

На правах рукописи

АНОХИН Андрей Сергеевич

**РАЗМЕРНЫЕ И МОРФИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

Специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2015

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Юзюк Юрий Иванович

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук, доцент
Мишина Елена Дмитриевна

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики /заведующая лабораторией «Фемтосекундная оптика для нанотехнологий»;

доктор физико-математических наук, профессор
Сидоркин Александр Степанович

Воронежский государственный университет / профессор кафедры экспериментальной физики

Ведущая организация: **Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН**

Защита диссертации состоится **03 апреля 2015** года в **14³⁰** на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** (физико-математические науки) по спец. **01.04.07** при ЮФУ в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте:

<http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/9ae7419d-ddc7-4596-ae89-3bed80b47785/>

Автореферат разослан

«___» февраля 2015 года

Отзывы на автореферат, заверенные подписью рецензента и печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.208.05 при Южном федеральном
университете

Гегузина Г.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие экспериментальных методов гетероэпитаксии, то есть ориентированного роста одного кристалла на поверхности другого, привело к возможности получения пленок и сверхрешеток сложных оксидов. Структура и свойства таких гетероструктур существенно отличаются от структуры и свойств объемных монокристаллов того же состава. В сегнетоэлектрических гетероструктурах открывается новая возможность управления свойствами путем создания контролируемой деформации эпитаксиальных слоев. Искажение элементарной ячейки сегнетоэлектрика определяется внутренними напряжениями, величина которых во многом определяется различием в параметрах решётки пленки и подложки, коэффициентами их теплового расширения и возникновением спонтанной поляризации при охлаждении после осаждения материала, находящегося в параэлектрической фазе при температуре осаждения.

В зависимости от толщины пленки могут преобладать те или иные механические напряжения, которые могут приводить к возникновению в плёнках новых фазовых состояний, не реализующихся в объёмных материалах и, как следствие, к появлению новых свойств. Более того в гетероструктурах имеют место и новые явления, например, возникновение двумерного электронного газа на границе раздела между двумя слоями в многослойной гетероструктуре [1] или появление ферромагнитного интерфейса между немагнитными перовскитами в сверхрешетке [2]. Более глубокое понимание явлений на границах раздела между пленкой и подложкой, а также между пленками в многослойной структуре может открыть новые возможности для управления свойствами сегнетоэлектрических гетероструктур.

Сегнетоэлектрические материалы обладают переключаемой электрическим полем спонтанной поляризацией. Это фундаментальное свойство сегнетоэлектриков является крайне важным и для практических применений. В таком процессе динамика кристаллической решетки недостаточно изучена. Поэтому экспериментальное исследование фазовых состояний в эпитаксиальных пленках сегнетоэлектриков во внешних электрических полях является актуальным,

как для физики конденсированного состояния, так и для практических применений сегнетоэлектриков в пленочном исполнении.

Структурные изменения, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами в перовскитах, как правило, обусловлены конденсацией одной или нескольких мод [3]. Определяющую роль в фазовом переходе типа смещения играет мягкая мода, поведение которой во многом определяет динамику кристаллической решетки, испытывающей фазовый переход. Морфические эффекты, то есть изменение свойств кристалла под влиянием внешних воздействий (электрические и магнитные поля, механические напряжения), приводящие к понижению симметрии кристалла также влияют на динамику решетки кристалла. При этом, использование методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), являющейся основным источником информации о микроскопических механизмах фазовых переходов [3], необходимо.

Таким образом, **тема диссертации**, посвященной выявлению влияния размерных и морфических эффектов на особенности проявления сегнетоэлектрического состояния и фазовые переходы в сегнетоэлектрических гетероструктурах на основе анализа спектров КРС является **актуальной**.

Объекты исследований:

- гетероэпитаксиальные пленки $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3/\text{MgO}$ и $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3/\text{MgO}$;
- многослойные гетероструктуры с чередующимися слоями $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (BST) на подложках (001)MgO с различной толщиной.

Цель работы: определить влияние внутренних механических напряжений, внешних электрических полей и толщины слоев на динамику решетки и особенности фазовых состояний эпитаксиальных гетероструктур сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) выявить особенности динамики решетки в эпитаксиальных пленках BST различной толщины на монокристаллических подложках (001) MgO;
- 2) в гетероструктурах BST/MgO определить фазовые состояния, их последовательность при изменении толщины пленки и температуры;

3) выявить влияние внешнего электрического поля на динамику решетки гетероэпитаксиальных пленок $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ по спектрам КРС;

4) определить особенности динамики решетки в многослойных гетероструктурах $(\text{Bi}, \text{Nd})\text{FeO}_3/(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при изменении толщин отдельных слоев по изменению их спектров КРС.

Научная новизна. В ходе выполнения работы *впервые*:

- получены поляризованные спектры КРС гетероэпитаксиальных пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$ при изменении их толщины от 12 до 980 нм, обнаружена критическая толщина 50 нм, выше и ниже которой реализуются различные фазовые состояния в пленках;

- показано, что температура фазового перехода в параэлектрическую фазу, T_c , пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$ зависит от их толщины, причиной чего являются механические напряжения, создаваемые подложкой в пленках различной толщины;

- в интервале температур 80...1000 К построена экспериментальная фазовая диаграмма «деформация несоответствия – температура» для пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$ различной толщины, на которой определены последовательности фазовых переходов;

- из особенностей поляризованных спектров КРС пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(001)\text{MgO}$ установлено, что при приложении внешнего электрического поля перпендикулярно направлению спонтанной поляризации *c*-доменной пленки наблюдается понижение симметрии до моноклинной - *Pm*.

- определена орторомбическая симметрия *Fmm2* пленки $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3/(001)\text{MgO}$ и установлено, что её рост происходит с разворотом осей элементарной ячейки на угол 45° относительно осей подложки MgO ;

- определена моноклинная симметрия *Cc* пленки $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ с буферным слоем $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, при этом наблюдалось параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения;

- установлено, что на дифрактограммах многослойных гетероструктур с толщинами чередующихся слоев $(\text{Bi}, \text{Nd})\text{FeO}_3$ и $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ менее 12 нм появляются «сателлиты», характерные для сверхрешеток.

Практическая значимость. Установленные последовательности фазовых переходов и зависимости температур этих переходов от толщины пленки BST/(001)MgO позволяют, варьируя лишь толщину, при одном и том же составе получить сегнетоэлектрические пленки с различным направлением поляризации, которые можно использовать при создании различных функциональных устройств, например, сегнетоэлектрической оперативной памяти (FeRAM).

Установленное изменение симметрии пленки BST в планарном конденсаторе при приложении сильного внешнего электрического поля перпендикулярно направлению спонтанной поляризации может быть использовано для определения диапазона рабочих напряжений электрических полей в устройствах микро- и нанoeлектроники, использующих планарную геометрию, в частности, в электрических электрооптических модуляторах и фазовращателях.

Показано, что создавая многослойные гетероструктуры и сверхрешетки можно управлять механическими напряжениями в их чередующихся слоях, что может быть использовано при создании соответствующих устройств микро- и наносистемной техники. Многослойные гетероструктуры на основе феррита висмута могут быть использованы при создании магнитоэлектрических устройств твердотельной электроники, в частности, сенсоров магнитного поля, элементов магнитной памяти и СВЧ устройств.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Эпитаксиальные пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на подложках (001)MgO при комнатной температуре находятся в двух разных фазах в зависимости от толщины пленки: при толщине больше 50 нм реализуется тетрагональная $P4mm$ фаза с поляризацией $P(0,0,P_3)$, а при толщине меньше 50 нм - орторомбическая симметрия $C2mm$ с поляризацией $P(P_1,P_1,0)$.

2. В эпитаксиальных пленках $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/(001)MgO$ последовательности фазовых переходов зависят от знака и величины двумерных напряжений, а при низких температурах реализуется моноклинная фаза, отсутствующая в монокристалле того же состава.

3. При приложении внешнего электрического поля перпендикулярно направлению спонтанной поляризации c -доменной пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/(001)MgO$

происходит переход в моноклинную фазу Pm с поляризацией $P(P_1, 0, P_3)$, о чем свидетельствуют сдвиг компонент мягкой моды и поляризационные изменения в спектрах КРС.

4. В эпитаксиальной пленке $(Bi_{0.98}Nd_{0.02})FeO_3$, толщиной 270 нм, на подложках (001) MgO реализуется орторомбическая фаза $Fmm2$ и оси пленки в азимутальной плоскости развернуты на 45° относительно осей подложки, а в пленках $(Bi_{0.98}Nd_{0.02})FeO_3$, толщиной 250 нм, с буферным слоем $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, толщиной 6 нм, реализуется моноклинная фаза Cc без разворота осей пленки относительно осей подложки.

Апробация основных результатов диссертации происходила на Международном форуме по нанотехнологиям “Rusnanotech” (Москва, 2008 и 2009), International Symposium on Integrated Functionalities (San Juan, Puerto Rico, 2010), XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Москва, 2011), IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины» (Ростов-на-Дону, 2011), the Russian – Taiwanese Symposium “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (Rostov-on-Don, 2012), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии-2012» (Таганрог, 2012), Joint 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- and Nanostructures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Ekaterinburg, 2012), XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2012), Всероссийской конференции «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» (Красноярск, 2013).

Публикации автора. Основные результаты диссертации опубликованы в 21 работе, из них 6 статей - в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и 15 статей и тезисов докладов - в трудах международных и всероссийских конференций. Список основных публикаций, снабженных литерой А, приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Определение темы и задач диссертационной работы, анализ, обсуждение и обобщение основных результатов, выводов и научных положений, выносимых на защиту, выполнены автором совместно с научным руководителем, доктором физ.-мат. наук Юзюком Ю.И. Автор лично

измерил и обработал все спектры КРС исследуемых объектов, выявил закономерности изменения динамики решетки пленок при воздействии электрического поля и температуры, построил фазовые диаграммы пленок, а также сформулировал рекомендации по изменению их фазовых состояний для создания функциональных материалов в пленочном исполнении. Образцы пленок и многослойных гетероструктур были синтезированы доктором физ.-мат. наук Мухортовым В.М. Рентгенодифракционные исследования выполнены совместно с кандидатами физ.-мат. наук Захарченко И.Н., Буниной О.А., Головки Ю.И., Леонтьевым И.Н. Обсуждение отдельных результатов проводилось с доктором физ.-мат. наук Широковым В.Б. Высокотемпературные рентгенодифракционные измерения были выполнены в Ecole Centrale Paris, Франция.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 128 источников и списка собственных публикаций автора, изложенных на 133 страницах, включая 60 рисунков и 7 таблиц. Наименования публикаций автора снабжены литерой А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В **первом** разделе диссертации приведен литературный обзор экспериментальных данных о динамике решетки кристаллов и тонких пленок оксидов со структурой перовскита при фазовых переходах. Рассматривается вопрос влияния толщины пленок и внешнего электрического поля на динамику решетки пленок, показано состояние исследований по данной тематике.

Во **втором** разделе диссертации представлены результаты исследований размерных эффектов, а также особенностей фазовых состояний и фазовых переходов в пленках $\text{BST}/(001)\text{MgO}$. Методом ВЧ катодного распыления была изготовлена серия гетероэпитаксиальных пленок BST, с толщинами от 12 нм до 980 нм. Все исследованные пленки являются монокристаллическими, свободными от примесных фаз, ориентированными вдоль [001], имеют параллельное

расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения. Кислородные вакансии могут присутствовать в изучаемых пленках BST, однако их количество незначительно и не может существенно влиять [A8] на поведение пленок.

Рентгенодифракционное исследование пленок BST [4], выполненное при комнатной температуре, выявило наличие особенностей в зависимости параметров элементарной ячейки пленки от ее толщины. При толщинах пленки менее 50 нм, параметр решетки a , больше чем параметр c и в пленке реализуются растягивающие напряжения. По мере увеличения толщины пленки знак напряжений изменяется на противоположный, и при толщине пленки больше 50 нм в пленке возникают сжимающие напряжения.

При анализе спектров КРС для определения параметров отдельных линий проводилась аппроксимация экспериментального спектра набором аддитивных гармонических осцилляторов (рис.1). Из анализа правил отбора для пленок симметрии C_{4v} и C_{2v} следует, что тетрагональную c -доменную пленку можно отличить по спектру в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$. Если такой спектр не содержит линий, соответствующих полярным модам, значит пленка является c -доменной. Из сравнения поляризационных характеристик $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ и $Z(YX)\bar{Z}$ спектров пленок различных толщин сделан вывод, что при комнатной температуре пленки толщиной $L > 50$ находятся в тетрагональной c -фазе, а при $L < 50$ нм - в орторомбической aa -фазе, которая реализуется в пленках в случае положительных деформаций несоответствия [5].

Далее рассмотрены температурные зависимости спектров пленок BST. Исчезновение узких линий, связанных с колебательными модами в спектре при высоких температурах указывает на переход в параэлектрическую неполярную фазу (табл. 1). Температуры фазовых переходов в параэлектрическую фазу определялись также из температурных зависимостей параметров решетки по данным рентгенографии (см. табл. 1). Следует отметить, что температура перехода в параэлектрическую фазу определенная по исчезновению полярных мод в спектрах КРС может быть несколько выше, чем температура макроскопического фазового перехода T_C определенная из температурной зависимости параметров решетки [A8] из-за наличия локальных полярных нанобластей в некотором температурном интервале выше T_C [6].

Таблица 1 - Температуры фазовых переходов в *p*- и *r*- фазы
в пленках BST различных толщин

пленка BST	температура перехода в парафазу		температура перехода в <i>r</i> -фазу	
	KPC	XRD	KPC	XRD
980 нм	550 К	550 К	130 К	150 К
240 нм	540 К	540 К	140 К	120 К
80 нм	420 К	-	280 К	-
56 нм	410 К	420 К	260 К	260 К
38 нм	400 К	410 К	200 К	190 К
12 нм	-	435 К	200 К	180 К
6 нм	-	530 К	-	130 К

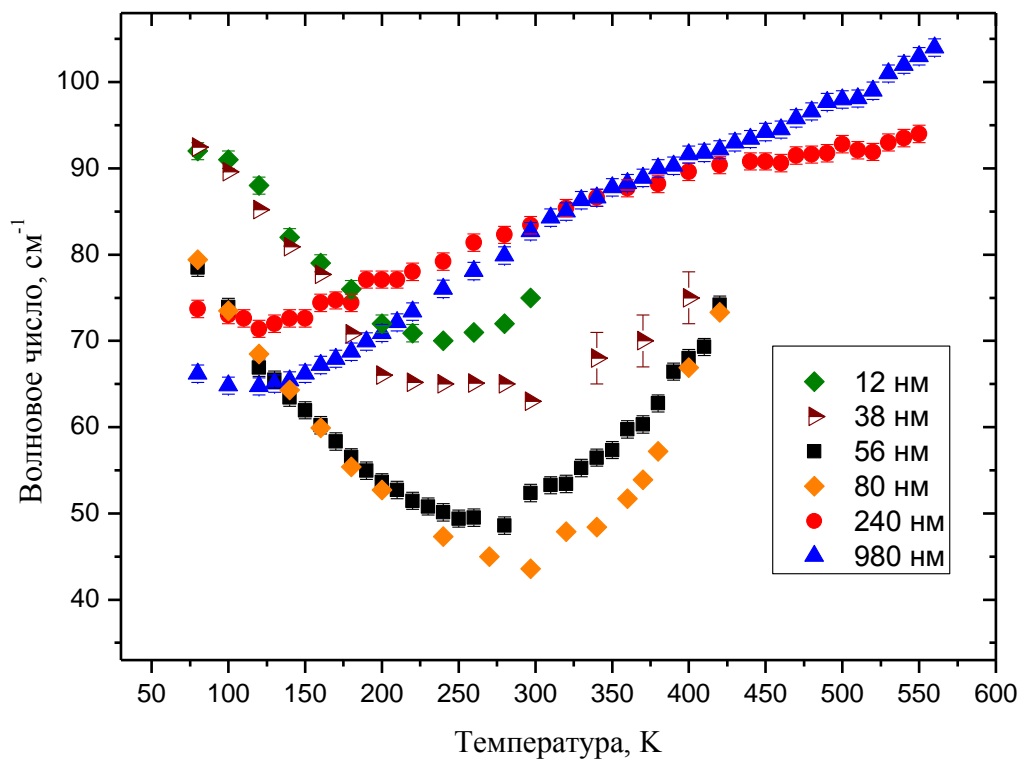


Рисунок 1 - Температурная зависимость частоты мягкой E(TO) моды
в пленках BST различных толщин

Температурная зависимость частоты мягкой $E(\text{TO})$ моды (рис. 1). для пленок с толщинами 980 и 240 нм наблюдается ниже 540-550 К, частота мягкой моды монотонно понижается при уменьшении температуры и в районе 120-150 К наблюдается изменение наклона зависимости – частота начинает увеличиваться, что несомненно указывает на фазовый переход. В пленках с толщинами 80 и 56 нм аналогичный минимум на температурной зависимости частоты мягкой моды наблюдается при более высоких температурах. В ультратонких пленках 38 и 12 нм минимум на температурной зависимости частоты не столь ярко выражен и по видимому сдвинут в область низких температур по сравнению с пленками 80 и 56 нм. Таким образом, по характеру температурной зависимости частоты мягкой моды пленки можно разделить на три группы, в которых температуры фазовых переходов близки на температурной шкале. Для этой серии пленок были выполнены и рентгенодифракционные исследования [А6, А8] в интервале температур 80-295 К, что позволило определить температуры переходов из температурных зависимостей параметров решетки (табл.1).

Рассмотрим фазовую диаграмму «температура – вынужденная деформация» (рис. 2), основанную на феноменологической термодинамической теории тонких пленок BST-х [5]. На фазовой диаграмме, кроме высокосимметричной $D_{4h}^1 = P4/mmm$ параэлектрической p -фазы, присутствуют три низкосимметричные фазы: c -фаза $C_{4v}^1 = P4mt$ с поляризацией $(0\ 0\ p)$, направленной по нормали к плоскости пленки; aa -фаза $C_{2v}^{14} = Amm2$ с поляризацией $(p\ p\ 0)$, лежащей в плоскости пленки и направленной по диагонали кубической ячейки; r -фаза $C_s^3 = Ct$ с поляризацией $(p_1p_1p_2)$, имеющей компоненты поляризации, общие для c и aa фаз.

По мере понижения температуры, в зависимости от знака механических напряжений в пленке, возможен переход в тетрагональную или орторомбическую фазы. Орторомбическая aa -фаза, реализуется при положительных механических напряжениях (растяжение) в пленке. В случае отрицательных механических напряжений (сжатие) имеет место тетрагональная c -фаза. При определенных значениях деформации несоответствия (u_m) можно ожидать фазовый переход в моноклинную r -фазу. При таких фазовых переходах происходит изменение угла наклона вектора поляризации, и величина этого угла является функцией температуры и механических напряжений, что согласуется с наблюдавшейся

постепенной деполяризации спектров КРС при низких температурах: для пленки 980 нм ниже 130 К, а для пленки 56 нм ниже 260 К. В ультратонких пленках с толщинами 38 и 12 нм, деполяризация видна ниже 200 К.

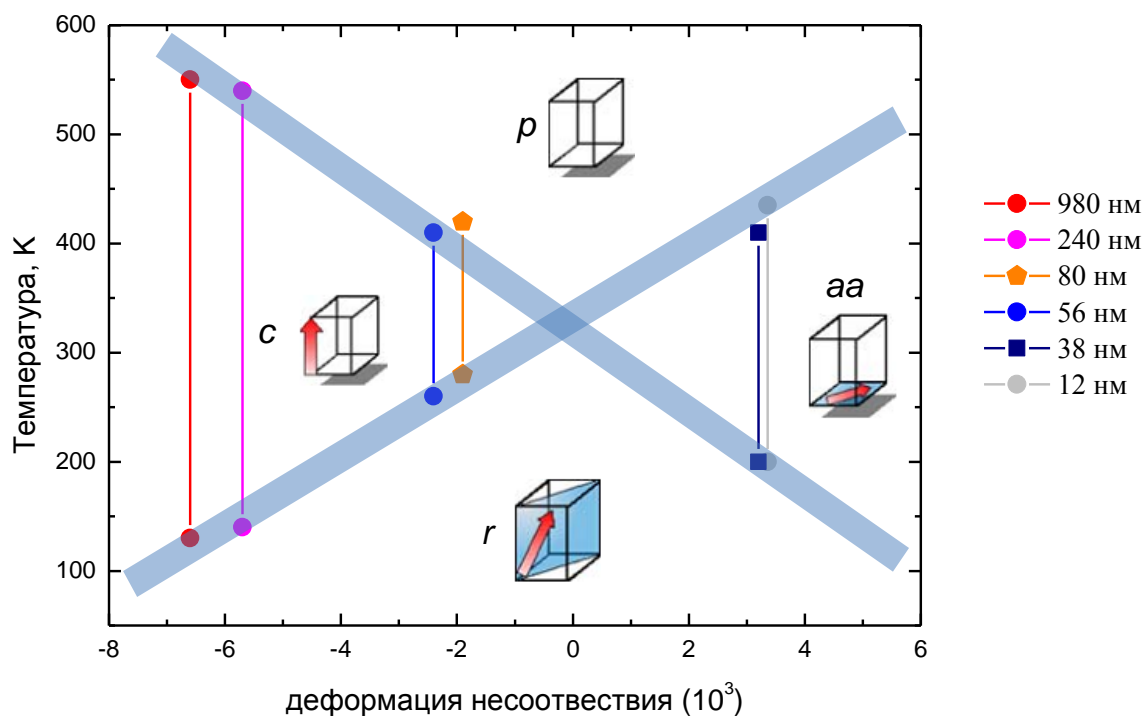


Рисунок 2 – Экспериментальная фазовая u_m - T диаграмма тонких пленок BST

Исходя из данной фазовой диаграммы, для c -доменных пленок ($L > 50$ нм) возможна следующая последовательность фазовых переходов: парафаза – c -фаза – r -фаза. В то время как, для a -доменных пленок ($L < 50$ нм) предполагается такая последовательность фазовых переходов: парафаза – aa -фаза – r -фаза. Полученные экспериментальные данные о фазовых переходах в пленках BST-0.8 (рис. 2) качественно согласуются с теоретической фазовой диаграммой, приведенной в работе [5].

В **третьем** разделе подробно анализируются поляризованные спектры микро-КРС тонкой пленки BST, толщиной 600 нм, во внешнем электрическом поле. Для исследования спектров КРС в электрических полях на поверхность пленки BST наносились планарные Al электроды толщиной порядка 0,3 мкм с подслоем ванадия. Поляризованные спектры микро-КРС исследовались в зазоре шириной 2 мкм между электродами по схеме обратного рассеяния (рис.3). Возбуждающее

излучение аргонового лазера фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм, как описано в наших работах [A3 - A5].

При приложении внешнего напряжения к зазору между электродами вдоль направления перпендикулярного направлению спонтанной поляризации с-

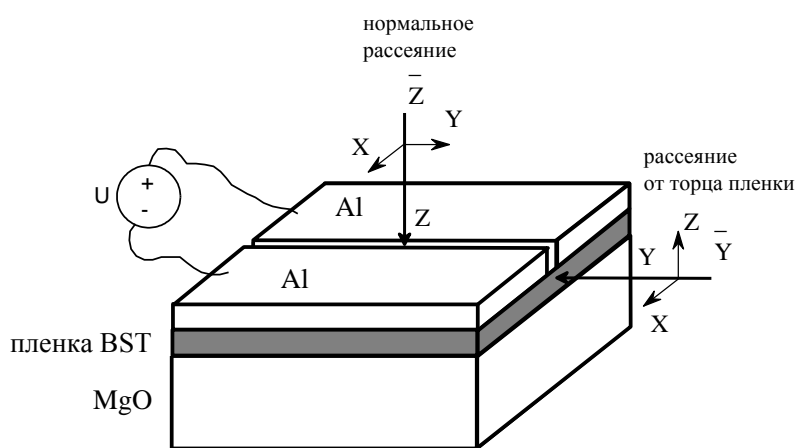


Рисунок 3 - Геометрия рассеяния от торца пленки и геометрия нормального рассеяния

рассеяния. Этот спектр содержит компоненту мягкой моды с частотой 84 см^{-1} . Наиболее значительный сдвиг обнаруживает мягкая мода в спектре $Y(ZX)\bar{Y}$, частота которой постепенно увеличивается (рис. 4) и достигает 94 см^{-1} при напряжении 120 В. Кроме

того, происходит частичная деполяризация спектров, и наиболее интенсивные линии 276 и 526 см^{-1} из спектра диагональной компоненты $Y(XX)\bar{Y}$ отчетливо появляются в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре во внешнем поле. При воздействии внешнего поля деполяризация спектра пленки развивается постепенно. В $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре появляется $A_1(\text{TO})$ мода на частоте 528 см^{-1} , а её интенсивность увеличивается при увеличении внешнего поля. В спектрах КРС при приложении внешнего электрического поля 120 В к пленке в двух «скрещенных» геометриях рассеяния, мягкая $E(\text{TO})$ мода расщепляется на две компоненты (рис. 5): A' [$Y(ZX)\bar{Y}$] с частотой 100 см^{-1} и A'' [$Z(YX)\bar{Z}$] с частотой 88 см^{-1} . Появление $A_1(\text{TO})$ мод в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре и их отсутствие в $Z(YX)\bar{Z}$ спектре согласуется с правилами отбора, и подтверждает индуцированный внешним электрическим полем фазовый переход в моноклинную фазу Pm .

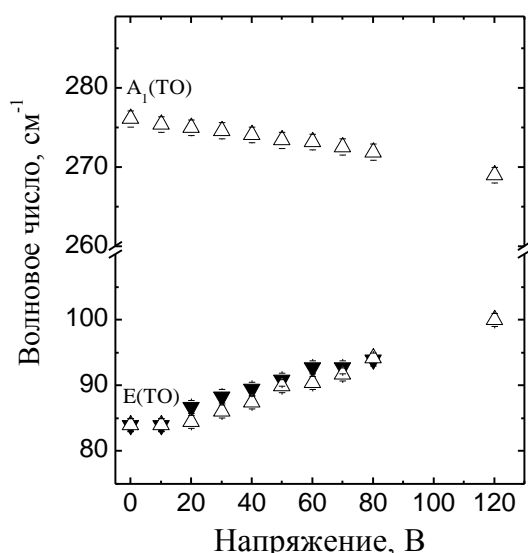


Рисунок 4. Зависимость частот фононных мод пленки BST от напряжения на планарных электродах

Таким образом, активация линий, соответствующих полностью симметричным модам в недиагональных геометриях рассеяния свидетельствует о переходе пленки в моноклинную фазу во внешнем электрическом поле. Важно подчеркнуть, что при снятии электрического поля поляризационные характеристики спектров КРС в зазоре между электродами полностью восстанавливаются и соответствуют *c*-доменному состоянию. Отметим, что гистерезисные явления при увеличении и уменьшении внешнего напряжения не наблюдались [A4].

В заключительной части третьего раздела экспериментальные результаты сравниваются с феноменологическим описанием поведения мягких мод во внешнем электрическом поле. Используя термодинамический потенциал для тонкой пленки BST, осажденной на поверхность (001) кубической подложки MgO, была вычислена зависимость компонент мягкой моды от внешнего электрического поля, направленного вдоль оси *Ox* (см рис.3.). Показано что данная зависимость качественно согласуется с экспериментальной зависимостью, полученной из спектров КРС. Частота A_1 (A') компоненты мягкой моды уменьшается, а частота $E(A'+A'')$ компоненты увеличивается. Однако величина расщепления E моды на A' и A'' компоненты в расчетной зависимости отличается от величины расщепления в эксперименте.

Такие различия между теоретическими и экспериментальными величинами расщеплений мягкой моды указывают на то, что эффективное поле в пленке может отличаться (в меньшую сторону) от поля на источнике. Причины уменьшения поля в тонкой пленке по сравнению с полем на источнике могут быть связаны со многими факторами. Токи утечки, наличие барьера Шоттки и «мертвого» слоя на интерфейсе пленка-подложка, могут ослаблять эффективное поле в тонкой пленке.

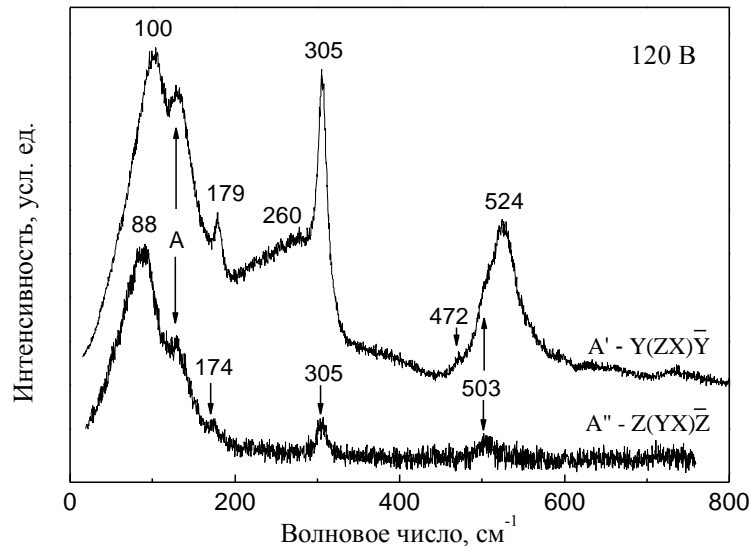


Рисунок 5 - Спектры КРС пленки BST, записанные в «скрещенных» геометриях рассеяния при приложенном к электродам напряжении 120 В. Спектры скорректированы на температурный фактор Бозе - Эйнштейна

В четвертом разделе изложены результаты исследований пленок BNFO на подложке (001)MgO, пленки BNFO с буферным слоем BST (6 нм) на подложке MgO, а также многослойных гетероструктур с различным числом и толщинами слоев. Рентгенограммы ($\theta-2\theta$) и φ -сканирования пленки BNFO/MgO свидетельствуют о том, что взаимная ориентация осей пленки и подложки такова, что направления [001] как пленки, так и подложки совпадают, а угол между кристаллографическими осями пленки и подложки в плоскости сопряжения составляет 45° , то есть пленка ориентирована относительно подложки так, что $[100]_{\text{BNFO}} \parallel [1-10]_{\text{MgO}}$ и $[010]_{\text{BNFO}} \parallel [110]_{\text{MgO}}$.

Поляризованные спектры КРС пленки, полученные в геометриях рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ и $Z(X\bar{X})\bar{Z}$, очень похожи, а довольно сильный спектр в $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$ геометрии рассеяния однозначно исключает тетрагональную *c*-доменную структуру пленки BNFO/MgO. Кроме того, низкочастотная $E(\text{TO})$ мода при 72 см^{-1} в $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$ спектре почти вдвое шире и сдвинута к более низким частотам относительно пика при 74 см^{-1} в обоих параллельно поляризованных спектрах, что свидетельствует о расщеплении моды $E(\text{TO})$ ромбоэдрической фазы феррита висмута на две компоненты, проявляющиеся в различных геометриях рассеяния, что возможно только в результате понижения до орторомбической или моноклинной.

Анализ сечений обратного пространства, показал удвоение элементарной ячейки пленки BNFO по отношению к перовскитной кубической ячейке, а также

что элементарная ячейка пленки BNFO является гранецентрированной. Параметры элементарной ячейки, определенные из анализа всех наблюдаемых рефлексов - $a = 7.914 \text{ \AA}$, $b = 7.913 \text{ \AA}$ и $c = 7.937 \text{ \AA}$ с углами близкими к 90° . Тетрагональная симметрия также не согласуется с данными КРС. Сдвойникованная ромбоэдрическая $R3c$ структура также исключается из-за наблюдаемых правил погасания брегговских рефлексов и направления поляризации в плоскости пленки. Таким образом, наивысшая возможная симметрия, совместимая с рентгеноструктурными данными и данными спектроскопии КРС, должна соответствовать одной из гранецентрированных орторомбических пространственных групп [A2]. Феноменологический анализ возможных искажений в пленках перовскитов [5] на кубических подложках предсказывает, что если элементарная ячейка пленки удвоена вдоль a , b и c осей, является гранецентрированной и поляризация отлична от нуля, то пространственная группа такой ячейки - $Fmm2$.

По данным рентгенодифракционного анализа для пленок BNFO/BST/MgO наблюдалась параллельная ориентация осей пленки BNFO и подложки MgO в плоскости сопряжения, ось [001] пленки ориентирована параллельно оси [001] подложки MgO; примесные фазы отсутствуют. Параметр c примитивной перовскитной ячейки больше, чем у объемного материала, и равен $0.3987 \pm 0.001 \text{ нм}$, параметры примитивной перовскитной ячейки в плоскости подложки $a = b = 0.3950 \text{ нм}$ меньше, чем у объемного материала, что свидетельствует о присутствии в пленке двумерных сжимающих напряжений в плоскости подложки. В результате сканирования выделенных областей обратного пространства обнаружены дополнительные сверхструктурные рефлексы (135) и (117), свидетельствующие об удвоении перовскитовой ячейки по трем направлениям. Поэтому, элементарная ячейка пленки BNFO/BST/MgO может быть тетрагональной или моноклинной с параметрами $C = 2c = 0.7974 \text{ нм}$ и $A = B = 2a = 0.7900 \text{ нм}$.

Наличие КРС спектра гетероструктуры BNFO/BST/MgO в геометрии рассеяния $Z(XY)\bar{Z}$ однозначно свидетельствует о том, что пленка BNFO не является тетрагональной c -доменной. А появление линий с частотами 76, 143, 175 и 224 см^{-1} как в диагональных, так и недиагональных геометриях рассеяния

исключает ромбоэдрическую симметрию и свидетельствует о понижении симметрии до орторомбической или моноклинной.

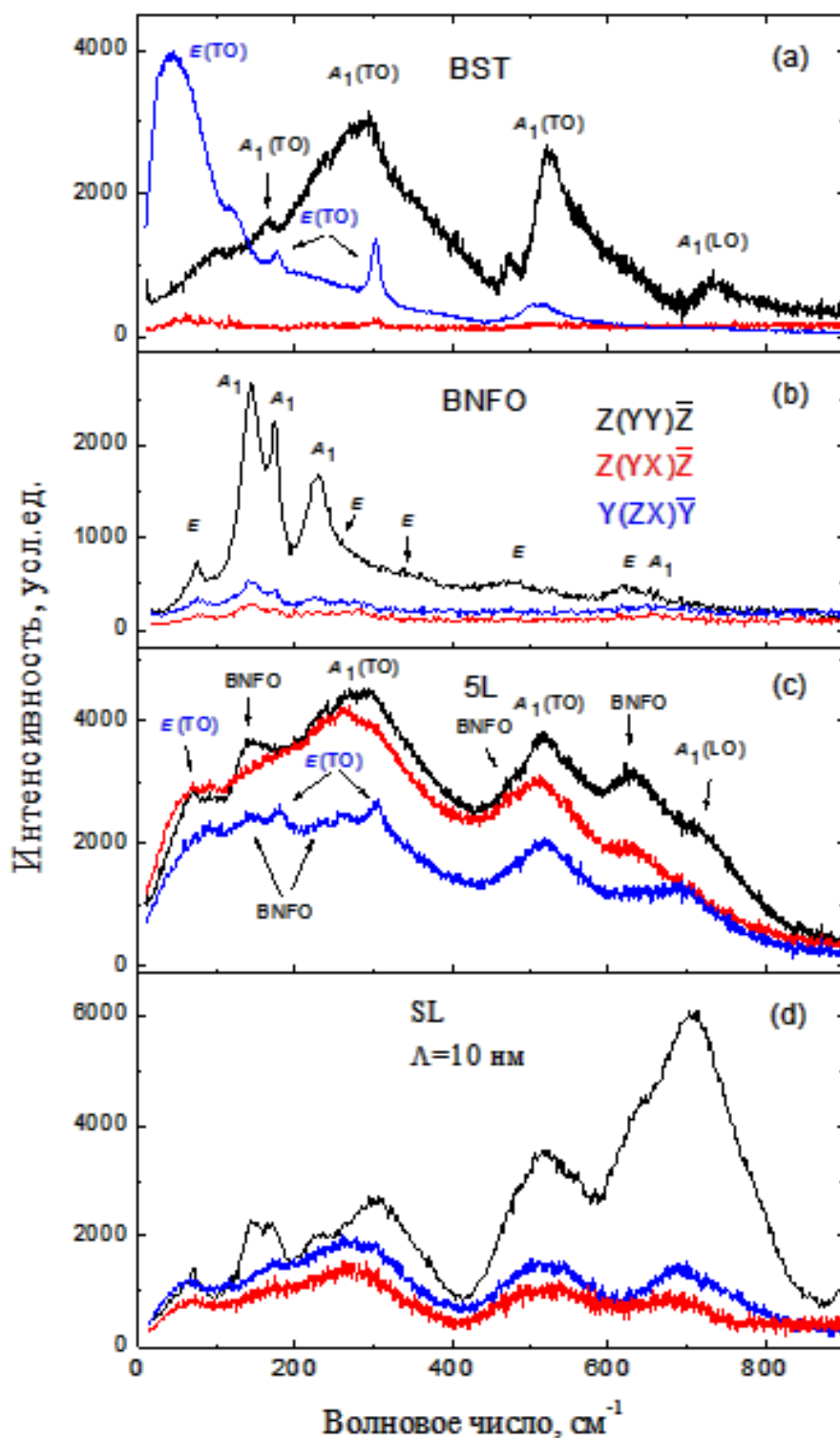


Рисунок 6 - Спектры КРС в различных геометриях рассеяния: (а) пленка BST толщиной 80 нм; (б) пленка BNFO толщиной 90 нм; (с) многослойная гетероструктура, состоящая из 5 чередующихся слоев BST и BNFO (д) сверхрешетка BNFO/BST с периодом модуляции 12 нм. Цвет линии соответствует определенной геометрии рассеяния, указанной на панели б

Симметричный анализ структурных искажений, индуцированных разворотом кислородных октаэдров и полярными смещениями катионов в пленках перовскитов на (100) поверхности кубической подложки выполнен авторами работы [8], где перечислены более 30 возможных фаз, из которых 19 содержат две формульные единицы в элементарной ячейке и являются сегнетоэлектрическими. Из них одна является тетрагональной фазой $I4cm$ и одна - тригональной $C1$, а остальные - орторомбическими либо моноклинными. Из возможных сегнетоэлектрических фаз следует отбросить 4 фазы с выделенным направлением спонтанной поляризации вдоль оси z , так как в этом случае будет возникать c -доменная структура, не согласующая с данными КРС. Исходя из принципа Кюри, симметрия пленки должна быть подгруппой группы симметрии объемного ВФО и тетрагональной кубической поверхности подложки. Выполнение этих условий приводит к симметрии Cc пленки с параметром порядка $(\varphi_1, \varphi_1, \varphi_2, p_1, p_1, p_2)$, то есть с поляризацией под углом к поверхности пленки.

В заключительной части четвертого раздела представлены результаты исследований многослойных гетероструктур содержащие от 1 до 20 слоев BNFO и BST на подложках (100) MgO. Толщины слоев варьировались от 3 до 200 нм. На дифрактограммах 3-х, 5-ти и 7-слойных гетероструктур, в которых толщины слоев превышали 60 нм, наблюдаются рефлексы каждого из слоев в отдельности. А в гетероструктурах с толщинами слоев менее 30 нм наблюдались [A7] совсем иного вида дифрактограммы. Вместо двух рефлексов типа $(00l)$ наблюдался один центральный рефлекс, а слева и справа от него – так называемые «сателлиты», характерные для модулированных структур – сверхрешеток.

В КРС спектрах многослойной гетероструктуры с толстыми слоями наблюдается суперпозиция спектров BST и ВФО, и можно найти линии как принадлежащие ВФО, так и BST, однако частоты их немного сдвинуты относительно частот пленок той же толщины, что говорит о некотором напряжении в слоях такой гетероструктуры. Кроме того, в спектре КРС появляется интенсивная линия 705 см^{-1} , свидетельствующая об искажении и разворотах октаэдров FeO_6 .

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы:

1. Методами рентгенографии и спектроскопии КРС исследованы гетероэпитаксиальные пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ с толщинами от 12 до 980 нм на монокристаллических подложках MgO и установлено, что в пленках реализуются двумерные напряжения, величина и знак которых зависит от толщины пленки.

2. На основе анализа правил отбора и поляризационных характеристик спектров КРС, показано, что пленки BST-0.8 с толщинами более 50 нм являются *c*-доменными и находятся в тетрагональной *c*-фазе при комнатной температуре, пленки с толщинами менее 50 нм являются *a*-доменными и находятся в орторомбической *aa*-фазе при комнатной температуре.

3. Из анализа температурных зависимостей поляризованных спектров КРС первого порядка и температурных зависимостей параметров решетки установлены температуры переходов в параэлектрическую фазу для серии пленок различных толщин. Показано, что температура фазового перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу зависит от толщины нелинейным образом и определяется величиной и знаком двумерных напряжений.

4. Из анализа температурных зависимостей параметров решетки, температурных зависимостей частоты мягкой моды и поляризационных характеристик спектров КРС определены температуры фазовых переходов в низкосимметричную *r*-фазу для пленок различной толщины.

5. Построена экспериментальная фазовая диаграмма «температура-деформация несоответствия» для пленок BST-0.8 на подложках (001)MgO. Экспериментально наблюдаемые последовательности фазовых переходов в пленках BST-0.8, различной толщины, а также отсутствие перехода в ромбоэдрическую фазу качественно согласуются с результатами феноменологической теории.

6. Исследованы поляризованные спектры комбинационного рассеяния гетероэпитаксиальной пленки титаната бария-стронция на подложке (001)MgO во внешнем электрическом поле, приложенном перпендикулярно направлению спонтанной поляризации. Частичная деполяризация, наблюдающаяся в спектрах, свидетельствует об индуцированном полем понижении симметрии кристаллической решетки до моноклинной.

7. Во внешнем электрическом поле мягкая мода E симметрии тетрагональной фазы расщепляется на A' и A'' моды, которые активны в разных геометриях рассеяния, что согласуется с понижением симметрии до моноклинной Pm с компонентами поляризации $P(P_1, 0, P_2)$.

8. Зависимости частот компонент мягкой моды, полученные исходя из феноменологической модели, и экспериментальные зависимости, полученные из КРС, качественно согласуются.

9. При осаждении пленки BNFO непосредственно на монокристаллическую подложку MgO возможен эпитаксиальный рост пленки с разворотом осей элементарной ячейки пленки относительно подложки на угол 45° , при этом элементарная ячейка удвоена вдоль осей a , b и c , а в спектре КРС мода $E(TO)$ расщепляется на две компоненты, проявляющиеся в различных геометриях рассеяния, что в совокупности с рентгеновскими данными свидетельствует об орторомбической симметрии пленок BNFO/MgO.

10. В эпитаксиальных пленках BNFO, выращенных на монокристаллических подложках $(001)MgO$ с наноразмерным буферным слоем BST сжимающие напряжения в плоскости подложки приводят к образованию не наблюдаемой в объемных образцах новой фазы, симметрия которой моноклинная, элементарная ячейка содержит две формульные единицы, а вектор спонтанной поляризации отклоняется от направления $[111]_{cub}$ и может иметь различные компоненты вдоль осей x , y и z . Стыковка слоев пленки и подложки при этом происходит без разворота элементарной ячейки пленки относительно плоскости подложки, в отличие от случая осаждения пленки BNFO непосредственно на подложку MgO.

11. На рентгенограммах многослойных гетероструктур, состоящих из слоев BNFO и BST с толщинами 60...105 нм, рефлексы представляют собой суперпозиции рефлексов рентгенограмм исходных соединений. Несмотря на большую толщину чередующихся слоев, при увеличении числа слоев обнаружены существенные изменения параметров решетки, свидетельствующие о наличии остаточных искажений как в BNFO, так и в BST. В спектрах комбинационного рассеяния света многослойных гетероструктур наблюдаются сдвиги мягкой моды $E(TO)$, указывающие на присутствие сжимающих напряжений в слоях BST.

12. В рентгенограммах гетероструктур, состоящих из чередующихся слоев BNFO и BST с толщинами менее 30 нм наблюдается сателлитная структура, характерная для сверхрешеток. В спектрах КРС сверхрешеток BNFO/BST/MgO с периодом модуляции менее 12 нм обнаружено значительное повышение частоты мягкой моды. Кроме того, в спектре КРС появляется интенсивная линия 705 см^{-1} , свидетельствующая об искажении и разворотах октаэдров FeO_6 .

Список цитируемой литературы

1. Li D. Fabricating superconducting interfaces between artificially grown LaAlO_3 and SrTiO_3 thin films / D. Li, S. Gariglio, C. Cancellieri, A. Fête, D. Stornaiuolo, J.-M. Triscone // *APL Mater.* – 2014. – V. 2 – P. 012102 (1–8).

2. Oja R. d^0 Ferromagnetic Interface between Nonmagnetic Perovskites / R. Oja, M. Tyunina, L. Yao, T. Pinomaa, T. Kocourek, A. Dejneka, O. Stupakov, M. Jelinek, V. Trepakov, S. van Dijken, R. M. Nieminen // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109 – P.127207 (1-5).

3. Юзюк Ю.И. Спектры комбинационного рассеяния керамик, пленок и сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов (Обзор) / Ю. И. Юзюк // *Физика твердого тела* – 2012. – Т. 54 – № 5 – С. 963–993.

4. Головки Ю.И. Структурные фазовые переходы в наноразмерных сегнетоэлектрических пленках титаната бария – стронция / Ю. И. Головки, В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк, Р. Е. Janolin, В. Dkhil // *Физика твердого тела* – 2008. – Т. 50 – С. 467–471.

5. Shirokov V. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films / V. Shirokov, Y. Yuzyuk, B. Dkhil, V. Lemanov // *Phys. Rev. B* – 2009. – V. 79 – P. 1–9.

6. Tenne D.A. Lattice dynamics in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films studied by Raman spectroscopy / D.A. Tenne, a. Soukiassian, X. X. Xi, H. Choosuwana, R. Guo, A.S. Bhalla // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96 – P. 6597-6605.

7. Fukumura H. Raman scattering study of multiferroic BiFeO_3 single crystal / H. Fukumura, H. Narima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama // *J. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310 – P. 367–369.

8. Широков В.Б. Феноменологическое описание тонких пленок SrTiO_3 / В. Б. Широков, Ю. И. Юзюк, В. В. Леманов // *Физика твердого тела* – 2009. – Т. 51 – № 5 – С. 972–978.

Основные публикации автора:

A1. Головки, Ю.И. Структура и динамика решетки гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция на подложке оксида магния / Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, О.А. Бунина, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк //Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 7. – С. 1336-1341.

A2. Леонтьев, И.Н. Сегнетоэлектрические тонкие пленки допированного Nd BiFeO₃ с орторомбической структурой / И. Н. Леонтьев, А.С. Анохин, Ю. И. Юзюк, Ю. И. Головки, В. М. Мухортов, D.Y. Chernyshov, V. P. Dmitriev, P.E. Janolin, B. Dkhil, M. El'Marssi //Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1163–1165.

A3. Анохин, А.С. Спектры комбинационного рассеяния пленки титаната бария-стронция в электрических полях /А.С. Анохин, Ю. И. Юзюк, Ю. И. Головки, В. М. Мухортов // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. –Т. 74, № 9. – С. 1282–1284.

A4. Anokhin, A.S. Electric-field-induced monoclinic phase in (Ba,Sr)TiO₃ thin film /A.S. Anokhin, Yu. I. Yuzyuk, Yu. I. Golovko, V. M. Mukhortov, and M. El Marssi // J. Appl. Phys. –2011. – V. 109. – P. 074111 (1-4).

A5. Анохин, А.С. Динамика решетки эпитаксиальной пленки титаната бария-стронция во внешнем электрическом поле / А.С. Анохин, Ю.И. Головки, В.Б. Широков, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк //Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8, № 3. – С. 22–31.

A6. Мухортов, В.М. Гетероструктуры, многослойники и сверхрешетки нелинейных диэлектриков – новая континуальная среда для микроэлектроники нового поколения / В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, С.В. Бирюков, С.И. Масычев, В.Б. Широков, А.С. Анохин //Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9. – С. 37–48.

A7. Anokhin, A.S. Raman and X-ray diffraction study of (Ba,Sr)TiO₃/(Bi,Nd)FeO₃ multilayer heterostructures / A.S. Anokhin, O.A. Bunina, YuI. Golovko, V.M. Mukhortov, YuI. Yuzyuk, P. Simon // Thin Solid Films – 2013. – V.545. – P. 267–271.

A8. Janolin, P.-E. Strain engineering of perovskite thin films using a single substrate / P.-E. Janolin, A.S. Anokhin, Z. Gui, V. M. Mukhortov, Y. I. Golovko, N. Guiblin, S. Ravy, M. El Marssi, Y. I. Yuzyuk, L. Bellaiche, B. Dkhil //J. Phys. Condens. Matter – 2014. – V. 26. –P. 292201 (1-11).

A9. Анохин А.С. Спектры комбинационного рассеяния наноразмерных пленок и сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов / А.С. Анохин, Ю.И. Юзюк, В.М. Мухортов // Тезисы Международного форума по нанотехнологиям “Rusnanotech”, Москва. - 2008. –С.725-726.

A10. Леонтьев И.Н. Наноразмерные пленки мультиферроика (Bi,Nd)FeO₃/MgO с орторомбической структурой / И.Н.Леонтьев, А.С. Анохин, Ю.И.Юзюк, Ю.И.Головко, В.М.Мухортов, D. Chernyshov, V. Dmitriev, P-E. Janolin, B. Dkhil // Тезисы Международного форума по нанотехнологиям “Rusnanotech”, Москва. – 2009. –С.77-79

A11. Yuzyuk Yu.I. Raman spectra of ferroelectric thin film under electric field. International Symposium on Integrated Functionalities / Yu.I. Yuzyuk, A.S. Anokhin, V.M. Mukhortov, M. El Marssi // - ISIF 2010 June 13-16, 2010, San Juan, Puerto Rico

A12. Анохин,А.С. Исследование эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция различной толщины методом спектроскопии КРС / А.С. Анохин, Ю.И. Юзюк, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, 20-23 июня 2011 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2011, С.38

A13. Анохин, А.С. Спектры комбинационного рассеяния света многослойных гетероструктур на основе титаната бария-стронция и феррита висмута /А.С. Анохин, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, 20-23 июня 2011 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2011, С.237

A14. Анохин А.С. Фазовый переход в эпитаксиальной пленке титаната бария-стронция индуцированный внешним электрическим полем / А.С. Анохин, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, 20-23 июня 2011 г., Москва. – М.: МИРЭА, 2011, С.238

A15. Анохин А.С. Размерный эффект в эпитаксиальных пленках титаната бария-стронция / А.С. Анохин // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины». Ростов-на-Дону, 22-25 сентября 2011 г. – Ростов-на-Дону, изд. Южного федерального университета, 2011, С.135

A16. Anokhin A.S., Raman scattering and x-ray diffraction studies of multilayered structures and superlattice based on barium-strontium titanate and bismuth ferrite/ A.S. Anokhin, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, Yu.I. Yuzyuk // Abstracts of the Russian-

Taiwanese Symposium “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Rostov-on-Don, Russia, June 4 – 6, 2012. P.91

A17. Анохин А.С. Особенности температурной зависимости спектров КРС пленок титаната бария-стронция различной толщины / А.С. Анохин, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк // Труды международной научно-технической конференции Нанотехнологии-2012, г. Таганрог, 25-29 июня 2012 г. С. 91.

A18. Anokhin, A.S. Multilayer ferroelectric – multiferroic heterostructures based on (Ba,Sr)TiO₃ and (Bi,Nd)FeO₃. / A.S. Anokhin, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, Yu.I. Yuzyuk // Abstract book of the International Symposium ISFD-11th-RCBJSF, August 20 - 24, 2012, Ekaterinburg. P.111

A19. Анохин, А.С. Многослойные структуры и сверхрешетки на основе (Ba,Sr)TiO₃ и (Bi,Nd)FeO₃: спектры КРС и дифракция рентгеновских лучей /А.С. Анохин // Тезисы докладов VIII Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (11-26 апреля 2012 г., Ростов-на-Дону), С.224-225

A20. Анохин А.С. Исследование многослойных гетероструктур на основе титаната бария-стронция и феррита висмута методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / А.С. Анохин, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк // Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь, 22 - 27 апреля 2012 г., С.67-68

A21. Юзюк Ю.И. Исследование размерных и морфических эффектов в эпитаксиальных пленках титаната бария-стронция методом спектроскопии КРС / А.С. Анохин, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований», г. Красноярск, 26–29 августа 2013 г., С.26