

06,13

## Структурные и электрические характеристики двухслойных тонких пленок $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , осажженных на кремниевую подложку методом высокочастотного распыления при повышенных давлениях кислорода

© А.С. Анохин, С.В. Бирюков, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов<sup>¶</sup>

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

<sup>¶</sup> E-mail: mukhortov1944@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2018 г.

В окончательной редакции 13 августа 2018 г.)

Приведены результаты исследования тонких пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  толщиной 400–450 нм с различной ориентацией кристаллитов относительно нормали к плоскости подложки (100)Si. Установлено, что ориентацией кристаллитов можно управлять, варьируя состав подслоя  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  толщиной 4 нм. Использование  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  в качестве подслоя приводит к росту пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в монокристаллическом состоянии с плоскостью (001) параллельной плоскости подложки и с моноклинным искажением кристаллической структуры. Показано, что подслоем  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  приводит к формированию в пленке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  четырех ориентаций кристаллитов: (111), (117), (100) и (110) и к образованию в пленке двух групп доменов. Первая — с направлением поляризации перпендикулярно подложке и вторая — с поляризацией, направленной в интервале углов  $45.2\text{--}57^\circ$  относительно нормали к подложке. Показано, что в пленке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с подслоем  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  поляризация направлена к подложке и переключается в новое устойчивое состояние с направлением поляризации от подложки при приложении внешнего напряжения больше критического (4 В).

Исследование выполнено в рамках реализации Государственного задания по проекту № 0120-1354-247 и при поддержке РФФИ (грант № 16-29-14013).

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47126.179

### 1. Введение

Сегнетоэлектрический затвор в полевом транзисторе уже много лет привлекает внимание кажущейся простотой для создания энергонезависимой и электрически перепрограммируемой памяти [1–4]. При осаждении сегнетоэлектриков на кремниевую подложку для синтеза материала пленки требуются высокие температуры, что приводит к взаимной диффузии составляющих элементов на границе раздела сегнетоэлектрик–полупроводник [5,6] с образованием переходного слоя и деградации кристаллического качества. Все это ведет к нестабильности поляризованного состояния и уменьшению количества циклов перезаписи. Решить эти проблемы пытаются введением на границе раздела полупроводник–сегнетоэлектрик различных переходных слоев толщиной в несколько нанометров на основе простых оксидов, например  $\text{HfO}$  [7]. В структуре металл–сегнетоэлектрик–полупроводник (МСЭП), состоящей из двухслойного диэлектрика, при наличии тока проводимости сохранение поляризованного состояния ухудшается как за счет накопления заряда на границе сопряжения слоев с различными значениями диэлектрической проницаемости, так и за счет деполяризующего поля. Однако, если изоляционный слой ( $I$ -слой) имеет диэлектрическую проницаемость, соизмеримую с проницаемостью сегнетоэлектрического слоя ( $F$ -слой),

то поле переключения существенно уменьшается [8]. Последнее естественно приводит к уменьшению величины инжектированного заряда как в  $F$ -слое, так и в  $I$ -слое, а также и к уменьшению величины заряда на границе между  $I$  и  $F$ -слоями [9]. Именно поэтому в последнее время в качестве  $I$ -слоя используется  $\text{SrTiO}_3$  или твердый раствор  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  толщиной в несколько нанометров [10–12]. Таким образом, многослойная структура является многообещающей комбинацией для сегнетоэлектрической памяти, но поиск комбинации материалов для ее исполнения остается по-прежнему актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры МСЭП с двухслойным сегнетоэлектриком на основе  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  в качестве  $I$ -слоя и соединения типа Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в качестве  $F$ -слоя. Соединения типа Aurivillius на примере  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  применительно к сегнетоэлектрической памяти впервые исследовались в работах [13,14] из-за высокой спонтанной поляризации и температуры Кюри. Для получения пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  используются различные методы: осаждение из металлоорганических соединений (МОСVD) [15], импульсное лазерное осаждение (PLD) [16], молекулярно-лучевая эпитаксия (МБЕ) [17] и высокочастотное распыление [9,10]. Высокочастотное распыление является одним из перспективных методов в силу простоты обеспечения состава исходной керамической мишени в пленке.

## 2. Эксперимент и обсуждение

Для создания сегнетоэлектрических гетероструктур использовался разработанный нами способ осаждения [18] сегнетоэлектрических сложных оксидов, который используется в установке „Плазма 50 СЭ“. Отличие предложенного высокочастотного распыления от известных аналогов состоит в том, что рост пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильнооточного ( $> 100 \text{ W/cm}^2$ ) высокочастотного разряда при распылении керамической мишени при высоких давлениях кислорода ( $\sim 1 \text{ Torr}$ ) на кластерном уровне с последующим ростом их до пылевого состояния. Механизмами роста, степенью структурного совершенства, а тем самым и свойствами пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства  $q, p, b$ , где  $q$  — степень структурного совершенства пленки,  $p$  — давление кислорода,  $b$  — обобщенный параметр энергетического состояния пылевой компоненты, который определяется на основе пространственной оптической эмиссионной спектроскопии [18].

Формирование двухслойных структур проводилось на трех установках высокочастотного распыления „Плазма 50 СЭ“. В качестве мишеней использовалась керамика  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  или  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  для осаждения  $I$ -слоя, а сегнетоэлектрический  $F$ -слой осаждался из керамической мишени  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с параметрами орторомбической решетки  $a = 0.5448 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5408 \text{ nm}$  и  $c = 3.284 \text{ nm}$ . Спонтанная поляризация этого анизотропного по свойствам соединения составляет  $60$  и  $4 \mu\text{C/cm}^2$  вдоль  $a$  и  $c$  осей, соответственно [19]. Это открывает возможность для управления свойствами гетероструктур на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  путем создания различной преимущественной ориентацией кристаллитов пленки относительно подложки.

Подготовка подложек кремния перед осаждением включала удаление оксидного слоя в плавиковой кислоте ( $2 \text{ min}$ ) с последующей промывкой в деионизированной воде и сушкой сухим азотом. Время между удалением оксидного слоя и осаждением пленки  $I$ -слоя не превышало  $5 \text{ min}$ . После осаждения  $I$ -слоя толщиной  $10\text{--}15 \text{ nm}$  соответствующего состава температура подложки понижалась до  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода, после этого гетероструктура перемещалась во вторую камеру для нанесения  $F$ -слоя.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и вдоль подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\Theta$  —  $2\Theta$ -метод,  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) с использованием приставки для текстурированных образцов. Вертикальная разориентировка определялась по ширине на половине высоты кривых качения вокруг брэгговского угла для отражения (008).

Установлено, что при использовании в качестве  $I$ -слоя  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  с последующим осаждением  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в

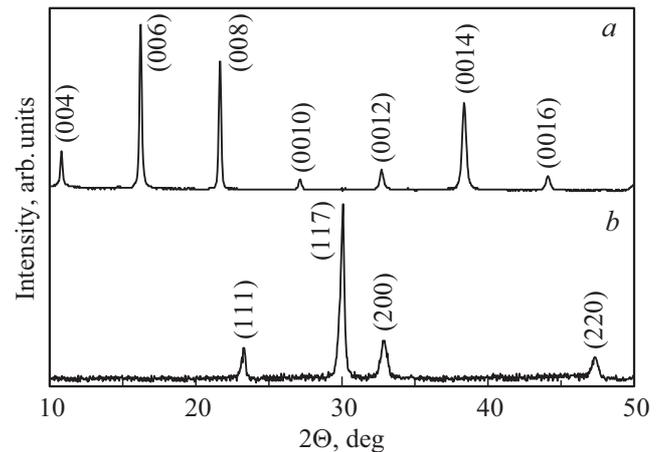


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (a) и  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с различной ориентацией кристаллитов (b).

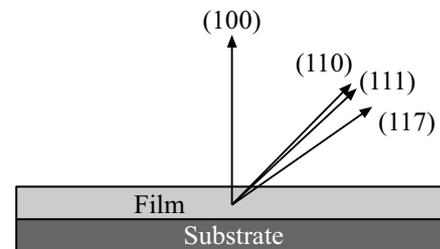


Рис. 2. Схематический рисунок поляризационных компонент в гетероструктуре  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  для ориентаций кристаллитов в пленке: (111), (117), (100), (110).

качестве  $F$ -слоя толщиной  $450 \text{ nm}$  при температуре подложки  $650^\circ\text{C}$  рост пленки происходит в монокристаллическом состоянии. Из рис. 1, a видно, что на рентгенограмме  $(001)\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  присутствуют только  $(00L)$  пики, соответствующие  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Это свидетельствует о том, что плоскость (001) пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  параллельна плоскости подложки, пленка является монокристаллической, оси  $a$  и  $b$  направлены вдоль подложки. Вертикальная разориентировка составляет примерно  $5$  градусов. Значение параметра элементарной ячейки по нормали к подложке  $c = 3.280 \text{ nm}$ , которое меньше, чем у объемного образца, что свидетельствует о присутствии в пленке двумерных напряжений растяжения в плоскости подложки.

Использование  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  в качестве  $I$ -слоя приводит к росту текстурированных пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . На рентгенограмме (рис. 1, b) присутствуют отражения только от четырех ориентаций кристаллитов в пленках: (111), (117), (200), (220). Для таких ориентаций кристаллитов угол  $\varphi$  между нормалью к плоскости подложки и осью  $a$  ячейки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  составляет  $0^\circ$  для (100)-ориентации,  $45.2^\circ$  для (110)-ориентации,  $45.6^\circ$  для (111)-ориентации и  $57^\circ$  для (117)-ориентации (рис. 2).

Параметры орторомбической решетки  $a = 0.5448$  nm,  $b = 0.5411$  nm и  $c = 3.289$  nm.

Динамика решетки пленок изучалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) из-за его высокой чувствительности к локальной микроструктуре и симметрии. Для получения спектров КРС в диапазоне  $50\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ( $\lambda = 514.5$  nm) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia, оснащенный фильтром NExT (Near-Excitation Tuneable filter). Спектр КРС регистрировался по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica ( $\times 50$  объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

Спектры КРС текстурированной гетероструктуры  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и монокристаллической  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  приведены на рис. 3. В спектрах пленочных образцов присутствует интенсивная линия первого порядка от подложки Si на частоте  $520\text{ cm}^{-1}$ , а также несколько линий Si второго порядка, которые частично перекрываются с фоном, и линии от пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Полученные нами спектры пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  хорошо согласуются с опубликованными ранее спектрами порошков и монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [20].

Выше температуры Кюри симметрия  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  является тетрагональной (пространственная группа  $I4/mmm$ ), при переходе в сегнетоэлектрическую фазу октаэдры  $\text{TiO}_6$  практически не искажаются, а переход сопровождается разворотом октаэдров в плоскости  $a\text{--}b$  и их отклонением от оси  $c$ , что приводит к понижению симметрии до моноклинной  $B1a1$  [11]. Однако угол моноклинности в кристалле  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  достаточно мал и по рентгеноструктурным данным такую структуру можно считать псевдоорторомбической. Согласно фактор-групповому анализу [20] в параэлектрической фазе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с симметрией  $I4/mmm$  в спектрах следует ожидать 16 КРС-активных мод ( $6A_{1g} + 2B_{1g} + 8E_g$ ). При переходе в сегнетоэлектрическую фазу снимается вырождение у двукратно вырожденных  $E_g$  фононов и для орторомбического  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  правила отбора допускают 24 КРС-активные моды ( $6A_g + 2B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{3g}$ ). Однако в спектре монокристаллической пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (образец  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) с ориентацией оси  $c$  перпендикулярно подложке при комнатной температуре наблюдается 18 линий. Это может быть вызвано моноклинными искажениями кристаллической структуры. Действительно в этом случае расщепление вырожденных мод мало и близкие по частотам моды сильно перекрываются, а часть линий не удается наблюдать из-за их малой интенсивности. Поэтому в спектре эпитаксиальной пленки  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  по сравнению с  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  увеличивается количество линий (рис. 3), появляются новые узкие пики, которые могут быть связаны с увеличением моноклинности пленки титаната висмута, что и приводит к дополнительным КРС-модам [21].

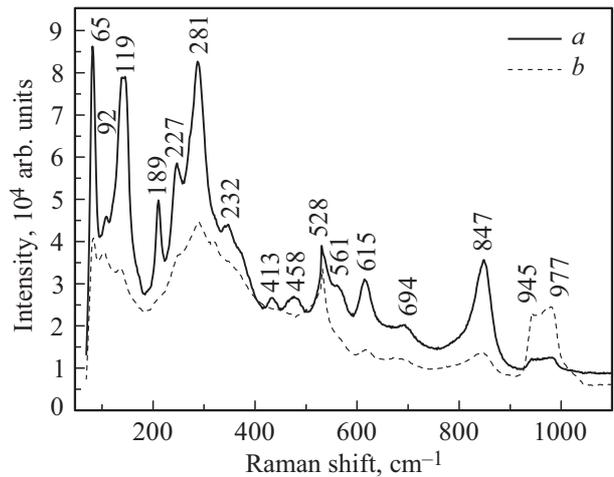
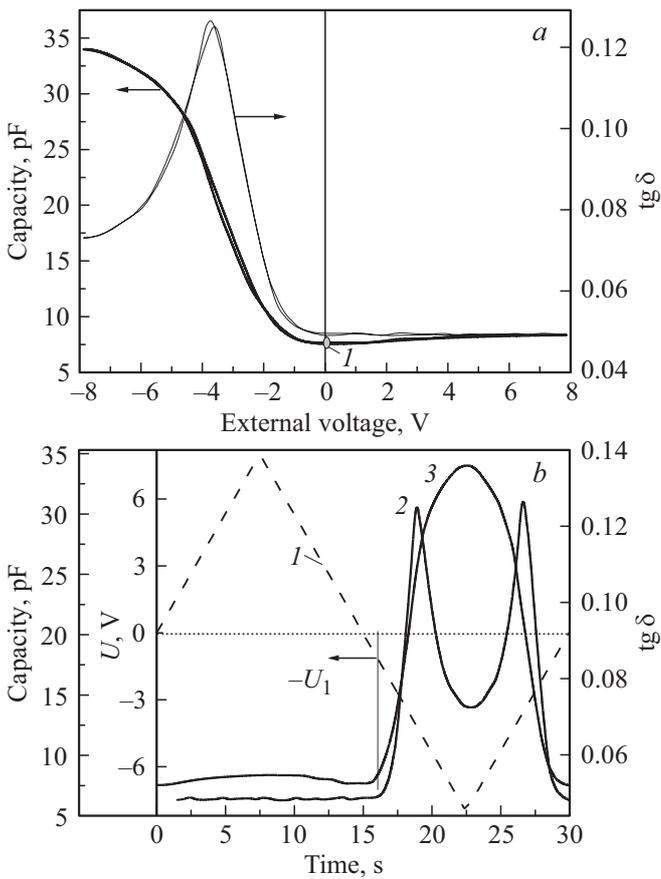


Рис. 3. Спектры КРС монокристаллической пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (a) и текстурированной пленки (b).

Низкочастотная область КРС-спектра титаната висмута (ниже  $200\text{ cm}^{-1}$ ) относится к колебаниям ионов  $\text{Bi}^{3+}$  как в  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -слое, так и относительно кислородных октаэдров. Фонные моды, лежащие в области спектра выше  $200\text{ cm}^{-1}$ , относятся к колебаниям  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{TiO}_6$ -октаэдров. Линии в области частот  $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  отображают деформационные колебания O–Ti–O-связей, а в области  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям. Высоочастотные линии  $840\text{--}860\text{ cm}^{-1}$  ответственны за валентное колебание O–Ti–O-связей, но уже в октаэдре  $\text{TiO}_6$  [20]. Из приведенных спектров видно, что в монокристаллической пленке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  существенно изменились колебания только связанные с  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{TiO}_6$ -октаэдрами (линия  $268\text{ cm}^{-1}$  для монокристалла [22]), что проявилось в смещении линии до  $281\text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, двумерные напряжения растяжения (данные рентгеноструктурного анализа) в монокристаллической пленке существенно сказываются только на КРС активную моду, связанную с колебаниями  $\text{Ti}^{4+}$ - и  $\text{TiO}_6$ -октаэдров.

Для проведения диэлектрических измерений на поверхность пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  осаждались электроды Al с подслоем Cr методом термического испарения через маску с отверстиями диаметром  $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ , а вся противоположная поверхность Si также металлизировалась Al с подслоем Cr. Приведенные ниже результаты измерений вольт-фарадных характеристик (ВФХ) относятся к структурам, в которых плотность токов утечки не превышала  $10^{-12}\text{--}10^{-11}\text{ A/cm}^2$  при напряженности электрического поля от 0 до  $1\text{ MV/cm}$ .

Измерения ВФХ на гетероструктурах  $\text{Al} + \text{Si} + \text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{Al}$  проводились с помощью автоматизированного измерительного комплекса на базе LCR-метра „Agilent 4980A“. Частота измерительного сигнала составляла  $1\text{ MHz}$  с напряжением  $10\text{ mV}$ . Внешнее полевое воздействие на гетероструктуру осуществлялось треугольным напряжением с амплитудой



**Рис. 4.** Характеристики гетероструктур  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при внешнем полевым воздействии: (a) — зависимость емкости и  $\text{tg } \delta$  от внешнего поля; (b) — зависимости поля (кривая 1),  $\text{tg } \delta$  (кривая 2) и емкости (кривая 3) от времени полевого воздействия.

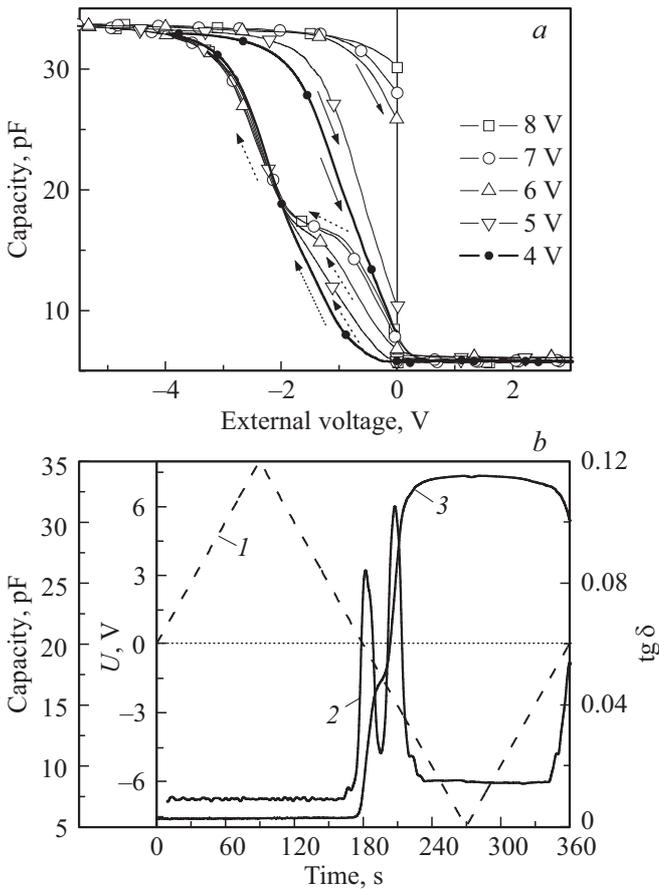
до 8 V и частотой (0.002–0.003) Hz. Следует заметить, что после воздействия на МСЭП-структуру полного периода внешнего смещения ее возвращали в исходное состояние подачей короткого импульса положительного напряжения, и только после этого измерялась ВФХ при другой амплитуде смещения.

На рис. 4, a приведены ВФХ для структуры  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , из которой следует, что до полевого воздействия она находится в состоянии с малым значением емкости, то есть существует постоянное смещающее поле, направленное к подложке и вызывающее обеднение заряда в приповерхностном слое кремневой подложки. По данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света пленка  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  имеет моноклинное искажение. Вектор поляризации в такой структуре лежит в плоскости  $a-c$  под углом  $\sim 5^\circ$  к поверхности пленки. Это приводит к появлению перпендикулярной к подложке компоненты поляризации  $P_{001}$ . Наличие пьезоактивности в структуре МСЭП (пьезомодуль  $d_{33} = (1-2) \cdot 10^{-12} \text{ Q/N}$ , измеренный по методике [23]),

позволяет утверждать, что площадь доменов с поляризацией, направленной к подложке, больше чем с поляризацией, направленной от подложки, т.е. существует естественная униполярность, подобная униполярности для пленок цирконата–титаната свинца [24]. Именно поэтому МСЭП-структуры в отсутствие внешнего поля для (001)Si  $n$ -типа ( $12 \Omega/\text{cm}$ ) находятся в состоянии с большой емкостью и с малой емкостью для Si  $p$ -типа (точка 1 на рис. 4, a). В первом случае в поверхностном слое кремния образуется обогащенный слой основных носителей, а во втором — область обеднения, т.е. после осаждения в такой гетероструктуре наблюдается устойчивый эффект поля без внешнего полевого воздействия. Поэтому эта униполярность определяется не условиями экранирования поляризации, а внутренними двумерными напряжениями в  $F$ -слое. ВФХ (рис. 4, a) для Si  $p$ -типа смещены в область отрицательных напряжений и внешними полями не удается переключить поляризацию на противоположное устойчивое направление, что проявляется в отсутствии гистерезисных закономерностей. Под действием положительного напряжения (рис. 4, b) происходит дополнительная поляризация в  $F$ -слое и увеличение униполярности в доменном строении. При смене знака напряжения при напряжении  $U_1 \approx -1.5 \text{ V}$  (рис. 4, b) абсолютная величина поляризации принимает нулевое значение (площади доменов с направлением поляризации к подложке и от подложки выравниваются). При напряжениях, превышающих  $(-U_1)$ , изменение площади доменов с направлением поляризации от подложки происходит пропорционально внешнему напряжению (рис. 4, b). После достижения напряжения максимального значения и при его уменьшении до  $-U_1$  система вновь переходит в исходное униполярное состояние. Таким образом, устойчивого состояния с направлением поляризации от подложки достичь не удается.

В МСЭП на (001)Si с двухслойным сегнетоэлектриком на основе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  в качестве  $I$ -слоя толщиной 5 nm и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в качестве  $F$ -слоя кристаллиты пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  можно разделить на два типа в зависимости от направления вектора поляризации: (1) вектор поляризации направлен вдоль нормали к поверхности подложки ((100)-ориентация) и (2) вектор поляризации направлен под углом к поверхности подложки ((110)-ориентация, (111)-ориентация и (117)-ориентация), то есть присутствуют отличные от нуля компоненты поляризации вдоль нормали к подложке (рис. 2). Особенности переключения для первой группы кристаллитов аналогичны рассмотренному выше случаю с реализацией 180°-доменной структуры для пленок. Естественно предположить, что ориентации из второй группы образуют в  $F$ -слое сложную доменную структуру. В настоящей работе мы не будем ее обсуждать, т.к. это предмет отдельного исследования, а рассмотрим особенности переключения поляризации на основе ВФХ для таких структур (рис. 5).

Естественное поляризованное состояние после создания МСЭП-структуры с подслоем  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$



**Рис. 5.** Характеристики гетероструктур  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при внешнем поле: (а) — зависимость емкости от внешнего поля; (б) — зависимости поля (кривая 1),  $\text{tg } \delta$  (кривая 2) и емкости (кривая 3) от времени полевого воздействия.

аналогично структуре, рассмотренной выше для  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с монокристаллическим слоем  $F$  и ориентацией поляризации в направлении (001). Поэтому можно предположить, что униполярное состояние определяется в основном кристаллитами с ориентацией (100). Для остальных кристаллитов с ориентациями (110), (111) и (117) переключение поляризации при внешнем поле будет сопровождаться возникновением механических напряжений, связанных с перестройкой доменной структуры. Поэтому внешнее положительное поле изменяет общую поляризацию двумя разными способами. В одном случае под действием поля происходит увеличение абсолютной величины поляризации  $P_{100}$ , которая направлена по нормали к пленке. Во втором случае под действием внешнего поля для кристаллитов с различными направлениями поляризации относительно нормали ( $45.2^\circ$  для  $P_{110}$ ,  $45.6^\circ$  для  $P_{111}$  и  $57^\circ$  для  $P_{117}$ ) кроме увеличения составляющей поляризации происходит и перестройка доменной структуры при напряжении меньше 4 В с сохранением направления вектора поляризации к подложке.

Естественно, эти два эффекта всегда происходят одновременно. Для  $P_{100}$  переключение поляризации под действием отрицательного напряжения не сопровождается изменениями внутреннего деформационного состояния и коэрцитивное поле будет существенно меньше, чем для кристаллитов, ориентированных так, что плоскости (111), (117), (110) параллельны плоскости подложки.

Установлено, что существует критическое значение внешнего положительного напряжения, при котором качественно изменяется характер ВФХ при воздействии отрицательного полупериода. Действительно, из рис. 5, а видно, что увеличение напряжения до +4 В не приводит к созданию доменной структуры, которая при воздействии отрицательного напряжения перестраивалась бы таким образом, чтобы создать устойчивое состояние с противоположным направлением поляризации по отношению к естественной униполярности. Однако дальнейшее увеличение положительного напряжения приводит к качественному изменению ВФХ. Это проявляется в увеличении окна памяти и переходе МСЭП-структуры под действием отрицательного напряжения в новое состояние с заменой обедненного слоя в полупроводнике на обогащенный, что проявляется в увеличении емкости (рис. 5, а). При достижении второго критического напряжения 7 В на ВФХ появляется четко выраженный перегиб в области отрицательных напряжений и МСЭП-структура переходит в новое устойчивое состояние (в течение 15 суток емкость уменьшалась на 4%) с направлением поляризации от подложки.

Наличие двух значений коэрцитивных полей для кристаллитов с различной доменной структурой хорошо видно на рис. 5, б. Первый максимум  $\text{tg } \delta$  можно отнести к переключению в кристаллитах с ориентацией (100), а второй для кристаллитов с плоскостью (111), (117), (110) параллельных подложке, имеющих практически одинаковые значения коэрцитивного поля. Можно предположить, что по аналогии с результатами работы [25] переключение поляризации в новое устойчивое состояние сопровождается уменьшением внутренних механических напряжений, обусловленных формированием новой доменной структуры при воздействии положительного напряжения больше критического значения.

### 3. Заключение

Впервые, используя прерывистое высокочастотное распыление, показана возможность создания монокристаллических пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с ориентацией оси  $c$  перпендикулярно подложке  $\text{Si}$  (001)  $p$ -типа ( $12 \Omega/\text{cm}$ ), применяя подслой  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  толщиной 4 нм. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) установлено, что монокристаллический слой  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  имеет моноклинное искажение кристаллической структуры и, как следствие, появляется поляризация в плоскости ( $c-a$ ) с преобладанием поляризации, направленной к подложке.

В том случае, когда в качестве подслоя использовался  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ , в осаждаемых пленках  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (400 nm) присутствовали четыре ориентации кристаллитов: (111), (117), (100) и (110). Таким образом, в пленке формировались две группы доменов. Одна — с направлением поляризации, перпендикулярным подложке, и вторая — с поляризацией, направленной в интервале углов  $45.2\text{--}57^\circ$  относительно нормали к подложке.

Показано, что в монокристаллических пленках  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с ориентацией оси  $c$  перпендикулярно подложке, внешним полемым воздействием не удается переключить поляризацию на противоположное устойчивое состояние. В МСЭП-структурах на основе  $\text{Si} + \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при внешнем полевым воздействии за счет перестройки доменного строения и уменьшения при этом внутренних механических напряжений можно переключить поляризацию с длительным эффектом поля в полупроводнике. В этом случае изменяется соотношение площадей доменов с различным направлением вектора поляризации, направление вектора поляризации к подложке уже не является доминирующим и становится возможным его переключение под действием внешнего поля в состояние с направлением от подложки, которое является устойчивым. Поэтому предложенный в работе способ управления структурой пленок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и электрофизическими параметрами МСЭП за счет создания промежуточного подслоя может иметь важное прикладное и фундаментальное значение при исследовании полевого эффекта в структурах металл–сегнетоэлектрик–полупроводник.

## Список литературы

- [1] V. Mukhortov, V. Dudkevich, S. Tolstousov, E. Fesenko. *Ferroelectric Lett.* **1**, 51 (1983).
- [2] B.-E. Park, S. Imada, E. Tokumitsu, H. Ishiwara. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1390 (1998).
- [3] J. Scott, C.P. de Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [4] S.Y. Wu. *IEEE Trans. Electron Dev.* **ED-21**, 499 (1974).
- [5] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *ФТТ* **54**, 843 (2012).
- [6] V.I. Petrovsky, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov. *Integr. Ferroelectrics* **3**, 59 (1993).
- [7] B.-E. Park, H. Ishiwara. *Ferroelectrics* **293**, 145 (2003).
- [8] M.D. McDaniel, T.Q. Ngo, S. Hu, A.B. Posadas, A.A. Demkov, J.G. Ekerdt. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 041301 (2015).
- [9] J.H. Ngai, D.P. Kumah, C.H. Ahn, F.J. Walker. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 062905 (2014).
- [10] T.Q. Ngo, A.B. Posadas, M.D. McDaniel, C. Hu, J. Bruley, E.T. Yu, A.A. Demkov, J.G. Ekerdt. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082910 (2014).
- [11] F. Niu, B.W. Wessels. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1053 (2007).
- [12] V. Vaithyanathan, J. Lettieri, W. Tian, A. Sharan, A. Vasudevarao, Y.L. Lid, A. Kochhar, H. Ma, J. Levy, P. Zschack, J.C. Woicik, L.Q. Chen, V. Gopalan, D.G. Schlom. *J. Appl. Phys.* **100**, 024108 (2006).
- [13] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillan, M.C. Scott, J.F. Scott. *Lett. Nature* **374**, 627 (1995).
- [14] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Joe. *Lett. Nature* **401**, 682 (1999).
- [15] H. Wang, M. Ren. *J. Mater. Res.* **21**, 1782 (2006).
- [16] O. Khorkhordin, C. Yeh, B. Kalkofen, E. Burte. *J. Cryst. Proc. Technology* **5**, 49 (2015).
- [17] K.-H. Chen, C.-C. Diao, C.-F. Yang, B.-X. Wang. *Ferroelectrics* **385**, 46 (2009).
- [18] В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. ЮНЦ РАН, Ростов н/Д (2008). 224 с.
- [19] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, A.C. Willis. *Acta Cryst. B* **46**, 474 (1990).
- [20] P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J.G. Thompson. *J. Solid State Chem.* **114**, 112 (1995).
- [21] H. Idink, V. Srikanth, W.B. White, E.C. Subbarao. *J. Appl. Phys.* **76**, 1819 (1994).
- [22] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5559 (1994).
- [23] С.В. Бирюков, Ю.И. Головки, С.И. Масычев, В.М. Мухортов, А.П. Шелепо. *ЖТФ* **79**, 90 (2009).
- [24] Д.А. Киселева, А.Л. Холкин, А.А. Богомолов, О.Н. Сергеева, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *Письма в ЖТФ* **34**, 28 (2008).
- [25] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, С.В. Бирюков, А.П. Ковтун, С.П. Зинченко. *ФТТ* **60**, 1741, (2018).

Редактор К.В. Емцев