

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА HEXAFS ДЛЯ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕАЛИЗАЦИИ МОРФОТРОПНОЙ ГРАНИЦЫ ДЛЯ НАНОПЛЁНОК $\text{La}(\text{Y}):\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Кочашук А.С.¹, Филатова Е.О.¹, Лев Д.Л.², Черникова А.Г.², Зенкевич А.В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
e-mail: a.koshuk@phs.ru, тел.: 8 (931) 5775476

Повышение величинны диэлектрической проницаемости к уже использующихся в производстве диэлектриков без перехода к принципиально новым материалам является актуальной задачей микроэлектроники. Недавнее открытие эффекта сегнетоэлектричества в NbO_2 , обеспечиваемого с помощью допирования наноплёнок NbO_2 различными примесями (Al, Si, La, Gd...) [1,2] и/или смешивания NbO_2 с ZrO_2 в различных пропорциях, как раз открывает потенциальную возможность для такого повышения. Поскольку разные кристаллические фазы допированного примесью NbO_2 и твёрдого раствора $\text{NbO}_2\text{-ZrO}_2$ имеют различные значения диэлектрической проницаемости (по отдельности), это обуславливает интерес к тщательным исследованиям, имеющих целью контроль фазового состава наноплёнок $\text{NbO}_2\text{-ZrO}_2$ и повышения величины к. В частности, для сегнетоэлектриков на основе перовскитов известно [3], что при определённом фазовом составе вблизи так называемой морфотропной границы (МФГ) результирующее значение к поликристаллической плёнки может превышать соответствующее значение каждой кристаллической фазы в отдельности. В случае успешной реализации МФГ для наноплёнок $\text{NbO}_2\text{-ZrO}_2$ можно ожидать [4] повышения к вплоть до ~50, в то время как метастабильная полярная орторомбическая ($\text{Pca}2_1$) и неполярная тетрагональная ($\text{P}4_2/\text{fmc}$) фазы проявляют (при нулевом электрическом поле) значения к ~30 и ~35-40, соответственно. В связи с этим нами был проведён фазовый структурный анализ наноплёнок $\text{Nb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (NZO), допированных атомами La и Y с концентрациями 0,4-1,4 мол.% и 0,5-2,6 мол.%, соответственно, с целью нахождения оптимальной концентрации примеси, позволяющей достичь МФГ для плёнок NZO .

Плёнки $\text{La}(\text{Y}):\text{NZO}$ толщиной 10 нм синтезировались методом ALD при температуре подложки 235 °C (280 °C) [5]. Подложка представляла собой последовательность слоёв Si-sub/W (50 нм)/TiN (20 нм). На поверхности $\text{La}(\text{Y}):\text{NZO}$ синтезировался методом ALD слой TiN толщиной 20 нм при температуре 400 °C (который в последствии для проведения исследований методом HEXAFS смывался 30% раствором H_2O_2 при температуре 60 °C в течение 10 мин). Дополнительный отжиг готовых тонкоплёночных структур не проводился, так как характерной чертой NZO является кристаллизация при температурах менее 400 °C.

Предварительный анализ с помощью GIXRD подтверждает наличие поликристаллической структуры у всех плёнок $\text{La}(\text{Y}):\text{NZO}$ [5]. Основной фазой является орторомбическая $\text{Pca}2_1$ (o-фаза) и/или тетрагональная $\text{P}4_2/\text{fmc}$ (т-фаза). К сожалению, ввиду близости соответствующих межплоскостных расстояний o- и т-фаз, а также длины когерентности, ограниченной толщиной плёнок, не

представляется возможным различить с помощью GIXRD присутствие о- и т-фаз в структуре $\text{La}(\text{Y})_2\text{NZO}$. Дополнительно GIXRD показывает наличие незначительных следов моноклинной $\text{P2}_1/\text{c}$ м-фазы для 0,4% $\text{La}:\text{NZO}$ и 0,5% $\text{Y}:\text{NZO}$, а для остальных плёнок следы м-фазы не выявлены.

Основной методикой получения информации о кристаллическом строении плёнок $\text{La}(\text{Y})_2\text{NZO}$ был анализ ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXA-FS) вблизи Zr M_3 - и O K -краёв поглощения. Важно отметить, что для успешного анализа методом NEXA-FS не является препятствием близость межплоскостных расстояний для о- и т-фаз NZO . Это обусловлено тем, что формирование ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения главным образом происходит внутри ближайшего окружения поглощающего атома за счёт множественного рассеяния фотоэлектронной волны на окружающих атомах и её интерференции с первичной волной. В результате форма и положение деталей тонкой структуры высоко чувствительны к малейшим искажениям симметрии и её ближайшего окружения поглощающего атома, достаточно различающимся для разных кристаллических фаз в случае NZO . В случае т- NZO атомы $\text{Hf}(\text{Zr})$ окружены в основном атомами O , ближайшее окружение представляет собой два вложенных друг в друга тетраэдра $\text{Hf}(\text{Zr})\text{O}_4$, слегка вытянутых и сжатых вдоль оси c . Для о- NZO и м- NZO ближайшее окружение атомов $\text{Hf}(\text{Zr})$ также можно рассматривать как комбинацию всё более сжимающихся/растягивающихся вдоль оси c тетраэдров, соответственно. Были рассчитаны валентные углы $\text{O-Hf}(\text{Zr})-\text{O}$ с использованием структурных данных [6] и на основе этого в рамках теории кристаллического поля [7] выявились детали тонкой структуры, связанные со всеми тремя т-, о-, м-кристаллическими фазами NZO . Измерения рентгеновских спектров поглощения проводились на экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона КИСИ-Курчатов, энергетическое разрешение было не хуже, чем $E/\Delta E = 1000$. Также стоит отметить аддитивность поглощения рентгеновского излучения (поглощают независимо отдельные атомы), благодаря которой был осуществлён количественный анализ относительно содержания т- и о-фаз в плёнках $\text{La}(\text{Y})_2\text{NZO}$.

В результате анализа Zr M_3 -спектров поглощения подтверждено присутствие следов м-фазы в 0,4% $\text{La}:\text{NZO}$ и 0,5% $\text{Y}:\text{NZO}$, а также оно выявлено для 1,1% $\text{Y}:\text{NZO}$ (неразличимое при предварительном GIXRD анализе). Также можно сделать важный вывод о незначительном содержании м-фазы по отношению к содержанию о-фазы для всех данных плёнок.

Наиболее информативен анализ O K -спектров поглощения. В результате теоретического анализа и изучения формы реперных спектров чистых т-, о- и м-фаз установлены детали тонкой структуры наиболее чувствительные к относительноному содержанию т- и о-фаз. Также выявлены детали, однозначно связанные с присутствием т- и м-фаз, анализ которых повышает достоверность делаемых выводов. С помощью подбора линейной комбинации модельных спектров чистых т- и о-фаз были получены относительные содержания т- и о-фаз во всех плёнках $\text{La}(\text{Y})_2\text{NZO}$. Проведены корреляции между соотношением содержания т-/о-фаз и электрофизическим откликом наноплёнок $\text{La}(\text{Y})_2\text{NZO}$. В частности, показано, что именно при сопоставимом содержании т-/о-фаз $\sim 35\%/65\%$, обеспечиваемом за счёт

среднего уровня допирования около 1 мол.% как атомами La, так и Y, достигаются максимум величины диэлектрической проницаемости $\kappa \approx 45$, превосходящий значение для чистой т-фазы. Таким образом, метод NEXAFS был успешно применён для демонстрации возможности достижения МФГ для наноплёнок $\text{La}(\text{Y})\text{:HZO}$. В дальнейшем планируются *органдо* исследования кристаллического строения плёнок $\text{La}(\text{Y})\text{:HZO}$ на различных этапах сегнетоэлектрического циклирования.

1. Bösecke T.S., Müller J., Brähms D., Schröder U., Böttger U., Applied Physics Letters, 2011, 99, 102903
2. Четикова А.Г., Кузничев Д.С., Негров Д.В., Козодаев М.Г., Поляков С.Н., Маркеев А.М., Applied Physics Letters, 2016, 108, 242905
3. Abart M., Somayazulu M., Cohen R.E., Ganesh P., Dera P., Mao H.K., Nemley R.J., Ren Y., Liemann P., Wu Z., Nature, 2008, 451, 545-548
4. Jung M., Gaddam V., Jeon S., Nano Convergence, 2022, 9, 44
5. Kozodaev M.G., Четикова А.Г., Коростылев Е.В., Парк М.Н., Khakimov R.R., Hwang S.S., Маркеев А.М., Journal of Applied Physics, 2019, 125, 034101
6. Materials Project, <https://next-gen.materialsproject.org/>
7. Albright T.A., Burdett J. K., Whangbo M.H., Orbital Interactions in Chemistry: Second Edition, John Wiley and Sons: Hoboken, 2013.