

10,13

## Исследование сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света

© Ю.А. Тихонов<sup>1</sup>, И.Н. Захарченко<sup>1</sup>, О.А. Маслова<sup>1</sup>, Ю.И. Юзюк<sup>1</sup>, N. Ortega<sup>2</sup>, A. Kumar<sup>2</sup>, R.S. Katiyar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> University of Puerto Rico,  
San Juan, Puerto Rico, USA

E-mail: tickhonov.yuri@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии определены структурные характеристики сверхрешетки  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$  на подложке (001) MgO. Получены период модуляции, параметры элементарных ячеек слоев, составляющих сверхрешетку, оценены величины областей когерентного рассеяния и средние микродеформации в направлении, перпендикулярном поверхности. Проведено сравнение с характеристиками двухслойной сверхрешетки  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ . В спектрах комбинационного рассеяния света обнаружено существенное смещение мягкой  $E(\text{TO})$ -моды в трехслойной сверхрешетке по сравнению с ее положением в двухслойной. Обнаруженные эффекты связываются с существенным увеличением температуры перехода трехслойной сверхрешетки в параэлектрическую фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00484) и госконтракта Министерства образования и науки № 14.A18.21.0740.

### 1. Введение

Активное изучение структуры и свойств сверхрешеток (СР), создаваемых на базе сегнетоэлектрических материалов [1–17], обусловлено миниатюризацией электронных устройств, используемых в опто- и микроэлектронике. Деформация, сопровождающая структурное согласование ячеек с разными параметрами в плоскости сопряжения эпитаксиальных слоев, обуславливает высокие значения поляризации [1,6,7,12–14] и пьезоотклика [15], которые могут превышать величины, характерные для материалов, составляющих СР. Ряд авторов рассматривает особые свойства СР, отличающиеся от свойств их компонентов (большую диэлектрическую проницаемость, слабо зависящую от температуры в широком интервале, нелинейные электрические свойства, особое фазовое состояние), как следствие комбинации влияния деформации и электростатического взаимодействия слоев с разной диэлектрической проницаемостью и поляризацией при наличии переходных интерфейсов между слоями [9,12,13]. Варьирование толщин, состава компонентов, меняющих деформацию слоев, позволяет управлять уникальными характеристиками СР [6–8,14].

Использование сверхрешеток, составленных из трех повторяющихся слоев разного состава, расширяет диапазон возможных характеристик, которые могут быть использованы в электронике, во многом благодаря исключению центра инверсии из элементов симметрии СР [6,13,16–17], что не всегда осуществляется в двухслойных СР.

Методы рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяют

контролировать структурные параметры, фазовые переходы и особенности динамики кристаллической решетки [18–21], определяющие электрофизические свойства.

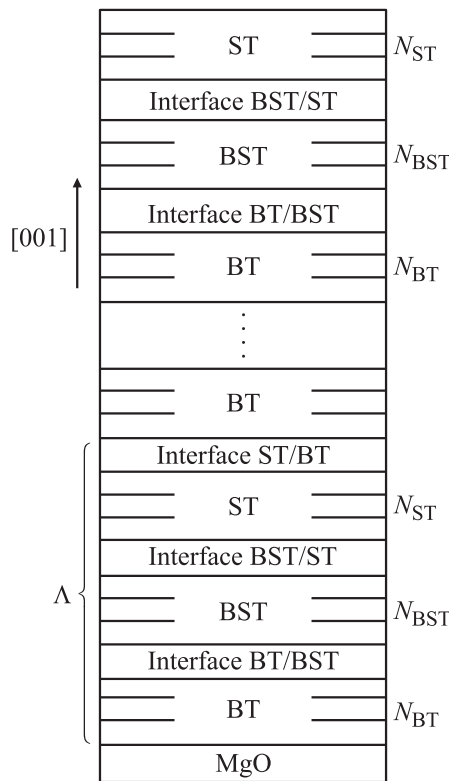
В настоящей работе указанными методами исследовались трехслойные сверхрешетки состава  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$  (BT/BST/ST), выращенные на поверхности монокристаллов (001) MgO, с целью определения их структурных характеристик, обусловленных согласованием слоев.

### 2. Эксперимент

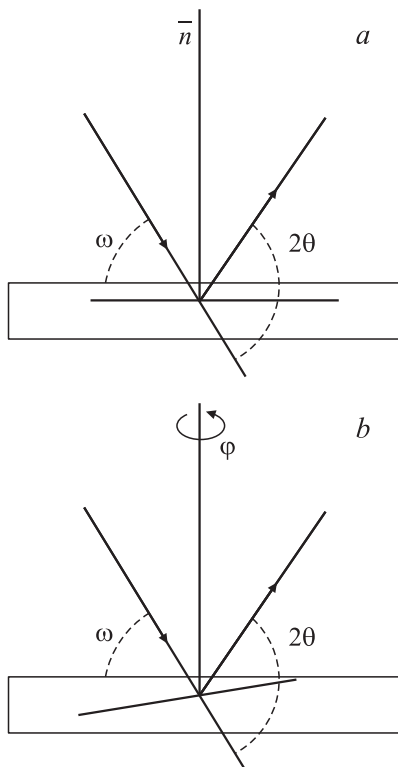
Сверхрешетки BT/BST/ST были выращены на поверхности монокристаллов (001) MgO методом импульсного лазерного напыления [19] при попеременной фокусировке лазерного пучка на мишенях BT, BST, ST. С подложкой контактировал слой BT, на него осаждался слой BST, а затем — слой ST (рис. 1). Общая толщина гетероструктуры составляла  $1\ \mu\text{m}$ .

Для получения дифракционных картин использовался дифрактометр Rigaku Ultima IV с высокоразрешающей схемой регистрации, включающей многослойное параболическое зеркало и двойной монохроматор Ge (220) для формирования монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . Регистрация рефлексов проводилась методом  $2\theta/\omega$  и методом  $\varphi$ -сканирования (рис. 2).

Спектры микро-КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\ \text{nm}$ ) и регистрировались спектрометром Renishaw, оснащенный фильтром NEXТ (near-excitation tuneable filter) для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образце с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного



**Рис. 1.** Сверхрешетка  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ .  $N_{\text{BT}}$ ,  $N_{\text{BST}}$ ,  $N_{\text{ST}}$  — число элементарных ячеек соответствующих составов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ .  $\Lambda$  — период модуляции.



**Рис. 2.** Схема регистрации дифракционных рефлексов. *a* — метод  $2\theta/\omega$ , *b* — метод  $\phi$ -сканирования.

пучка составлял  $2\mu\text{m}$ . Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки:  $X \parallel [100]$ ,  $Y \parallel [010]$ ,  $Z \parallel [001]$ . Для регистрации спектров, соответствующих  $E$ -модам тонкой пленки, использовалась геометрия „рассеяния от торца“ (side-view backscattering) [20], когда волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света параллельна или перпендикулярна оси  $Z$  пленки.

### 3. Результаты и обсуждение

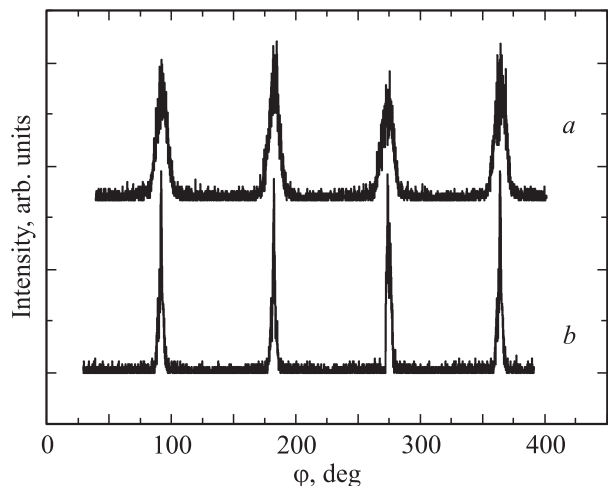
На дифрактограммах, полученных методом  $2\theta/\omega$ , наблюдались только рефлексы типа  $00l$  — основной пик с соседствующими сателлитами. Результаты  $\phi$ -сканирования рефлекса 013 сверхрешетки и рефлекса 024 подложки MgO (рис. 3) показали полную параллельную ориентацию сверхрешетки и подложки. Азимутальная разориентация монокристаллических блоков составила около  $9^\circ$ . Относительно нормали к поверхности разориентация блоков оказалась равной  $0.9^\circ$ .

Период модуляции  $\Lambda$  определялся по угловым положениям пиков в мультиплетах [22]

$$\Lambda = \lambda / (2(\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n)),$$

где  $\lambda$  — длина волны  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения,  $\theta_{n+1}$ ,  $\theta_n$  — положения соседних максимумов в мультиплете,  $n$  — порядок рефлекса по отношению к периоду  $\Lambda$ . Оценка средних величин областей когерентного рассеяния  $D$  и средних значений микродеформации  $\epsilon$  в направлении  $[001]$  проводилась методом аппроксимации [23].

Определение параметров  $c$  элементарных ячеек слоев СР осуществлялось при подгонке расчетных профилей рефлексов к экспериментальным. Расчеты проводились в рамках кинематической теории рассеяния



**Рис. 3.**  $\phi$ -скан рефлекса 013 сверхрешетки BT/BST/ST (*a*) и рефлекса 024 подложки (*b*).

Структурные параметры двухслойной и трехслойной пленок — сверхрешеток ВТ/BST и ВТ/BST/ST

Параметр	ВТ/BST		ВТ/BST/ST					
	ВТ	BST	ВТ	BST	ST	Интерфейс		
						ВТ/BST	BST/ST	ВТ/ST
Параметр элементарных ячеек в направлении $[001]c, \text{Å}$	4.022	3.948	4.080	3.935	3.926	4.055	3.934	4.005
Число ячеек в направлении $[001]N$	15	19	14	5	14	2	2	2

рентгеновских лучей для ступенчатой модели чередования слоев [24]. Рассматривались не только слои ST, ВТ и BST с толщинами  $c_{ST}N_{ST}$ ,  $c_{ВТ}N_{ВТ}$  и  $c_{BST}N_{BST}$  ( $N_{ST}$ ,  $N_{ВТ}$ ,  $N_{BST}$  — число элементарных ячеек с соответствующими трансляциями  $c_{ST}$ ,  $c_{ВТ}$ ,  $c_{BST}$  вдоль  $[001]$  в слоях), но и переходные области между ними с толщинами  $c_{ВТ/BST}N_{ВТ/BST}$  — между слоями ВТ и BST,  $c_{BST/ST}N_{BST/ST}$  — между BST и ST,  $c_{ST/ВТ}N_{ST/ВТ}$  — между ВТ и ST. Период  $\Lambda$  при этом равен

$$\Lambda = c_{ST}N_{ST} + c_{ВТ}N_{ВТ} + c_{BST}N_{BST} + c_{ВТ/BST}N_{ВТ/BST} + c_{BST/ST}N_{BST/ST} + c_{ST/ВТ}N_{ST/ВТ}.$$

Введение интерфейсов обеспечило лучшее согласие расчетных и экспериментальных профилей.

Процесс подгонки сопровождался варьированием параметров элементарных ячеек, структурных факторов компонентов сверхрешетки, числа элементарных ячеек в слоях, что позволяло получить соответствие расчетных и наблюдаемых экспериментально относительных интегральных интенсивностей компонентов мультиплекта. Размытие профилей за счет аппаратурной функции и за счет микродеформаций не учитывалось. На рис. 4 и 5 показаны экспериментальные и рассчитанные профили рефлексов 001 и 002. Результаты обработки наблюдаемых дифракционных профилей приведены в

таблице. Для сравнения указаны данные для двухслойной сверхрешетки ВТ/BST, где состав слоя BST —  $(Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO_3$ . Параметры  $c$  элементарных ячеек слоев ВТ и BST двухслойной СР оказались ближе друг к другу, чем в трехслойной, при периодах  $\Lambda$ , равных — 130 Å для двухслойной СР и 150 Å для трехслойной, поэтому и средний размер областей когерентного рассеяния в двухслойной СР (500 Å) выше, чем в трехслойной СР (300 Å). Это в свою очередь обусловило большее, чем в трехслойной ( $1 \cdot 10^{-3}$ ), значение средней микродеформации  $\epsilon$  в двухслойной СР ( $2 \cdot 10^{-3}$ ).

Увеличенное значение параметра  $c_{ВТ}$  в трехслойной СР по сравнению с объемным свободным материалом ( $c = 4.033 \text{ Å}$ ,  $a = 3.992 \text{ Å}$ ) связано со сжатием в плоскости сопряжения. Параметры  $c$  слоев BST и ST в свободном объемном материале составляют 3.947 и 3.905 Å соответственно. Эти слои в плоскости сопряжения должны быть растянуты, т.е. параметры  $c$  должны уменьшиться. В слое BST так и происходит, но в слое ST параметр  $c$  увеличивается. Подобное увеличение параметров, связанное с ростом объема элементарной ячейки, наблюдалось ранее в тонких эпитаксиально выращенных пленках BST [25]. Следует отметить, что параметры элементарных ячеек ВТ, ST, BST определяются рядом конкурирующих факторов: механическим и электростатическим взаимодействием между слоями, взаимодействием пленки СР в целом с подложкой,

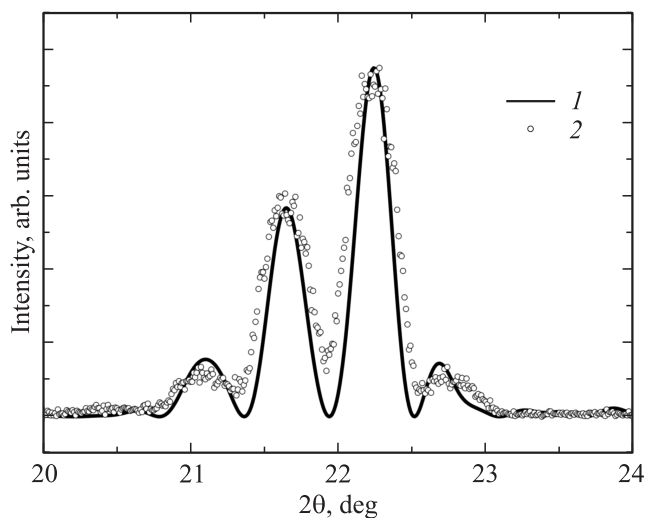


Рис. 4. Профиль рефлекса 001. 1 — рассчитанный профиль, 2 — наблюдаемый экспериментально.

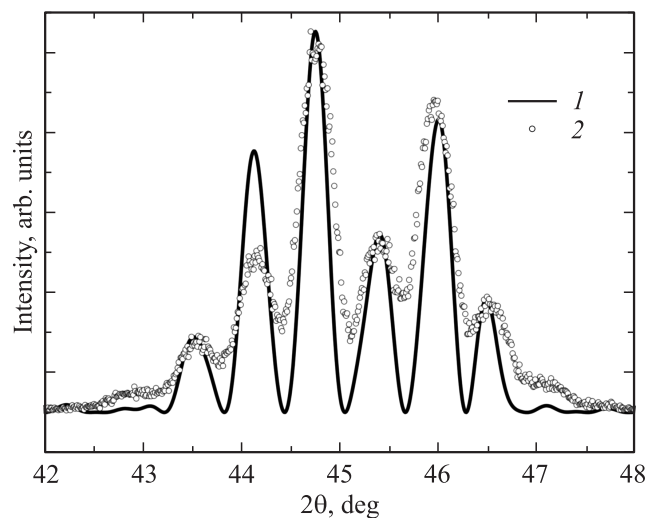
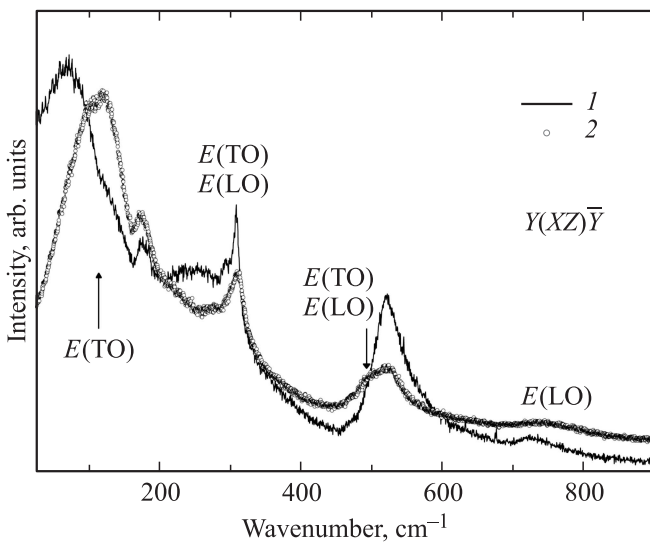


Рис. 5. Профиль рефлекса 002. 1 — рассчитанный профиль, 2 — наблюдаемый экспериментально.



**Рис. 6.** Поляризованные спектры КРС двухслойной сверхрешетки ВТ/BST (1), трехслойной сверхрешетки ВТ/BST/ST (2). Отнесение мод соответствует тетрагональной фазе [21].

неполной релаксацией ростовых и термических напряжений. Возможно, дефицит кислорода, обусловленный технологическими условиями [26–28], также влияет на величины параметров.

Отметим существенное увеличение параметра  $c_{\text{BT}}$  в трехслойной СР по сравнению с двухслойной (от 4.022 до 4.080 Å). Такое повышение тетрагональности слоя ВТ, обусловленное сжатием в плоскости сопряжения с СТ, должно приводить к повышению частоты мягкой  $E(\text{TO})$ -моды [21]. На рис. 6 представлены спектры КРС трехслойной и двухслойной СР, полученные в геометрии рассеяния  $Y(XZ)\bar{Y}$ , соответствующей модам  $E(\text{TO})$ -типа [21]. Поскольку эта компонента мягкой моды отвечает смещениям ионов Тi по отношению к кислородному октаэдру в плоскости, параллельной подложке, ее частота чувствительна к величине двумерного зажатия в гетероструктуре. Значительное смещение этой мягкой моды от  $71 \text{ cm}^{-1}$  в двухслойной СР к  $117 \text{ cm}^{-1}$  в трехслойной СР свидетельствует о существенном увеличении двумерных напряжений в последней. Согласно феноменологической теории [29,30], это должно приводить к повышению температуры перехода в параэлектрическую фазу и соответствующим изменениям электрофизических свойств, вызванным двумерным сжатием слоев ВТ.

## 4. Заключение

Проведенные рентгенографические исследования позволили установить параметры элементарных ячеек слоев в направлении [001], период модуляции, средний размер областей когерентности и среднюю микродеформацию в трехслойной сверхрешетке ВТ/BST/СТ. Спектры КРС свидетельствуют о значительном увеличении частоты мягкой  $E(\text{TO})$ -моды в трехслойной СР по сравнению с двухслойной, что обусловлено увеличением

в трехслойной СР двумерных напряжений, которые должны приводить к повышению температуры фазового перехода и тем самым расширять область стабильности сегнетоэлектрической фазы.

## Список литературы

- [1] H.-N. Tsai, Y.-C. Liang, H.-Y. Lee. *J. Cryst. Growth* **204**, 65 (2005).
- [2] R.R. Das, Yu.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **69**, 132 302 (2004).
- [3] M.El Marssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F.De Guerville, Yu.I. Yuzyuk, I.P. Raevski. *J. Appl. Phys.* **108**, 084 104 (2010).
- [4] V.A. Stephanovich, I.A. Luk'yanchuk, M.G. Karkut. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047 601 (2005).
- [5] A.I. Lebedev. *Cond. Matter arXiv*: **1304**, 7596 (2013).
- [6] S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 102 906 (2005).
- [7] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1970 (1994).
- [8] T. Harigai, S.-M. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito, T. Tsurumi. *Thin Solid Films* **509**, 13 (2006).
- [9] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, P. Ghosez. *Nature* **452**, 732 (2008).
- [10] A. Sarkar, S.B. Krupanidhi. *J. Appl. Phys.* **101**, 104 113 (2007).
- [11] J. Kim, Y. Kim, Y.S. Kim, J. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3581 (2002).
- [12] J.B. Neaton, K.M. Rabe. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1586 (2003).
- [13] H.N. Lee, H.M. Christen, M.F. Chisholm, C.M. Rouleau, D.H. Lowndes. *Nature* **433**, 395 (2005).
- [14] L. Kim, D. Jung. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2118 (2003).
- [15] J. Sinsheimer, S.J. Callon, B. Bein, Y. Benkara, J. Daley, J. Caraor, D. Su, P.W. Stephens, M. Dawber. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167 601 (2012).
- [16] N. Sai, B. Neyer, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5636 (2000).
- [17] Y. Ogawa, H. Yamada, T. Ogasawara, T. Arima, H. Okamoto, M. Kawasaki, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217 403 (2003).
- [18] О.А. Маслова, И.Н. Захарченко, О.А. Бунина, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. *ФТТ* **54**, 953 (2012).
- [19] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **83**, 144 108 (2011).
- [20] Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *Phys. Status Solidi B* **222**, 535 (2000).
- [21] Ю.И. Юзюк. *ФТТ* **54**, 963 (2012).
- [22] E.E. Fullerton, I.K. Schuller. *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).
- [23] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей* Изд-во МГУ, М. (1972). 248 с.
- [24] A. Segmuller, A.E. Blakeslee. *J. Appl. Cryst.* **6**, 19 (1973).
- [25] Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, П.Е. Janolin, В. Dkhil. *ФТТ* **50**, 467 (2008).
- [26] M.Y. Harwood, H.A. Klassense. *Nature* **165**, 73 (1950).
- [27] P.W. Ainger, I.M. Herbert. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **58**, 410 (1956).
- [28] C.L. Li, Z.H. Chen, Y.L. Zhou, D.F. Cui. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 5261 (2001).
- [29] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 116 (2007).
- [30] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144 118 (2009).