

На правах рукописи

СТРЮКОВ Даниил Валерьевич

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ
ПЛЁНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ (Ba, Sr)TiO₃,
(Sr, Ba)Nb₂O₆ И МУЛЬТИФЕРРОИКА BiFeO₃**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону
2018

Работа выполнена на кафедре «Нанотехнология» Южного федерального университета и частично в отделе физики, химии, информатики Южный научный центр РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **МУХОРТОВ** Владимир Михайлович
(ЮНЦ РАН, *отдел физики, химии, информатики, лаборатория физики тонких сегнетоэлектрических плёнок, заведующий*)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор **МИШИНА** Елена Дмитриевна
(МИРЭА - *Российский технологический университет, Физико-технологический институт, кафедра наноэлектроники, профессор*)

доктор физико-математических наук, профессор **БЛАГИН** Анатолий Вячеславович
(*Донской государственный технический университет, кафедра «Физика», заведующий*)

Ведущая организация: **Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова**

Защита диссертации состоится **06 февраля 2019** года в **14³⁰** часов на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** по физико-математическим наукам, спец. **01.04.07** – Физика конденсированного состояния, Южного федерального университета, в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте ЮФУ:
<http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/bd9e73f4-fd3a-4f72-be99-9669516cbc4a/>

Автореферат диссертации разослан « ____ » декабря 2018 года

Отзывы на автореферат диссертации (*укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail и с нумерацией страниц*) с заверенной Вашей подписью и с печатью организации, просим направлять в 2-х экземплярах Гегузиной Г.А., учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по почте на адрес: 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате *.pdf* на e-mail: geguzina@sfedu.ru.

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Необходимость создания высокоскоростных систем передачи, приема, сбора и обработки информации, а также её долговременного энергонезависимого хранения стимулирует разработку новых активных сред микроэлектроники с возможностью изменения их свойств. Многослойные сегнетоэлектрические плёнки являются не только традиционными объектами физики конденсированного состояния, но и наиболее перспективными кандидатами для создания новых функциональных устройств на их основе. Управление свойствами объёмных сегнетоэлектрических материалов обычно осуществляется вариациями состава, а в сегнетоэлектрических плёнках открывается новая возможность управления свойствами путём контролируемого изменения внутренних механических напряжений. Тонкая плёнки не разрушается даже при внутренних механических напряжениях, соответствующих нескольким процентам деформации элементарной ячейки.

Наличие внутренних напряжений в эпитаксиальных тонкоплёночных структурах обусловлено [1] несоответствием параметров решётки плёнки и подложки, а также соседних слоёв в многослойных структурах, возникновением кристаллических дефектов, существенной разницей в температурных коэффициентах линейного расширения плёнки и подложки, что является причиной зависимости напряжений от температуры, а также возникновением спонтанной поляризации при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при охлаждении плёнки после её осаждения.

Таким образом, в плёнке происходят структурные изменения, индуцированные механическим напряжением, и энергетически выгодными могут стать структурные состояния, не характерные для объёмных материалов или не наблюдавшиеся в них ранее. Свойства материала в виде тонкой плёнки могут существенно отличаться [2, 3] от свойств того же материала в объёмном кристаллическом состоянии. Так фазовые переходы в

эпитаксиальных сегнетоэлектрических плёнок радикально отличаются от наблюдающихся для соответствующих объёмных соединений и материалов. При достижении критической толщины плёнок могут исчезать сегнетоэлектрические свойства. К тому же в тонкоплёночных структурах могут возникать новые явления, например, двумерный электронный газ на границе раздела между двумя слоями [4], в том числе и между плёнкой и подложкой.

Одним из способов характеризовать напряжённое состояние эпитаксиальной тонкоплёночной структуры является определение деформации элементарной ячейки плёнки относительно элементарной ячейки объёмного образца того же состава, называемой деформацией несоответствия. Для определения деформаций несоответствия необходимо с высокой точностью определить кристаллографические характеристики плёнки или слоёв тонкоплёночной структуры. Основными методами для решения данной задачи являются рентгеноструктурный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света, которые дополняют друг друга и в комплексе позволяют изучать структуру и динамику решётки. Полученные таким образом деформации несоответствия являются одним из термодинамических параметров для построения фазовых диаграмм.

Таким образом, тема диссертации, посвящённой определению величины деформаций несоответствия в эпитаксиальных гетероструктурах и выявлению их влияния на диэлектрические свойства этих гетероструктур является **актуальной**.

Цель исследования: установить влияние деформаций элементарной ячейки на структурные и электрофизические характеристики однослойных и многослойных гетероструктур сегнетоэлектриков $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ и мультиферроика BiFeO_3 , полученных на монокристаллических подложках MgO и Si .

Объекты исследований:

- двухслойные плёнки с различным чередованием слоев $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллических подложках (001) MgO;
- плёнки BiFeO_3 на монокристаллических подложках (001) MgO и плёнки BiFeO_3 с подслоем $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллических подложках (001) MgO;
- двухслойные плёнки с различным чередованием слоёв $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на монокристаллических подложках (001) Si.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить методами рентгенодифракционного анализа структурного состояния каждого слоя однослойных и многослойных тонких плёнок: параметров решетки, структурного совершенства, ориентации кристаллографических осей плёнки относительно подложки.

2. Определить деформации элементарных ячеек, характеризующие напряженное состояние, каждого слоя однослойных и многослойных тонких плёнок.

3. Выявить изменения структурного состояния тонкой плёнки при добавлении к ней дополнительного слоя или смене порядка чередования слоёв в гетероструктуре.

4. Выявить особенности динамики решетки в эпитаксиальных плёнках различной толщины на монокристаллических подложках MgO.

5. Определить диэлектрические параметры гетероструктур и установить влияние внутренних напряжений на их диэлектрические параметры.

Научная новизна. В диссертации впервые

1. Показана разница в знаке возникающих деформаций в гетероструктурах $\text{MgO}\backslash\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3\backslash\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и $\text{MgO}\backslash\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3\backslash\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ в зависимости от порядка чередования, а не от состава этих слоёв.

2. Получены экспериментальные данные и построены зависимости деформаций каждого из слоёв двухслойных гетероструктур $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{BiFeO}_3$ от толщины.

3. Установлено, что в диапазоне толщин $80\div 200$ нм все слои гетероструктур $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{BiFeO}_3$ имеют моноклинную симметрию элементарной ячейки, независимо от того, растягивающие или сжимающие двумерные механические напряжения присутствуют в слоях.

4. Созданы двухслойные гетероструктуры на основе $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ при прямом их осаждении на подложку (100)Si.

5. Обнаружена униполярность поляризованного состояния гетероструктур $\text{Si}/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Si}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ с преимущественным направлением поляризации к подложке независимо от типа легирования кремниевой подложки.

6. Показана возможность создания двух устойчивых состояний с различной ёмкостью при добавлении подслоя $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ в структуры $\text{Si}/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Si}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

Практическая значимость. В работе показано, что в слоях многослойных сегнетоэлектрических гетероструктур можно управлять внутренними механическими напряжениями, что позволяет изменять диэлектрические свойства подобных гетероструктур и добиваться термостабильности их свойств, что, в свою очередь, позволило бы применять их в электрически перестраиваемых фазовращателях, резонаторах, фильтрах для миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, сверхскоростных оптических модуляторах. Использование в слоях гетероструктур однофазного мультиферроика феррита висмута может добавить к сегнетоэлектрическим свойствам магнитоэлектрический эффект, необходимый для создания на их основе элементов магнитной памяти и сенсоров магнитного поля. Использованный в диссертации способ осаждения

позволяет получать текстурированные поликристаллические плёнки, в том числе, и сегнетоэлектрические, на кремниевых подложках, что открывает возможность создания новых видов транзисторов, высокоскоростных и энергонезависимых элементов памяти, а также микро- (МЭМС) и нанoeлектромеханических систем (НЭМС), так как современная микроэлектроника построена на кремнии.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. В двухслойных эпитаксиальных гетероструктурах $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ с толщиной каждого слоя 40 нм возникают двумерные деформации растяжения в слоях, примыкающих к подложке, и деформации сжатия в верхних слоях, при этом гетероструктуры имеют различные температуры максимумов диэлектрической проницаемости: 212 К для первой гетероструктуры и 91 К для второй, что существенно ниже температур фазового перехода однослойных плёнок таких же составов.

2. В двухслойных эпитаксиальных гетероструктурах $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{FeO}_3$ возникают двумерные деформации растяжения при толщинах <100 нм и сжатия – при толщинах ≥ 100 нм, но симметрия элементарной ячейки каждого из слоев моноклинная и не зависит от типа деформации: сжатия или растяжения.

3. В сегнетоэлектрических гетероструктурах $\text{Si}/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, не зависимо от типа легирования кремниевой подложки, за счет наличия двумерных напряжений формируется доменная структура с поляризацией, направленной к подложке. Добавление подслоя $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ в данную структуру ($\text{Si}/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) изменяет величину деформации элементарной ячейки, что приводит к возникновению двух устойчивых состояний при полевом воздействии.

Апробация работы проходила на Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону 2012, 2013, 2015), Международном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем» (Лоо, 2012), «Joint International symposium ISFD-11th-RCBJSF» (Екатеринбург, 2012), международном симпозиуме «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (Туапсе, 2013), Национальной молодёжной научной школе по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования» (Москва, 2015), «15th European Powder Diffraction Conference (EPDIC15)» (Бари, Италия, 2016).

Публикации автора. Основные результаты автора опубликованы в 17 работах, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, и 11 статей и тезисов докладов - в трудах международных и всероссийских конференций.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием комплекса аттестованных приборов и современных апробированных методов исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов и их непротиворечивостью с известными литературными данными, а также подтверждается успешной апробацией их на конференциях и в опубликованных работах.

Личный вклад автора. Определение темы и задач диссертационной работы, анализ, обсуждение и обобщение основных результатов, выводов и научных положений, выносимых на защиту, выполнены автором совместно с научными руководителями, докторами физ.-мат. наук Юзюком Юрием Ивановичем и Мухортовым Владимиром Михайловичем. Автор лично обработал все рентгendifракционные данные исследуемых объектов, выявил закономерности изменения напряженного состояния плёнок при изменении толщин и порядка напыления слоёв. Рентгendifракционные данные получены совместно с Буниной О.А. Образцы плёнок и многослойных

гетероструктур были синтезированы совместно с Мухортовым В.М. и Павленко А.В. Спектры КРС получены совместно с Разумной А.Г. и Анохиным А.С. Автор выражает искреннюю благодарность за обсуждение результатов рентгенодифракционного исследования Буниной О.А., Головки Ю.И. и Захарченко И.Н.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, выводов, списка цитируемой литературы из 139 источников и списка публикаций автора, изложенных на 115 страницах, включая 40 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов и обоснована их достоверность.

Первый раздел содержит аналитический обзор литературы, описывающий особенности сегнетоэлектрических материалов в виде тонких плёнок и возможности их применения. Особое внимание уделено влиянию напряжений, возникающих в материале из-за осаждения на подложку, на его структуру и свойства, а также релаксации этих напряжений в таких гетероструктурах. Рассмотрены возможности изменения напряжённого состояния и особенности его изменения различными способами. Обоснованы задачи диссертации. Отдельно рассмотрены основные результаты получения тонких плёнок сегнетоэлектриков на кремниевых подложках из-за огромного потенциала их применения.

Второй раздел содержит краткую характеристику выбранных материалов, условия и особенности получения исследуемых эпитаксиальных гетероструктур, а также описание экспериментальных методов, использованных в работе для достижения поставленной цели.

В третьем разделе описаны основные результаты исследования двух групп эпитаксиальных гетероструктур на подложках MgO: титаната бария-стронция и феррита висмута. Вначале рассматриваются плёнки $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3(\text{BST04})/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(\text{BST08})$ и $\text{MgO}/\text{BST08}/\text{BST04}$, в которых толщина каждого из слоёв 40 нм, а также для сравнения были получены однослойные плёнки $\text{MgO}/\text{BST04}$ и $\text{MgO}/\text{BST08}$.

Рентгенодифракционное исследование в нашей работе [А7] гетероструктур титаната бария-стронция показало отсутствие примесных фаз, а также был доказан эпитаксиальный рост всех исследованных структур, при этом вертикальная разориентировка слоев плёнок не превышает 0.6° , а азимутальная – 0.5° для всех исследованных плёнок. Детальное исследование образцов выявило (рис. 1) наличие особенностей в структуре полученных θ - 2θ отражений – двойные рефлексии в случае двухслойных структур и одиночные рефлексии в случае однослойных. При сравнении рентгенограмм однослойных и двухслойных плёнок обнаружено, что двойные рефлексии являются следствием раздельного рассеяния каждым из слоёв BST04 и BST08.

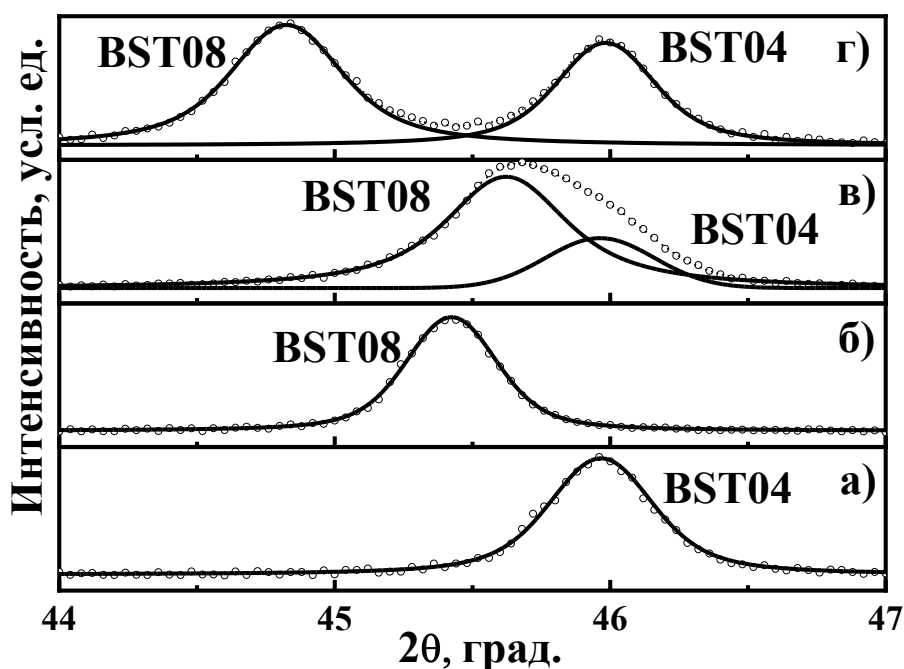


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм: $\text{MgO}/\text{BST04}$ (а), $\text{MgO}/\text{BST08}$ (б), $\text{MgO}/\text{BST08}/\text{BST04}$ (в) и $\text{MgO}/\text{BST04}/\text{BST08}$ (г)

Таблица 1 - Деформационные характеристики для плёнок: деформации ячеек в плоскости сопряжения (ϵ_{11}) и в перпендикулярном направлении (ϵ_{33}), линейная плотность дислокаций (ρ) и относительный объём (V/V_{bulk})

	Слой BST04				Слой BST08			
	ϵ_{11} $\times 10^{-3}$	ϵ_{33} $\times 10^{-3}$	$\rho, 10^6$ см^{-1}	V/V_b	ϵ_{11} $\times 10^{-3}$	ϵ_{33} $\times 10^{-3}$	$\rho, 10^6$ см^{-1}	V/V_b
MgO/BST04/BST08	2.8	1.3	1.56	1.007	-5.8	11.9	0.01	1.000
MgO/BST08/BST04	-1.0	1.3	0.43	0.999	7.0	-4.3	1.23	1.010
MgO/BST04	2.5	0.8	1.57	1.006				
MgO/BST08					5.7	-0.8	1.26	1.011

Из рентгеноструктурных данных для всех исследованных плёнок определены деформации элементарной ячейки (табл. 1), вызванные несоответствием параметров подложки и плёнки. Видно, что определяющим является не состав слоя, а порядок напыления: нижние слои, то есть слои, которые напылялись на подложку первыми, имеют деформации растяжения в плоскости сопряжения ($\epsilon_{11} > 0$) и относительный объём больше единицы, а верхние слои имеют деформации сжатия ($\epsilon_{11} < 0$), и относительный объём близок или равен единице. Различия в деформациях слоёв сказались на диэлектрических характеристиках плёнок.

Измерения зависимости диэлектрических характеристик структур от температуры показали, что температура максимума ёмкости, которая соответствует фазовому переходу из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу для гетероструктуры MgO/BST04/BST08 на 120 градусов ниже (рис. 2), чем в MgO/BST08/BST04 и равны 91 и 212 К, соответственно. Полученные температуры фазового перехода в двухслойных плёнках существенно ниже [5] температур фазового перехода однослойных плёнок того же состава. Диэлектрическая управляемость, то есть изменение диэлектрической проницаемости под действием внешнего электрического поля, в структуре MgO/BST08/BST04 в два раза выше [A7], чем в MgO/BST04/BST08 при диэлектрических потерях на уровне 0.01.

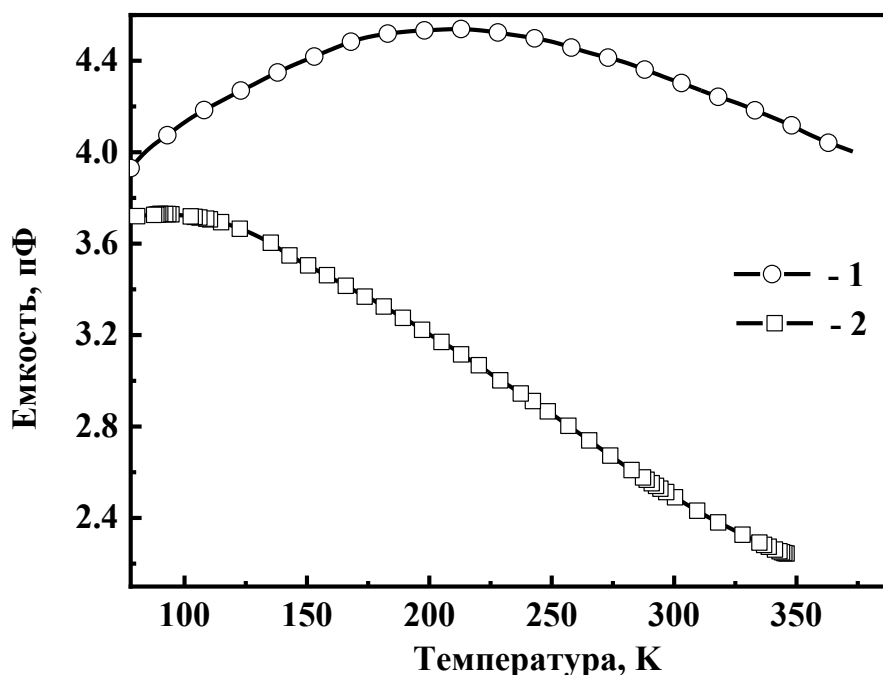


Рисунок 2 – Температурные зависимости двухслойных гетероструктур в зависимости от порядка чередования слоев: MgO/BST08/BST04 (кривая 1), MgO/BST04/BST08 (кривая 2)

Следует отметить, что при статическом электрическом поле $E = 20$ В/мкм значения ёмкости и $\text{tg}\delta$ структур принимают одинаковые значения для гетероструктур с различным чередованием слоёв. Этот факт может свидетельствовать о нивелировании диэлектрических параметров структур в сильном электрическом поле, первоначально различающихся из-за различных внутренних механических напряжений. Полученные результаты приводят к *первому* научному положению, выносимому на защиту.

Далее рассматриваются гетероструктуры MgO/BiFeO₃(BFO) и MgO/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(BST)/BFO различной толщины. Рентгенодифракционный анализ всех плёнок показал отсутствие примесных фаз и был доказан их эпитаксиальный рост. При этом вертикальная разориентировка исследованных гетероструктур не превышает 1°, а азимутальная – 5°. Прецизионная 2θ/ω-съемка (рис. 3) рефлексов (00l) позволила выделить особенность двухслойных композитов – расщепление рефлексов (00l), которое является результатом [A1] отдельного отражения от каждого из слоёв BST и BFO.

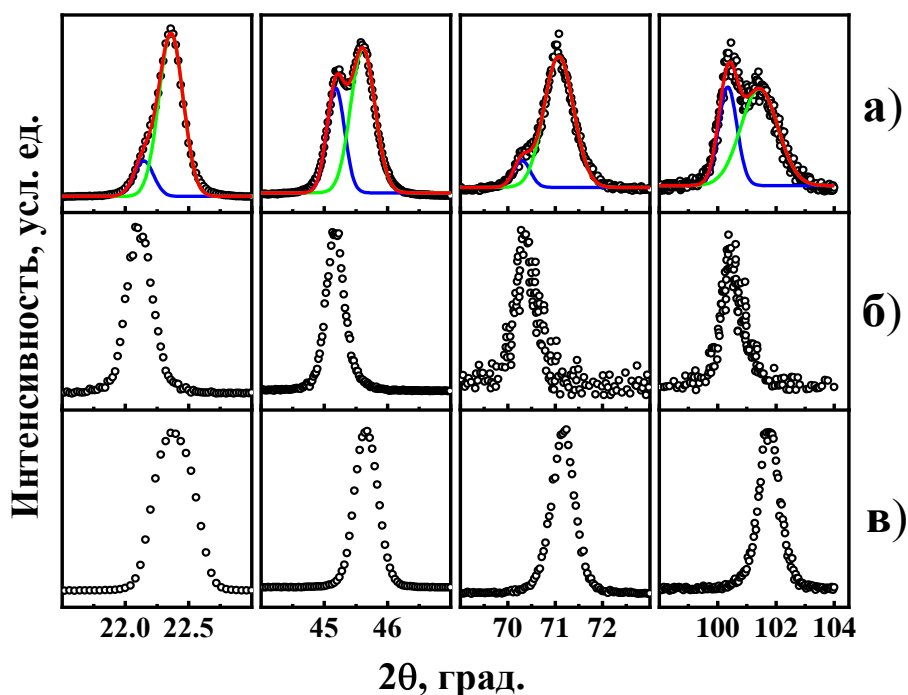


Рисунок 3 – Сравнение рентгенодифракционных профилей рефлексов (00*l*) для двухслойной плёнки BST/BFO 200/200 (а), однослойной плёнки MgO/BST (б) и плёнки BST/BFO 2/900 с неразличимым для рентгена тонким подслоем BST (в)

Было установлено, что кристаллографические оси плёнки MgO/BFO повернуты в плоскости сопряжения на 45° относительно осей подложки, а двухслойные плёнки MgO/BST/BFO находятся в полной параллельной ориентации с подложкой, причём для достижения параллельной ориентации достаточно уже 2 нм слоя BST. В двухслойных гетероструктурах также обнаружено формирование единого параметра элементарной ячейки *a* в плоскости сопряжения для обоих слоёв.

По результатам проведённого нами рентгенодифракционного исследования в работе [A1] возможные симметрии элементарной ячейки – либо тетрагональная, когда полярная ось четвёртого порядка [001] перпендикулярна плоскости подложки, либо моноклинная, с небольшим наклоном полярной оси [001]. Из полученных данных определены деформационные характеристики (рис. 4) для каждого слоя всех исследованных структур отдельно.

Анализируя полученные зависимости видно, что в однослойных плёнках MgO/BFO (рис. 4, а) с увеличением толщины деформации полностью

релаксируют, а в слоях BST двухслойных плёнок MgO/BST/BFO (рис. 4, б) с увеличением толщины релаксации деформаций не происходит, но при этом обнаружена критическая толщина. Слои BST с толщиной меньше критической ($d < 100$ нм) испытывают деформации растяжения ($\epsilon_{11} > 0$) в плоскости сопряжения, а при превышении критической толщины ($d \geq 100$ нм) – деформации сжатия ($\epsilon_{11} < 0$). Деформации слоёв BFO в двухслойных плёнках MgO/BST/BFO (рис. 4, в) ведут себя иначе. Деформации в плоскости сопряжения ϵ_{11} , имеют аналогичную слоям BST критическую толщину, как показано в нашей работе [A2]: при толщине слоя меньше критической ($d < 100$ нм) испытывают деформации растяжения ($\epsilon_{11} > 0$), при превышении ($d \geq 100$ нм) – деформации сжатия ($\epsilon_{11} < 0$). В то же время деформации в направлении нормали к плоскости сопряжения ϵ_{33} полностью релаксируют, как и в случае однослойных плёнок MgO/BFO. Наличие подобной критической толщины, когда ниже определённой толщины в плёнке присутствуют однородные деформации растяжения, а при превышении – деформации сжатия, согласуется с ранее полученными данными в работе [5] для однослойных плёнок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

Для двухслойных плёнок MgO/BST/BFO были получены поляризованные спектры КРС (рис. 5) в геометриях рассеяния $Y(ZZ)$, $Y(XZ)$ и $Z(YX)$. Как отмечалось выше, в гетероструктурах MgO/BST/BFO может быть либо тетрагональная, либо моноклинная симметрия. Измерения КРС спектров были нацелены на то, чтобы однозначно определить, какая из двух возможных симметрий осуществляется. Согласно правилам отбора, в c -доменной плёнке BST в параллельно поляризованных спектрах наблюдаются $Y(ZZ)$ оптические моды A_1 , а в скрещено поляризованных спектрах $Y(XZ)$ в основном содержат E -моды. Мягкая мода A_1 соответствует смещению ионов Ti по отношению к кислородному октаэдру в направлении оси Z , а мягкая мода E соответствует [6, 7] смещению в плоскости XY .

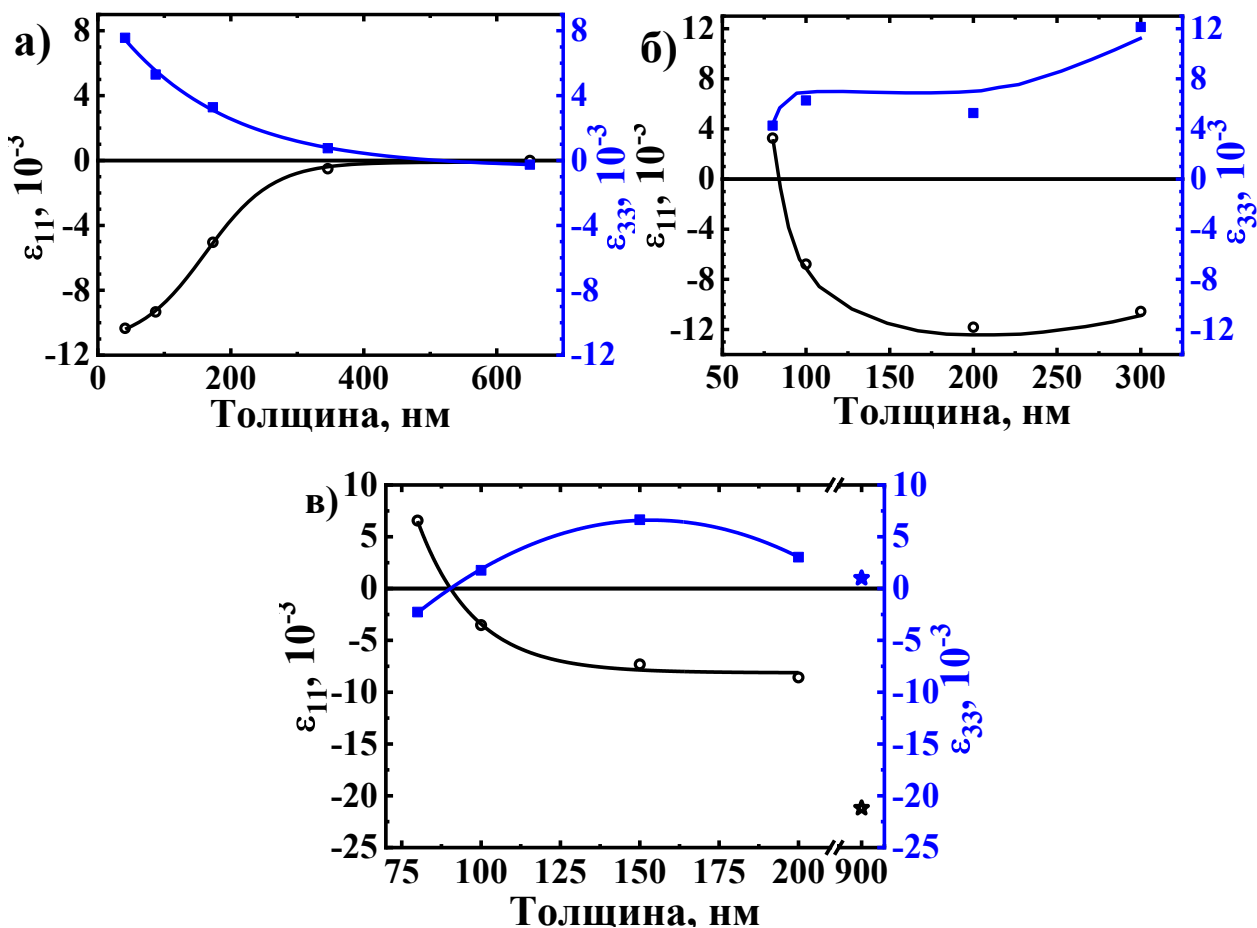


Рисунок 4 – Толщинные зависимости относительных однородных деформаций, где пустые кружки соответствуют деформациям в плоскости сопряжения ε_{11} , а заполненные квадраты – деформациям в перпендикулярной плоскости ε_{33} , для плёнок MgO/BFO (а); слоёв BST в двухслойных плёнках MgO/BST/BFO (б); слоёв BFO в плёнках MgO/BST/BFO (в)

В случае тетрагональной структуры с пространственной группой $P4mm$, когда полярная ось перпендикулярна плоскости подложки, то в геометрии ух все линии КРС запрещены правилами отбора. Это противоречит тому, что мы наблюдаем на рисунке 5, где явно видны линии на спектрах $Z(YX)$. Таким образом, нами в работе [А6] сделан вывод, что во всех исследованных гетероструктурах BST/BFO симметрия элементарной ячейки понижается до моноклинной.

Описанные выше результаты доказывают **второе** научное положение, выносимое на защиту.

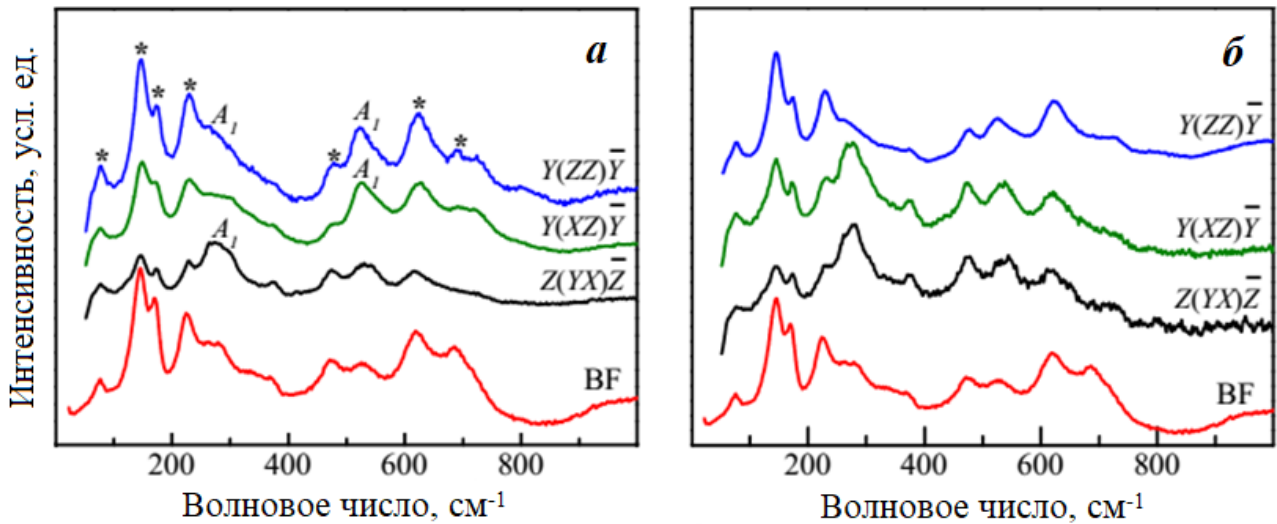


Рисунок 5 – Поляризованные спектры КРС гетероструктур MgO/BST/BFO с толщинами слоёв 80/80 (а), 200/200 (б) при комнатной температуре в различных геометриях рассеяния. Звездочками отмечены фоновные моды A_1 и E , соответствующие BFO, а остальные A_1 и E фоновные моды соответствуют слою BST. Для сравнения добавлены спектры однослойной плёнки BFO

Далее нами были получены сверхрешётки, состоящие из чередующихся пар слоёв $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ и $BiFeO_3$ с различным количеством и времён их напыления. С помощью моделирования рентгеновских отражений от сверхрешёток и определены их структурные параметры. Для сверхрешётки с толщиной пары слоёв 20 нм наблюдался эпитаксиальный рост и для неё рентгеновские отражения получены в геометрии скользящего падения луча.

В **четвёртом** разделе детально определены характеристики однослойных $Si/Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ (SBN) и $Si/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST08) и двухслойных $Si/Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ (BST02)/SBN и $Si/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ (BST04)/BST08 гетероструктур. Методами рентгенодифракционного анализа установлено, что однослойные гетероструктуры Si/SBN и $Si/BST08$ имеют поликристаллическую текстурированную структуру с преимущественной ориентацией оси $[001]$ параллельно нормали к плоскости подложки (ось $[001]$ Si). Их элементарные ячейки, с параметрами: $a_{BST08} = 0.3978$ нм, $c_{BST08} = 0.3991$ нм; $a_{SBN} = 1.2472$ нм, $c_{SBN} = 0.3940$ нм, имеют деформации растяжения, которые приводят к униполярности доменного строения с

преимущественным направлением поляризации к подложке (рис. 6, а), независимо от типа её легирования. Внешним полемым воздействием не удастся её переключить на противоположное квазиустойчивое состояние.

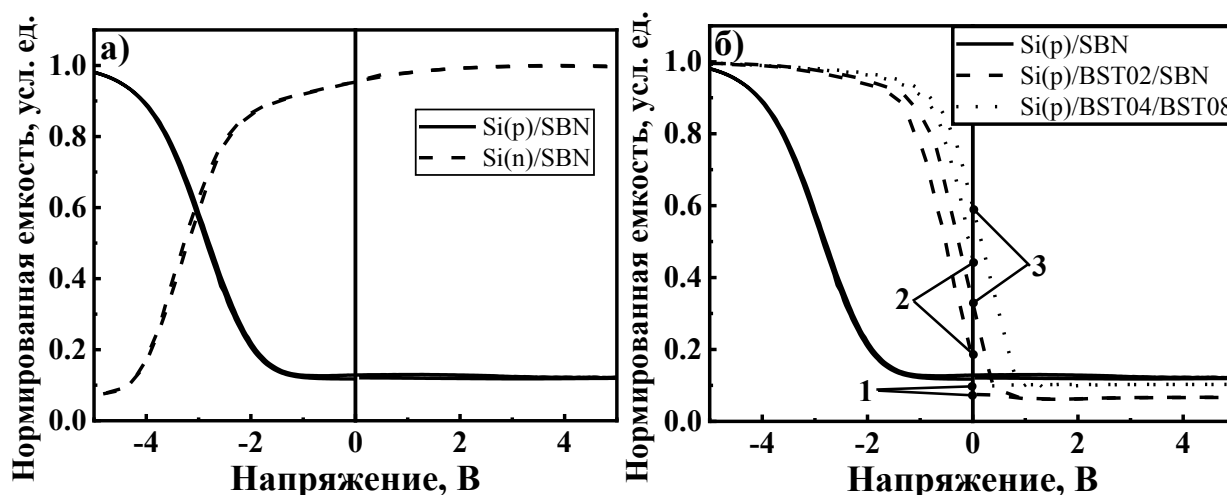


Рисунок 6 – Вольт-фарадные характеристики гетероструктур металл-сегнетоэлектрик-Si(001): без подслоя, Si n-типа и p-типа (а); BSN и BST08 без подслоя и с подслоем BST на подложках Si p-типа (б)

Для решения проблемы нескольких устойчивых состояний за счёт переключаемой поляризации необходимо создать механизм, понижающий двумерные деформации при сохранении направления вектора поляризации перпендикулярно подложке. В качестве основной идеи понижения сжимающего двумерного напряжения нами в работе [A7] предложено использовать промежуточный слой. Состав подслоя и его толщина должны обеспечивать отсутствие спонтанной поляризации, то есть соответствовать параэлектрической фазе, что позволяет исключить нелинейные поляризационные явления между слоями и их влияние на полевой эффект в полупроводнике. Использование подслоя BST02 при осаждении SBN в качестве основного слоя приводит к уменьшению двумерных деформаций растяжения ($c = 0.3941$ нм больше, чем у объёмного образца, но меньше, чем без подслоя), увеличению степени текстуры и уменьшению угла разориентировки. Использование подслоя BST04 при осаждении BST08, также приводит к уменьшению двумерных напряжений ($c = 0.4003$ нм

больше, чем у объёмного образца, но меньше, чем без подслоя), увеличивается степень текстуры и уменьшается угол разориентировки. Степенью деформации элементарной ячейки можно управлять (рис. 7), изменяя состав подслоя. При этом можно использовать [А8] подслоем с толщиной меньше 5 нм и тем самым исключить влияние его поляризации, если таковая имеется из-за деформации его элементарной ячейки. После понижения сжимающих деформационных полей энергетика доменов существенно изменится, по сравнению с однослойными плёнками.

В гетероструктурах без подслоя суммарная площадь доменов с направлением вектора поляризации к подложке существенно превосходит суммарную площадь доменов, в которых поляризация направлена от подложки. Это состояние не зависит от величины внешнего напряжения, и при этом не происходит переключения поляризации. С подслоем соотношение площадей доменов изменяется, и теперь преобладание вектора поляризации с направлением к подложке не становится доминирующим.

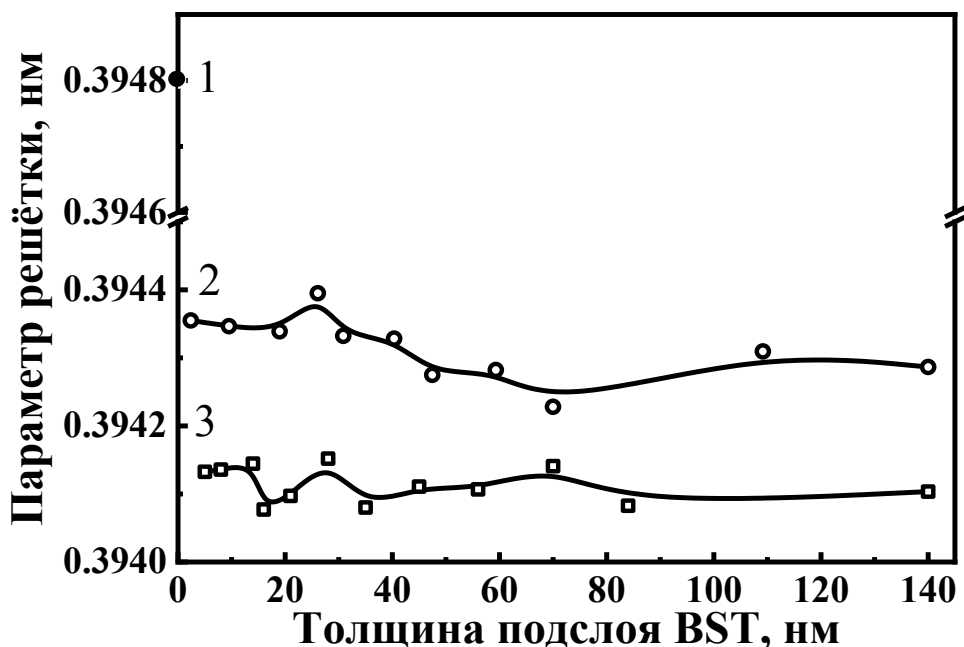


Рисунок 7 – Зависимости параметров элементарной ячейки плёнки SBN по нормали к подложке в зависимости от состава подслоя и его толщины: без подслоя (точка 1); с подслоем Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ (кривая 2) и с подслоем Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (кривая 3). Толщина SBN составляла 120 нм

Такое состояние на ВФХ соответствует первоначальной минимальной ёмкости (см. рис. 6, б, точка 1). После действия одного поляризующего полупериода происходит переключение части поляризации, что находит отражение в новом устойчивом состоянии на ВФХ (см. рис. 6, б, точка 3) с большей ёмкостью. Увеличение наполяризованного состояния проявляется и в увеличении пьезоотклика, который после действия положительного полупериода соответствует новому значению поляризации.

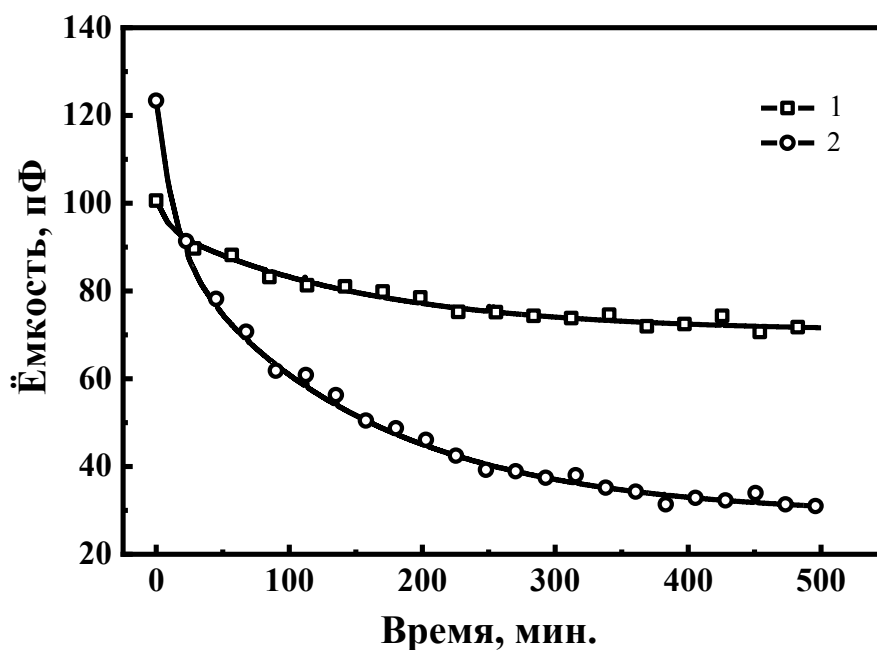


Рисунок 8 – Релаксация ёмкости для $\text{Si}(p\text{-тип})/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3(5 \text{ нм})/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3(60 \text{ нм})$ (кривая 1) и для $\text{Si}(p\text{-тип})/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3(5 \text{ нм})/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6(80 \text{ нм})$ (кривая 2). Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация

Релаксация такого нового состояния с большей ёмкостью к исходному, которое имело место до воздействия внешнего поля, приведена на рисунке 8 как для структуры $\text{Si}(p\text{-тип})/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (кривая 1), так и для $\text{Si}(p\text{-тип})/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (кривая 2). Эти экспериментальные кривые мы легко аппроксимировали двумя экспонентами, что свидетельствует о том, что механизмов, приводящих к релаксации, как минимум, два. В структурах $\text{Si}(p\text{-тип})/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

уменьшение переключаемой поляризации на 20% происходит в течение 500 минут.

Эти результаты позволяют сформулировать **третье** положение, выносимое на защиту.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы:

- Получены эпитаксиальные гетероструктуры $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ в состоянии полной параллельной ориентации с подложкой.

- В двухслойных гетероструктурах $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ происходит усиление двумерного растягивающего напряжения в прилегающем к подложке слое (не зависимо от чередования слоев) по сравнению с однослойными гетероструктурами. В верхних же слоях $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ присутствуют двумерные напряжения сжатия, а объем элементарной ячейки релаксирует к значениям, характерным для объемных образцов.

- В двухслойных гетероструктурах $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ и $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ происходит существенное понижение температур фазового перехода по сравнению с однослойными плёнками аналогичных составов, а также повышение термостабильности диэлектрической проницаемости на уровне 5% в интервале температур от -50 до 50°C .

- При прямом осаждении слоев BiFeO_3 на монокристаллические подложки $\text{MgO}(001)$ формируются эпитаксиальные плёнки с поворотом в плоскости сопряжения на 45° . В случае использования слоя $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ между BiFeO_3 и подложкой MgO , данные гетероструктуры получаются в параллельной ориентации с подложкой, при чем для достижения параллельной ориентации было достаточно уже 2 нм слоя $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

- Слои гетероструктуры $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{BiFeO}_3$ имеют моноклинную симметрию элементарные ячейки обоих слоёв.

- В двухслойных гетероструктурах $\text{MgO}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{BiFeO}_3$ наблюдается критическая толщина (~ 100 нм), при превышении которой деформации растяжения в элементарной ячейке меняются на деформации сжатия.

- Показана возможность создания сверхрешеток с чередованием слоев $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и BiFeO_3 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, слой всегда первым напылялся на подложку).
- Показана возможность создания двухслойных гетероструктур $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ при прямом их осаждении на подложку (100)Si, используя прерывистое высокочастотное распыление керамических мишеней. В данном случае сегнетоэлектрические слои формируются поликристаллическими текстурированными.
- В тонкоплёночных структурах $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на подложке Si(001), вне зависимости от типа кремния и наличия подслоя, формируется структура с поляризацией направленной к подложке.
- В двухслойных гетероструктурах $\text{Si}/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Si}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ возникает состояние с бóльшей ёмкостью после внешнего полевого воздействия. Это состояние с бóльшей ёмкостью медленно релаксирует после прекращения действия внешнего поля на 20% за 500 мин в гетероструктурах $\text{Si}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janolin P.-E. Strain on ferroelectric thin films / Janolin P.-E. // *Journal of Materials Science* – 2009. – Т. 44 – С.5025–5048.
2. Martin L.W. Thin-film ferroelectric materials and their applications / Martin L.W., Rappe A.M. // *Nature Reviews Materials* – 2016. – Т. 2 – № 2 – С.1–15.
3. Schlom D.G. Elastic strain engineering of ferroic oxides / Schlom D.G., Chen L.Q., Fennie C.J., Gopalan V., Muller D.A., Pan X., Ramesh R., Uecker R. // *MRS Bulletin* – 2014. – Т. 39 – № 2 – С.118–130.
4. Ohtomo A. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface / Ohtomo A., Hwang H.Y. // *Nature* – 2004. – Т. 427 – С.423–426.
5. Janolin P.-E. Strain engineering of perovskite thin films using a single substrate / Janolin P.-E., Anokhin A.S., Gui Z., Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Guiblin N., Ravy S., Marssi M. El, Yuzyuk Y.I., Bellaiche L., Dkhil B. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2014. – Т. 26 – С.292201.
6. Юзюк Ю.И. Спектры комбинационного рассеяния керамик, пленок и сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов (Обзор) / Юзюк Ю.И. // *Физика твердого тела* – 2012. – Т. 54 – № 5 – С.963–993.
7. Тихонов Ю.А. Фазовые переходы в двух- и трехкомпонентных сверхрешетках перовскитов / Тихонов Ю.А., Разумная А.Г., Маслова О.А., Захарченко И.Н., Юзюк Ю.И., Verne D.P.J. // *Физика твердого тела* – 2015. – Т. 57 – № 3 – С.475–479.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. Bunina, O.A. Structural properties of composite thin films $\text{BiFeO}_3 - \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ / O.A. Bunina, I.N. Zakharchenko, V.M. Muchortov, **D.V. Stryukov**, Yu.I. Yuzyuk // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 439. – Issue 1. – P 67-73.

A2. Бунина, О.А. Деформации решетки в эпитаксиальных тонких плёнках на основе BiFeO_3 и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллических подложках (001) MgO / О.А. Бунина, **Д.В. Стрюков**, Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов // *Известия РАН. Серия «физическая»*. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 998–1001.

A3. Бунина, О.А. Структура многослойных гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция / О.А. Бунина, **Д.В. Стрюков**, Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов // *Вестник Южного научного центра*. – 2014. – Т. 3. – С. 24-28.

A4. Anokhin, A.S. Direct transition from the rhombohedral ferroelectric to the paraelectric phase in a (Ba, Sr) TiO_3 thin film on a (111) MgO substrate / A.S. Anokhin, Yu.I. Yuzyuk, N.V. Lyanguzov, A.G. Razumnaya, **D.V. Stryukov**, O.A. Bunina, Yu.I. Golovko, V.B. Shirokov, V.M. Mukhortov, M.El. Marssi / *Europhysics Letters*. – 2015. – V. 112. – P. 47001(1-4).

A5. **Стрюков, Д.В.** Эффект поля в структуре металл – сегнетоэлектрик – полупроводник с использованием многослойного сегнетоэлектрика / Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, С.В. Бирюков, Ю.И. Головкин / *Наука Юга России*. – 2017. – Т. 13. – № 1. – С. 18-24.

A6. **Stryukov, D.V.** Lattice dynamics and structural distortions in the multiferroic (Ba,Sr) TiO_3 /(Bi,Nd) FeO_3 heterostructures / D.V. Stryukov, A.G. Razumnaya, Yu I. Golovko, A.S. Anokhin, I.A. Lukyanchuk, V.B. Shirokov, V.M. Mukhortov // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 636. – P. 220–224

A7. **Стрюков, Д.В.** Особенности сегнетоэлектрического состояния в двухслойных гетероструктурах на основе титаната бария-стронция / Д.В. Стрюков, В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, С.В. Бирюков / *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – № 1. – С. 113-117.

A8. Павленко, А.В. Структура и релаксация поляризованного состояния в тонких плёнках $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке (001) Si / А.В. Павленко, **Д.В. Стрюков**, В.М. Мухортов, С.В. Бирюков // *Журнал технической физики*. – 2018. – Т. 88. – № 3. – С. 418-421.

A9. **Стрюков, Д.В.** Структурные характеристики многослойных магнитоэлектрических плёнок $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ / Д.В. Стрюков // Тезисы 64-й студ. науч. конф. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2012 – С. 32.

A10. **Стрюков, Д.В.** Структурные характеристики многослойных магнитоэлектрических плёнок $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ / Д.В. Стрюков // Тезисы VIII ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2012. – С. 43.

A11. Бунина, О.А. Структурные характеристики многослойных

магнитоэлектрических плёнок $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ / О.А. Бунина, **Д.В. Стрюков**, И.Н. Захарченко, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов // Тезисы III Международного симпозиума «Физика низкоразмерных систем». – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2012. – С. 42-45.

A12. Yuzyuk, Yu.I. Structural properties of ferromagnetic/ferroelectric multilayers $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ / Yu.I. Yuzyuk, O.A. Bunina, **D.V. Stryukov**, I.N. Zacharchenko, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov // Abstract book of the International Symposium ISFD-11th-RCBJSF, 2012, Ekaterinburg. – P. 260.

A13. **Стрюков, Д.В.** Деформации решетки в эпитаксиальных многослойных тонкоплёночных структурах $\text{BiFeO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на подложке (001) MgO / Д.В. Стрюков // Тезисы IX ежегодн. науч. конф. студ. и асп. базовых кафедр Южного научного центра РАН. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2013. – С. 57.

A14. Бунина, О.А. Деформации решетки в эпитаксиальных тонких плёнках на основе BiFeO_3 и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на монокристаллических подложках (001) MgO / О.А. Бунина, **Д.В. Стрюков**, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов // Тезисы Второго международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (LFPM), Ростов-на-Дону – Туапсе, 2-6 сентября 2013 г. Труды симпозиума в двух томах, Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, Т. 2, С. 211-213.

A15. **Стрюков, Д.В.** Тонкоплёночные композиты титаната бария-стронция на монокристаллических подложках (001) MgO / Д.В. Стрюков // Тезисы XI ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного Научного Центра РАН, Ростов-на-Дону, 2015. Изд-во ЮНЦ РАН, 2015. – С. 89.

A16. **Стрюков, Д.В.** Многослойные гетероструктуры на основе феррита висмута и титаната бария-стронция / Д.В. Стрюков, О.А. Бунина // Тезисы национальной молодежной научной школы по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования» (СИН-нано 2015), М.: НИЦ Курчатовский институт, 2015. – С. 116.

A17. **Stryukov, D.V.** Strain Engineering in the Bismuth Ferrite Heterostructures / **D.V. Stryukov**, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, A.G. Razumnaya, Yu.I. Yuzyuk // Abstract book of the The 15th European Powder Diffraction Conference EPD15, 2016, Bari, Italy. – P.125.