

06,10,13

Структура и динамика решетки гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция

© Г. Кхабири^{1,4}, А.С. Анохин^{1,2}, О.А. Бунина¹, Ю.И. Головкин²,
В.М. Мухоморов², В.Б. Широков², Ю.И. Юзюк¹, Р. Симон³

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

³ CNRS UPR 3079 SEMHTI,
Orléans, France

⁴ Fayoum University,
Fayoum, Egypt

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2013 г.)

Исследования морфологии поверхности, параметров решетки и спектров комбинационного рассеяния выполнены на этапах последовательного формирования трехслойной гетероструктуры, состоящей из эпитаксиальных слоев $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) и $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO). Методами рентгенографии определены структурные искажения, возникающие при последовательном осаждении слоев BST/BNFO/BST равной толщины. Обнаружено, что степень тетрагонального искажения пленки BST на MgO повышается после осаждения на ее поверхность пленки BNFO, что свидетельствует о появлении в BST сжимающих напряжений. На основании анализа поляризованных спектров КРС показано, что в слое BNFO наблюдается новое фазовое состояние, не реализующееся в объемных образцах. Показано, что в пленке BST, выращенной на поверхности BNFO степень тетрагональности оказывается выше, чем в такой же пленке, выращенной непосредственно на MgO.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-91051_НЦНИ_a, 13-02-00251_a).

1. Введение

Феррит висмута, BiFeO_3 (BFO), обладает как сегнетоэлектрическими ($T_C = 1083$ К), так и антиферромагнитными ($T_N = 643$ К) свойствами при комнатной температуре [1], и является наиболее популярным объектом исследований среди мультиферроиков [2–4]. Ниже 1083 К кристаллическая структура описывается пространственной группой симметрии $R3c$ [5]. Ромбоэдрическая элементарная ячейка ($a = 0.563$ nm, $\alpha = 59.35^\circ$) содержит две формульные единицы. Спонтанная поляризация ориентирована в направлении [111] псевдокубической перовскитной ячейки. Антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает так, что магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально антипараллельную ориентацию, поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль направления $[10\bar{1}]$, а согласно данным по дифракции нейтронов [6], период этой циклоиды составляет 62 nm. Наличие такой циклоиды приводит к тому, что в среднем по объему линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [7]. Отметим, однако, недавние исследования [8–9], в которых утверждается, что в кристаллах BFO как при высоких, так и при низких температурах имеют место не одиночные переходы, а целые цепочки фазовых переходов разной природы.

Высокие значения электрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта удалось достичь в тонких пленках BFO [10] за счет сильных эпитаксиальных напряжений, разрушающих магнитное циклоидальное упорядочение. В тонких пленках феррита висмута был обнаружен гигантский (~ 3 V/cm · Oe) магнитоэлектрический эффект, величина которого значительно выше, чем в других материалах [11], а также пьезоэлектрический эффект, сравнимый по величине с пьезоэлектрическими характеристиками таких материалов, как ниобат лития LiNbO_3 и цирконат-титанат свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [12]. Наблюдаемый магнитоэлектрический эффект в пленках BFO наноразмерных толщин указывает на факт разрушения пространственно-модулированной структуры в пленках, вызванного высокими внутренними деформационными полями из-за несоответствия параметров решетки пленки и подложки и связанной с этим деформацией элементарной ячейки [7]. Эти напряжения в пленках вследствие электрострикции приводят к дополнительному вкладу в поляризацию, а перераспределение зарядовой плотности является ключевым фактором для получения в гетероструктурах новых свойств, важных для практического использования.

Исследования гетероструктур сегнетоэлектриков на диэлектрических подложках стимулируются перспективами создания электронно-управляемых устройств сверхвысокочастотного диапазона [13]. Фазовые переходы в эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках

радикально отличаются от наблюдающихся в объемных материалах [14]. Это связано с тем, что в эпитаксиальных пленках возникают большие внутренние механические напряжения, обусловленные несоответствием параметров решетки пленки и подложки, существенной разницей в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также возникновением спонтанной поляризации при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при охлаждении пленки после ее осаждения на подложку. В результате этого в пленке происходят структурные изменения, индуцированные механическим напряжением и как следствие изменение электрофизических характеристик. Поэтому основные способы управления свойствами таких нелинейных гетероструктур сводятся к вариациям условий получения, подбору материала подложки и изменению толщины пленки.

Альтернативным подходом к управлению электрофизическими свойствами мультиферроиков (повышения его магнитной восприимчивости) является создание многослойных структур сегнетоэлектрик-мультиферроик. В последние годы предприняты попытки по созданию многослойных гетероструктур для нескольких соединений сегнетоэлектрических и магнетозлектрических веществ таких как: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [15–17], $(\text{Pr}_{0.88}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3)/(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3)$ [18], $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [19], $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ [20], где в качестве подложки используется (100) срез SrTiO_3 . Использование $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3)$ (BST) в качестве буферного слоя [21] при осаждении $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO) на поверхность (100) MgO приводит к возникновению в пленке BNFO новой фазы, не реализующейся в объемном материале. Недавно было обнаружено, что формирование многослойной структуры BNFO/BST на (100) MgO приводит к возникновению высокой намагниченности порядка $50\text{--}60 \text{ emu/cm}^3$ [22]. Отметим, что перераспределение электронной плотности вблизи границ сопрягающихся слоев в многослойных гетероструктурах может приводить к появлению ферромагнитных свойств даже в немагнитных перовскитах [23].

В настоящей работе приведены результаты поэтапного исследования морфологии поверхности, кристаллической структуры и динамики решетки многослойных структур BNFO/BST на (100) MgO с целью определения структурных искажений, возникающих при последовательном осаждении слоев равной толщины.

2. Синтез пленок и техника эксперимента

Для получения многослойных гетероструктур BNFO/BST на (001) срезах монокристаллов MgO использовались две ВЧ-распылительные системы „Плазма 50 СЭ“, где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Основное отличие используемой методики осаждения от известных аналогов состоит в использовании

сильноточного высокочастотного разряда. Подводимая ВЧ-мощность (80 W/cm^2), высокое давление кислорода (0.6 Torr) и специальная геометрия электродов позволили распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц сложного оксида, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки. Данная методика ВЧ распыления ранее была успешно применена для получения эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция [13]. Температура подложки в процессе напыления BNFO на (100) MgO для эпитаксиального роста пленки составляла 613 К, что ниже температур T_N и T_C для BFO. Оптимальная температура подложки при осаждении BST в монокристаллическом состоянии составляла 870 К.

Для детального исследования были изготовлены три образца с одинаковыми толщинами (80 nm) слоев: 1) пленка BST на подложке MgO (BST/ MgO), далее этот образец называется BST; 2) пленка BNFO, выращенная на поверхности пленки BST, предварительно осажденной на MgO (BNFO/BST/ MgO), далее этот образец называется BF2; 3) на двуслойную гетероструктуру BNFO/BST/ MgO осаждался слой BST (BST/BNFO/BST/ MgO) — образец BF3.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении по нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре Rigaku Ultima IV (конфигурация высокого разрешения для исследования тонких пленок, германиевый монохроматор на первичном пучке, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). При проведении рентгеноструктурных исследований использовались методы 2θ – ω -сканирования и ϕ -сканирования.

Морфология поверхности эпитаксиальных тонких пленок BST, BF2 и BF3 была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра. Измерения проводились в контактном режиме с использованием кантилевера CSG10.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) и регистрировались однопроходным спектрометром Renishaw, оснащенный фильтром NExT (Near-Excitation Tuneable filter) для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял $2 \mu\text{m}$. Для сравнения исследовались спектры образцов керамики BST и BNFO. Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки: $X \parallel [100]_{\text{MgO}}$, $Y \parallel [010]_{\text{MgO}}$ и $Z \parallel [001]_{\text{MgO}}$. Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет активных КРС-линий в частотном интервале ниже 800 cm^{-1} и поэтому является весьма удобной для наших целей подложкой. Отметим, что спектры всех гетероструктур были получены при полностью идентичных условиях эксперимента. Для всех спектрограмм,

приведенных в настоящей работе, выполнена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Атомно-силовая микроскопия. На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности пленки BST. Исследования морфологии поверхности показали, что средняя шероховатость (average roughness) пленки составляет всего 0.2 нм, что обусловлено слоевым механизмом роста. На рис. 2 приведены АСМ-изображения поверхности образца BF2. Анализ морфологии поверхности показал, что средняя шероховатость (average roughness) этой пленки значительно больше, и составляет 8.3 нм. Это обусловлено тем, что пленка BNFO, являющаяся верхним слоем данного образца, выращена по блочному механизму роста. На поверхности образца BF2 видны ростовые блоки, размеры которых варьируются от десятков до сотен нанометров. В местах стыковки ростовых блоков на поверхности пленки BNFO наблюдаются углубления.

Исследования морфологии поверхности пленки BF3 показали, что пленка BST, осажденная на поверхность BNFO, имеет среднюю шероховатость 8.5 нм. Как показано на рис. 3, верхний слой BST образован ростовыми блоками, размер которых варьируется от 100 до 300 нм, а сами блоки разделены протяженными углублениями.

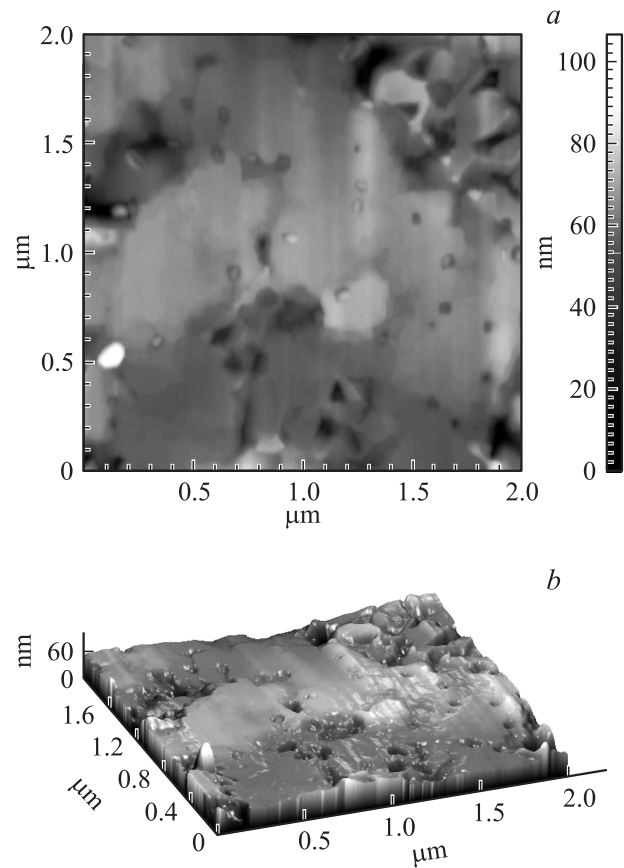


Рис. 2. АСМ-изображение фрагмента поверхности образца BF2; (a) — двумерное, (b) — трехмерное.

Как известно [13], существуют два различных механизма роста пленок: 1) трехмерное зародышеобразование, когда пленка образуется в результате роста отдельных блоков (3D-рост) и 2) слоевой, когда пленка осаждается слоями в плоскости подложки (2D-рост). Как видно из рис. 1, при осаждении первого слоя BST механизм роста был слоевым, при котором поверхность пленки является зеркально-гладкой, микроструктурные блоки отсутствуют и средняя шероховатость составляет всего 0.2 нм. Последующий слой BNFO вырос по механизму трехмерного зародышеобразования, и пленка состоит из отдельных блоков, разделенных углублениями (рис. 2, b). В отличие от первого, третий слой BST сформировался по механизму трехмерного зародышеобразования, в результате эта пленка имеет большую среднюю шероховатость, как показано на рис. 3, b.

3.2. Рентгенографические исследования. Фрагменты рентгенограмм в области рефлексов (002), полученные методом 2θ - ω -сканирования образцов BST, BF2 и BF3, приведены на рис. 4. Пленка BST при комнатной температуре является тетрагональной *c*-доменной с параметром решетки по нормали к подложке $c = 0.4005(2)$ нм, который больше параметра *c* объемного образца (0.3988 нм). Следовательно, в пленке BST присутствуют двумерные сжимающие напряжения в плоскости подложки. В образце BF2 после осаждения

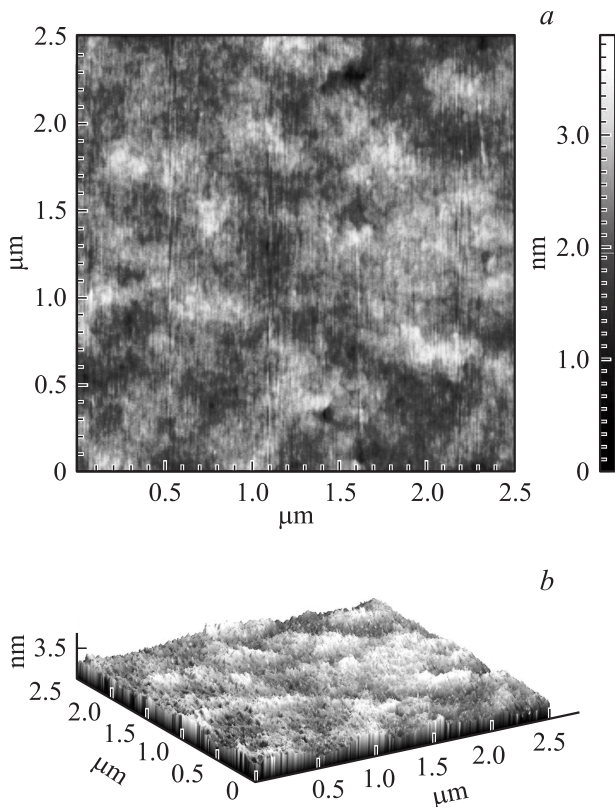


Рис. 1. АСМ-изображение фрагмента поверхности пленки BST; (a) — двумерное, (b) — трехмерное.

слоя BNFO в пленке BST наблюдается увеличение параметра решетки по нормали к подложке от 0.4005(2) nm до 0.4013(2) nm, что свидетельствует об увеличении в ней сжимающих напряжений в плоскости подложки по сравнению с образцом BST. Параметр решетки верхнего слоя BST в образце BF3 составляет 0.4008(2) nm, что несколько больше, чем у слоя BST на подложке MgO в образце BST, но меньше чем в образце BF2. Параметр решетки по нормали к подложке слоя BNFO в образце BF2 составляет 0.3957(2) nm, что близко к величине параметра решетки в объемном материале (0.396 nm), а в образце BF3 он увеличивается до 0.3983(2) nm. Такое изменение, по-видимому, обусловлено сжимающим действием верхнего слоя BST в образце BF3.

Анализ рентгенограмм при φ -сканировании показал, что, несмотря на сложный рельеф поверхности, слои BNFO в образце BF2 и верхний слой BST в образце BF3 являются монокристаллическими. Возрастание c -параметра слоя BST в образце BF2 по-видимому обусловлено тем, что второй слой BNFO осаждался при температуре 613 K, т.е. выше T_C пленки BST. При охлаждении фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу в нижнем слое BST происходил при наличии верхнего слоя, который создавал дополнительные граничные условия, что и повлияло на степень тетрагональности пленки BST. После осаждения третьего слоя BST на поверхность пленки BNFO

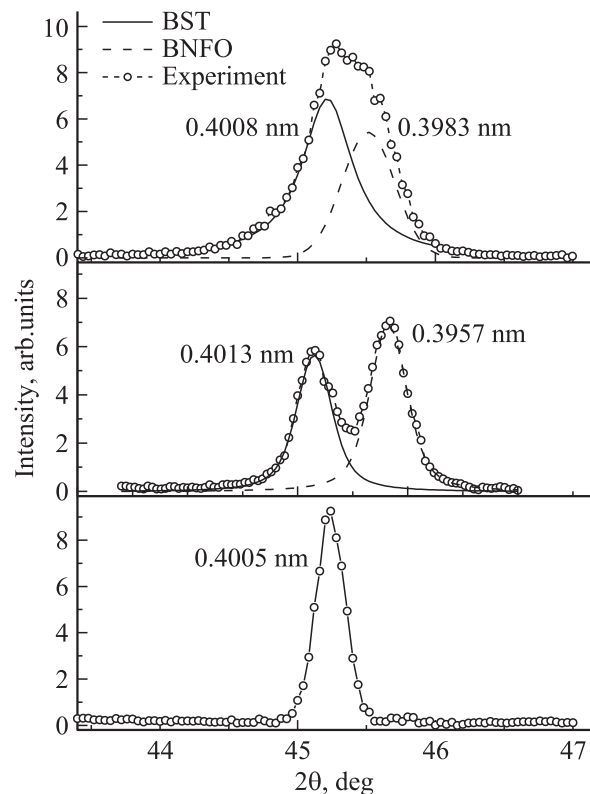


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм образцов BST, BF2 и BF3 в области рефлекса (002). Результаты разложения профилей на составляющие контуры показаны сплошной линией для BST и пунктиром для BNFO.

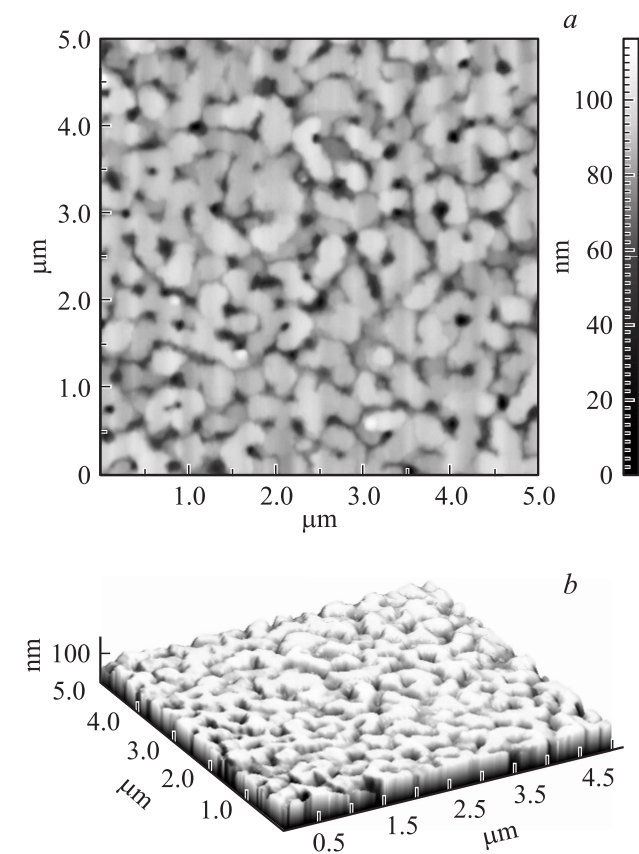


Рис. 3. АСМ-изображение фрагмента поверхности образца BF3; (a) — двумерное, (b) — трехмерное.

наблюдалось небольшое увеличение параметра решетки BNFO, а параметр решетки BST в образце BF3 примерно равен среднему значению параметров решетки BST в образцах BST и BF2.

3.3. Спектры комбинационного рассеяния. В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе C_{4v}^1-P4mm фактор-групповой анализ предсказывает наличие $3A_1 + 4E + B_1$ фононов. Все A_1 и E моды активны как в КРС, так и в ИК-спектрах, а B_1 мода разрешена только в КРС. Дальнедействующие электростатические силы расщепляют все A_1 и E моды на поперечные (TO) и продольные (LO) компоненты. Детальное отнесение всех фононов в тетрагональном монокристалле $BaTiO_3$ известно из литературы [24]. Спектр КРС керамики BST (состав $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$) при комнатной температуре показан на рис. 5, а. Спектр полностью деполаризован вследствие случайной ориентации кристаллитов и доменов в керамическом образце и обнаруживает все особенности, присущие кристаллу $BaTiO_3$. Передемпфированная $E(TO)$ мягкая мода (частота $40 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, полуширина около 100 cm^{-1}) наблюдается в виде широкого крыла рэлеевской линии.

В ромбоэдрической ($R3c$) фазе FFO примитивная ячейка содержит две формульные единицы. Согласно фактор-групповому анализу общее число фононных мод в Γ -точке зоны Бриллюэна составля-

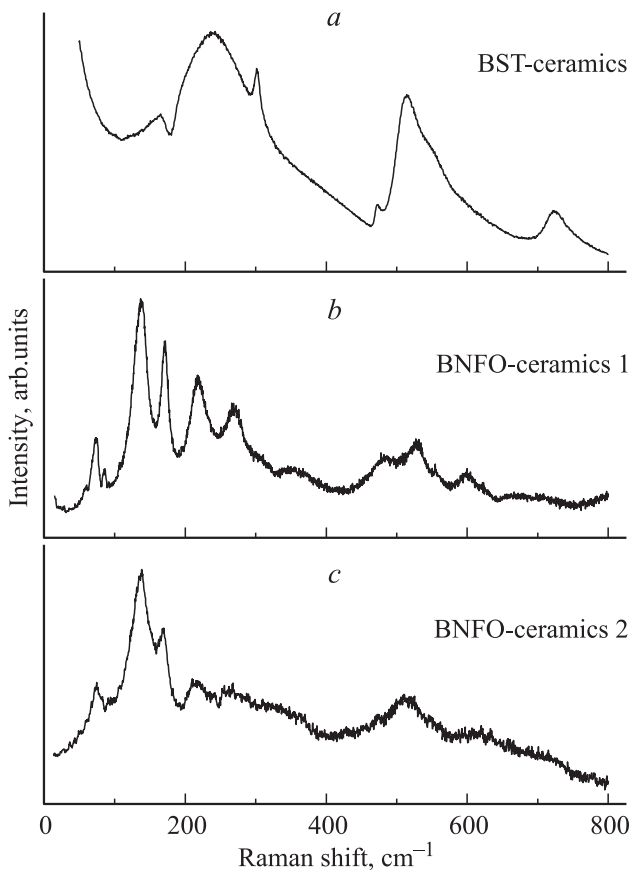


Рис. 5. Спектры КРС (а) керамика BST, (б) керамика BNFO1, (с) керамика BNFO2, при комнатной температуре.

ет 20 ($5A_1 + 5A_2 + 10E$). Из этих мод 13 ($4A_1 + 9E$) являются КР- и ИК-активными [25], пять A_2 мод являются неактивными, а две ($A_1 + E$) являются акустическими модами. Для кристалла, ориентированного вдоль кристаллографических осей ромбоэдрической ячейки, A_1 моды наблюдаются в геометриях рассеяния, соответствующих диагональным компонентам тензора поляризуемости, а девять двукратно вырожденных E мод можно наблюдать как в параллельных, как в скрещенных геометриях рассеяния. Сравнение поляризованных спектров кристалла BFO, полученных для ориентированного монокристалла при 4 К, позволило сделать отнесение наблюдавшихся линий по типам симметрии [25]. Однако эти результаты неоднократно пересматривались [26–28], и единого мнения до сих пор нет. Обусловлено это, по-видимому, сложной доменной структурой исследованных образцов и влиянием механической обработки поверхности. В ромбоэдрической фазе частота фонона зависит от угла θ между волновым вектором возбуждающей волны и направлением полярной оси, и в спектрах наблюдаются как продольные $E(LO) - A_1(LO)$ так и поперечные $E(TO) - A_1(TO)$ „наклонные“ („oblique“) моды. В неполяризованных спектрах керамики, состоящей из ориентированных случайным образом кристаллитов, каждый из которых имеет свою собственную доменную

структуру, определить симметрию мод еще сложнее, однако такие попытки предпринимались [27].

На рис. 5, б и 5, с приведены два спектра, полученные от разных кристаллитов керамики BNFO, использовавшейся в нашей работе для осаждения пленок. Очевидно, что частотное положение наблюдаемых „наклонных“ мод, их полуширины и интенсивности существенно зависит от ориентации кристаллитов в керамическом образце. Небольшие сдвиги частот возможны из-за присутствия 2% Nd. Тем не менее, полученные нами спектры в основном согласуются с опубликованными ранее [26,28] для BFO. Частоты линий в спектрах КРС, полученных от разных кристаллитов керамики BNFO, приведены в таблице, где также приведены литературные данные по BFO с отнесением мод по типам симметрии, предложенным авторами работ [25,28]. По данным [27], в BFO есть пять мод, которые имеют угловую зависимость: 174, 295, 473 и 557 cm^{-1} (значения частот даны при 80 К), и именно для этих мод в спектрах, полученных от разных кристаллитов керамики BNFO, наблюдаются вариации частот.

Гетероэпитаксиальная пленка BST, исследованная в настоящей работе, имеет достаточно простую c -доменную структуру, что позволило получить поляризованные спектры КРС. Использование геометрии „рассеяния от торца“ (side-view backscattering) [29], когда волновой

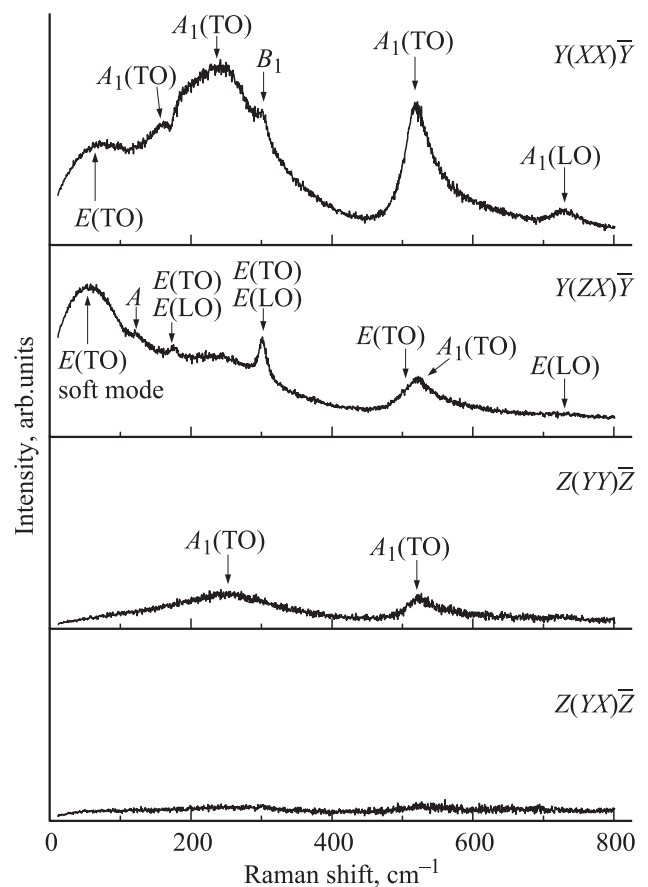


Рис. 6. Спектры КРС пленки BST при комнатной температуре для четырех геометрий рассеяния.

Частоты линий в спектрах КРС керамики BNFO, полученные в настоящей работе и литературные данные [25,28]

BNFO Керамика 2	BNFO Керамика 1	Образец BF2 $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$	Образец BF2 $Z(YX)\bar{Z}$	По данным [25]	По данным [28]
74	72	74	75	77 E	
136	136	—	—	136 E	140 E(TO)
—	—	143	142	147 A ₁	
169	171	171	172	176 A ₁	173 E(TO)
217	218	224	223	227 A ₁	220 A ₁ (LO)
263	267	260	266	265 E	265 A ₁ (LO)
292	295	—	—	279 E	279 ?
—	—	303	300	—	288 E(TO)
342	354	359	348	351 E	350 A ₁ (LO)
—	375	—	372	375 E	371 E(TO)
436	—	441	—	437 E	—
466	—	469	469	473 E	471 E(TO)
—	483	—	—	490 A ₁	—
512	528	524	531	525 E	520 A ₁ (LO)
545	557	—	—	—	550 E(TO)

вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света параллельна или перпендикулярна оси *c* пленки, позволяет разделить A₁ и E моды в *c*-доменной пленке. Спектры КРС пленки BST при комнатной температуре в четырех геометриях рассеяния приведены на рис. 6. Отсутствие линий в спектре геометрии $Z(YX)\bar{Z}$ является характерной особенностью для *c*-доменной тетрагональной фазы. В отличие от керамики, E(TO) мягкая мода в спектре, полученном в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$, наблюдается в виде недодемпфированного пика с максимумом при 56 см⁻¹. Частота этой моды существенно выше, чем в керамике аналогичного состава, что обусловлено двумерным зажатием пленки [30]. В $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре наблюдаются линии 176, 301 и 730 см⁻¹, соответствующие модам E-типа. Кроме того, из-за частичной деполяризации (leak), интенсивных полносимметричных линий в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре видны полосы 240 и 521 см⁻¹. В спектрах пленки наблюдается дополнительная полоса в частотном интервале 110–125 см⁻¹, обозначенная буквой A на рис. 6. Аналогичная полоса наблюдалась ранее в спектрах КРС BST-х керамик [31] и интерпретировалась как индуцированная беспорядком плотность фоновых состояний акустических поперечных (TA) и продольных (LA) веток, которые имеют высокую плотность вблизи границы зоны Бриллюэна. В спектре КРС пленки в геометрии $Y(XX)\bar{Y}$ наблюдаются линии типа A₁ с частотами 163, 240, 521 и 725 см⁻¹ и узкая линия 301 см⁻¹, соответствующая моде типа B₁. Как и в монокристалле BaTiO₃ [24], взаимодействие низкочастотных A₁(TO) мод приводит к образованию сложного асимметричного профиля. Из-за частичной деполяризации (leak) обусловленной доменными стенками, в этом спектре также наблюдается низкочастотная E(TO) мягкая мода, которая является наиболее интенсивной в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$. В спектре $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ провал, обусловленный взаимодействием мод, отсутствует и явно видны лишь широкие линии A₁ мод с частотами 240 и 521 см⁻¹.

Поляризованные спектры КРС двухслойной гетеро-структуры BF2 (BNFO/BST/MgO) показаны на рис. 7. В спектрах образца BF2 доминируют линии, соответствующие верхнему слою BNFO, причем не только в геометриях нормального рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ и $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$, но и в геометриях рассеяния от торца пленки. Так, в спектре $Y(ZX)\bar{Y}$ не наблюдается весьма интенсивная

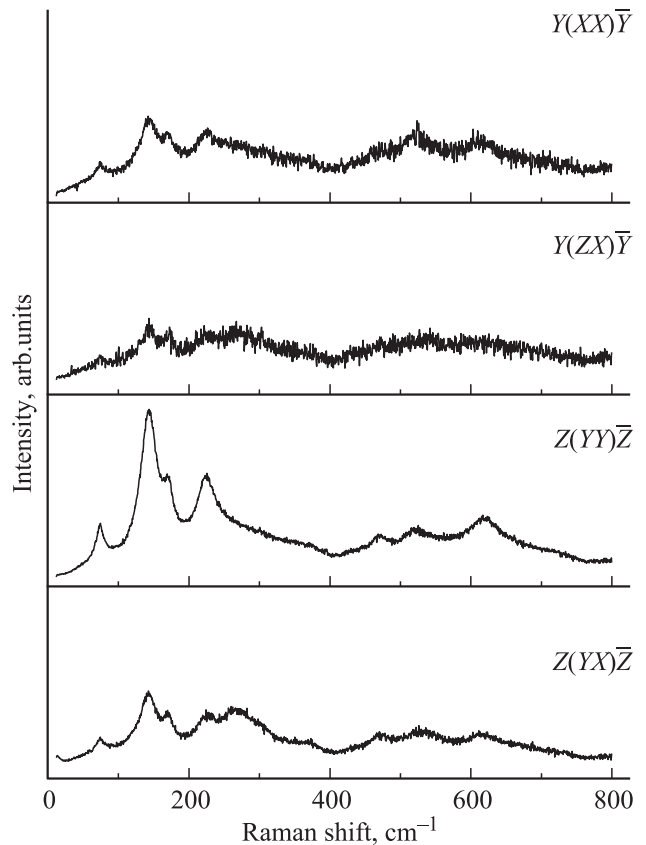


Рис. 7. Спектры КРС образца BF2 при комнатной температуре в четырех геометриях рассеяния.

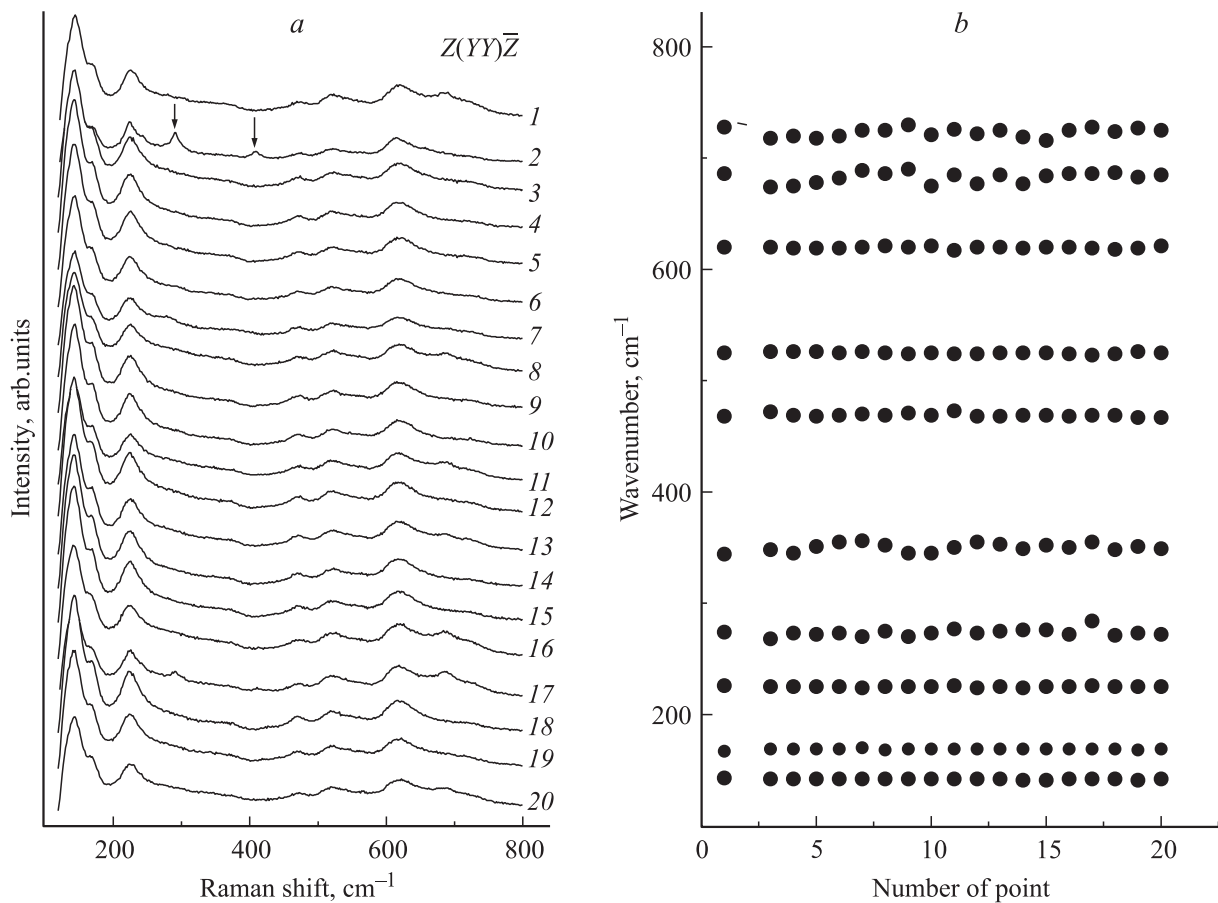


Рис. 8. (а) — спектры КРС в 20 точках для образца BF2 в геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ при комнатной температуре. Стрелками указаны линии, предположительно отнесенные к примеси Fe_3O_4 . (б) — частоты фононных мод в различных точках этого образца.

$E(TO)$ компонента мягкой моды слоя BST, а наблюдаются только линии, характерные для спектра BNFO. По-видимому, возбуждающий свет не проникает в зазор между подложкой и верхней пленкой BNFO. Следует отметить, что интенсивность спектров, полученных от торца весьма мала, т.е. глубина проникновения света в пленку BNFO с торца незначительна.

Частоты линий, наблюдаемых в поляризованных спектрах КРС гетероструктуры BF2, не совпадают с частотами в керамике BNFO и в спектрах монокристалла BFO (см. таблицу). В спектре $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ это линии с частотами 143, 171, 224, 305, 359 и 469 cm^{-1} . В спектре $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$ линии 142, 223, 300, 469 и 531 cm^{-1} также смещены по сравнению с частотами в объемных материалах. Отметим, что самая низкочастотная линия 74 cm^{-1} , имеющая E -симметрию в ромбоэдрической фазе, появляется как в диагональной (74 cm^{-1} в $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$), так и в недиагональной (75 cm^{-1} в $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$) геометриях рассеяния в BF2. Линии 279, 490 и 550 cm^{-1} , наблюдавшиеся в спектрах объемных материалов, отсутствуют в спектрах BF2.

По аналогии с керамикой наблюдаемые сдвиги частот могут быть обусловлены „наклонным“ характером фононных мод слоя BNFO. Для проверки этого были проведены дополнительные эксперименты в 20 точках на поверхности образца BF2 в геометриях рассеяния

$Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ и $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$. Как показано на рис. 8, для частот мод пленки BF2 не наблюдается угловой зависимости, имевшей место в поликристаллической керамике BFO [27]. Из 20 зарегистрированных спектров с шагом 20 μm спектр не повторился только в одной точке (спектрограмма 2 на рис. 8, а), где наблюдались узкие пики с частотами 289 и 408 cm^{-1} , происхождение которых может быть обусловлено присутствием на поверхности частицы Fe_3O_4 , размеры которой намного меньше диаметра сфокусированного пучка возбуждающего света ($\sim 2 \mu m$). Линии с частотами 289 и 408 cm^{-1} характерны именно для Fe_3O_4 [32], а остальные линии Fe_3O_4 имеют частоты, близкие к BNFO, и перекрываются с ними. Отметим, что при сканировании по поверхности образца BF2 едва заметно варьировались лишь частоты и интенсивности полос, лежащих выше 600 cm^{-1} , которые относятся к двухфононным возбуждением [25–28].

Таким образом, можно сделать вывод, что сдвиги частот в BF2 есть результат искажения пленки BNFO, осажденной на поверхность пленки BST. Поляризационные характеристики спектров КРС образца BF2 не согласуются с ромбоэдрической симметрией слоя BNFO. Отметим, что пленка BNFO осаждалась при 613 К, когда слой BST был в параэлектрической фазе. При охлаждении полученной гетероструктуры в слое BST происхо-

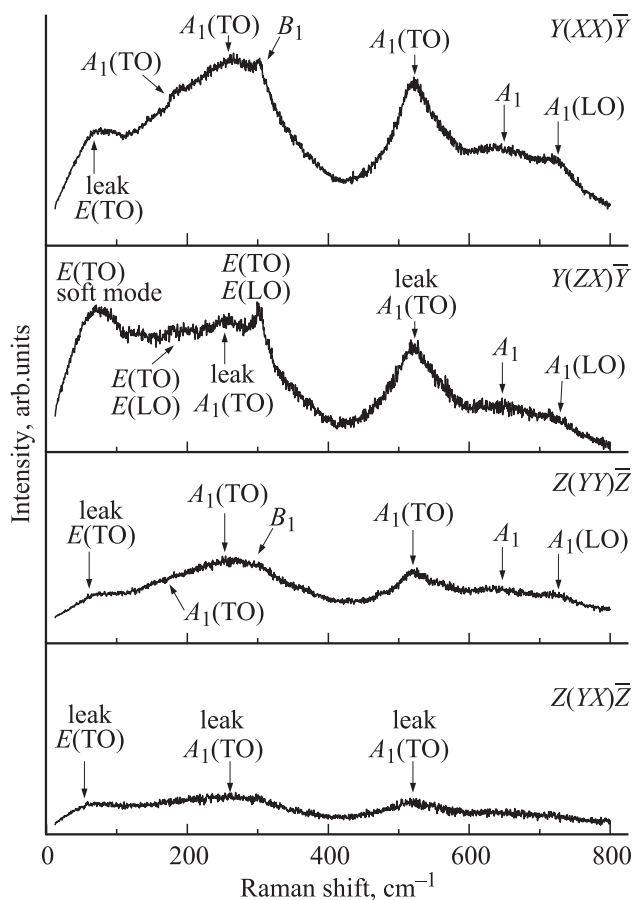


Рис. 9. Спектры КРС пленки BF3 при комнатной температуре для четырех геометрий рассеяния.

дит сегнетоэлектрический переход, причем возникающая при этом переходом тетрагональность в BST несколько больше (см. рис. 4), чем в монокомпонентной пленке BST/MgO, что указывает на взаимодействие слоев BST и BNFO. При эпитаксиальном осаждении слоя BNFO происходит понижение его симметрии от ромбоэдрической до орторомбической или моноклинной, что и приводит к сдвигу частот фоновых мод.

Спектры КРС пленки BF3 при комнатной температуре для четырех геометрий рассеяния показаны на рис. 9. Спектр КРС пленки в геометрии $Y(XX)\bar{Y}$ содержит линии с частотами 173 cm^{-1} , 248 , 523 cm^{-1} , соответствующие модам A_1 , и линию 300 cm^{-1} B_1 -типа. Кроме того, из-за частичной деполяризации в низкочастотной области наблюдается $E(\text{TO})$ мягкая мода. Все линии, наблюдаемые в спектре $Y(XX)\bar{Y}$, имеют близкие частоты в спектре $Z(YX)\bar{Z}$, полученном в геометрии нормального к подложке рассеяния. В $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре, соответствующем E -модам c -доменной пленки, наблюдается мягкая мода с частотой 68 cm^{-1} и узкие линии 170 и 302 cm^{-1} . Кроме того, в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре возникают широкие полосы 242 и 522 cm^{-1} из-за частичной деполяризации (leak) интенсивных линий A_1 -типа. В отличие от спектра монокомпонентной пленки BST в $Z(YX)\bar{Z}$ спектре образца BF3 наблюдается мягкая мода при 67 cm^{-1} и

полосы 239 и 518 cm^{-1} . Отметим, что $E(\text{TO})$ компонента мягкой моды, имеющая частоту 56 cm^{-1} в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре в пленке BST, обнаруживает значительный сдвиг в сторону высоких частот до 68 cm^{-1} в пленке BF3, причем ее полуширина меньше, чем в образце BST. Кроме того, частичная деполяризация в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре значительно увеличилась в пленке BF3 по сравнению с пленкой BST. Сдвиг максимума $E(\text{TO})$ мягкой моды в высокочастотную область и отсутствие уширения позволяют утверждать, что наблюдаемые спектры образца BF3 в основном обусловлены вкладом только верхнего слоя BST. В высокочастотной области спектра образца BF3 вид спектров несколько отличается от BST, и полосы 640 и 722 cm^{-1} , возможно, связаны с вкладом мод слоя BNFO наряду с близкими по частотам линиями верхнего BST-слоя. Появление линий в $Z(YX)\bar{Z}$ спектре образца BF3 указывает на нарушение правила отбора для тетрагональной c -доменной фазы, что, по-видимому, обусловлено наличием дефектных границ ростовых блоков в верхнем слое BST.

Таким образом, в спектрах образца BF3, доминирует вклад верхнего слоя BST и линии, соответствующие слою BNFO, явно не наблюдаются. Лишь две широкие полосы 640 и 722 cm^{-1} можно условно отнести к BNFO, в то время как узкие и интенсивные низкочастотные пики характерные для BNFO в интервале $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ отсутствуют. По-видимому, падающее излучение отражается на интерфейсе BST/BNFO, и спектры от нижнего слоя BNFO и первого слоя BST не возбуждаются. При использовании геометрии рассеяния „от торца“ пленки (side-view backscattering) линии, соответствующие BNFO, также не наблюдались. Очевидно, что лазерное излучение (514.5 nm), использованное для возбуждения спектров КРС в двух- и трехслойных образцах, не проникает в нижние слои, и возбуждаются только спектры верхнего слоя. По-видимому, при данных толщинах эпитаксиальных слоев BST и BNFO возникают режимы полного внутреннего отражения и необходимы дальнейшие исследования этого явления в зависимости от толщины чередующихся слоев.

4. Выводы

Методом высокочастотного катодного распыления керамических мишеней получены эпитаксиальные гетероструктуры BST, BNFO/BST и BST/BNFO/BST на монокристаллических подложках $(001)\text{MgO}$. Толщины каждого из слоев составляли 80 nm . Исследование морфологии поверхности слоев методом атомно-силовой микроскопии показало, что первый слой BST на MgO осаждается по слоевому механизму роста, а второй слой BNFO — по механизму трехмерного зародышеобразования. Размеры ростовых блоков слоя BNFO варьируются от десятков до сотен нанометров. Последующий слой BST на поверхности предварительно осажденного слоя BNFO также осаждается по трехмерному механизму, но размеры блоков составляют $100\text{--}300\text{ nm}$. Для определения

структурных искажений, возникающих при последовательном осаждении слоев равной толщины, выполнены систематические исследования параметров решетки и спектров комбинационного рассеяния.

Несмотря на относительно большую толщину слоев BST и BNFO, наблюдалось их взаимодействие, приводящее к искажениям структуры при последовательном напылении слоев. Осаждение BNFO на поверхность пленки BST приводит к повышению степени тетрагонального искажения слоя BST из-за разности параметров решеток. Кроме того, симметрия кристаллической решетки BNFO не является ромбоэдрической, что очевидно из поляризованных спектров КРС и рентгенографических исследований. Частоты некоторых линий в спектрах КРС эпитаксиального слоя BNFO, выращенного на поверхности BST, существенно отличаются от частот в объемных материалах. Как показали результаты КРС картирования двухслойного образца BF2, эти сдвиги не являются следствием „наклонного“ характера фоновых мод, а возникают в результате искажения кристаллической структуры. Очевидно, что в слое BNFO возникает новое структурное состояние с орторомбической или моноклинной симметрией, не реализующееся в объемных аналогах. В пленке BST, выращенной на поверхности BNFO по механизму трехмерного зародышеобразования, степень тетрагональности оказывается выше, чем в пленке такой же (80 nm) толщины, выращенной непосредственно на MgO. Повышение частоты $E(TO)$ мягкой моды в верхнем слое BST образца BF3 вызвано эпитаксиальными напряжениями. Наблюдавшаяся деполяризация спектров КРС пленки BST на BNFO обусловлена наличием большого количества дефектных границ ростовых блоков.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [3] M. Fiebig. *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
- [4] W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [5] F. Kubel, H. Schmid. *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
- [6] I. Sosnovska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichle. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [7] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [8] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 014 110 (2008).
- [9] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 144 403 (2008).
- [10] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [11] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062 502 (2006).
- [12] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J.F. Li, N. Wang, A. Pyatakov, A.K. Zvezdin, L.E. Cross, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032 511 (2005).
- [13] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008) 224 с.
- [14] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144 118 (2009).
- [15] N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar, C. Rinaldi. *J. Mater. Sci.* **44**, 5127 (2009).
- [16] J.P. Zhou, H. He, Z. Shi, C.W. Nan. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 013 111 (2006).
- [17] N. Ortega, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, M.S. Seehra, I. Takeuchi, S.B. Majumder. *J. Appl. Phys.* **100**, 126 105 (2006).
- [18] P. Murugavel, M.P. Singh, W. Prellier, B. Mercey, Ch. Simon, B. Raveau. *J. Appl. Phys.* **97**, 103 914 (2005).
- [19] H. Zheng, J. Wang, S.E. Loand, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh. *Science* **303**, 661 (2004).
- [20] H. Toupet, V.V. Shvartsman, F. Le Marrec, P. Borisov, W. Kleemann, M. Karkut. *Integrated Ferroelectrics* **100**, 165 (2008).
- [21] Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов, О.А. Бунина, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк. ФТТ **52**, 1336 (2010).
- [22] M.S. Ivanov, N.E. Sherstyuk, E.D. Mishina, A.S. Sigov, V.M. Mukhortov, V.T. Moshnyaga. *Ferroelectrics* **433**, 158 (2012).
- [23] 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.* **109**, 127 207 (2012).
- [24] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [25] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Namada, Y. Noguchi, M. Miyayama. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e367 (2007).
- [26] R. Palai, H. Schmid, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **81**, 064 110 (2010).
- [27] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, I.M. Reaney. *Phys. Rev. B* **83**, 020 101 (R) (2011).
- [28] C. Beekman, A.A. Reijnders, Y.S. Oh, S.W. Cheong, K.S. Burch. *Phys. Rev. B* **86**, 020 403(R) (2012).
- [29] Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *Phys. Status Solidi B* **222**, 535 (2000).
- [30] Ю.И. Юзюк. ФТТ **54**, 963 (2012).
- [31] В.В. Леманов. ФТТ **39**, 365 (1997).
- [32] R. Gupta, A.K. Sood, P. Metcalf, J.M. Honig. *Phys. Rev. B* **65**, 104 430 (2002).