

06

## Сегнетоэлектрические свойства гетероструктуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Si}(001)$

© Д.А. Киселев<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>2,3</sup>, С.П. Зинченко<sup>2</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2021 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2021 г.

Принято к публикации 1 декабря 2021 г.

С использованием методов сканирующей зондовой микроскопии и диэлектрической спектроскопии проведены исследования свойств *c*-ориентированных тонких пленок  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , выращенных на подложке Si(001) (*p*-тип) с предварительно осажденным слоем  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ . Установлено, что пленки  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  характеризуются низкой шероховатостью поверхности (менее 6 nm), средним размером кристаллитов  $\sim 93$  nm. Показано, что в пленке существует самопроизвольная поляризация, направленная от ее поверхности к подложке, что и обусловило проявления эффекта поля для случая подложки Si с проводимостью *p*-типа без внешнего полевого воздействия. Выявлены различия в величине сигнала поверхностного потенциала для областей, поляризованных внешним электрическим полем различной полярности (+10 и -10 V), а также в их релаксации к исходному состоянию. Обсуждаются причины установленных закономерностей.

**Ключевые слова:** ниобат бария-стронция, SBN, сканирующая зондовая микроскопия, тонкие пленки.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.05.52149.18993

В настоящее время гетероструктурам на базе сегнетоэлектриков (СЭ) и полупроводников уделяется большое внимание, что связано с перспективами их применения в современной технике [1]. Несмотря на значительные успехи в этом направлении в последние десятилетия, следует признать, что потенциал данного типа гетероструктур полностью не раскрыт, а задача поиска оптимального по составу и/или структуре сегнетоэлектрика, технология осаждения которого допускает встраивание в кремниевую линейку, является актуальной [2]. Впервые гетероэпитаксиальное осаждение материала со структурой типа перовскита на подложках кремния было осуществлено для  $\text{SrTiO}_3$  [3], что в дальнейшем позволило осуществлять гетероэпитаксиальный рост ряда других СЭ со структурой типа перовскита [4]. В [5] нами показано, что этот подход позволяет осуществлять осаждение на кремниевую подложку пленок ниобата бария-стронция (SBN) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. В отличие от случая монокристаллов структура и свойства пленок SBN, выращенных, в частности, на кремниевых подложках, достаточно мало изучены, однако именно пленки являются перспективными основами для создания новых ИК-матриц, базирующихся на пироэлектрическом эффекте [6], электрооптического модулятора [7], элементов FeRAM и микроэлектромеханических систем. Целью настоящей работы является исследование сегнетоэлектрических характеристик гетероструктуры  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{SBN-50})/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3(\text{BST-20})/\text{Si}(001)$

при комнатной температуре с использованием методов сканирующей зондовой микроскопии и диэлектрической спектроскопии.

Гетероструктуры SBN-50/BST-20/Si(001) были изготовлены по технологии прерывистого напыления методом высокочастотного катодного распыления в кислороде [4]. В качестве подложки использовался Si(001) (КДБ-12, *p*-тип,  $12 \Omega/\text{cm}$ ), толщина слоя SBN-50 составила  $\sim 250$  nm, BST-20 — 35 nm (толщины оценивались по времени напыления с учетом предварительно определенной скорости роста каждого из слоев). Измерения высокочастотных вольт-фарядных характеристик (зависимости емкости (*C*) образца на частоте  $f = 10^5$  Hz с  $U = 40$  mV от изменяющегося смещающего электрического поля величиной от -10 до +10 V) конденсаторных структур при комнатной температуре осуществлялись с помощью анализатора TF Analyzer 2000E. Топография, доменная структура, данные о процессах локального переключения и релаксации сигнала поляризованных областей пленок были получены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, Oxford Instruments, США) в режимах силовой микроскопии пьезоотклика и кельвин-моды (КМ) с использованием кантилевера марки NSG10/TiN (Tipsnano, Эстония). Обработка и анализ изображений осуществлялись в программах Gwyddion и WSxM [8].

При анализе изображения топографии пленки были хорошо видны зерна, размер которых варьируется в пре-

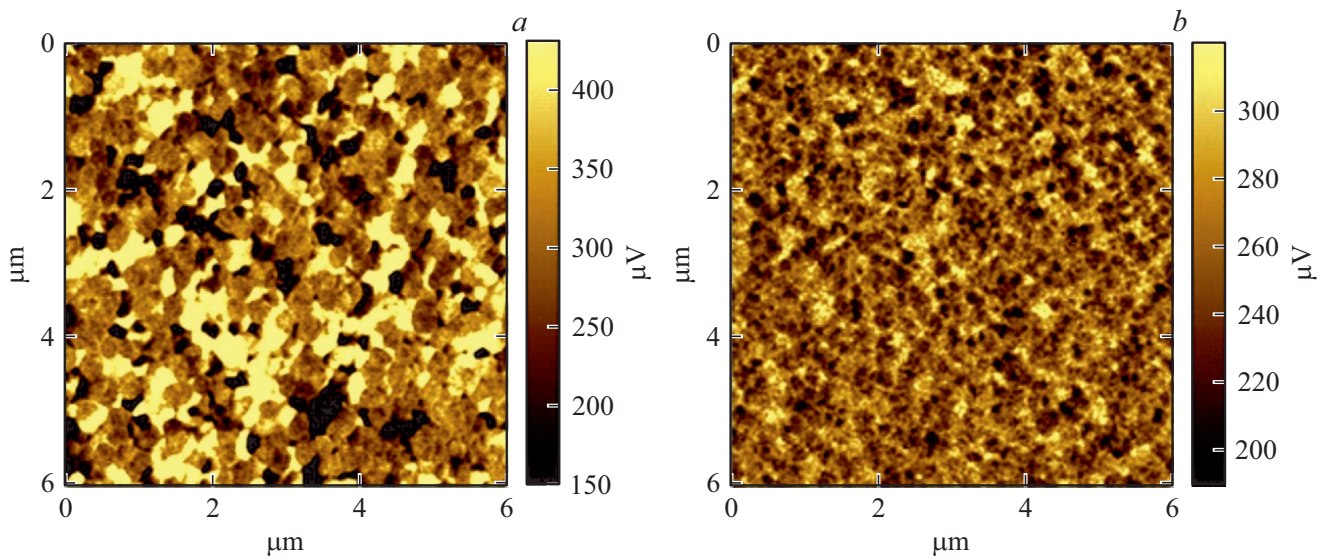


Рис. 1. Изображение латерального (*a*) и вертикального (*b*) сигналов пьезоэлектрического отклика пленки SBN-50.

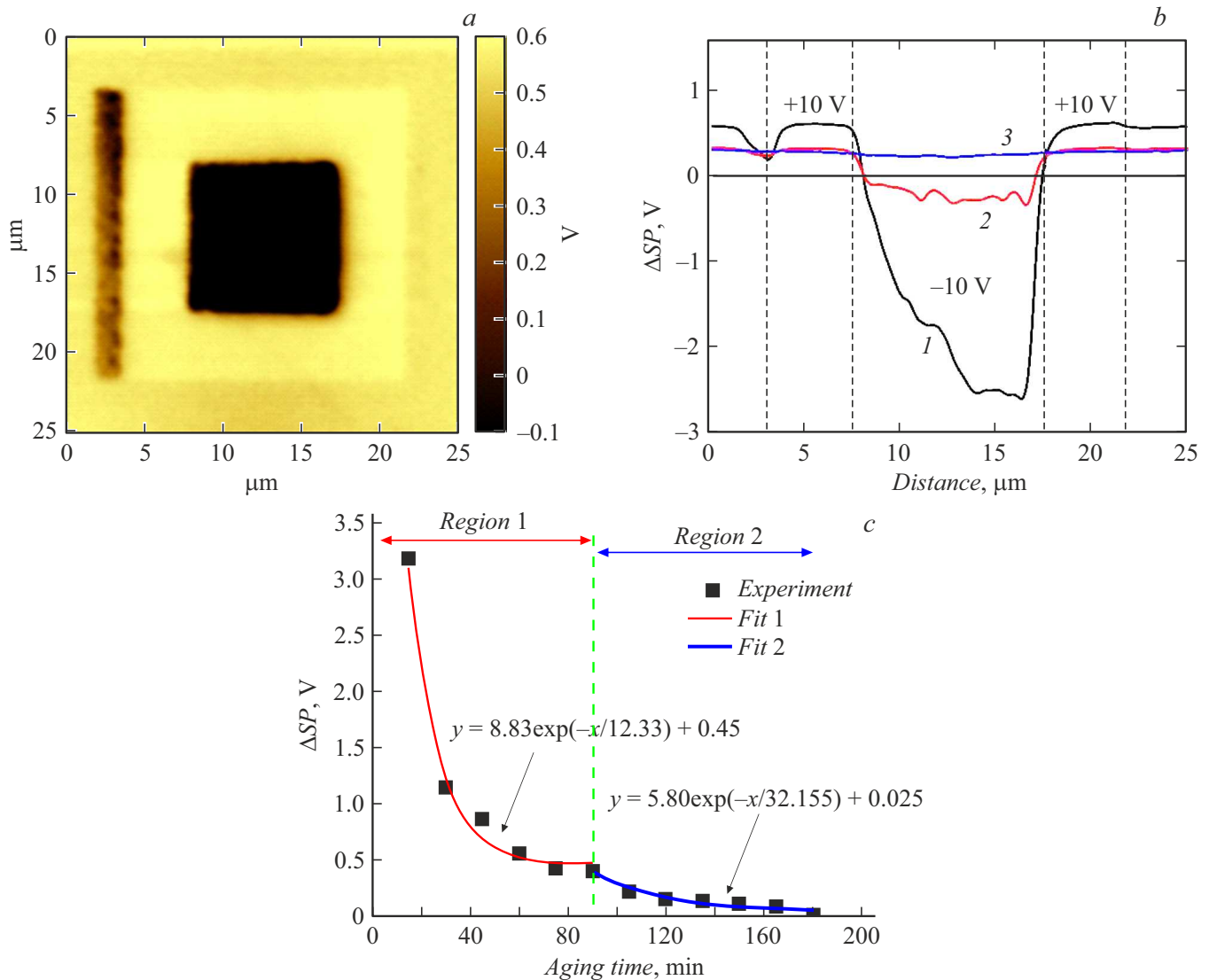
делах от 10 до 260 nm с наиболее вероятным радиусом  $\sim 93$  nm. Из статистического анализа топографии получено, что среднеквадратичная шероховатость пленки SBN-50 составляет менее 6 nm. Отсутствие пор, каверн и иных ростовых дефектов свидетельствует о высоком качестве поверхности пленок. Выявленная структура поверхности пленки является прямым следствием ориентированного роста кристаллитов в направлении по нормали к подложке и стохастического в плоскости сопряжения с подложкой. По данным рентгенодифракционного анализа пленки SBN-50 были *c*-ориентированными (степень текстуры  $\sim 8.3$ , угол разориентировки кристаллитов по нормали к поверхности  $3.5^\circ$ ). В пленке SBN-50, однако, фиксировался более интенсивный по уровню сигнал латерального пьезоотклика (рис. 1, *a*) в сравнении с вертикальным (рис. 1, *b*). Это характерно для сегнетоэлектрических доменов с компонентой поляризации в плоскости сопряжения с подложкой.

В процессе поляризации пленки в направлении по нормали к подложке удалось сформировать устойчивые области с различной ориентацией поляризации (от подложки и к подложке), что подтверждает сегнетоэлектрические свойства двухслойной структуры. Исходный сигнал пьезоэлектрического отклика имел положительное значение, т. е. пленкам SBN-50 свойственна самопроизвольная поляризация, направленная от поверхности пленки к подложке, в отличие от [9]. В режиме КМ проведены исследования релаксации поляризованных областей, которые были предварительно получены в режиме силовой микроскопии пьезоотклика напряжением  $\pm 10$  V. На рис. 2, *a* светлый квадрат отражает результат приложения  $+10$  V на кантилевер сканирующего зондового микроскопа, а центральный темный квадрат — поляризацию при  $-10$  V. Использование именно режима

КМ, являющегося бесконтактным, с учетом достаточно низких величин коэрцитивных полей в пленках SBN-50 ( $\sim 2-3$  kV/cm [9]) значительно снижает эффекты деполяризации индуцированной области непосредственно в процессе сканирования. Анализ показал, что в КМ контраст индуцированных областей хорошо визуализируется продолжительное время (более 100 min), однако по истечении 180 min практически полностью исчезает.

На рис. 2, *b* представлены профили сигнала поверхностного потенциала через 15, 45 и 180 min после поляризации в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Обращает на себя внимание сильная асимметрия в величине сигнала поверхностного потенциала для областей, поляризованных при  $+10$  и  $-10$  V. Релаксация поляризованного состояния (в нашем случае это величина  $\Delta SP$  — уровень сигнала поверхностного потенциала между положительно и отрицательно поляризованными областями) протекает довольно быстро, и через 180 min величина  $\Delta SP$  достигает практически начального значения (рис. 2, *c*). Процесс релаксации на примере зависимости  $\Delta SP(t)$  в отличие от аналогичного случая для монокристаллической пленки SBN-50 [6] хорошо описывается при использовании двух экспоненциальных законов (рис. 2, *c*) с временами релаксации  $\sim 12$  и  $\sim 32$  min соответственно.

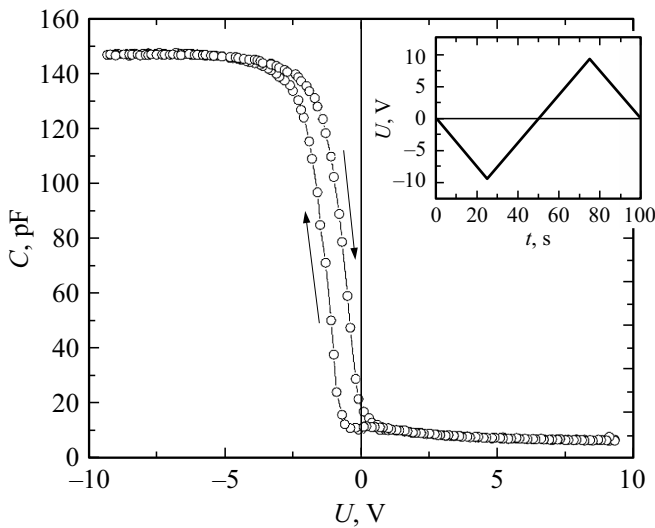
Результаты исследований диэлектрических характеристик конденсаторных структур на основе SBN-50/BST-20/Si(001) представлены на рис. 3. С целью исключения вклада характерных для СЭ-эффектов памяти перед измерениями образцы нагревались до  $T = 570$  K (выше ожидаемой температуры Бернса), выдерживались при этой температуре в течение 60 min и далее охлаждались до комнатной температуры.



**Рис. 2.** *a* — поверхностный потенциал пленки SBN-50 после поляризации постоянным напряжением  $\pm 10$  V; *b* — профили сигнала поверхностного потенциала спустя 15 (1), 45 (2) и 180 min (3) после предварительной поляризации; *c* — временная зависимость сигнала  $\Delta SP$ .

Емкость исследуемой конденсаторной структуры с учетом геометрического расположения слоев равна  $C = (1/C_{SBN-50} + 1/C_{BST-20} + 1/C_{Si})^{-1}$ , где  $C_{SBN-50}$  — емкость пленки SBN-50,  $C_{BST-20}$  — емкость пленки BST-20,  $C_{Si}$  — емкость кремниевой подложки. До полевого воздействия емкость исследуемой гетероструктуры составляет  $\sim 10$  pF, что свидетельствует о нахождении поверхности подложки Si (*p*-тип) в режиме обеднения [10]. Это также имеет место и в случаях пленок SBN-50 толщиной 80 nm, осажденных на Si(001) и BST-20 (5 nm)/Si(001) [5]. Это вызвано проявлением эффекта поля из-за отмеченной выше спонтанной поляризации в СЭ-пленке SBN-50, направленной к подложке. Зависимость  $C(U)$  имеет вид высокочастотной вольт-фарадной характеристики для структур металл–сегнетоэлектрик–диэлектрик–полупроводник [10] и ме-

талл–диэлектрик–полупроводник [11]. В этом случае для измерения емкости структуры используется малый переменный сигнал с периодом, существенно меньшим, чем время жизни неосновных носителей и время перезарядки поверхностных состояний полупроводника. При этих условиях заряд в инверсионном слое полупроводника не успевает следовать за изменением переменного напряжения, и емкость неосновных носителей равна нулю (т.е. емкость области пространственного заряда в обогащении обусловлена основными носителями заряда, а в обеднении и инверсии — только слоем обеднения). После полупериода полевого воздействия при  $U = 0$  V образец характеризуется новым состоянием с  $C = 17.5$  pF, которое остается стабильным более 30 min и постепенно релаксирует к исходному, что обусловлено поляри-



**Рис. 3.** Зависимость  $C(U)$  гетероструктуры Al/Cr/SBN-50/BST-20/Si(001)/Cr/Al при комнатной температуре. На вставке — закон изменения  $U(t)$ .

зацией пленки SBN-50. Приложение положительного полупериода возвращает структуру снова в состояние с  $C \sim 10$  pF. Малый гистерезис на зависимостях  $C(U)$  ( $\Delta U \sim 1$  V) свидетельствует, с одной стороны, о пренебрежимо малом вкладе в наблюдаемую картину заряженных ловушек на границе BST-20/Si с большим временем жизни, а с другой — о достаточно малых коэрцитивных полях SBN-50 ( $\Delta U \approx 2h_{\text{SBN-50}}E_C$ , см. [9]).

Таким образом, в работе показано, что в  $c$ -ориентированных пленках SBN-50 формируется полидоменная структура, которая характеризуется возникшей при синтезе пленки самопроизвольной поляризацией (направление от поверхности пленки к подложке). Это отразилось на диэлектрических и сегнетоэлектрических свойствах гетероструктуры. Поскольку ниобаты бария-стронция являются одноосными сегнетоэлектриками, неожиданным оказалось преобладание горизонтальной составляющей вектора поляризации в сравнении с вертикальной. Это важно учитывать при экспериментальных исследованиях гетероструктур на основе тонких пленок SBN и при изготовлении датчиков и сенсоров на их основе. Известно, что в случае монокристаллов SBN доменная структура достаточно сложная (в частности, размеры фракталоподобных приповерхностных нанодоменов зависят от состава, а сами полярные области могут возникать при  $T \gg T_C$  [12]) и существенно меняется при полевом воздействии. Разумно ожидать, что в тонких пленках SBN за счет проявления размерных эффектов и деформационных полей указанные выше эффекты могут усилиться и/или проявиться с новой стороны, что мы и обнаружили. Наши предварительные исследования показали, что в исследуемой гетероструктуре SBN-50/BST-20/Si(001) призна-

ки наличия самопроизвольной поляризации отмечаются при  $T > 250^\circ\text{C}$ . Это может расширить области применения данных материалов в тонкопленочном состоянии.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН на 2022 г. Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии осуществлены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696), а также в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № FSME-2020-0031 (0718-2020-0031)).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] C.A.F. Vaz, Y.J. Shin, M. Bibes, K.M. Rabe, F.J. Walker, C.H. Ahn, *Appl. Phys. Rev.*, **8** (4), 041308 (2021). DOI: 10.1063/5.0060218
- [2] В.А. Грищенко, Д.Р. Исламов, *Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти* (Параллель, Новосибирск, 2017).
- [3] R.A. McKee, F.J. Walker, M.F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (14), 3014 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3014
- [4] C. Dubourdieu, J. Bruley, T.M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet, M.M. Frank, E. Cartier, D.J. Frank, S.V. Kalinin, A.A. Demkov, V. Narayanan, *Nature Nanotechnol.*, **8**, 748 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2013.192
- [5] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.В. Бирюков, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко, *ФТТ*, **60** (9), 1741 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46392.014 [V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, S.V. Biryukov, A.P. Kovtun, S.P. Zinchenko, *Phys. Solid State*, **60** (9), 1786 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418090202].
- [6] S. Ivanov, E.G. Kostsov, *IEEE Sensors*, **20** (16), 9011 (2020). DOI: 10.1109/JSEN.2020.298763
- [7] S. Gupta, A. Paliwal, V. Gupta, M. Tomar, *Opt. Laser Technol.*, **122**, 105880 (2020). DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105880
- [8] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (1), 013705 (2007). DOI:10.1063/1.2432410
- [9] А.В. Павленко, Д.А. Киселев, Я.Ю. Матяш, *ФТТ*, **63** (6), 776 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50939.035 [A.V. Pavlenko, D.A. Kiselev, Ya.Yu. Matyash, *Phys. Solid State* (2021). DOI: 10.1134/S1063783421060].

- [10] J.J. Zhang, J. Sun, X.J. Zheng, *Solid-State Electron.*, **53** (2), 170 (2009). DOI: 10.1016/j.sse.2008.10.012
- [11] В.А. Гуртов, *Твердотельная электроника* (ПетрГУ, Петрозаводск, 2004).
- [12] С.А. Борисов, Н.М. Окунева, С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Т.Р. Волк, А.В. Филимонов, *ФТТ*, **55** (2), 295 (2013). [S.A. Borisov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, A.A. Naberezhnov, T.R. Volk, A.V. Filimonov, *Phys. Solid State*, **55** (2), 334 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413020066].