

05

## Формирование доменной структуры под действием деформационных полей в наноразмерных пленках титаната бария-стронция

© В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, В.В. Колесников, С.В. Бирюков

Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону  
E-mail: muhortov@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2005 г.

Тонкие гетероэпитаксиальные пленки  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) ( $x = 0.80$ ) высокого структурного совершенства получены на подложках (001) MgO методом высокочастотного распыления (in situ). Микроструктурные и кристаллографические характеристики пленок определялись электронной микроскопией и рентгеновской дифрактометрией. При изменении толщины обнаружено наличие пороговой величины, при которой происходит резкое изменение параметра решетки пленки в направлении, перпендикулярном к подложке.

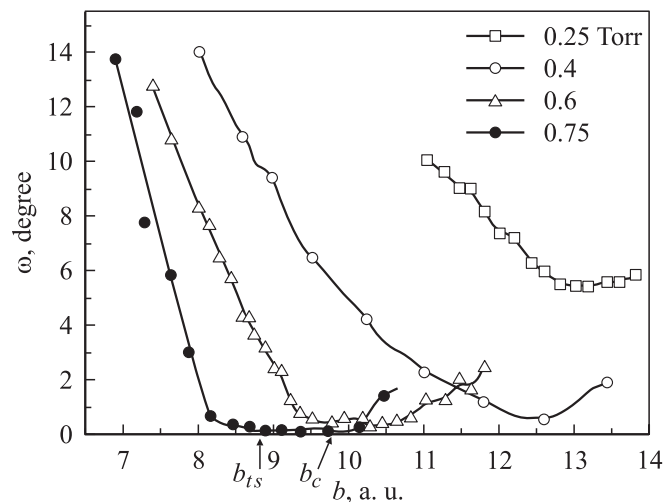
Свойства тонких сегнетоэлектрических пленок, как показано во многих работах [1–3], радикально отличаются от соответствующих свойств объемных материалов в связи с принципиально иным механизмом фазового перехода в наноразмерных гетероэпитаксиальных структурах. Прежде всего это связано с сильным влиянием механических напряжений в системе сегнетоэлектрическая пленка — подложка. Согласно существующим теоретическим рассуждениям, качественно меняется вид фазовой диаграммы сегнетоэлектрика [4], приводя к аномалиям в толщинных зависимостях физических характеристик сегнетоэлектрических пленок (диэлектрическая проницаемость, параметры решетки и т.д.), имеющих важное прикладное значение в управляемых устройствах сверхвысокочастотного диапазона и сверхскоростных оптических модуляторах. Имеющиеся немногочисленные экспериментальные исследования не позволяют судить о степени адекватности заложенных в теоретических моделях представлений.

В настоящей работе в гетероэпитаксиальных пленках  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $x = 0.8$ ) высокого структурного совершенства, исследованных в широ-

ком диапазоне толщин, обнаружено аномальное изменение постоянной решетки, указывающее на развитие в системе неустойчивости и фазового перехода.

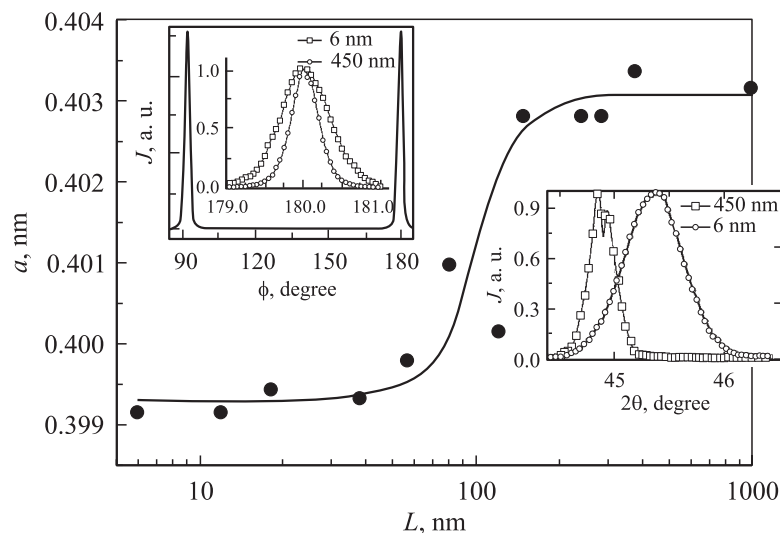
Схема распылительной установки и методы оптического контроля процессов роста приведены нами в [5–7]. В этих работах было показано, что основным механизмом возбуждения линий рабочего газа кислорода является прямой электронный удар пучковых электронов, формирующихся в приэлектродной области разряда с энергией  $eU_0$  ( $U_0$  — величина падения напряжения стационарного поля в приэлектродной области). Спад интенсивности в области отрицательного свечения разряда на расстоянии  $h$  от темного катодного промежутка происходит по экспоненциальной зависимости ( $J = A \cdot \exp(-h/b)$ ) за счет неупругих столкновений пучковых электронов с атомами кислорода, что приводит к диссипации энергии пучка. Коэффициент  $b$  характеризует энергию пучковых электронов, поступающих из катодной зоны в область отрицательного свечения высокочастотного разряда, где располагается подложка. Установлено, что гетероэпитаксиальный рост пленок возникает при  $b > b_{ts}$  и  $p > p_{ts}$ , где  $b_{ts}$  и  $p_{ts}$  — пороговые значения величины параметра  $b$  и давления кислорода  $p$  (рис. 1). Исследования морфологии поверхности пленок методами электронной микроскопии, включая АФМ, показали, что в интервале между  $b_{ts}$  и некоторым критическим значением  $b_c$  и при давлениях кислорода  $p_{ts}$  больше 0.6 Torr рост пленок происходит с атомарно-гладкой поверхностью по слоевому механизму, т.е. без образования трехмерных зародышей с плотностью винтовых дислокаций  $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Это позволило получать сплошные пленки при толщинах в несколько монослоев вещества. Для всех пленок имел место гетероэпитаксиальный рост и наблюдалась параллельная ориентация пленки и подложки.

Структурное совершенство пленок, факт гетероэпитаксиального роста и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4-07. Интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов в пленках начиная с толщины 6 nm позволяли осуществлять полный рентгеноструктурный анализ. Типичная полуширина рефлексов (002) для пленок толщиной  $> 450 \text{ nm}$  (рис. 2, правая вставка) составляла величину меньше  $0.1^\circ$ . Это существенно меньше имеющихся в литературе значений для пленок BST на подложках MgO [8,9]. На рис. 2 (левая вставка) приведены отражения типа 113 от пленки, измеренные



**Рис. 1.** Влияние давления кислорода и энергетического параметра „ $b$ “ на нормальную разориентировку пленок BST относительно подложки.

при вращении образца в своей плоскости ( $\phi$ -метод), которые показывают, что азимутальная разориентировка пленок  $< 1^\circ$ . В таких композиционно-однородных тонких пленках внутренние напряжения определяются: несоответствием решеток пленки и подложки, различием коэффициентов теплового расширения, деформацией при первом фазовом переходе, а также температурными деформациями при охлаждении от температуры осаждения ( $680^\circ\text{C}$ ) до комнатной и дефектами типа вакансий и дислокаций. На рис. 2 показано изменение параметра решетки пленки BST при изменении толщины в перпендикулярном к плоскости подложки направлении. Из приведенной зависимости видно, что в области толщин  $\sim 35\text{--}200\text{ nm}$  происходит резкое изменение параметра решетки, а при толщине больше  $200\text{ nm}$  он вновь стабилизируется. В качественном физическом плане это согласуется с имеющимися представлениями о возможности появления в толщинных зависимостях резких, скачкообразных изменений постоянной решетки благодаря фазовым переходам в системе пленка–подложка, обусловленным развитием сегнетоупругой неустойчивости и рождением дислокаций



**Рис. 2.** Зависимость параметра решетки пленки BST от ее толщины и контуры линий (002) и (113) для 6 и 450 nm.

несоответствия, приводящих к частичной механической разгрузке пленки [10]. Однако конкретный вид полученной нами толщинной зависимости на рис. 2 заметно отличается от имеющихся в литературе данных [11]. В частности, это относится к величине критической толщины пленки. В работе [11] приведено расчетное значение критической толщины для генерации дислокаций несоответствия, которая составила  $\sim 5$  nm при температуре осаждения  $700^\circ\text{C}$ . На наш взгляд, основное ограничение термодинамического моделирования влияния дислокаций несоответствия состоит в том, что реальная критическая толщина для формирования дислокаций и равновесная линейная плотность дислокаций могут отличаться от действительно наблюдаемых величин из-за кинетических факторов [12], которые в значительной степени определяются качеством гетроэпитаксиальных структур и механизмами их роста. Различие между параметрами кристаллических решеток в гетроструктуре обуславливает возникновение в пленках внутренних напряжений — напряжений несоответствия, которые существенно

вливают на эволюцию структуры и функциональные свойства пленок. В частности, при превышении толщиной пленки некоторой критической толщины напряжения несоответствия частично аккумулируются за счет образования дислокаций несоответствия на межфазной границе пленка–подложка. В последние годы были предложены методы увеличения критической толщины пленок, которые основаны на идее использования буферных слоев с заданной структурой [13,14]. В данной работе реализован способ осаждения пленок, рост которых происходит за счет винтовых дислокаций с малой плотностью, что приводит к уменьшению образования краевых дислокаций (малоугловых границ зерен) [15] и, как следствие, к увеличению критической толщины.

Полученные результаты показывают, что до толщины  $\sim 35$  nm спонтанная поляризация лежит в плоскости подложки ( $a$  — доменное состояние). В этой области преобладают растягивающие напряжения из-за большего по сравнению с BST параметра решетки MgO. После достижения критической толщины (35 nm) в узкой области изменения  $L$  происходит формирование фазы, состоящей из „ $a$ “ и „ $c$ “ доменов, что приводит к уменьшению растягивающих напряжений. Более толстые пленки ( $> 200$  nm) характеризуются наличием сжимающих напряжений, величина которых определяется различием коэффициентов теплового расширения пленки и подложки. Эти сжимающие напряжения задают направление спонтанной поляризации в перпендикулярном к плоскости подложки направлении ( $c$  — доменное состояние).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-17191.

## Список литературы

- [1] Ban Z.-G., Alpay S.P. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 11. P. 9288–9296.
- [2] Horwitz J.S., Chang W., Kim W. et al. // J. of Electroceramics. 2000. V. 4. N 2/3. P. 357–363.
- [3] Kim Y., Lee D., Park B. // J. Appl. Phys. Letters. 2004. V. 85. N 12. P. 2328–2330.
- [4] Sharma A., Ban Z.-G., Alpay S.P. et al. // J. Appl. Phys. Letters. 2004. V. 84. N 24. P. 4959–4961.
- [5] Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N. et al. // Ferroelectrics. 2000. V. 247. N 1–3. P. 75–83.
- [6] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н. и др. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 87–91.

- [7] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н. и др. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 9. С. 99–103.
- [8] Li C., Chen Z., Cui D. et al. // J. Appl. Phys. 1999. N 86. P. 4555–4559.
- [9] Terauchi H., Watanabe Y., Kasatani H. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. N 61. P. 2194–2204.
- [10] Lia H., Roytburd A.L., Alpay S.P. // J. Appl. Phys. Letters. 2001. V. 78. N 16. P. 2354.
- [11] Alpay S.P., Misirlioglu I.B., Sharma A. et al. // Appl. Phys. 2004. V. 95. N 12. P. 8118–8123.
- [12] Nix W.D. // Metall. Trans. 1989. V. 20A. P. 2217–2221.
- [13] Zepeda-Ruiz L., Weinberg W.H., Maroudas D. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 7. P. 3677–3683.
- [14] Obayshi Y., Shintani K. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 10. P. 105–109.
- [15] Владимиров В.И., Романов А.Е. // Дислокации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. С. 224.