

# Исследование сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ методом дифракции рентгеновских лучей

© О.А. Маслова<sup>1</sup>, И.Н. Захарченко<sup>1</sup>, О.А. Бунина<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, USA

E-mail: olga\_8611@pochta.ru

Методом дифракции рентгеновских лучей проведено исследование образцов сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (BT/BST-x). Установлена полная параллельная ориентация всех пленок и подложки, определены периоды модуляции  $\Lambda$  сверхрешеток, параметры ячейки, усредненной по периоду  $\Lambda$ , и параметры отдельных компонент сверхрешеток.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00666а).

## 1. Введение

В последние годы периодические гетероструктуры на основе чередующихся слоев сегнетоэлектрических перовскитов, обладающие отличными диэлектрическими свойствами, привлекают повышенное внимание за счет возможности их применения в различных устройствах опто- и микроэлектроники, таких как энергонезависимые функциональные устройства динамической оперативной памяти, интегральные устройства и перестраиваемые устройства СВЧ-диапазона [1–3]. В частности, в искусственных сверхрешетках могут быть достигнуты одновременно высокие значения диэлектрической постоянной и значительная поляризация, что не свойственно сегнетоэлектрическим тонким пленкам на основе одного состава [1,4,5]. Изготовив сверхрешетки с чередованием в них слоев исходных материалов (например,  $\text{BaTiO}_3$ ) и систем твердых растворов (например,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (BT/BST)), можно управлять физическими параметрами данных структур, варьируя в них соотношение определенных атомов [6,7]. Поскольку в такой системе структурные параметры смежных слоев различаются, между слоями разных составов будут возникать двумерные напряжения, величина которых будет влиять на физические свойства сверхрешеток. Варьируя состав слоев в сверхрешетках и контролируя таким образом величину деформации между слоями, можно управлять сегнетоэлектрическими свойствами данных структур.

В настоящей работе методом дифракции рентгеновских лучей исследованы образцы сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (BT/BST), изготовленные методом импульсного лазерного осаждения на подложках (001) MgO [6]. Дифракция рентгеновских лучей известна как одна из наиболее надежных методик для исследования деформации эпитаксиальных слоев в сверхрешетках [8–10], поскольку позволяет получить информацию о структурном совершенстве пленок, определить

параметры элементарной ячейки, а также установить ориентацию между пленкой и подложкой.

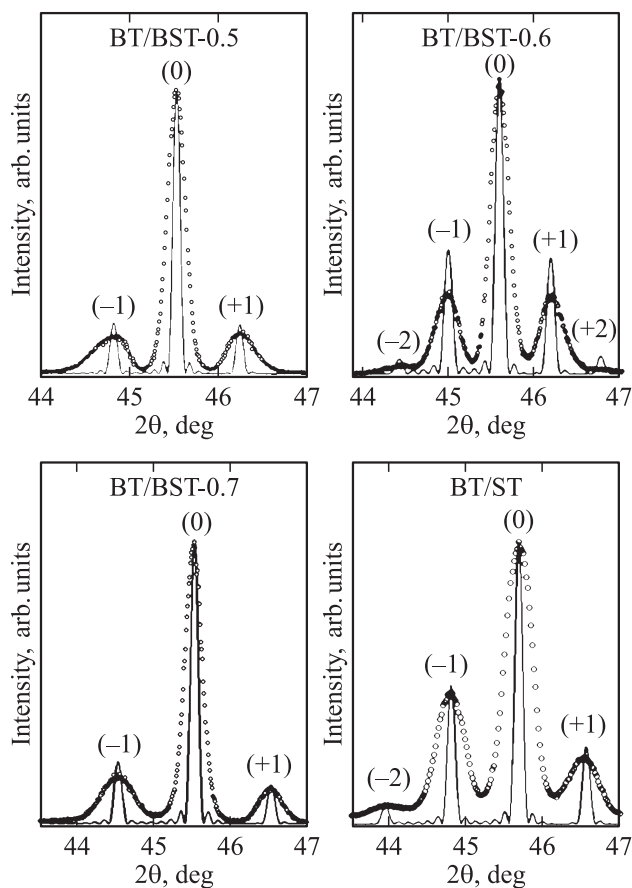
## 2. Экспериментальная часть

Сверхрешетки BT/BST-x были выращены на подложках (001) MgO методом импульсного лазерного осаждения путем попеременной фокусировки пучка лазерного излучения на стехиометрические мишени BT, ST и BST. В процессе синтеза использовался эксимерный лазер (KrF, 248 nm) с плотностью энергии лазерного излучения 1.5 J/cm<sup>2</sup> и частотой повторения импульсов 10 Hz. Температура подложек составляла 830°C, давление кислорода поддерживалось равным 200 mTorr. Период модуляции слоев  $\Lambda$  в сверхрешетках в каждом цикле осаждения был одинаковым и составлял 136 Å, общая толщина каждой пленки BT/BST 1000 nm. Для сравнительного анализа при аналогичных условиях была выращена пленка BT той же толщины.

Дифракционные профили всех образцов регистрировались дифрактометром Rigaku Ultima IV. В процессе получения дифрактограмм параллельный монохроматический пучок излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  формировался многослойным параболическим зеркалом и двухкристальным Ge (220) монохроматором. Исследования проводились с использованием методов  $\omega$ - $2\theta$ - и  $\phi$ -сканирования.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны профили рефлексов (00l) сверхрешеток BT/BST-x, полученные методом  $\omega$ - $2\theta$ -сканирования ( $\omega = 2\theta/2$ ). Каждый из рефлексов содержал главный (main) максимум и сателлиты, как правило, возникающие при дифракции рентгеновских лучей на сверхрешетках [2,11]. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии примесных фаз во всех исследуемых образцах, поскольку в дифрактограммах не наблюдается рефлексов, обусловленных дополнительными фазами.



**Рис. 1.** Дифрактограммы сверхрешеток BT/BST- $x$ , полученные методом  $\omega$ - $2\theta$ -сканирования ( $\omega = 2\theta/2$ ), и результаты подгонки профилей рефлексов (002). Экспериментальные профили показаны кружками, расчетные профили — сплошными линиями. Различия между расчетными и экспериментальными данными обусловлены несовершенством межслоевых интерфейсов, не включенных в модель подгонки.

На основании результатов  $\varphi$ -сканирования рефлексов (103), (113), (114), (024) был установлен факт эпитаксиального роста пленки BT и сверхрешеток BT/BST- $x$  на подложках MgO и их полная параллельная ориентация относительно подложек.

Исходя из углового положения сателлитов в рефлексе, по соотношению [2] был определен период модуляции

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

где  $\lambda$  — длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ ;  $\theta_{n+1}$  и  $\theta_n$  — угловые положения соседних максимумов в рефлексе.

По рентгенографическим данным, полученным от пленки BT, используя выражение Вульфа-Брэгга, мы определили параметр решетки пленки BT, перпендикулярный подложке (out-of-plane parameter), который составил  $4.014 \text{ \AA}$  и соответствовал усредненному значению параметров тетрагонального монокристаллического BT  $c = 4.036 \text{ \AA}$  и  $a = 3.992 \text{ \AA}$ .

Параметры решетки составных слоев сверхрешеток определялись при помощи подгонки расчетных инте-

гральных интенсивностей рефлексов к экспериментальным. В соответствии с процедурой, описанной в [7,12], использовалась модель, основанная на идеальной структуре сверхрешетки. Определение параметров элементарных ячеек слоев в сверхрешетках  $c_1$  (BT) и  $c_2$  (BST) в направлении [001] проводилось путем подгонки расчетных соотношений интегральных интенсивностей компонент в рефлексах (00 $l$ ) к экспериментальным значениям. Использовалась модель [13], в которой межплоскостные расстояния  $d_{001}$  (параметры  $c_1$  и  $c_2$ ) оставались неизменными в слоях, тогда

$$\Lambda = d_{001}(\text{BT}) \cdot N_1 + d_{001}(\text{BST}) \cdot N_2 = d_{001} \cdot N,$$

$$N = N_1 + N_2,$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  — число плоскостей (001) в слоях,  $d_{001}$  — среднее межплоскостное расстояние (средний параметр  $c$ ) в периоде  $\Lambda$ . Распределение интенсивностей в рефлексах (00 $l$ ) рассчитывалось в кинематическом приближении, возможные вариации параметров вблизи интерфейса между слоями не рассматривались. Относительные интенсивности сателлитов и основного пика, а также асимметрия в распределении интенсивностей сателлитов в рефлексе определяются параметрами  $c_1$ ,  $c_2$  и структурными факторами слоев сверхрешетки.

Результаты подгонки расчетных профилей (размытие расчетных профилей аппаратурной функцией не учитывалось) приведены на рис. 1. Различия между экспериментальными данными и подгоночными кривыми могут быть обусловлены несовершенством межслоевых интерфейсов, которые не включены в модель подгонки.

Зависимость параметров  $c$  от содержания Sr в слоях BST представлена на рис. 2 одновременно с параметрами решетки кристаллов BT и ST. Очевидно, что параметры слоев BT практически одинаковы при концентрациях Sr  $x = 0.4$ – $0.6$  и соответствуют параметру решетки пленки BT, перпендикулярному плоскости подложки. При содержании Sr  $x > 0.6$  в слоях BST наблюдается резкое увеличение параметра решетки слоев BT и достигает максимума при  $x = 0.7$ – $1$ . Значения параметров решетки BST-слоев линейно убывают с ростом содержания Sr в слоях BST, а их зависимость от  $x$  практически соответствует линейному закону Vegарда [14]. Это может быть обусловлено различными величинами деформации составных слоев BT/BST, в которых BT-слои подвержены сжатию со стороны окружающих их BST-слоев, а те, в свою очередь, растягиваются слоями BT за счет несоответствия параметров решетки в плоскости подложки.

Тем не менее, стоит отметить, что во всех случаях усредненный по каждой сверхрешетке параметр, определенный из условия Вульфа-Брэгга, соответствовал структуре, близкой к кубической. Результаты, полученные ранее при помощи спектроскопии КРС [6,7], подтверждают наличие двумерных искажений, индуцированных несоответствием параметров между BT- и BST-слоями и понижение симметрии от тетрагональной до моноклинной как в сверхрешетках, так и в пленке BT.

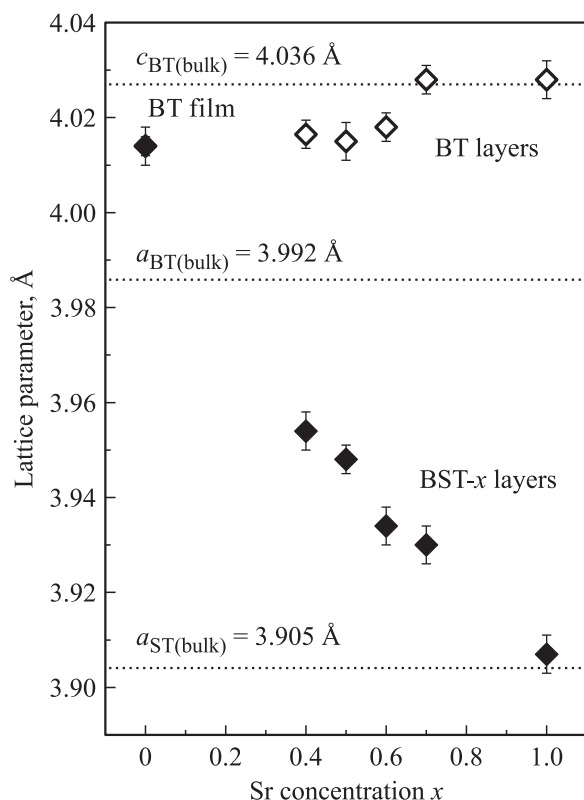


Рис. 2. Зависимость параметров  $c$  составных слоев сверхрешеток BT/BST- $x$  при различных концентрациях Sr в слоях BST- $x$ .

Таким образом, в исследуемых нами образцах, скорее всего, наблюдается небольшое моноклинное искажение, которое трудно выявить посредством дифракции рентгеновских лучей.

Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о специфическом механизме деформации слоев в сверхрешетках, при котором параметр ячейки слоев BT практически не меняется при концентрациях Sr  $x \leq 0.6$  в слоях BST, в то время как параметры решетки слоев BST уменьшаются с ростом концентрации Sr. При концентрациях Sr  $x > 0.6$  возрастание параметра слоев BT обусловлено влиянием слоев BST. Таким образом, существует возможность контролировать физические свойства в искусственных сверхрешетках и изготавливать композитные структуры с варьируемыми характеристиками посредством изменения состава слоев сверхрешеток.

#### 4. Заключение

Выполнено исследование искусственных сверхрешеток BT/BST с изменяющейся концентрацией Sr в слоях BST методом дифракции рентгеновских лучей. Посредством моделирования дифракционных профилей сверхрешеток определены параметры решетки составных слоев BT и BST. Обнаружено, что деформация слоев носит специфический характер, при котором с превышением

концентрации  $x = 0.6$  в BST-слоях последние оказывают влияние на BT-слои, способствуя увеличению их параметров.

#### Список литературы

- [1] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [2] F.L. Marrec, R. Farhi, M.E. Marssi, J.L. Dellis, G. Karkut, D. Ariosa. Phys. Rev. B **61**, R 6447 (2000).
- [3] R.R. Das, Yu.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **69**, 132 302 (2004).
- [4] B.D. Qu, M. Evstigneev, D.J. Johnson, R.H. Prince. Appl. Phys. Lett. **72**, 1394 (1998).
- [5] T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. J. Appl. Phys. **91**, 2290 (2002).
- [6] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **83**, 144 108 (2011).
- [7] O.A. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. ФТТ **53**, 999 (2011).
- [8] J.-P. Locquet, D. Neerincx, L. Stockman, Y. Bruynseraede, I.K. Schuller. Phys. Rev. B **39**, 13338 (1989).
- [9] T. Harigai, S.-M. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito, T. Tsurumi. Thin Solid Films **509**, 13 (2006).
- [10] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, T. Kawai. Vacuum **66**, 397 (2002).
- [11] F.D. Guerville, M.E. Marssi, I.P. Raevski, M.G. Karkut, Yu.I. Yuzyuk. Phys. Rev. B. **74**, 064 107 (2006).
- [12] P.R. Choudhury, S.B. Krupanidhi. Appl. Phys. Lett. **92**, 102 903 (2008).
- [13] A. Segmuller, A.E. Blakeslee. J. Appl. Cryst. **6**, 19 (1973).
- [14] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).