

04,06

Получение, кристаллическая структура, наностроение и свойства тонких пленок $0.91\text{NaNbO}_3\text{—}0.09\text{SrZrO}_3$, выращенных на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$

© Д.С. Павленко^{1,2}, Я.Ю. Матяш¹, Д.В. Стрюков¹, С.В. Крутиев², А.В. Павленко^{1,2},
С.П. Зинченко¹, А.В. Назаренко¹, Н.В. Тер-Оганесян²

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

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: matyash.ya.yu@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 мая 2026 г.

В окончательной редакции 2 июня 2026 г.

Принята к публикации 5 июня 2026 г.

Одностадийным методом на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$ в атмосфере кислорода выращены наноразмерные пленки бесвинцового антисегнетоэлектрика $0.91\text{NaNbO}_3\text{—}0.09\text{SrZrO}_3$. Проведены исследования их структуры, наностроения, химического состава и диэлектрических свойств. Показано, что полученные пленки беспримесные, однофазные, монокристаллические и вследствие деформации при росте в тетрагональном приближении имеют следующие параметры элементарной ячейки: $c = 0.3948(1)$ nm и $a = 0.393(1)$ nm, соответственно. Диэлектрические измерения свидетельствуют о том, что пленки $0.91\text{NaNbO}_3\text{—}0.09\text{SrZrO}_3$ при комнатной температуре имеют высокие значения ϵ , находятся в антисегнетоэлектрическом состоянии и характеризуются высокой диэлектрической управляемостью. Обсуждаются возможные причины выявленных особенностей, механизм роста пленок, а также перспективы применения данных антисегнетоэлектрических пленок в СВЧ-устройствах.

Ключевые слова: тонкие пленки, антисегнетоэлектрик, SRO, MgO, рентгеновская дифракция, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63570.9935

1. Введение

Ниобат натрия (NaNbO_3) — одно из наиболее изученных бесвинцовых соединений со структурой типа перовскита, рассматриваемых для создания экологически безопасных функциональных материалов [1,2]. Одним из основных его преимуществ является то, что антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние с пространственной группой $Pbma$ реализуется в нем уже при комнатной температуре без каких-либо специальных условий [2,3]. В АСЭ-фазе дипольные моменты соседних ячеек ориентированы антипараллельно, поэтому остаточная поляризация в нулевом поле отсутствует. При подаче внешнего поля происходит переход в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние, и на зависимости $P(E)$ формируются двойные петли гистерезиса [4]. Именно такое поведение — способность запасать и эффективно отдавать энергию при малых полях — делает АСЭ перспективными для мощных конденсаторов, управляемых СВЧ-устройств, импульсной техники и микроэлектроники [4]. Однако, применению на практике указанных преимуществ чистого NaNbO_3 мешает склонность к стабилизации метастабильной сегнетоэлектрической полярной фазы $P2_1ma$ [2]. В ней дипольные моменты ориентированы сонаправленно, и вместо двойной АСЭ-петли в материале

наблюдается прямоугольная петля с достаточно высокой остаточной поляризацией [1]. Как показал анализ литературы подавить СЭ-фазу и сохранить АСЭ-фазу возможно за счет изовалентного замещения и синтеза твердых растворов типа $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{—}x\text{AZrO}_3$ (A — Ca, Sr) [5]. В частности, даже при малых добавках SrZrO_3 , за счет изменения фактора толерантности и электроотрицательности системы, стабилизируется фаза $Pbma$ без изменения ее симметрии [1]. В области $x \approx 0.04\text{—}0.10$ при комнатной температуре в таких составах действительно наблюдают устойчивое АСЭ-состояние [6].

Дополнительные возможности для управления свойствами функциональных материалов дает переход к эпитаксиальным тонким пленкам [7]. Механические напряжения, возникающие из-за рассогласования параметров решеток и различий коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, способны заметно влиять на температуры фазовых переходов, величину индуцированной поляризации и коэрцитивные поля [8]. Важную роль играет, как это показано на примере роста пленок титаната бария-стронция, механизм роста пленок [9], влияющий не только на морфологию поверхности пленок, но и на их структурные характеристики. В частности, в работе [10] показано, что в пленках $0.91\text{NaNbO}_3\text{—}0.09\text{SrZrO}_3/(001)\text{SrTiO}_3$ (0.5 % Nb)

выращенных по механизму Франка–ван дер Мерве при толщинах ~ 30 nm возникает значительное растяжение элементарной ячейки величиной 4.8 % в перпендикулярном к подложке направлении, и она находится в СЭ фазе. Целью настоящей работы является получение и детальное исследование структуры, наностроения (с использованием методов атомно-силовой и электронной микроскопий), диэлектрических и поляризационных характеристик тонких пленок состава $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3$ (NNZO–0.09), выращенных на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$ (SRO/MgO(001)) методом ВЧ-катодного напыления.

2. Объекты. Методы получения и исследования

Для синтеза тонких пленок был использован метод высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3$ диаметром 50 mm и толщиной 3 mm (изготовлена в НИИ физики ЮФУ) в атмосфере кислорода ($P = 0.55$ Torr). В качестве подложки использовалась толщиной $500\text{ }\mu\text{m}$ монокристаллический MgO (001) (МТИ Corporation, полировка — односторонняя) с предварительно осажденным проводящим слоем SrRuO_3 . Синтез пленки NNZO–0.09 реализовывался при следующих технологических условиях: расстояние между керамической мишенью и печкой в вакуумной камере составляло ~ 12 mm, начальная температура подложки после предварительной откачки и запуска кислорода $\sim 400^\circ\text{C}$, а вводимая ВЧ мощность ~ 150 W (отраженная мощность во время всего процесса синтеза не превышала 5 W).

Фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенодифракционным методом на многофункциональном рентгеновском комплексе РИКОР ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для определения ориентационных соотношений использовался метод φ -сканирования, а для определения параметров в плоскости сопряжения использовалась асимметричная геометрия съемки.

Исследование морфологии поверхности пленки осуществлялось в полуконтактном режиме на атомно-силовом микроскопе Ntegra Academia с помощью кремниевго кантилевера NS15/50 (резонансная частота ~ 325 kHz, радиус закругления зонда ~ 8 nm, жесткость ~ 40 N/m). Сканировались квадратные области площадью $25\text{ }\mu\text{m}^2$ с качеством 350 точек на строку. Обработка и анализ полученных данных проводились в программах Image Analysis и Gwyddion.

Изучение микроструктуры пленки проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40 (Германия, SE-детектор вторичных электронов Эверхарта–Торнли). Ускоряющее напряжение со-

ставляло $\text{EHT} = 20$ kV, ток пучка $I_{\text{probe}} = 25$ pA и рабочее расстояние $\text{WD} = 6$ mm. Микроанализ химических элементов с поверхности пленок осуществлялся при помощи энергодисперсионного (ЭД) анализа Oxford INCA Energy. Калибровка проводилась с использованием эталонного образца кобальта. При ЭД анализе ускоряющее напряжение составляло 20 kV, ток пучка 1000 pA, рабочее расстояние 10 mm. Для улучшения качества изображения применен метод магнетронного напыления (Quorum SC7620 Mini Sputter (Великобритания) в течение 15 s при 18 mA) проводящего металлического слоя на обратную сторону диэлектрической подложки.

Зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) пленки и керамики NNZO–0.09 измеряли на специализированном стенде на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора. Измерения зависимостей $P(U)$ и $\epsilon(U)$ при комнатной температуре производили на специализированном анализаторе TFAalyzer2000.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты рентгенодифракционного анализа гетероструктуры NNZO–0.09/SRO/MgO(001) показывают отсутствие примесей и однофазность слоев гетероструктуры. На всех полученных рентгенограммах, измеренных при комнатной температуре, присутствовали только рефлексы, вызванные рассеянием излучения либо слоями NNZO–0.09 или SRO, либо подложкой MgO (рис. 1). По результатам φ сканирования гетероструктуры NNZO–0.09/SRO/MgO(001) (рис. 2) установлено, что слои NNZO–0.09 и SRO получены эпитаксиально. Все кристаллографические оси слоев NNZO–0.09, SRO и подложки MgO сонаправлены. Параметры элементарной ячейки в направлении нормали к поверхности подложки, определенные из положений максимумов отражений на $\theta-2\theta$ рентгенограммах, равны: $c_{\text{NNZO}} = 3.948$ Å, $c_{\text{SRO}} = 3.980$ Å с точностью до ± 0.001 Å. Для определения параметров элементарной ячейки в плоскости сопряжения были получены рентгенограммы рефлексов (103) в асимметричной геометрии съемки (рис. 3).

В плоскости сопряжения параметры элементарной ячейки слоев NNZO–0.09 и SRO, не отличаются при повороте на угол $\varphi = 90^\circ$ и составляют $a_{\text{NNZO}} = 3.93$ Å, $a_{\text{SRO}} = 3.95$ Å с точностью до ± 0.01 Å. Высокое кристаллическое совершенство слоя NNZO–0.09 подтверждается высокими значениями величины областей когерентного рассеяния (ОКР) > 150 nm и низкой величиной микродеформаций $\epsilon = 0.001$ (определены с использованием построения Вильямсона–Холла). Высокое кристаллическое совершенство также подтверждается низкими значениями вертикальной и азимутальной разориентировок, не превышающих 0.84° и 1.2° соответственно.

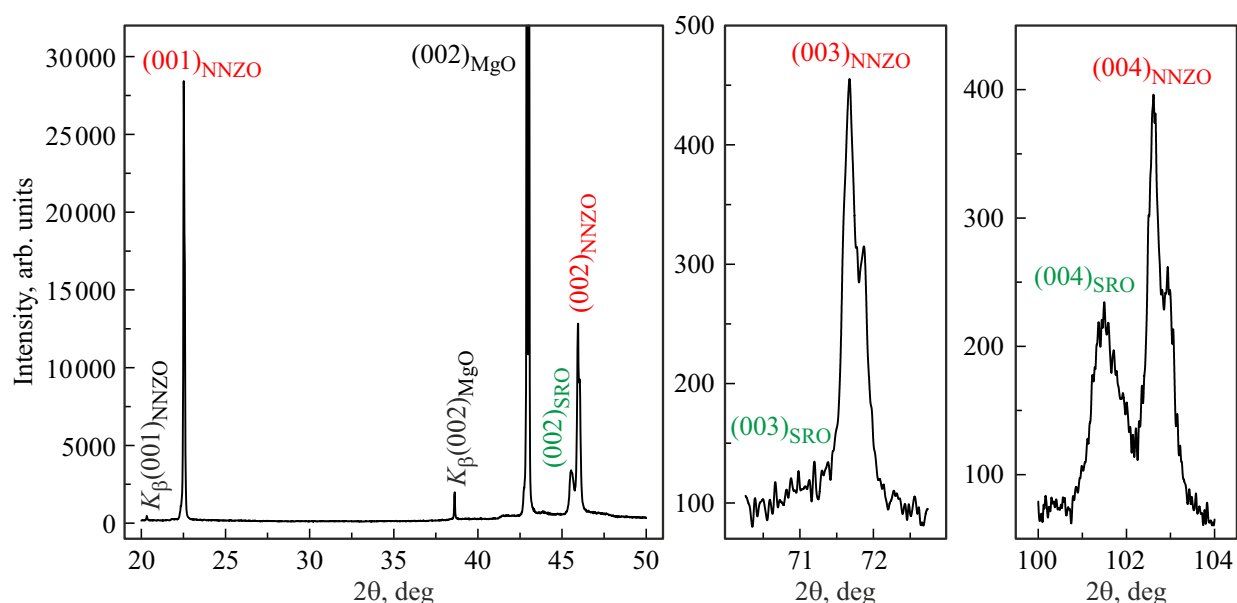


Рис. 1. Рентгенограммы θ – 2θ сканирования гетероструктуры NNZO–0.09/SRO/MgO(001).

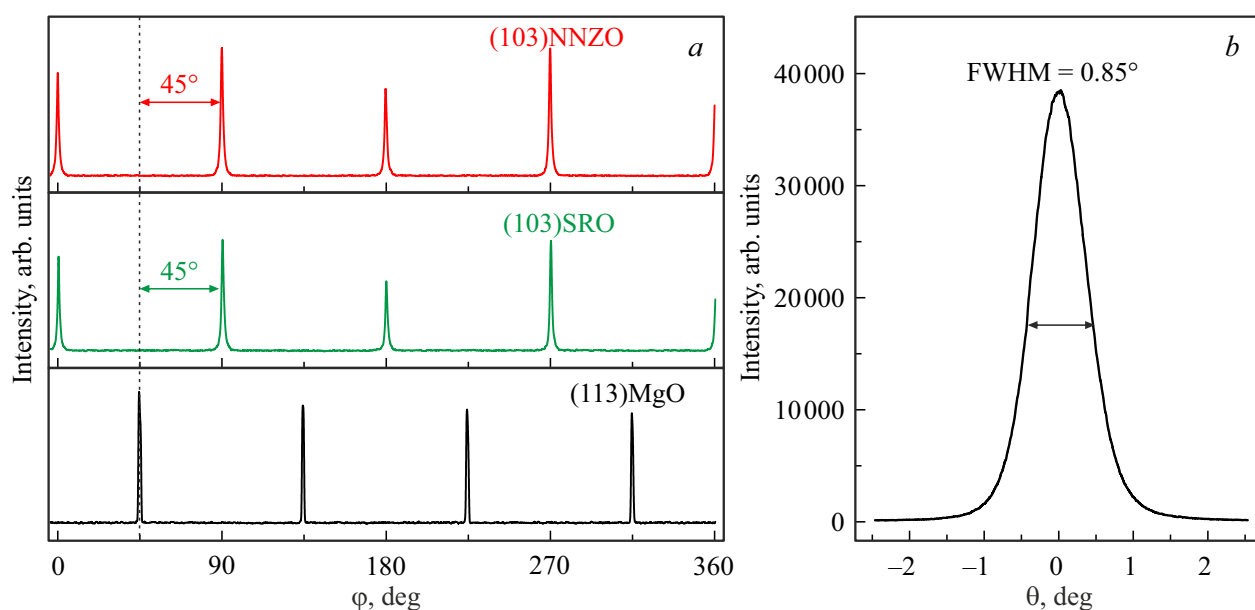


Рис. 2. *a* — рентгенограммы φ сканирования рефлексов (103) слоев NNZO–0.09, SRO и рефлексов (113) подложки MgO; *b* — кривая качания рефлекса (001) слоя NNZO–0.09.

Трехмерное изображение типичного фрагмента поверхности пленки NNZO–0.09, полученное с помощью АСМ, представлено на рис. 4.

Данный тип поверхности позволяет утверждать, что исследуемые в данной работе пленки NNZO–0.09 выращены, в отличие от [10], либо по механизму Вольмера–Вебера, либо Странского–Крастанова [11]. Анализ структуры поверхности пленки показал отсутствие пор, каверн или иных дефектов поверхности, но при этом было хорошо видно наличие двух типов наноразмерных участков. Первый представляет собой расположенные

случайным образом вкрапления из сросшихся ростовых блоков, размер которых достигает $1.3\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *a* области типа А — выделены голубым пунктиром). Между этими вкраплениями поверхность гладкая, однородная, формирующая участок второго типа (рис. 4, *a* области типа В — выделены красным пунктиром). Среднеквадратичная шероховатость (S_q) такого участка составляет всего 5.5 nm, в то время как для всего выбранного фрагмента пленки это значение составляет 20.8 nm. Указанные особенности также отразились и на гистограмме на рис. 4, *b*, где четко наблюдается

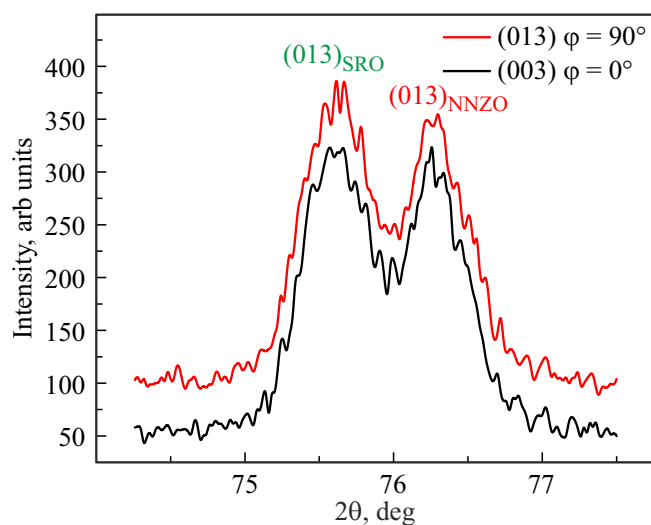
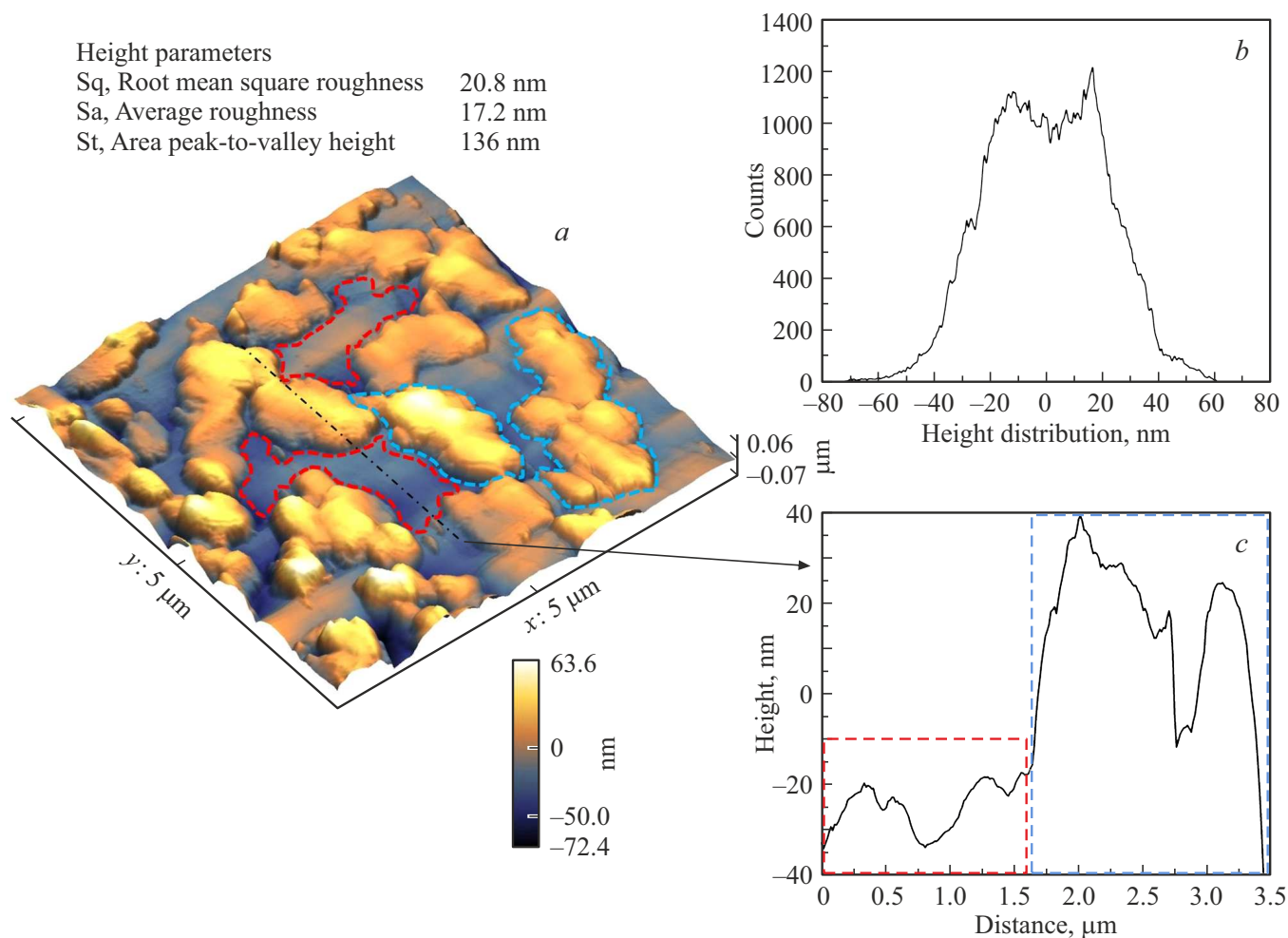


Рис. 3. Рентгенограммы $\theta-2\theta$ сканирования в асимметричной геометрии съемки рефлексов (103) слоев NNZO–0.09 и SRO.

бимодальность в распределении высот по поверхности, и на профиле поверхности (рис. 4, *c*). Это также нашло отражение и при анализе микроструктуры пленок и их элементного состава на электронном микроскопе, результаты которого представлены на рис. 5.

На поверхности пленки в отдельных местах визуализируются „островки“ неправильной формы, размеры которых находятся в пределах $0.5\text{--}0.75\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5, *a*). Между „островками“ поверхность пленки однородная, что, вероятно, связано с механизмом роста пленок. Анализ химического состава поверхности пленки при помощи ЭД анализа показал хорошее согласие в соотношениях элементов (рис. 5, *b*). Для эталонной проверки был взят, в том числе, спектр с подложки. Видно, что он соответствует спектру MgO в атомной пропорции $\text{Mg}^{2+} : \text{O}^{2-} \sim 1 : 1$ (рис. 5, *d*). Небольшие отклонения в весовых соотношениях связаны, по-видимому, с наличием углерода, который можно обнаружить в камере микроскопа в составе органических соединений очистителей или нагара.



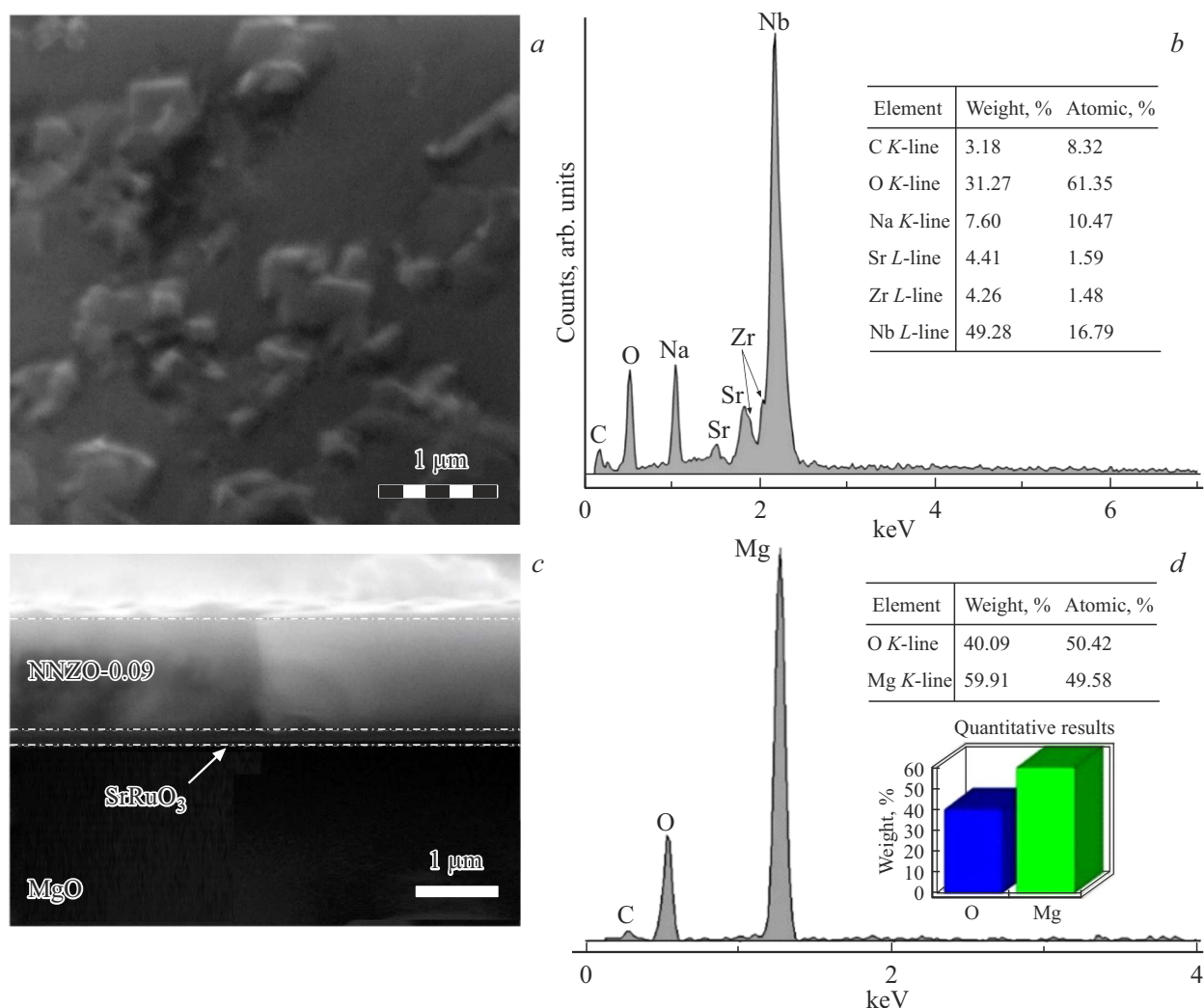


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности и скола (*a, c*), а также характерные энергодисперсионные спектры химических элементов пленки NNZO–0.09 (*b*) и подложки MgO(001) (*d*).

Для проведения исследований диэлектрических свойств пленки NNZO–0.09 были сформированы конденсаторные структуры, в которых в качестве нижнего электрода выступал слой эпитаксиально выращенного в направлении (001) монокристаллического SrRuO₃, а в качестве верхнего — нанесенный через теньовую маску из нержавеющей стали с отверстиями диаметром $\sim 330 \mu\text{m}$ методом магнетронного распыления мишени в атмосфере аргона слой Pt. Величина ϵ пленки рассчитывалась по стандартной формуле для плоского конденсатора. Результаты измерения зависимостей $P(E)$ для Pt/NNZO–0.09/SRO(001)/MgO(001) приведены на рис. 6. При $E < 350 \text{ kV/cm}$ зависимости $P(E)$ имели достаточно узкую форму и характеризовались малым гистерезисом, при этом максимальная поляризация (P_{max}) достигала $\sim 15 \mu\text{C/cm}^2$, а остаточная (P_r) $\sim 4 \mu\text{C/cm}^2$. При $E > 350 \text{ kV/cm}$ по мере увеличения напряженности электрического поля постепенно начинали проявляться двойные петли на зависимости

$P(E)$, свидетельствующие о АСЭ свойствах пленки NNZO–0.09, что коррелирует с данными работ [1,12]. Резкое увеличение коэрцитивного поля указывает на то, что индуцированный переход из АСЭ- в СЭ-состояние происходит при близких значениях напряженности внешнего электрического поля.

К сожалению, для керамики NNZO–0.09 нам не удалось провести измерения аналогичного рода зависимостей с целью проведения сопоставления, так как происходил пробой образца и его разрушение, хотя фазовый переход из АСЭ в ПЭ фазу происходит при температуре 370 К (рис. 7), что хорошо согласуется с [1].

Видно, что в пленке происходит рост диэлектрической проницаемости в области температур, близких к комнатной. При дальнейшем повышении температуры зависимость $\epsilon(T)$ демонстрирует слабую температурную чувствительность, что является важным преимуществом для практических применений. Приложение к образцу электрического поля треугольной формы с E от 0 кВ/см

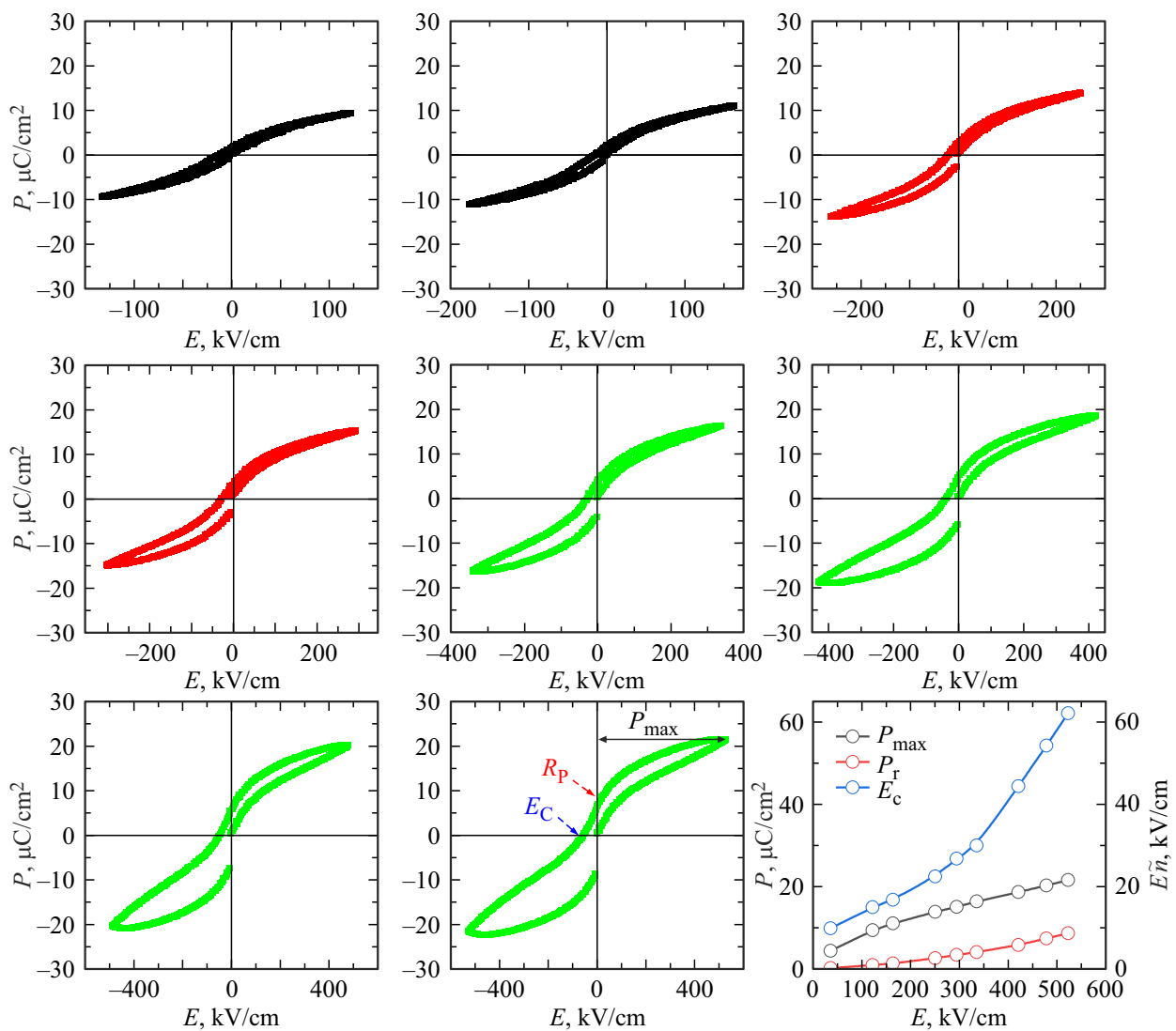


Рис. 6. Зависимость $P(E)$ при температуре 293 К на частоте 10 kHz гетероструктуры Pt/NNZO–0.09/SRO/MgO(001).

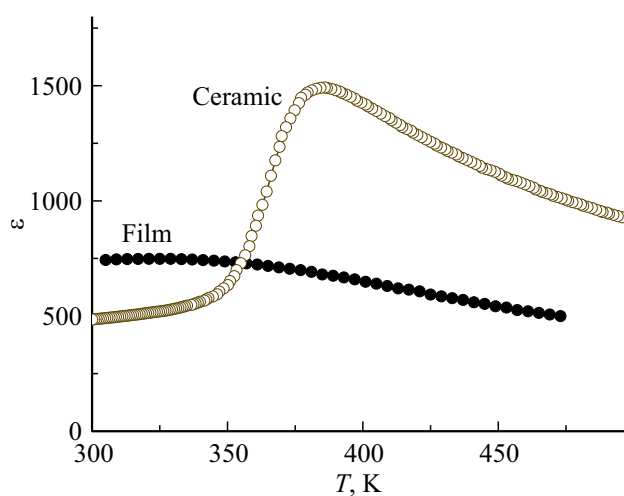


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon(T)$ керамики и пленки NNZO–0.09 при температурах 300–475 К на частоте 100 kHz.

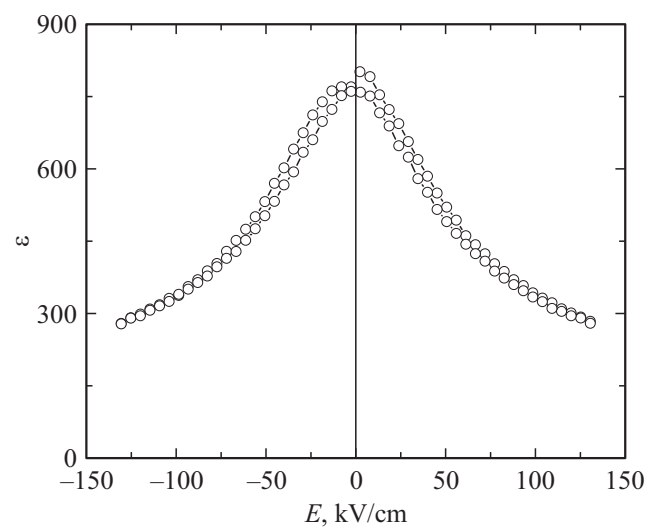


Рис. 8. Зависимость $\varepsilon(E)$ при температуре 293 К на частоте 100 kHz гетероструктуры Pt/NNZO–0.09/SRO/MgO(001).

до 130 kV/cm приводит к существенному снижению с 750 до 280 (рис. 8), что свидетельствует о высокой диэлектрической управляемости материала.

Зависимость $\varepsilon(E)$ является симметричной относительно 0 kV/cm, что косвенно свидетельствует об отсутствии внутреннего поля в пленке, которое было обнаружено, например, в тонких пленках NNO, полученных аналогичным методом [12]. Наблюдаемая нелинейная зависимость $\varepsilon(E)$ при комнатной температуре свидетельствует о высокой управляемости диэлектрической проницаемости исследованных пленок в слабых и умеренных полях. Такая управляемость $\varepsilon(E)$ является ключевым параметром при проектировании СВЧ-устройств на основе тонкопленочных структур, поскольку позволяет изменять емкость варикапных элементов и, следовательно, резонансную частоту и полосу пропускания резонаторов и фильтров без применения механической подстройки. В микрополосковых и планарных резонаторах включение такой пленки в область максимальной напряженности электрического поля обеспечивает электронную перестройку характеристик с сохранением малых габаритов и совместимостью с интегральной технологией. Аналогичные эффекты могут быть использованы в фазовращателях и согласующих цепях, где изменение эффективной диэлектрической проницаемости линии передачи приводит к перестройке фазовой скорости и коэффициента отражения, что открывает перспективы создания перестраиваемых модулей для современных СВЧ-фильтров, антенн и других адаптивных устройств диапазона сантиметровых и миллиметровых волн.

4. Выводы и заключение

1. Методом высокочастотного катодного напыления изготовлена гетероструктура $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3/\text{SRO}/\text{MgO}(001)$, в которой слои SRO и $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3$ были выращены эпитаксиально и имели высокое структурное совершенство (размер ОКР > 150 nm, величина микродеформации 0.001, вертикальная и азимутальная разориентировки не превышающих 0.84° и 1.2° соответственно). Анализ химического состава слоев гетероструктуры при помощи ЭД анализа показал хорошее согласие в соотношениях элементов.

2. Анализ морфологии поверхности пленки $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3$ и скола гетероструктуры методами АСМ и СЭМ показал, что выращенная пленка является достаточно однородной, границы раздела между слоями в гетероструктуре четкие, а максимальная S_q пленки не превышает 20.8 nm при ее толщине ~ 900 nm.

3. При анализе диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик конденсаторной структуры $\text{Pt}/0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3/\text{SRO}/\text{MgO}(001)$ установлено, что:

– при комнатной температуре пленка $0.91\text{NaNbO}_3-0.09\text{SrZrO}_3$ находится в АСЭ фазе, а

фазовый переход из АСЭ в СЭ фазу протекает при напряжении ~ 350 kV/cm;

– в сравнении с керамическими материалами в пленке наблюдаются более высокие поляризационные характеристики, которые при $E \sim 550$ kV/cm достигают $P_r \approx 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_{\text{max}} \approx 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$;

– в исследованном диапазоне температур $T = 300-473$ К величины ε постепенно уменьшаются от ~ 750 до ~ 500, а при приложении электрического поля $E = \pm 130$ kV/cm снижаются практически безгистерезисно в 2.6 раза.

Благодарности

Использовано оборудование ЦКП „Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)“.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектов государственного задания ЮНЦ РАН (государственная регистрация № 125011400232-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Guo, Y. Lin, X. Chen, D. Wang, C.W. Nan. J. Appl. Phys. **117**, 21, 214103 (2015).
- [2] N.V. Ter-Oganessian, V.P. Sakhnenko. J. Phys.: Condens. Matter **32**, 27, 275401 (2020).
- [3] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky. Phys. Rev. **96**, 4, 581 (1954).
- [4] B. Cai, Y. Lin, D. Wang, H. Guo, C.W. Nan. Phys. Rev. B **93**, 22, 224107 (2016).
- [5] H. Guo, H. Shimizu, Y. Mizuno, C.A. Randall. J. Appl. Phys. **118**, 5, 054102 (2015).
- [6] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, В.Д. Комаров, Л.С. Иванова. Кристаллография **51**, 1, 95 (2006).
- [7] J. Sellmann, T. Castan, C.A. Randall, H. Guo, J.M. Gregg. Thin Solid Films **570**, Part A, 107 (2014).
- [8] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 9, 1988 (1998).
- [9] 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.
- [10] Я.Ю. Матяш, Д.В. Стрюков, А.В. Павленко, Н.В. Тер-Оганесян. ФТТ **65**, 10, 1777 (2023).
- [11] R.W. Vook. MRS Online Proceedings Library **103**, 1, 3 (1987).
- [12] A.V. Pavlenko, Ya.Yu. Matyash, D.V. Stryukov, I.P. Raevski, N.V. Ter-Oganessian. Ferroelectrics **590**, 1, 227 (2022).

Редактор В.В. Емцев