УДК 539.23539.216.2

# СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–500°С

© 2020 г. А. В. Павленко<sup>1, 2, \*</sup>, И. Н. Захарченко<sup>2</sup>, Ю. А. Кудрявцев<sup>3</sup>, Л. И. Киселева<sup>1</sup>, С. Х. Алихаджиев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия <sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>3</sup>Solid State Electronics Section, Cinvestav-IPN, Mexico

<sup>4</sup>Чеченский государственный университет, пр. Мохамеда Али, 47, Грозный, 364024 Россия

\*e-mail: antvpr@mail.ru Поступила в редакцию 17.03.2020 г. После доработки 03.06.2020 г. Принята к публикации 03.06.2020 г.

Методом RF-катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  (SBN50) в кислородной атмосфере на подложке MgO(001) синтезированы пленки ниобата бария-стронция толщиной ~300 нм. Изучены профиль состава пленок по толщине методом масс-спектроскопии вторичных ионов, фазовый состав, структура и изменение параметра *с* элементарной ячейки материала пленки в интервале температур 20–500°С. Показано, что пленки SBN50 являются гетероэпитаксиальными, характеризуются наличием двух кристаллографических ориентаций, развернутых относительно друг друга на ~36.8°, с одинаковыми параметрами тетрагональной элементарной ячейки (a = 12.438 Å, c = 3.955 Å), а их химический состав по толщине не изменяется и соответствует составу распыляемой керамической мишени. Установлено, что в пленке SBN50 в сравнении с монокристаллом и поликристаллическими пленками данного состава происходит увеличение температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, при этом в окрестности t = 100°С имеет место изменение знака коэффициента термического расширения.

**Ключевые слова:** ниобат бария-стронция, сегнетоэлектрик, тонкие пленки, гетероэпитаксия **DOI:** 10.31857/S0002337X20100115

# введение

Сегнетоэлектрики (СЭ) длительное время используются в устройствах функциональной электроники различного назначения [1]. Типичными представителями данного класса объектов являются ниобаты бария-стронция  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  (SBNx) — одноосные СЭ-релаксоры со структурой незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы [2]. Спонтанная поляризация в твердых растворах SBNx возникает за счет смещения атомов металлов относительно кислородных плоскостей, а неупорядоченность структуры, связанная с вероятностным заполнением катионов Ва- и Srпозиций в структуре, обусловливает их релаксорные свойства и соответствующую дисперсию при сегнето-параэлектрическом фазовом переходе [3].

Высокие пироэлектрический и электрооптический эффекты делают перспективным применение не только монокристаллов данных твердых растворов, например, в электрооптических и оптико-акустических элементах (производители – Altechna, ThorlabsInc), но и тонких пленок, выращенных на различных подложках [4, 5], в том числе и на монокристаллах MgO с величиной показателя преломления n = 1.73 [6]. В зависимости от состава SBNx величина рассогласования решеток пленка-подложка в плоскости сопряжения (001) составляет от 1.4 до 1.8%. При эпитаксиальном росте на подложке MgO (001) [6, 7] пленка SBN50 формируется с хорошо ориентированной полярной осью [001] в перпендикулярном направлении к плоскости подложки, а в плоскости сопряжения наблюдается несколько вариантов ориентаций кристаллографического направления [100] SBN относительно направления [100] MgO:  $0^{\circ}$ ,  $\pm 18.43^{\circ}$ ,  $\pm 30.96^{\circ}$  или же их комбинация [8], что зависит, по-видимому, от особенностей метода изготовления пленок. Относительные вклады этих ориентаций резко изменяются с увеличением x, а доминирующей является ориентация  $\pm 18.43^{\circ}$ , хотя в этом случае имеет место наибольшее расхождение в параметрах ячейки между пленкой и подложкой [8].

В монокристаллах SBN50 размытый фазовый переход из параэлектрической ( $\Pi \Theta$ ) фазы ( $P\overline{4}b2$ ) в С $\Theta$  (P4bm) происходит в окрестности 350 К, когда наблюдаются аномалии в диэлектрических характеристиках, оптических свойствах, динамике решетки и структурных характеристиках. Достаточно подробно это изучено в случае крупнокристаллических образцов SBN*x*, однако для тонкопленочных структур, учитывая чувствительность последних к методу изготовления, эти исследования, несмотря на их важность как в теоретическом, так и в прикладном плане, проводились достаточно редко [9].

Целью данной работы явилось исследование элементного состава гетероэпитаксиально выращенных методом ВЧ-катодного распыления тонких пленок SBN50 на подложке MgO(001) и установление закономерности формирования их структурных характеристик в диапазоне температур, охватывающем область СЭ–ПЭ-фазового превращения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газоразрядное RF-напыление пленок  $Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$  толщиной 300 нм на монокристаллическую подложку MgO (001) проводилось на установке "Плазма-50-СЭ" [10]. Начальная температура подложки ~400°С, давление кислорода в камере 0.5 мм рт. ст., ВЧ-мощность 110 Вт. Керамическая мишень стехиометрического состава  $Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$  была изготовлена в ИМиНТ НИИФ ЮФУ.

Профили распределения атомов по толщине пленки измерялись методом масс-спектрометрии вторичных ионов с помощью времяпролетного масс-спектрометра TOF-SIMS-V фирмы Ion-TOF GmbH. Профилирование осуществлялось в режиме "двойного пучка": распыление поверхности на площади 300 × 300 мкм проводилось пучком ионов Cs<sup>+</sup> с энергией 0.5 кэВ; при этом анализировались вторичные положительные кластерные ионы CsM<sup>+</sup> (где М – определяемый элемент), распыленные из центральной части (100 × 100 мкм) кратера травления импульсным пучком ионов Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> с энергией 30 кэВ. Угол падения для обоих пучков ионов составлял 45°. Глубина экспериментального кратера измерялась профилометром Dektak-XT фирмы Bruker; полученные данные использовались для пересчета времени травления в глубину в экспериментальном профиле. Для компенсации заряда поверхности в процессе профилирования

применялся источник электронов с низкой энергией (20 кэВ) с током пучка 17мкА.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометрах UltimaIV (Rigaku) (Cu $K_{\alpha}$ излучение) с высокоразрешающей схемой, включающей многослойное параболическое зеркало и two bounce cut Ge-монохроматор ~(220), и ДРОН-7 (Со $K_{\alpha}$ -излучение). Параметр *с* при комнатной температуре определяли 2θ/ω-сканированием по рефлексам 00l (l = 2, 4) в геометрии out of plane; параметр a и взаимную ориентацию пленка-подложка – по  $\phi$ -сканированию  $2\theta/\chi/\phi$  рефлекса 320 в геометрии in plane (UltimaIV). Температурную зависимость параметра с находили на дифрактометре ДРОН-7 с использованием высокотемпературной камеры HTK1200N при охлаждении от 500°С до комнатной температуры с выдержкой 10 мин после установления заданной температуры.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен профиль распределения структурообразующих атомов для гетероструктур SBN50/MgO(001) по толщине. Анализ результатов показал, что состав осаждаемой пленки твердого раствора SBN50 соответствует составу распыляемой керамической мишени и по толщине пленки, как и в случае пленок SBN50, осажденных на подложку Pt(111)/Si(001) [11], не изменяется. Ярко выраженных признаков наличия буферного слоя  $Sr_2NbO_6$ , через который, по данным молекулярно-динамического моделирования [8], формируется гетеропереход MgO  $\rightarrow$  SBNx, не обнаружено. Об этом свидетельствовали и результаты рентгендифракционного анализа.

На рис. 2 представлена дифрактограмма гетероструктуры SBN50/MgO(001), где наблюдались две группы рефлексов: сильные 00*l* и слабые *hk*0 (их интенсивность не превышала 3% от пиковой интенсивности рефлекса 001). Первая группа соответствовала гетероэпитаксиальной кристаллизации пленки, что подтвердилось результатами ф-сканирования рефлексов 320. Вторая группа поликристаллическому состоянию, доля которого пренебрежимо мала и связывалась с неоднородностями пленки на краях (в дальнейшем не анализировалась). Возможная фаза со структурой перовскита не наблюдалась, поскольку рефлексы 113, 024, 114 (поиск осуществлялся в геометрии out of plane), соответствовавшие перовскитовой фазе, отсутствовали.

На рис. 3 приведены ф-сканы рефлексов 113 подложки MgO (геометрия out of plane) и рефлексов 320 пленки (геометрия in plane). Вместо ожидаемых восьми максимумов 320, 230, ... наблюдалось шестнадцать, причем их относительные угловые положения повторялись при поворотах на 90°. Ана-



Рис. 1. Профиль распределения по толщине атомов Ba, Sr, Nb, O, Mg в гетероструктуре SBN50/Mg(001).

лиз величин углов между соседними максимумами показал, что в пленках реализовались две кристаллографические ориентации, развернутые относительно друг друга на ~36.8°. Угловые положения рефлексов пленки и подложки свидетельствовали о том, что направление [100] подложки (кристалла MgO) составляет 18.4° с аналогичными направлениями блоков каждой ориентации пленки, т.е. направления [100] в каждой ориентации пленки совпадают с направлениями типа [130] MgO.

При комнатной температуре параметры тетрагональной ячейки гетероэпитаксиальной пленки SBN50 составили a = 12.438 Å, c = 3.955 Å, что при сопоставлении с параметрами материала мишени – a = 2.46(1) Å, c = 3.950(1) Å – свидетельствует о наличии в плоскости пленки двуосного сжимающего напряжения, обусловленного



Температурный ход параметра *с* элементарной ячейки гетероэпитаксиальной пленки SBN50 представлен на рис. 4. В интервале температур 20–100°С параметр *с* пленки незначительно снижается (т.е. имеет место отрицательный КТР вдоль этого направления), в интервале 100-200°С – практически не изменятся и составляет 3.9545 Å (имеет место инварный эффект), а при t > 200°С – монотонно увеличивается, что обусловлено обыч-



Рис. 2. Дифрактограмма пленки SBN50.



Рис. 3. ф-Сканы рефлексов 113 подложки – монокристалла MgO (геометрия out of plane) и рефлексов 320 пленки SBN50 (геометрия in plane).



**Рис. 4.** Температурная зависимость параметра *с* пленки SBN в интервале температур 20–500°С.

ным термическим расширением материала (положительный КТР).

Аналогичное поведение параметра *с* (отрицательное тепловое расширение вдоль полярной оси ниже температуры Кюри, а положительное при более высоких температурах) при СЭ  $\rightarrow$  ПЭ-фазовом переходе имеет место и в монокристаллах SBN61 [13], SBN75 [14], а также в поликристаллических *c*-ориентированных пленках SBN50 [10]. Это позволяет связать аномалию в поведении *c*(*t*) в окрестности 200°С с СЭ  $\rightarrow$  ПЭ-фазовым переходом.

Для SBN50 в литературе приводятся различные значения температуры фазового перехода в керамике [15, 16], монокристаллах [2, 14] и тонких поликристаллических пленках [11], величина которой не превышала 100-120°С. Известно также, что температура данного фазового перехода в ниобатах бария-стронция может меняться в зависимости от степени заселенности атомами Sr в кристаллической решетке четырех- и пятиугольных каналов [17, 18]. Причиной разного распределения стронция в каналах может служить различие режимов получения образцов [19]. В работе [11] при анализе диэлектрических характеристик тонких поликристаллических пленок SBN50/Pt(111)/Si(001) с толщинами 950-2280 нм, в которых деформация элементарной ячейки практически отсутствовала, имели место главным образом размытие области фазового перехода и диэлектрическая дисперсия в его окрестности, а температура Бёрнса практически не изменялась. В то время как в с-ориентированных пленках SBN50/Pt(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*c*-срез) с параметрами ячейки c = 3.949(1) Å и a == 12.38(1) Å фиксировались увеличение температуры фазового перехода СЭ-ПЭ и возрастание оптической анизотропии, что связывалось, учитывая данные [18], с изменением за счет возникновении в пленке деформации элементарной ячейки ацентричности октаэдров NbO<sub>6</sub>.

В данной работе в монокристаллической пленке SBN50, выращенной на подложке MgO(001), фиксируется максимальное из полученных нами для тонких пленок SBN50 растяжение вдоль полярной оси *с* на фоне двуосного сжатия в плоскости сопряжения с подложкой. Это и приводит к росту температурной области фазового перехода  $C\Im -\Pi\Im$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При синтезе тонких пленок ниобатов бариястронция SBN50 на подложках MgO при использовании метода RF-катодного распыления в атмосфере кислорода удается получить беспримесные гетероэпитаксиальные пленки, характеризующиеся наличием двух типов ориентаций (направления [100] в каждой ориентации пленки совпадают с направлениями типа [130] MgO), согласование которых с подложкой MgO происходит без формирования буферного слоя Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Химический состав пленок, анализируемый методом масс-спектрометрии вторичных ионов, соответствует составу исходной керамической мишени SBN50 и по толщине пленки практически не изменяется.

Анализ температурной зависимости параметра c элементарной ячейки пленки SBN50/MgO(001) показал, что в пленке в сравнении с монокристаллом и поликристаллическими пленками SBN50 происходит увеличение температуры фазового перехода СЭ–ПЭ, при этом  $t = 20-100^{\circ}$ С имеет место отрицательный КТР, при 100–200°С – инварный эффект, а при  $t > 200^{\circ}$ С – положительный КТР.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства.М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
- Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- Buixaderas E., Kadlec C., Kempa M., Bovtun V., Savinov M., Bednyakov, P., Hlinka J., Dec J. Fast Polarization Mechanisms in the Uniaxial Tungsten-bronze Relaxor Strontium Barium Niobate SBN-81 // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 18034.
  https://doi.org/10.1028/s/41508\_017\_18252\_7

https://doi.org/10.1038/s41598-017-18252-7

 Gupta S., Paliwal A., Gupta V., Tomar M. Ferroelectric Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Thin Film Based Broadband Waveguide Coupled Surface Plasmon Electro-optic Modulator // Opt. Laser Technology. 2020. V. 122. P. 105880. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105880

- Kumar G.R., Raj S.G., Durairajan A. Exploration of Physical Properties on Pure and Ce Doped Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Thin Films // Silicon. 2018. V. 10. P. 2727-2734.
  - https://doi.org/10.1007/s12633-018-9812-5
- Myeongkyu L., Feigelson R.S. Growth of Epitaxial Strontium Barium Niobate Thin Films by Solid Source Metal-Organic Chemical Vapor Deposition // J. Cryst. Growth. 1997. V. 180. P. 220–228. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00231-5
- 7. Schwyn T.S., Youden K.E., Harris J.S., Hesselink L. Growth of Epitaxial Strontium Barium Niobate Thin Films by Pulsed Laser Deposition // Appl. Phys. Lett. 1994 V. 65. № 16. P. 2018–2020. https://doi.org/10.1063/1.112780
- 8. Willmott P.R., Herger R., Patterson B.D., Windiks R. Experimental and Theoretical Study of the Strong Dependence of Themicro Structural Properties of  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  Thin Films as a Function of Their Composition // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144114. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.144114
- Yang D., Kang S.-B., Lim J.-H., Yoon S., Choi J.J., Selvi T., Kim H., Jeong D.-Y. Energy Storage Properties of Dy<sup>3+</sup> Doped Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Thick Film with Nano-Size Grains // Met. Mater. Int. 2017. V. 23. P. 1045–1049. https://doi.org/10.1007/s12540-017-7019-8
- Павленко А.В., Захарченко И.Н., Анохин А.С., Куприна Ю.А., Киселева Л.И., Юзюк Ю.И. Структура, динамика решетки и диэлектрические характеристики пленок Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // ФТТ. 2017. Т. 59. № 5. С. 888-891.
- Павленко А.В., Кудрявцев Ю.А., Стрюков Д.В., Анохин А.С, Ковтун А.П., Севастьянов Б.Я. Состав, структура и диэлектрические характеристики пленок (Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Pt(111)/Si(001) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 187–193.

- 12. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 278.
- Schefer J., Schaniel D., Pomjakushin V., Stuhr U., Petříček V., Woike Th., Wöhlecke M., Imlau M. Structural Properties of Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in the Temperature Range 10–500 K Investigated by High-Resolution Neutron Powder Diffraction and Specific Heat Measurements // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 134103-1– 134103-9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.134103
- 14. Syed B. Qadri, Jeffrey A. Bellotti, Anthony Garzarell, Terence Wieting, Dong Ho Wu, Nadeemullah A. Mahadik Phase Transition in Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>NbO<sub>3</sub> Near the Curie Temperature // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 222911.

https://doi.org/10.1063/1.2398911

- Павленко А.В., Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А., Алиев И.М., Шилкина Л.А., Назаренко А.В., Вербенко И.А., Константинов Г.М. Зеренная структура и диэлектрические характеристики керамики (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 8. С. 80–85.
- 16. Zao Y., Wang J., Zhang L., Shi X., Liu S., Zhang D. Relaxor Transition and Properties of Mn-Doped Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Ferroelectric Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16697–16702. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.120
- Jamieson P.B., Abrahamas S.C., Bernstein J.I. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate Ba<sub>0.27</sub>Sr<sub>0.75</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5.78</sub> // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5048. https://doi.org/10.1063/1.1668176
- Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И. Атомное строение монокристалла Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и связь состав-структура-свойства в твердых растворах (Sr,Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // ФТТ. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668–1672.
- Trubclja M.P., Ryba E., Smith D.K. A Study of Positional Disorder in Strontium Barium Niobate // Mater. Sci. J. 1996. V. 31. P. 1435.