

## ПРЕРЫВИСТОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ С РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНОЙ СЛОЕВ

Д.В. Стрюков, А.В. Павленко

**Аннотация.** Технология прерывистого напыления была использована для получения эпитаксиальных тонких пленок  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ . В полученных пленках общая толщина оставалась неизменной, а варьировалась толщина каждого из слоев. Уменьшение толщины слоя ниже критического приводит к увеличению параметра элементарной ячейки. Установлено, что для сохранения этого эффекта толщина последующих слоев не должна превышать критическую. При превышении критической толщины параметры элементарной ячейки релаксируют.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, прерывистое напыление, деформации элементарной ячейки.

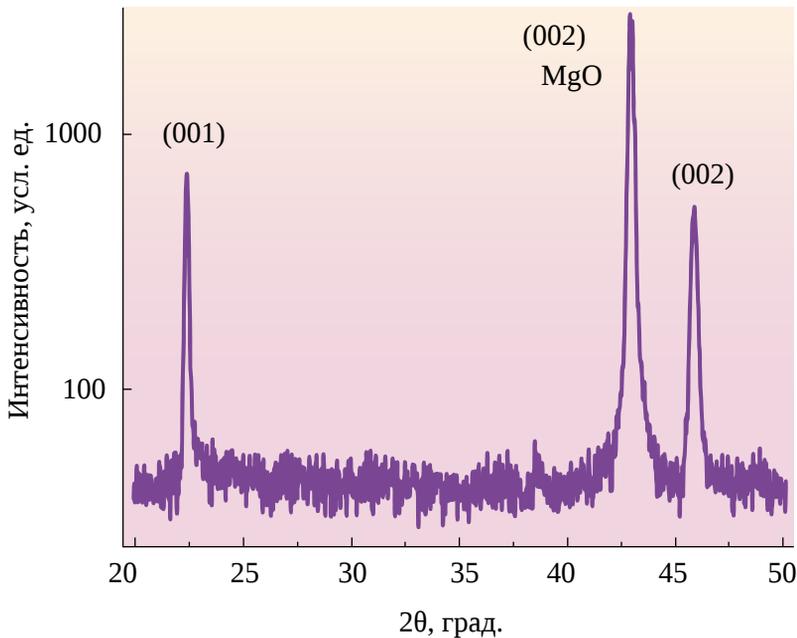
За два последних десятилетия произошло бурное развитие огромного количества научных направлений, связанных с тонкими пленками. Это объясняется как развитием технологий напыления тонких пленок (импульсное лазерное напыление, ВЧ-катодное распыление [Мухортов, Юзюк, 2008] и др.), так и наличием большого количества монокристаллических подложек ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.). Оба этих фактора позволяют создавать в тонких пленках деформации элементарной ячейки различной величины и знака. В свою очередь деформация элементарной ячейки наряду с термодинамическими параметрами может значительно влиять на фазовые состояния материала, являясь по сути еще одним параметром для управления свойствами [Schlom et al., 2014; Janolin, 2009]. Одними из основных классов материалов для данного подхода являются сегнетоэлектрики в связи с перспективами их применения в нанoeлектронике (микроэлектромеханические системы, энергонезависимая память, электрооптические устройства и многое другое) [Мухортов, Юзюк, 2008; Бирюков и др., 2016].

Среди сегнетоэлектриков перспективным для применения в пироэлектрических инфракрасных детекторах, устройствах интегральной оптики и модуляторах сверхвысокочастотного диапазона является твердый раствор ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN- $x$ ) из-за высоких значений пироэлектрического и электрооптического коэффициентов [Kulkarni, Patro, 2010;

Gupta et al., 2018]. Ниобаты бария-стронция имеют кислороднооктаэдрическую структуру тетрагональной вольфрамовой бронзы. Каркас элементарной ячейки составляют октаэдры  $\text{NbO}_6$ , образующие трех-, четырех- и пятиугольные каналы. Пятиугольные каналы заняты атомами Ba и Sr, четырехугольные каналы заняты только более мелкими атомами Sr, а треугольные каналы остаются не занятыми. Особенностью структуры является и то, что некоторые из четырех- и пятиугольных каналов также остаются не занятыми [Кузьминов, 1982].

Методом RF-катодного напыления были получены тонкие пленки SBN-50/MgO(001). Напыление производилось в атмосфере кислорода, скорость роста составляла 5 нм в минуту. Более подробно технология напыления была описана нами ранее [Толмачев и др., 2015]. С целью изменения деформаций элементарной ячейки была использована технология прерывистого напыления, когда тонкая пленка определенной толщины получается за счет последовательного напыления нескольких слоев одного материала. В данной работе получены и исследуются пленки SBN-50/MgO(001) с разной толщиной каждого слоя 25 + 25 нм, 40 + 10 нм, 10 + 40 нм и 10 + 10 + 10 + 10 + 10 нм (10 × 5 нм), но с одинаковой общей толщиной 50 нм. В использованном подходе перед напылением очередного слоя материала образец полностью охлаждался, в камеру напускалась атмосфера, образец вынимался из напылительной камеры, проводился рентгеноструктурный анализ, затем образец снова помещался в напылительную камеру для напыления последующих слоев. Рентгенодифракционный анализ выполнен на модернизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (Cu  $K_\alpha$  излучение).

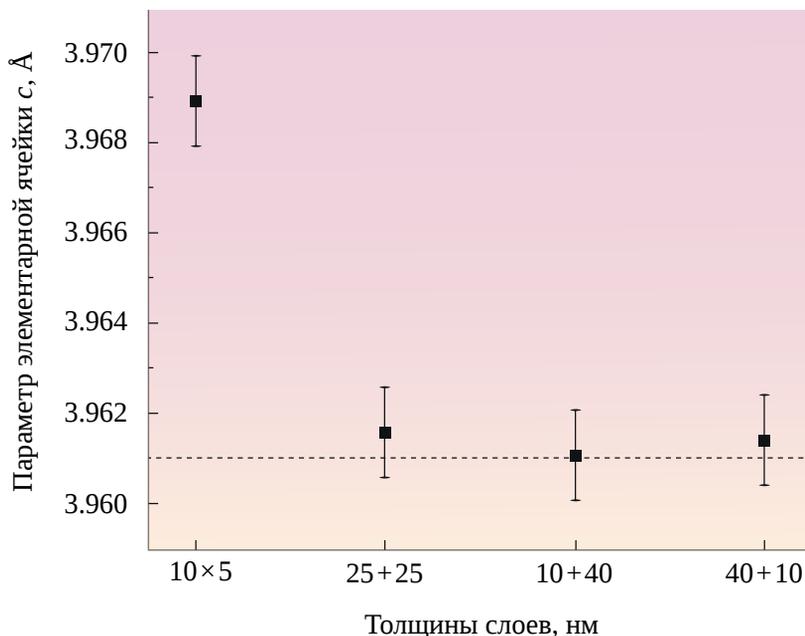
Рентгенодифракционный анализ всех исследованных пленок показал, что независимо от толщины слоев при прерывистом напылении в пленках не образуются примесные фазы, а  $\theta$ – $2\theta$  рентгенограммы (рис. 1) представляют собой набор только (00 $l$ ) отражений от пленки и подложки. Для всех пленок вертикальная разориентировка, определенная по полуширине кривой качания, не превышала 2,6°, а азимутальная – 3,8°. Пленки получены эпитаксиально с формированием двух типов ориентационных доменов, кристаллографические оси которых повернуты в плоскости сопряжения относительно осей подложки на +18.4° и –18.4°. Аналогичное формирование ориентационных доменов уже наблюдалось нами ранее в тонких пленках, полученных при непрерывном напылении [Широков и др., 2018].



**Рис. 1.** Пример  $\theta$ - $2\theta$  рентгенограммы для пленки SBN-50/MgO с толщиной слоев  $10 \times 5$  нм

Из положений максимумов отражений были определены параметры элементарной ячейки  $c$  (рис. 2). Параметры  $c$  пленок с толщинами слоев  $25 + 25$  нм,  $40 + 10$  нм,  $10 + 40$  нм в пределах точности эксперимента оказались равны между собой  $c_{25+25} = c_{40+10} = c_{10+40} = 3,961 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , а для пленки с толщинами слоев  $10 \times 5$  нм параметр равен  $c_{10 \times 5} = 3,969 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Величина изменения параметра элементарной ячейки за счет уменьшения толщины слоя сравнима с влиянием допирования SBN-50 4% Gd [Lam и др., 2018]. Из полученных параметров элементарной ячейки можно получить значения деформации элементарной ячейки, сравнивая с параметрами объемного образца ( $a_{\text{bulk}} = 12,472$ ,  $c_{\text{bulk}} = 3,940 \text{ \AA}$ ). Для пленки с толщинами слоев  $25 + 25$  нм,  $40 + 10$  нм,  $10 + 40$  нм из-за равенства параметров элементарной ячейки равны и деформации  $\epsilon_{25+25} = \epsilon_{40+10} = \epsilon_{10+40} = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}} = 0,005$ , а для пленки с толщинами  $10 \times 5$  нм  $\epsilon_{10 \times 5} = 0,007$ . Таким образом, дополнительная деформация элементарной ячейки, полученная за счет уменьшения толщины слоя при прерывистом напылении, составляет  $\Delta\epsilon = 0,002$ , другими словами, деформация увеличилась на треть.

Прерывистое напыление материала можно рассматривать как дискретное увеличение толщины пленки, что приводит к соответствующему росту интенсивности рентгеновских рефлексов. Подтверждением этого является

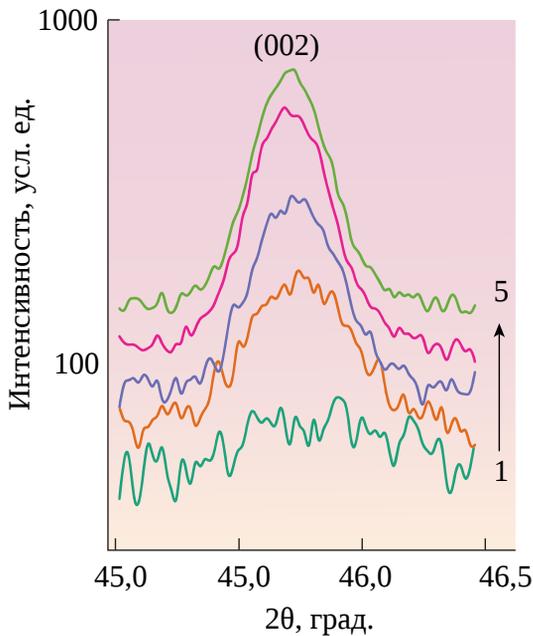


**Рис. 2.** Параметры элементарной ячейки  $c$  в зависимости от толщины слоев

отсутствие сдвига положения максимума рефлекса и монотонное увеличение интенсивности при последовательном напылении даже 5 слоев одинаковой толщины (рис. 3), когда на каждом этапе происходило полное охлаждение образца. Напыление сверху тонкого (10 нм) слоя более толстого (40 нм) слоя также приводит к увеличению интенсивности, но с релаксацией деформации до значений, характерных для пленки с толщинами слоев  $25 + 25$  нм. Напыление сверху толстого слоя (40 нм) более тонкого – толщиной 10 нм – не приводит к изменению деформации элементарной ячейки. Следует отметить, что при напылении только тонких слоев по 10 нм деформация элементарной ячейки не релаксировала.

Таким образом, были синтезированы эпитаксиальные тонкие пленки SBN-50/MgO(001) с использованием прерывистого напыления слоев различной толщины. В полученных пленках формируется два типа ориентационных доменов аналогично однослойным пленкам, полученным без использования прерывистого напыления.

По сравнению с материалами со структурой перовскита ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  [Мухортов, Юзюк, 2008],  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [Janolin, 2009] и др.) в ниобатах бария-стронция деформации элементарной ячейки всегда очень слабые, что, вероятно, связано с наличием незанятых А-позиций в элементарной ячейке.



**Рис. 3.** Прецизионная  $\theta$ - $2\theta$  съемка отражений (002) пленки SBN-50/MgO с толщиной слоев  $10 \times 5$  нм, где 1 – 10 нм, 2 – 10 + 10 нм, 3 – 10 + 10 + 10 нм, 4 – 10 + 10 + 10 + 10 нм, 5 – 10 + 10 + 10 + 10 + 10 нм

Наличие пустот позволяет структуре подстраиваться под внешнее воздействие. Например, при значительном изменении температуры от 150 до 400 К изменение параметра  $c$  не превышает  $0,005 \text{ \AA}$  [Podlozhenov et al., 2006]. Полученные деформации элементарной ячейки для пленок с толщинами  $25 + 25$  нм являются достаточно значительными для структуры ниобата бария-стронция. А уменьшение толщины слоя до 10 нм при прерывистом напылении позволяет еще усилить деформации элементарной ячейки на треть. Однако для применения зачастую требуются пленки гораздо толще 10 нм, тогда для сохранения дополнительной деформации при прерывистом напылении толщина каждого слоя не должна превышать критическую (толщина первого слоя). Также ожидается, что при дальнейшем уменьшении толщины слоев дополнительная деформация будет увеличиваться. Ожидается, что столь существенное увеличение деформации элементарной ячейки приведет к значительным изменениям оптических и электрофизических свойств тонких пленок SBN-50 [Павленко и др., 2018].

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 0120-1354-247.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Бирюков С.В., Головки Ю.И., Масычев С.И., Мухортов В.М. Преобразователи поверхностных акустических волн с электрически регулируемой чувствительностью // Наука Юга России. 2016. Т. 12. № 1. С. 11–15.

Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.

Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д.: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.

Павленко А.В., Ковтун А.П., Зинченко С.П., Стрюков Д.В. Структура, диэлектрические и оптические свойства с-ориентированных пленок SBN-50, выращенных на подложке Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // ПЖТФ. 2018. Т. 44. № 11. С. 30–37. DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46194.17257.

Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария-стронция // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2050.

Широков В.Б., Павленко А.В., Стрюков Д.В., Ревинский Ю.В. Оптические свойства пленок ниобата бария стронция SBN61 // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 993–998. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45801.228.

Gupta S., Paliwal A., Gupta V., Tomar M. Waveguide coupled surface plasmon resonance based electro optic modulation in SBN thin films // Applied Surface Science. 2018. Vol. 458. P. 139–144. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.07.039.

Janolin P.-E. Strain on ferroelectric thin films // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 5025–5048. DOI: 10.1007/s10853-009-3553-1.

Kulkarni A.R., Patro P.K. Lead Free Strontium Barium Niobate Ferroelectric Ceramics A Review on Synthesis, Microstructure and Dielectric Properties // Transactions of the Indian Ceramic Society. 2010. Vol. 69. No. 3. P. 135–146. DOI: 10.1080/0371750x.2010.11090830.

Lam K.K., Chan K.H., Ng S.M., Wong H.F., Liu Y.K., Leung C.W., Mak C.L. Fabrication and Characterization of Epitaxial Gd-Doped SBN Thin Films // Physica Status Solidi (a). 2018. P. 1800660. DOI: 10.1002/pssa.201800660.

Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J., Ulex M., Wöhlecke M., Betzler K. Structure of strontium barium niobate Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN) in the composition range 0,32 ≤ x ≤ 0,82 // Acta Cryst. 2006. Vol. B62. P. 960–965. DOI: 10.1107/s0108768106038869.

Schlom D.G., Chen L.-Q., Fennie C.J., Gopalan V., Muller D.A., Pan X., Ramesh R., Uecker R. Elastic strain engineering of ferroic oxides // MRS Bulletin. 2014. Vol. 39. № 2. P. 118–130. DOI: 10.1557/mrs.2014.1.

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Стрюков Даниил Валерьевич** – к.ф.-м.н., с.н.с. лаб. физики тонких сегнетоэлектрических пленок ЮНЦ РАН; strdl@mail.ru

**Павленко Анатолий Владимирович** – д.ф.-м.н., зав. лаб. наноразмерных активных сред и материалов ЮНЦ РАН; AntVPR@mail.ru