УДК 537.9

DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-3-27-33

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ И ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ НА ПОДЛОЖКЕ Si(001)

© 2017 г. А.В. Павленко^{1,2}, Н.В. Лянгузов¹, Н.В. Новиковский¹,
В.Г. Смотрakov², А.П. Ковтун¹

Аннотация. Методом газоразрядного RF-напыления в атмосфере чистого кислорода осуществлено напыление пленок сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) на подложки (001)Si (р-тип). PMN-пленки являются поликристаллическими с параметрами ячейки, близкими к объемному материалу PMN. Следов примесных фаз в обоих объектах не выявлено. Количественный анализ характеристического рентгеновского спектра образцов показал, что соотношение катионного состава по Pb и Nb в пленке соответствует составу распыляемой мишени. Проведены измерения температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) керамики PMN. При комнатной температуре керамике свойственны высокие значения $\epsilon/\epsilon_0 \approx 5500$ и низкие $\text{tg } \delta \approx 0,02$, при этом дисперсия ϵ/ϵ_0 в исследуемом диапазоне f отсутствовала, а температура Бёрнса составила $\approx 300^\circ\text{C}$. При электронно-микроскопическом исследовании поверхности и скола гетероструктуры PMN/Si установлено, что пленка однофазная, поликристаллическая с характерным размером кристаллитов 50... 70 нм, при этом следов присутствия переходного слоя оксида кремния на границе раздела пленка – подложка не выявлено. Проведены исследования вольт-фарадных характеристик гетероструктуры PMN/Si. Обсуждаются причины выявленных аномалий.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнониобат свинца, диэлектрическая проницаемость, релаксор.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ CERAMIC AND THIN FILMS ON Si(001) SUBSTRATES

A.V. Pavlenko^{1,2}, N.V. Lyanguzov^{1,2}, N.V. Novikovsky²,
V.G. Smotrakov², A.P. Kovtun¹

Abstract. We manufactured a thin film of the relaxor ferroelectric solid solution $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) on the (001)Si p-type substrates via the RF-sputtering technique in oxygen atmosphere. The PMN films demonstrate full random crystallographic orientation with lattice parameters close to those of bulk PMN. No trace of impurity phases detected in both cases. The quantitative analysis of the characteristic X-rays spectrum of the samples showed that the cationic ratio of Pb and Nb in the film corresponds to the composition of the sputtered target. Measurements of temperature and frequency dependences of the relative permittivity (ϵ/ϵ_0) and the dielectric lose ($\text{tg } \delta$) were carried out. The ceramic sample exhibits high values of $\epsilon/\epsilon_0 \approx 5500$ and low values of $\text{tg } \delta \approx 0.02$ at room temperature, with no dispersion ϵ/ϵ_0 in the investigated frequency range. The Burns temperature was about 300°C . SEM investigation of cross-section and surface of the PMN/Si heterostructure makes evident the phase homogeneity and poly-crystallinity with typical crystallites size in the range 50... 70 nm. The presence of a silicon oxide transition layer in the film-substrate interface is not revealed. C(U)-curves for PMN/Si heterostructure were investigated and causes for observed features were discussed.

Keywords: thin films, lead magnesium niobat, permittivity, relaxor.

¹ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: tolik_260686@mail.ru

² Южный федеральный университет (Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики-релаксоры (СЭР) были открыты в середине прошлого столетия научной группой под руководством Г.А. Смоленского [1]. Считается, что в отличие от обычных сегнетоэлектриков у релаксоров структура существенно разупорядочена, а фазовый переход в полярное состояние размыт в широкой области температур (область Кюри). Основной особенностью релаксоров является наличие широкого максимума в зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры с сильной частотной дисперсией, а положение максимума этого пика (T_m) как функция измерительной частоты переменного электрического поля (f) в диапазоне частот измерительного электрического поля от гигагерц до миллигерц следует закону Фогеля – Фулчера. В настоящее время существует несколько основных направлений в интерпретации природы релаксоров: одни авторы представляют их как объекты с локальными температурами фазового перехода [1] или со стекловым

поведением [2], другие развивают феноменологические модели, связанные с разбиением системы на нанодомены в результате действия случайных полей [3] и аналогичные модели, где эти полярные области взаимодействуют с матрицей, обсуждается роль заряженных дефектов [4]. При этом проблема релаксорного поведения в сегнетоэлектриках не нашла окончательного решения и по сей день, и не совсем понятно, как проявляются релаксорные свойства в тонких пленках таких материалов, гетероэпитаксиально осажденных на различные монокристаллические подложки (Al_2O_3 , MgO , Si , SrTiO_3 и др.). В этом случае, в частности, толщины самих пленок могут быть сопоставимы с размерами полярных нанодоменов, найденных в монокристаллических областях. Магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), впервые полученный еще в 1950 г. [1], является типичным представителем СЭР со структурой типа перовскита и часто рассматривается как модельный объект при изучении необычных электрофизических свойств композиционно неупорядоченных сегнетоактивных материалов данной группы. В последние годы наибольшее внимание в физическом материаловедении уделяется получению и исследованию гетероструктур на базе СЭР $((1-x)\text{PMN}-x\text{PbTiO}_3, \text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-y/4}\text{O}_3)$, что связано с перспективами их использования в МЭМС, сенсорах, пироприемниках, системах хранения данных, при создании многослойных структур с высоким магнитоэлектрическим эффектом и пр.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и диэлектрических характеристик керамики и тонких пленок магнониобата свинца, выращенных на монокристаллических подложках $\text{Si}(001)$.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ

Газоразрядное RF-напыление PMN-пленок на подложку $\text{Si}(001)$ (р-тип, 12 Ом/см) осуществляли в одну стадию в атмосфере чистого кислорода согласно методике, описанной в работе [5]. Начальная температура подложки составила $\sim 400^\circ\text{C}$, давление кислорода 0,5–0,6 Т. Для распыления использовали керамическую мишень состава $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ диаметром 49,7 мм, изготовленную в Научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета (НИИ физики ЮФУ).

Рис. 1. Дифрактограммы керамики PMN (а) и гетероструктуры PMN/Si (б) при комнатной температуре

Fig. 1. XRD-pattern for PMN ceramic sample (a), and for PMN/Si heterostructure (b). All the patterns registered at room temperature

Рис. 2. Рентгеновские спектры керамики PMN (а) и гетероструктуры PMN/Si (б)
 Fig. 2. Characteristic X-rays spectrum for PMN ceramic sample (a) and for PMN/Si heterostructure (б)

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливали с помощью рентгенографирования на дифрактометре «ДРОН-4-07» методом $\theta/2\theta$ ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение).

Элементный состав мишеней и полученных пленок контролировали с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра РФС-001 с полным внешним отражением рентгеновского излучения, изготовленного в НИИ физики ЮФУ. Диапазон определяемых химических элементов от Al до U. Описание рентгенооптической схемы спектрометра РФС-001 и его подробные технические характеристики изложены в работе [6]. Измерение и обработку спектров рентгеновской флуоресценции осуществляли в программе UniverS.

Морфология пленок изучена при помощи растрового электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Сделаны микрофотографии поверхности под углом 30° и торца.

Измерения относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 (ϵ_0 – электрическая постоянная) в температурном (20... 350 °C) и частотном (10^2 ... 10^5 Гц) интервалах проводили с помощью LCR-метра HIOKI 5520.

Петли диэлектрического гистерезиса (зависимости $P(E)$) при $f = 10^{-2}$... 10^2 Гц получали с помощью анализатора TF Analyzer 2000.

Измерения вольт-фарадных характеристик (зависимости $C(U)$) осуществляли с помощью автома-

тизированного измерительного комплекса на базе LCR-метра E-7 20 на частоте измерительного сигнала (f) 10^6 Гц при измерительном напряжении $U_{\text{изм}} = 40$ мВ, частота пилообразного смещающего сигнала, задаваемого генератором сигналов специальной формы АКИП 3408/2, составила 0,002 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены рентгенограммы пленки PMN, нанесенной на (001)Si (рис. 1а), и керамического образца PMN (рис. 1б). При сравнении дифрактограмм видно, что в гетероструктуре PMN/Si присутствует преимущественная ориентация оси (001) части кристаллитов пленки параллельно нормали к плоскости подложке. Кроме того, в пленке есть значительная доля кристаллитов с другими ориентациями (фиксируется только самое интенсивное отражение (110)). Рассчитанное значение параметра c в пленке PMN составило 4,049(5) Å и в пределах ошибки измерения соответствовало параметру c в керамической мишени (4,047(3) Å). Это свидетельствует об отсутствии внутренних напряжений в пленке. Посторонних фаз в виде простых оксидов и фазы пироклора при рентгеновской дифрактометрии в исследуемых образцах не обнаружено.

Для оценки элементного состава керамической мишени $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и гетероструктуры PMN/Si были измерены спектры рентгеновской флуорес-

ценции, приведенные на рисунке 2. Так как Mg и O не входят в диапазон определяемых на спектрометре РФС-001 химических элементов, для качественной оценки стехиометрического состава исследуемых образцов оценивали отношение масс Pb и Nb. Результаты обработки спектров рентгеновской флуоресценции в программе UniveRS дают следующее отношение масс: $m(\text{Nb})/m(\text{Pb}) = 0,26 \pm 0,04$ для керамики PMN и $m(\text{Nb})/m(\text{Pb}) = 0,27 \pm 0,03$ для гетероструктуры PMN/Si. Таким образом, РФА показал, что состав керамической мишени и пленки по отношению масс ниобия и свинца соответствует $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

На рисунке 3 приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ керамики PMN в рассматриваемом температурно-частотном диапазоне. При комнатной температуре керамике свойственны высокие значения $\varepsilon/\varepsilon_0 \approx 5500$ и низкие $\text{tg } \delta \approx 0,02$. Увеличение T в ин-

тервале 20... 350 °C привело к резкому снижению $\varepsilon/\varepsilon_0$ до 500, при этом дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ в исследуемом диапазоне f отсутствовала, что говорит о достаточно высоком качестве исследуемой керамики. Из зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ видно, что температура Бёрнса (температура, выше которой релаксоры ведут себя как классические сегнетоэлектрики, а ниже – свойства этих материалов обусловлены образованием полярных нанокластеров) составляет ≈ 300 °C, что близко к величинам, наблюдающимся в случае поликристаллических образцов, и немного ниже фиксируемых в случае монокристаллов (≈ 377 °C). Последнее, скорее всего, связано с различными условиями получения PMN, влияющими как на степень локальной упорядоченности катионов Mg и Nb в В-позициях, так и на дефектность материала, играющего основную роль в формировании свойств релаксоров [2; 5].

Рис. 3. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (а), $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ (а) и $\text{tg } \delta(T)$ (б) керамики PMN в диапазоне $T = 20... 350$ °C и $f = 102... 105$ Hz. Направление роста f указано стрелкой. На вставке рисунка б – зависимость $P(U)$ керамики PMN при $T = 25$ °C и $f = 0,1$ Hz

Fig. 3. $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (a), $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ (a) and $\text{tg } \delta(T)$ (b) curves for PMN ceramic sample in the temperature range 20... 350 °C and in the frequency range 102... 105 Hz. The increase of the frequency value is denoted by arrow. In the inset in (b) is $P(U)$ loop for PMN ceramic sample, registered under $T = 25$ °C and $f = 0.1$ Hz

Зависимости $P(U)$ керамики PMN (в качестве примера на рисунке 3б приведена кривая для $f = 0,1$ Гц), измеренные в интервале частот $10^{-2} \dots 10$ Гц, имели характерный для СЭР вытянутый вид, а их насыщения при увеличении электрического поля достичь не удавалось. Значения коэрцитивного поля (E_C) и остаточной поляризации (P_R) в электрическом поле напряженностью $E \sim 400$ В/мм составили 20 В/мм и $0,06$ мКл/см² соответственно. Увеличение f приводило к незначительному росту E_C и P_R .

На рисунке 4 приведены результаты электронно-микроскопического исследования поверхности и скола гетероструктуры PMN/Si. Толщина пленки PMN составляет $70 \dots 80$ нм, что позволяет оценить скорость ее роста значениями $7 \dots 8$ нм/мин. Следов присутствия переходного слоя оксида кремния на границе раздела пленка – подложка не выявлено (то есть его толщина, при наличии, составляет менее 2 нм – значения разрешающей способности применяемого электронного микроскопа). Пленка состоит из топологически выделенных кристаллитов с размерами в диапазоне $50 \dots 70$ нм, но является достаточно однородной и проявляет хорошую адгезию. Форма кристаллитов приближается к изотропной. Верхнюю границу значения шероховатости поверхности можно оценить как половину среднего значения размера кристаллитов – 30 нм.

На рисунке 5 приведена $C(U)$ -зависимость гетероструктуры Al/PMN/Si. До полевого воздействия МСЭП структура имела достаточно низкое значение емкости, ~ 12 пФ, которое полностью определяется емкостью обедненного слоя в полупроводнике. Это говорит о том, что либо в сегнетоэлектрике, либо на границе раздела сегнетоэлектрик – полупроводник существуют некомпенсированные (встроенные) положительные заряды, которые создают в кремнии дырочного типа проводимости обедненный слой. Емкость в этом состоянии определяется преимущественно относительной диэлектрической проницаемостью кремния ($\epsilon/\epsilon_0 \sim 12$) и толщиной обедненного слоя. В пользу этого свидетельствует и характер $C(U)$ в области $U = 0 \dots 6$ В – рост U приводит к монотонному снижению емкости гетероструктуры из-за увеличения толщины обедненного слоя. В интервале $U = 0 \dots -6$ В наблюдается более сложное поведение $C(U)$. В области обогащения

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения торца скола (а) и поверхности гетероструктуры PMN/Si (б)

Fig. 4. SEM-images of cross-section (a), and of surface for PMN/Si heterostructure (b)

видна тенденция выхода кривой $C(U)$ на плато, что позволило оценить эффективную величину ϵ/ϵ_0 PMN пленки ~ 100 . В интервале $U = -4 \dots -1,5$ В имеет место малый гистерезис поляризационного типа ($\Delta U \sim 0,05$ В), обусловленный, скорее всего, изменением поляризационного состояния в пленке, а в окрестности -1 В видна размытая ступенька. Известно, что в случае МДП-структуры последнее связано с существованием на границе раздела диэлектрик – полупроводник поверхностных состояний (ПС) [7], что и имеет место, по-видимому, и в нашем случае. Если измерительная частота f является достаточно высокой, то за период колебаний эти уровни не успевают перезарядиться, и на $C(U)$ наблюдается ступенька – участок смещения по напряжению с неизменной емкостью. Однако в исследуемой гетероструктуре в качестве подзатворного диэлектрика выступает сегнетоэлектрик, и использовать подходы, используемые в случае МДП-структур для определения качества границы раздела полупроводник – диэлектрик и диэлектрического слоя (метод Термана и др.), не представляется возможным [8]. Причины возникновения ПС могут быть различными (обрыв периодического кристалла на поверхности, поверхностные дефекты и пр.). Однако, сопоставив полученные нами ре-

Рис. 5. $C(U)$ -зависимость гетероструктуры Al/PMN/Si при комнатной температуре
 Fig. 5. $C(U)$ -curve for Al/PMN/Si heterostructure, registered at room temperature

зультаты и сведения, представленные в работе [9] для пленок титаната бария-стронция, выращенных в близких условиях и на такого же типа подложках Si, можно предположить связь выявленных ПС с диффузией катионов Pb в приповерхностный слой Si, что требует более детальных исследований.

Описанные результаты могут быть использованы при получении и изучении свойств гетероструктур на основе тонких пленок магнониобата свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasynkov R.E., Sokolov A.I., Yushin N.K. 1984. *Ferroelectrics and related materials*. N.Y. – London, Gordon and Breach Sci. Publ.: 763 p.
2. Cross L.E. 1987. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 76(1): 241–267.
3. Glazounov A.E., Tagantsev A.K. 2000. Phenomenological Model of Dynamic Nonlinear Response of Relaxor Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* 85(10): 2192–2195.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.П. Зинченко и Д.В. Стрюкову за помощь в изготовлении и исследовании объектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Южного научного центра РАН (№ госрегистрации 01201354247) и гранта РФФИ № 16-32-60095 мол_а_дк.

4. Мамин Р.Ф., Шапошникова Т.С. 2015. Возникновение релаксорного поведения. *Письма в ЖЭТФ*. 101(1): 29–33. doi: 10.7868/S0370274X15010063
5. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtzov A.N. 2000. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF – plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets. *Ferroelectrics*. 247(1): 75–83. doi: 10.1080/00150190008214943
6. Raznomazov V.M., Ponomarenko V.O., Novikovskii N.M., Velichko Yu.I., Kovtun A.P. 2011. X-ray fluorescent spectrometer with total X-ray reflection for studies of kinetics

- of thin film deposition. *Inorganic Materials*. 47(14): 1569–1573. doi: 10.1134/S0020168511140160
7. Гуртов В.А. 2005. *Твердотельная электроника*. Петрозаводск, ПетрГУ: 492 с.
 8. Берман Л.С. 2001. Моделирование гистерезиса структуры металл–сегнетоэлектрик–полупроводник. *Физика и техника полупроводников*. 35(2): 200–202.
 9. Стрюков Д.В., Мухортов В.М., Бирюков С.В., Головки Ю.И. 2017. Эффект поля в структуре металл – сегнетоэлектрик – полупроводник с использованием многослойного сегнетоэлектрика. *Наука Юга России*. 13(1): 18–24. doi: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-18-24
 4. Mamin R.F., Shaposhnikova T.S. 2015. Appearance of the relaxor behavior. *JETP Letters*. 101(1): 27–31. doi: 10.1134/S0021364015010099
 5. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtsov A.N. 2000. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF – plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets. *Ferroelectrics*. 247(1): 75–83. doi: 10.1080/00150190008214943
 6. Raznomazov V.M., Ponomarenko V.O., Novikovskii N.M., Velichko Yu.I., Kovtun A.P. 2011. X-ray fluorescent spectrometer with total X-ray reflection for studies of kinetics of thin film deposition. *Inorganic Materials*. 47(14): 1569–1573. doi: 10.1134/S0020168511140160
 7. Gurtov V.A. 2005. *Tverdotel'naya elektronika*. [Solid State Electronics]. Petrozavodsk, Petrozavodsk State University: 492 p. (In Russian).
 8. Berman L.S. 2001. Simulation of hysteresis in a metal–ferroelectric–semiconductor structure. *Semiconductors*. 35(2): 193–195. doi: 10.1134/1.1349930
 9. Stryukov D.V., Mukhortov V.M., Biryukov S.V., Golovko Yu.I. 2017. Field effect in metal-ferroelectric-semiconductor structure with multilayer ferroelectric. *Nauka Yuga Rossii*. 13(1): 18–24. (In Russian). doi: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-18-24

REFERENCES

Поступила 01.06.2017