI: 10.1063/1.4745037
- [7] А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Н.В. Тер-Оганесян, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48945.18046 [A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, N.V. Ter-Oganessian, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 62 (2020). DOI: 0.1134/S1063785020010289].
- [8] М.А. Бунин, В.А. Yorshin, М.Д. Miruschenko, I.A. Donchenko, A.V. Pavlenko, O.A. Bunina, I.P. Raevskii, *Ferroelectrics*, **590**, 190 (2022). DOI: 10.1080/00150193.2022.2037950
- [9] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J.S. Dodge, C.-B. Eom, D.H.A. Blank, M.R. Beasley, *Rev. Mod. Phys.*, **84**, 253 (2012). DOI: 10.1103/RevModPhys.84.253
- [10] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев, И.Н. Флёр-ров, Е.И. Погорельцев, М.С. Молокеев, С.И. Раевская, Д.В. Суздальев, И.П. Раевский, *ФТТ*, **55** (4), 752 (2013). [V.S. Bondarev, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, I.N. Flerov, E.I. Pogorel'tsev, M.S. Molokeev, S.I. Raevskaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevskii, *Phys. Solid State*, **55**, 821 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413040045].
- [11] A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, M.V. Vladimirov, A.E. Ganzha, S.A. Udoenko, A. Joseph, J. Sunil, C. Narayana, R.G. Burkovsky, I.P. Raevskii, N.V. Ter-Oganessian, arXiv: 2112.04579v1 [cond-mat.mtrl-sci]. DOI: 10.48550/arXiv.2112.04579
- [12] K.P. Kelley, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, V. Sharma, D.E. Yilmaz, A.C.T. van Duin, P. Ganesh, A. Borisevich, S. Jesse, *Adv. Mater.*, **34**, 21076426 (2022). DOI: 10.1002/adma.202106426
- [13] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, N.V. Morozovska, S.V. Kalinin, *Phys. Rev. B*, **95**, 195413 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.195413

- [14] H. Liu, H. Wu, K.P. Ong, T. Yang, P. Yang, P.K. Das, X. Chi, Y. Zhang, C. Diao, W.K.A. Wong, E.P. Chew, Y.F. Chen, C.K.I. Tan, A. Rusydi, M.B.H. Breese, D.J. Singh, L.-Q. Chen, S.J. Pennycook, K. Yao, *Science*, **369**, 292 (2020). DOI: 10.1126/science.abb3209
- [15] T. Mino, S. Kuwalima, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6960 (2007). DOI: 10.1143/JJAP.46.6960
- [16] <https://materialsproject.org/materials/mp-4681/>;
<https://materialsproject.org/materials/mp-3671/>