

06,11

Сегнетоэлектрическая сверхрешетка на основе твердых растворов титаната бария-стронция

© А.Г. Разумная^{1,2}, Ю.И. Головкин³, Н.В. Лянгузов¹, Ю.И. Юзюк¹, В.Б. Широков^{1,3}, В.М. Мухортов^{1,3}, М. El Marssi²

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

² LPMC, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

³ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2015 г.)

Сверхрешетка состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ выращена методом высокочастотного катодного распыления на подложке (001)MgO. С помощью рентгеновской дифракции определены параметры элементарных ячеек слоев сверхрешетки по нормали к подложке, период модуляции и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой. На основе температурной зависимости поляризованных спектров комбинационного рассеяния света обнаружено, что наблюдается ужесточение мягкой моды $E(TO)$ от 79 до 97 cm^{-1} в интервале температур 80–350 К. Характерных признаков последовательности фазовых переходов, которые имеют место в объемных образцах твердых растворов титаната бария-стронция аналогичных составов, не обнаружено, а переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу в сверхрешетке происходит при температуре $\sim 350\text{ K}$.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (проект № 14-12-00258).

1. Введение

Сегнетоэлектрические сверхрешетки, состоящие из нескольких чередующихся слоев, могут проявлять лучшие функциональные параметры, чем однокомпонентные пленки, или обладать новыми свойствами, которые не наблюдаются в индивидуальных слоях. В последние годы экспериментально и теоретически были изучены сегнетоэлектрические сверхрешетки с различными комбинациями оксидных материалов [1–14]. Особый интерес представляют сверхрешетки на основе классического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ благодаря его уникальным электрическим и оптическим характеристикам, перспективным для практического применения в устройствах функциональной электроники [15]. Свойствами сверхрешеток можно управлять путем чередования слоев, различных по химическому составу и толщине, тем самым варьируя остаточные напряжения, индуцированные несоответствиями кристаллических решеток в смежных слоях. Большие механические напряжения и, как следствие, большие вынужденные деформации могут приводить к возникновению принципиально новых фазовых состояний в сегнетоэлектрических сверхрешетках, влияя на величину спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, существенно изменяя температуру Кюри [10,16].

Искажения кристаллической структуры, возникающие при смещении ионов, приводят не только к изменению структурных параметров, определяемых методами дифракции рентгеновских лучей, но и к изменениям в

фононном спектре кристалла. Некоторые колебания решетки, в особенности сегнетоэлектрическая мягкая мода, наблюдаемая в спектрах комбинационного рассеяния света, обычно очень чувствительны к смещениям ионов, которые приводят к изменению структуры при фазовом переходе. Исследование поведения мягких мод является основным источником информации о микроскопических механизмах фазовых переходов в сегнетоэлектриках, а частота мягкой моды связана с величиной статической диэлектрической проницаемости.

В настоящей работе методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проведено исследование сверхрешетки состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ (BST-0.8/BST-0.4), выращенной на монокристаллической подложке (001)MgO, с целью определения особенностей ее структуры и динамики решетки. С помощью анализа температурной зависимости спектров КРС сверхрешетки установлено, что температурное поведение сегнетоэлектрической мягкой моды хорошо согласуется с данными измерений диэлектрической проницаемости в интервале температур 80–350 К.

2. Эксперимент

Для получения многослойной гетероструктуры, состоящей из одиннадцати чередующихся пар слоев BST-0.8/BST-0.4 на монокристаллической подложке (001)MgO, использовались две высокочастотные (ВЧ)

распылительные системы „Плазма 50 СЭ“, где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Основное отличие данной методики осаждения от известных аналогов состоит в использовании сильноточного ВЧ-разряда. Методика ВЧ-распыления ранее была успешно применена для получения эпитаксиальных пленок титаната бария–стронция [15]. Оптимальная температура подложки при осаждении BST-х в монокристаллическом состоянии составляла 870 К. Толщины слоев BST-0.8 и BST-0.4 определялись по скорости осаждения и составляли ~ 5 nm, общая толщина гетероструктуры 110 nm. Для сравнительного анализа при аналогичных условиях были выращены пленки составов BST-0.8 и BST-0.4.

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 с помощью рентгенографирования на дифрактометре ДРОН-4 (CuK α -излучение). Регистрация рефлексов проводилась методом $\theta - 2\theta$ с шагом сканирования 0.04 $^\circ$ C. Примесные фазы обнаружены не были. Погрешность определения параметров перовскитной ячейки составляла ± 0.0001 nm.

Микроструктура поверхности гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4 была исследована с помощью атомно-силового микроскопа Интегра. Измерения выполнены в полуконтактном режиме с использованием стандартного кремниевоего кантилевера NSG11. На рис. 1, a, b приведены изображения микрорельефа участка (размером 10 \times 10 μ m) поверхности гетероструктуры. Анализ морфологии поверхности показал, что средняя шероховатость пленки составляет всего 0.13 nm, максимальная высота рельефа поверхности не превышает 2 nm.

Для проведения диэлектрических измерений на поверхности гетероструктуры была сформирована планарная топология электродов на основе ванадиевого подслоя (20 nm) и алюминиевого электрода (2 μ m) в виде встречно-штыревой системы. Ширина металлического штыря и диэлектрического зазора между ними составляла 2 μ m при перекрытии 78 штырей в 318 μ m. Встречно штыревая система формировалась методами взрывной фотолитографии. Емкость, проводимость и токи утечки планарных конденсаторов измерялись с помощью мультиметра Keithley 4200SCS на частоте 1 MHz при помощи зондовой станции PM-5 MicroTec. Тангенс угла диэлектрических потерь не превышал 0.0014, а токи утечки планарного конденсатора были меньше 10 $^{-10}$ А.

Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ 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 μ m. Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно

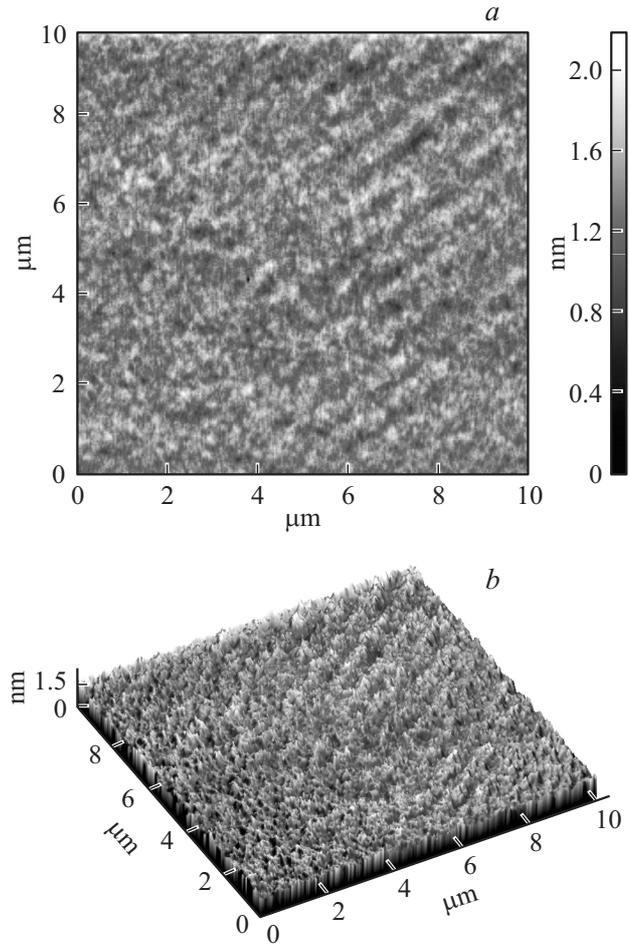


Рис. 1. Микрорельеф фрагмента поверхности гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4. a — двумерное изображение, b — трехмерное изображение.

ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки: X || [100]MgO, Y || [010]MgO и Z || [001]MgO. Для регистрации спектров гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4 использовалась геометрия „рассеяния от торца“ (side-view backscattering) [17], когда волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света параллельна или перпендикулярна оси Z пленки. Для всех спектрограмм выполнена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности.

3. Результаты и обсуждение

На рентгенограмме многослойной гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4, полученной методом $\theta - 2\theta$, присутствуют только отражения (00l) от гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4 и отражения (002) и (004) от подложки MgO, что свидетельствует о параллельной ориентации слоев гетероструктуры относительно подложки (001)MgO. Вертикальная разориентировка относительно нормали к подложке, определенная по ширинам кривых

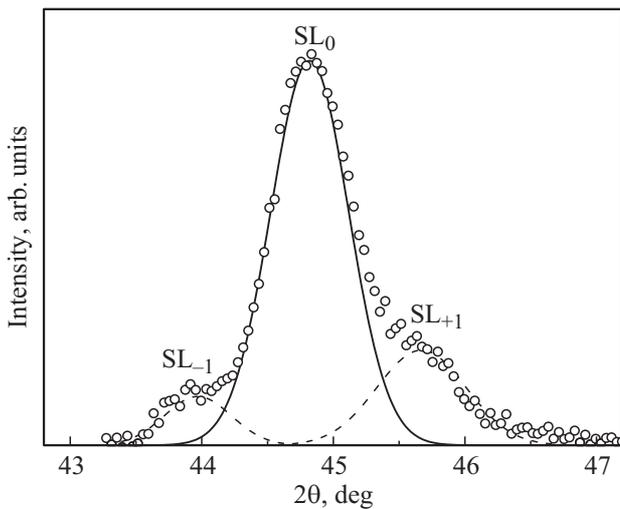


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы с профилем рефлекса (002) многослойной гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4 и разложение данного профиля на составляющие контуры.

качения отражения (002), составляет $\sim 2^\circ$. Фрагмент рентгенограммы в области рефлекса (002) гетероструктуры BST-0.8/BST-0.4, полученный методом $\theta-2\theta$ -сканирования, приведен на рис. 2.

Характерной особенностью рефлекса (002) является то, что он сильно размыт и асимметричен. Полученный экспериментальный профиль нельзя интерпретировать как наложение рефлексов двух независимых слоев BST-0.8 и BST-0.4 слоев. Анализ формы экспериментального профиля симметричного отражения (002) позволяет сделать вывод о том, что его можно представить в виде основного пика SL_0 и двух соседствующих спутников SL_{-1} и SL_{+1} (рис. 2). Это свидетельствует о наличии в структуре периодичности, характерной для сверхрешеток.

Период модуляции Λ определялся по угловым положениям спутников в рефлексе [18]

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

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ_{n+1} и θ_n — угловые положения соседних максимумов в рефлексе, n — порядок рефлекса по отношению к периоду модуляции Λ . Период модуляции сверхрешетки $\Lambda = L_{\text{BST-0.8}} + L_{\text{BST-0.4}}$, где $L_{\text{BST-0.8}}$ — толщина слоя BST-0.8, а $L_{\text{BST-0.4}}$ — толщина слоя BST-0.4. Таким образом, на основе данных рентгеновской дифрактометрии установлено, что период модуляции Λ сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 составляет 11.2 nm при толщинах слоев $L_{\text{BST-0.8}} = 5.4$ nm и $L_{\text{BST-0.4}} = 5.8$ nm.

Определение параметров c элементарных ячеек слоев сверхрешетки осуществлялось подгонкой расчетных профилей рефлексов к экспериментальным. Расчеты проводились в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей, как было описано в [19]. Процесс подгонки сопровождался варьированием числа

элементарных ячеек в слоях и параметров элементарных ячеек слоев. Толщина границы раздела между слоями не учитывалась, а также предполагалось, что толщина каждого слоя постоянна.

В результате обработки дифракционного профиля сверхрешетки определено, что параметры c элементарной ячейки слоев BST-0.8 и BST-0.4 больше, чем у объемных материалов, и равны 0.4047 и 0.4035 nm соответственно. В твердом растворе состава BST-0.8 параметры элементарной ячейки $c = 0.3991$ nm, $a = 0.3978$ nm, а состав BST-0.4 при комнатной температуре является кубическим с параметром решетки $a = 0.3929$ nm. Увеличение значений параметров c слоев BST-0.8 и BST-0.4 по сравнению с объемными свободными материалами может быть обусловлено сжатием в плоскости сопряжения. Таким образом, можно предполагать, что слои BST-0.8 и BST-0.4 тетрагонально искажены.

На рис. 3 представлены спектры КРС сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4, пленок BST-0.8 и BST-0.4, полученные при комнатной температуре в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$, соответствующей модам E -типа, в предположении тетрагональной симметрии [17]. Поскольку $E(\text{TO})$ -компонента мягкой моды соответствует смещениям ионов Ti относительно кислородного октаэдра в плоскости, параллельной подложке, ее частота чувствительна к величине двумерного зажатия в гетероструктуре. Частота мягкой моды $E(\text{TO})$ в пленке BST-0.8

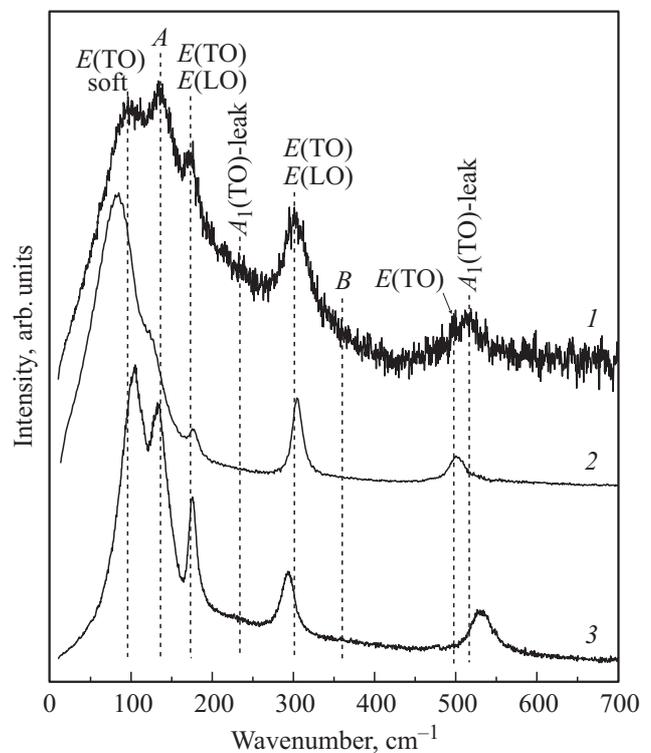


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 (1), пленок BST-0.8 (2) и BST-0.4 (3), полученные в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ при комнатной температуре.

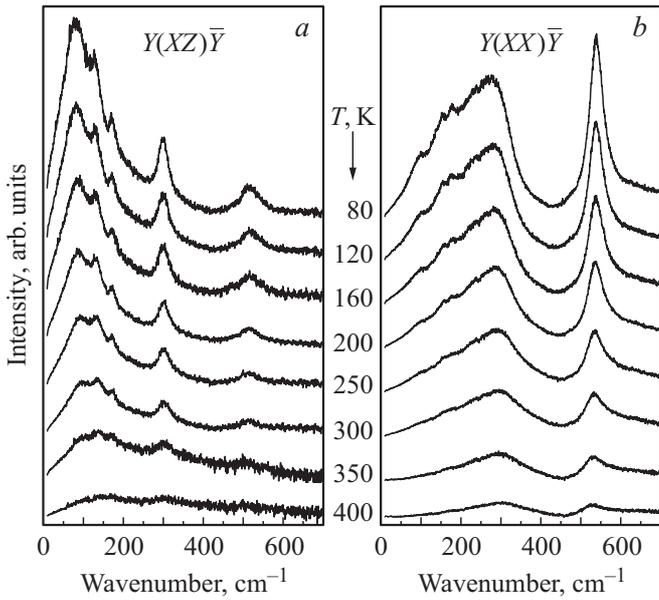


Рис. 4. Поляризованные спектры КРС сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4, полученные в геометриях рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ (a) и $Y(XX)\bar{Y}$ (b) при различных температурах.

составляет 81 cm^{-1} , а ее полуширина равна 66 cm^{-1} . В пленке BST-0.4 частота мягкой моды $E(\text{TO})$ при комнатной температуре значительно выше (103 cm^{-1}), а полуширина составляет 41 cm^{-1} . В сверхрешетке, состоящей из чередующихся слоев BST-0.8 и BST-0.4, мягкая мода $E(\text{TO})$ находится на частоте 95 cm^{-1} , ее полуширина равна 84 cm^{-1} . Как видно из рис. 3, подобным образом ведут себя все фоновые моды в спектрах КРС пленок BST-0.8 и BST-0.4 и сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4. Таким образом, спектр КРС сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ можно интерпретировать как суперпозицию спектров пленок BST-0.8 и BST-0.4.

На рис. 4, a,b приведены температурные зависимости поляризованных спектров КРС сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 в интервале частот $10 < \nu < 700\text{ cm}^{-1}$ в геометриях рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Y(XX)\bar{Y}$. Для тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в спектрах КРС в диагональной геометрии рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ наблюдаются продольные (LO) и поперечные (TO) оптические моды симметрии A_1 , мода B_1 , а также проникающий из недиагональной геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ вклад моды $E(\text{TO})$ в низкочастотной области ($80\text{--}90\text{ cm}^{-1}$). Спектры, полученные в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$, содержат моды $E(\text{TO})$ и $E(\text{LO})$ и незначительный вклад линий A_1 -типа (270 и 535 cm^{-1}), проникающих из диагональных геометрий рассеяния.

Как известно [20], в параэлектрической фазе кристалла BaTiO_3 с симметрией O_h^1 наблюдаются две широкие полосы, обусловленные беспорядком, на частотах около 260 и 530 cm^{-1} , несмотря на то что все оптические моды запрещены в КРС. При понижении температуры на фоне этих широких полос, имеющих сложную

структуру, при переходе из параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую появляются узкие линии полярных мод. Аналогичное температурное поведение фоновых мод в спектрах КРС наблюдается и в исследуемой сверхрешетке ниже 350 K . Из рис. 4 можно видеть, что с ростом температуры все изменения в спектрах происходят плавно, интенсивность полярных мод монотонно возрастает с понижением температуры. Отметим, что признаков фазовых переходов, которые имеют место в объемных образцах твердых растворов BST-0.8 и BST-0.4 не наблюдается.

Из температурной зависимости спектров в геометрии рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ видно, что заметного изменения частот A_1 -мод не наблюдается в интервале температур $80\text{--}350\text{ K}$ (рис. 4, b). На основе анализа температурной зависимости фоновых мод в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ можно отметить, что частоты полярных мод $E(\text{TO})$ -типа, наблюдаемых в спектрах сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4, слабо зависят от температуры. Их интенсивности постепенно уменьшаются, а полуширины увеличиваются с ростом температуры (рис. 4, a). В отличие от остальных фоновых мод $E(\text{TO})$ -компонента мягкой моды обнаруживает сильную температурную зависимость (рис. 5, a), но резких скачков параметров компонент мягкой моды при повышении температуры от 80 до 350 K не наблюдается. В сверхрешетке BST-0.8/BST-0.4 частота мягкой моды $E(\text{TO})$ составля-

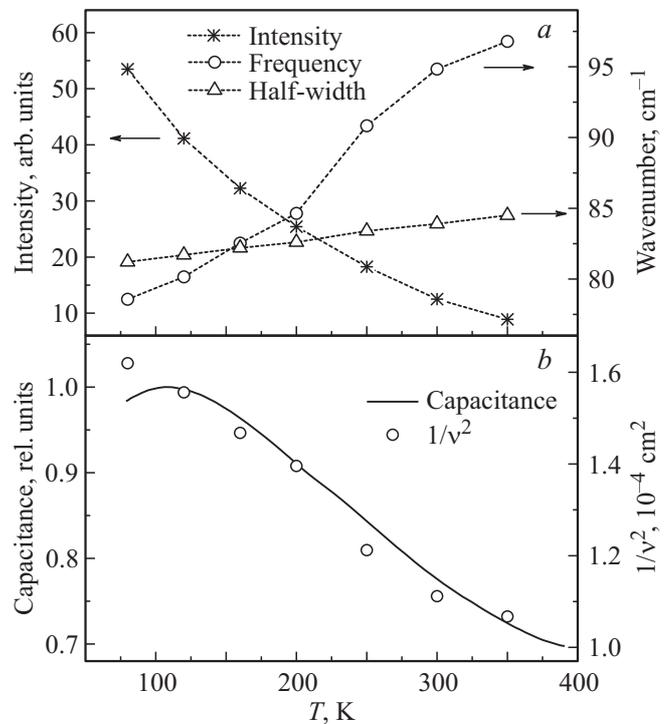


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности, частоты и полуширины мягкой моды $E(\text{TO})$ сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 (a), а также нормированной емкости (сплошная линия) сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4 и $1/\nu^2$ (точки) мягкой моды $E(\text{TO})$ (b).

ет 79 cm^{-1} при 80 К, а с ростом температуры монотонно повышается и достигает значения около 97 cm^{-1} при 350 К, одновременно растет ее полуширина от 81 до 85 cm^{-1} . На основе экстраполяции температурной зависимости интегральной интенсивности мягкой моды $E(\text{TO})$ можно предполагать, что в данной сверхрешетке переход в параэлектрическую фазу происходит при температуре $\sim 350 \text{ K}$.

В тетрагональной фазе диэлектрическая проницаемость в плоскости подложки ϵ_{\perp} определяется фононами E -симметрии, в то время как диэлектрическая проницаемость ϵ_{\parallel} определяется фононами A_1 -симметрии [20]. Доминирующий вклад в ϵ_{\perp} вносит частота ν поперечной мягкой моды $E(\text{TO})$, так что $\epsilon_{\perp} \sim 1/\nu^2$. На рис. 5, *b* приведены температурные зависимости нормированной емкости сверхрешетки BST-0.8/BST-0.4, измеренной в плоскости подложки, и $1/\nu^2$ мягкой моды $E(\text{TO})$. Можно видеть, что емкость, пропорциональная диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} , монотонно понижается при повышении температуры до 400 К. Аналогичным образом ведет себя $1/\nu^2$ мягкой моды $E(\text{TO})$ в интервале температур 80–350 К (рис. 5, *b*). Таким образом, можно сделать вывод, что поведение низкочастотной поперечной мягкой моды $E(\text{TO})$ обуславливает монотонную температурную зависимость статической диэлектрической проницаемости исследуемой сверхрешетки.

4. Заключение

Методом ВЧ-катодного распыления синтезирована сверхрешетка BST-0.8/BST-0.4 с тетрагонально искаженными наноразмерными слоями. Исследование морфологии поверхности этой сверхрешетки методом атомно-силовой микроскопии показало, что поверхность является зеркально-гладкой со средней шероховатостью 0.13 nm , что дает возможность интегрировать гетероструктуры такого типа в устройства микросистемной и СВЧ-техники в качестве базового элемента. На основе данных рентгеновской дифрактометрии установлена полная параллельная ориентация пленки и подложки, определены параметры ячеек слоев сверхрешетки, а также и период модуляции сверхрешетки, равный 11.2 nm , величина которого хорошо согласуется с периодом, рассчитанным по скорости осаждения слоев. Исследованы температурные зависимости поляризованных спектров КРС BST-0.8/BST-0.4 и не обнаружено признаков фазовых переходов, которые имеют место в объемных образцах твердых растворов BST аналогичных составов. На основе температурной зависимости спектров КРС установлено, что в сверхрешетке переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу происходит при температуре $\sim 350 \text{ K}$. Анализ спектров КРС показал, что при увеличении температуры от 80 до 350 К частота мягкой моды $E(\text{TO})$ возрастает от 79 до 97 cm^{-1} . Установлено, что изменение статической диэлектриче-

ской проницаемости коррелирует с изменением частоты мягкой моды $E(\text{TO})$.

Авторы благодарят европейскую исследовательскую сеть FP7-ITN за возможность научного обмена по программе ITN–NOTEDEV.

Список литературы

- [1] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [2] O. Diéguez, S. Tinte, A. Antons, C. Bungaro, J.B. Neaton, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **69**, 212 101 (2004).
- [3] S. Lisenkov, L. Bellaiche. Phys. Rev. B **76**, 020 102(R) (2007).
- [4] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **83**, 144 108 (2011).
- [5] S. Rios, J.F. Scott, A. Lookman, J. Mc Ananey, R.M. Bowman, J.M. Gregg. J. Appl. Phys. **99**, 024 107 (2006).
- [6] M. ElMarssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F. De Guerville, Yu.I. Yuzyuk, I.P. Raevski. J. Appl. Phys. **108**, 084 104 (2010).
- [7] O.A. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. ФТТ **53**, 999 (2011).
- [8] A.I. Lebedev. J. Adv. Dielectr. **2**, 1 250 003 (2012).
- [9] A.S. Anokhin, O.A. Bunina, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, Yu.I. Yuzyuk, P. Simon. Thin Solid Films **545**, 267 (2013).
- [10] N. Ortega, A. Kumar, O. Resto, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. J. Appl. Phys. **114**, 104 102 (2013).
- [11] Ю.А. Тихонов, А.Г. Разумная, О.А. Маслова, И.Н. Захарченко, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. ФТТ **57**, 475 (2015).
- [12] Ю.А. Тихонов, И.Н. Захарченко, О.А. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. ФТТ **56**, 573 (2014).
- [13] J. Belhadi, M. ElMarssi, Y. Gagou, Yu.I. Yuzyuk, Y. El Mendi, I.P. Raevski, H. Bouyanfif, J. Wolfman. J. Appl. Phys. **116**, 034 108 (2014).
- [14] Yu.A. Tikhonov, A.G. Razumnaya, V.I. Torgashev, I.N. Zakharchenko, Yu.I. Yuzyuk, M. ElMarssi, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. Phys. Status Solidi RRL **9**, 68 (2015).
- [15] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [16] В.Б. Широков, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, P.E. Janolin, B. Dkhil. ФТТ **57**, 1503 (2015).
- [17] Ю.И. Юзюк. ФТТ **54**, 963 (2012).
- [18] F. Le Marrec, R. Farhi, M. ElMarssi, J.L. Dellis, M.G. Karkut, D. Ariosa. Phys. Rev. B **61**, R6447 (2000).
- [19] I.K. Schuller. Phys. Rev. Lett. **44**, 1597 (1980).
- [20] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, P.S. Porto. Phys. Status Solidi B **79**, 731 (1977).