

10,11

## Исследование сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

© О.А. Маслова<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> Department of Physics and Institute for Functional Nanomaterials, University of Puerto Rico,  
San Juan, USA

E-mail: olga\_8611@pochta.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2010 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения изготовлена серия сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BT/BST) на подложках MgO с постоянным периодом  $80\text{Å}$  ( $40\text{Å}$  BT и  $40\text{Å}$  BST) и изменяющимся составом слоя BST, так что соотношение концентраций Ba/Sr составляло 0/100, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 100/0. В поляризованных спектрах комбинационного рассеяния света наблюдалась трансформация мягкой моды  $E(1\text{TO})$  в зависимости от соотношения Ba/Sr в слое BST. При увеличении концентрации Sr от 0 до 100% в слоях BST полуширина мягкой моды  $E(1\text{TO})$  изменяется от  $171$  до  $103\text{ cm}^{-1}$ , а частота увеличивается от  $31$  до  $109\text{ cm}^{-1}$ , что обусловлено взаимодействием эпитаксиальных слоев, образующих сверхрешетки.

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

### 1. Введение

Созданные искусственным образом сверхрешетки, состоящие из чередующихся слоев различных полярных и неполярных перовскитов типа  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{PbTiO}_3$  (PT),  $\text{SrTiO}_3$  (ST) и  $\text{BaZrO}_3$  (BZ) являются достаточно популярными объектами исследований в последние годы [1–10]. Столь повышенный интерес к таким структурам объясняется их весьма уникальными свойствами, такими как низкие потери, высокие значения диэлектрической постоянной, значительная поляризация и высокая температура Кюри. Эти свойства позволяют использовать данные сверхрешетки для изготовления функциональных элементов динамической оперативной памяти оптоэлектроники и перестраиваемых устройств СВЧ-диапазона.

Физические свойства сверхрешеток на основе перовскитных слоев можно контролировать искусственным образом, например варьируя условия осаждения пленки, тип подложки, толщины слоев и параметры решетки путем легирования образующих слоев. Использование слоев различных составов позволяет управлять деформацией слоев и тем самым искусственно варьировать сегнетоэлектрические свойства данных структур. Поскольку под влиянием напряжения, индуцированного несоответствиями параметров решеток в смежных слоях, изменяются положения ионов, некоторые колебания решетки, в особенности сегнетоэлектрическая мягкая мода, обычно очень чувствительны к наличию деформации в тонких пленках [11]. Поэтому информация о поведении мягкой моды в сегнетоэлектрических сверхрешетках крайне важна с точки зрения как фундаментальной физики таких структур, так и их практического использования.

В настоящей работе исследованы поляризованные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , выращенных на подложках MgO с постоянной периодичностью слоев BT/BST и переменным отношением Ba/Sr в слоях BST. Обнаружено изменение частоты мягкой моды в зависимости от соотношения Ba/Sr, что обусловлено напряжениями, возникающими между эпитаксиальными слоями, образующими сверхрешетки.

### 2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки сверхрешеток  $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BT/BST) были выращены на подложках (001) MgO методом импульсного лазерного осаждения путем попеременной фокусировки пучка лазерного излучения на стехиометрические мишени BT и BST. Слои были нанесены с постоянной периодичностью  $80\text{Å}$  ( $40\text{Å}$  BT и  $40\text{Å}$  BST) с частичным замещением Ba на Sr в слое BST таким образом, что значения соотношений концентраций Ba/Sr составляли 0/100, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 100/0, где 0/100 соответствует сверхрешетке состава BT/ST, а 100/0 — пленке чистого BT. Общая толщина пленок BT/BST составляла  $600\text{ nm}$  для каждого из исследованных образцов.

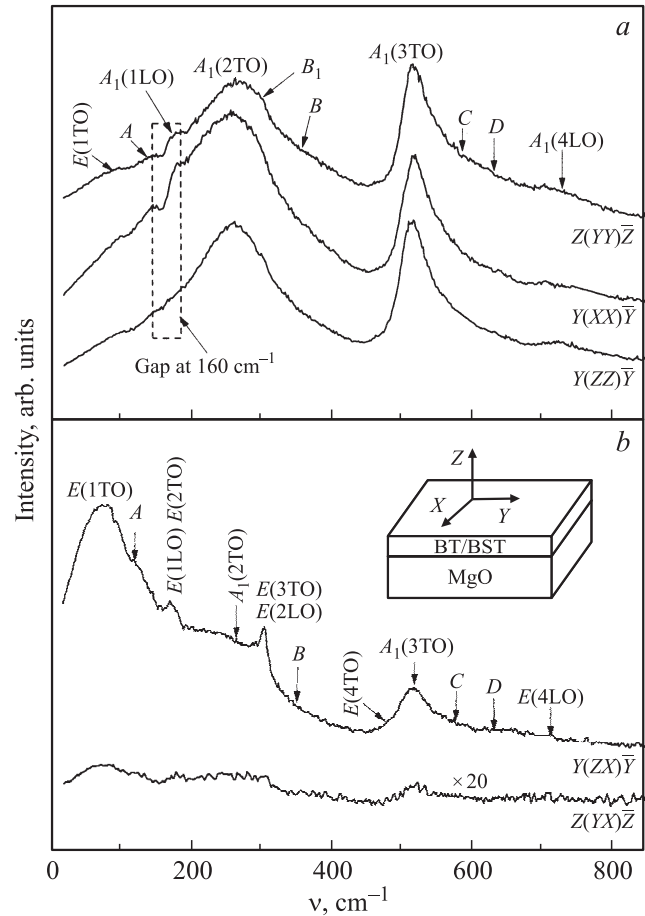
Для осаждения сверхрешеток использовался эксимерный лазер (KrF,  $248\text{ nm}$ ) с плотностью энергии лазерного излучения  $1.5\text{ J/cm}^2$  и скоростью повторения импульсов  $10\text{ Hz}$ . В процессе осаждения температура подложки поддерживалась при  $830^\circ\text{C}$ , а давление кислорода составляло  $20\text{ mTorr}$ . Однофазность полученных пленок проверялась при помощи дифракции рентгеновских лу-

чей на дифрактометре Siemens D500 с использованием излучения Cu серии  $K\alpha$ .

Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5$  nm) и регистрировались спектрометром Renishaw, оснащенный CCD-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял  $2\ \mu\text{m}$ . Спектры были получены при комнатной температуре в геометриях обратного рассеяния от поверхности пленки ( $Z(YX)\bar{Z}$ ,  $Z(YY)\bar{Z}$  и в геометриях „рассеяния от торца пленки“ (side-view backscattering):  $Y(ZX)\bar{Y}$ ,  $Y(XX)\bar{Y}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$ , при которых ориентация волнового вектора и поляризации падающей волны соответствовали кристаллографическим осям кубической подложки:  $X \parallel [100]$ ,  $Y \parallel [010]$ ,  $Z \parallel [001]$ . Для всех спектрограмм, приведенных в настоящей работе, произведена коррекция интенсивности с учетом фактора температурной заселенности.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны поляризованные спектры КРС для сверхрешетки ВТ/BST с соотношением Ba/Sr 50/50, полученные при комнатной температуре в различных геометриях рассеяния. Известно, что для тетрагональной сегнетоэлектрической фазы ВТ в спектрах КРС активными являются оптические фононы  $3A_1 + B_1 + 4E$ . Данные фононы возникают при расщеплении трехкратно вырожденных трех мод  $F_{1u}$  и моды  $F_{2u}$  параэлектрической кубической фазы на моды  $3A_1 + 3E$  и  $B_1 + E$  соответственно [12]. Дальнедействующие электростатические силы расщепляют все моды  $A_1$  и  $E$  симметрии на поперечные (ТО) и продольные (ЛО) компоненты. Исходя из правил отбора для точечной группы  $C_{4v}$  (ось четвертого порядка направлена вдоль  $Z$ ) моды  $A_1$  активны только для диагональных компонент тензора поляризуемости  $a_{xx} = a_{yy}$  и  $a_{zz}$ , мода  $B_1$  активна для компонент  $a_{xx}$  и  $a_{yy}$ , а моды  $E$  разрешены только для компонент  $a_{zx} = a_{xz}$  и  $a_{yz} = a_{zy}$ . В геометрии рассеяния, связанной с компонентой  $a_{xy} = a_{yx}$ , для тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в спектрах КРС нет мод, разрешенных правилами отбора [12]. Из рис. 1, *a* видно, что в диагональных геометриях рассеяния ( $Y(XX)\bar{Y}$ ,  $Z(YY)\bar{Z}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$ ) наблюдаются поперечные (183, 271, 304, 521  $\text{cm}^{-1}$ ) и продольные (185, 474, 725  $\text{cm}^{-1}$ ) оптические моды симметрии  $A_1$ , а также „перетекающий“ из недиагональной геометрии рассеяния ( $Y(ZX)\bar{Y}$ ) вклад моды  $E(\text{TO})$  (75  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектре, полученном в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  (рис. 1, *b*), преобладают моды  $E(\text{TO})$  (74, 175, 307, 495  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $E(\text{LO})$  (175, 307, 725  $\text{cm}^{-1}$ ), но наблюдаются также полосы, „перетекающие“ из полностью симметричных диагональных геометрий рассеяния —  $A_1(2\text{TO})$  (278  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $A_1(3\text{TO})$  (520  $\text{cm}^{-1}$ ). Эти две наиболее интенсивные полностью симметричные моды практически всегда наблюдаются из-за



**Рис. 1.** Поляризованные спектры КРС для сверхрешетки ВТ/BST с соотношением Ba/Sr 50/50 в слоях BST, полученные в различных геометриях рассеяния при комнатной температуре. На вставке показан выбор системы координат по отношению к образцу. В геометрии обратного рассеяния от торца пленки волновой вектор падающего и рассеянного света параллелен оси  $Y$ , поляризация падающего/рассеянного света — оси  $X$  либо оси  $Z$ , ось пленки  $c$  (в тетрагональной фазе) параллельна оси  $Z$ .

поляризационных нарушений как в спектрах специально монодоменизированных монокристаллов ВТ [13], так и в спектрах  $c$ -доменных пленок BST [14,15]. Однако в исследованных сверхрешетках вклад этих мод, запрещенных для тетрагональной фазы, весьма значителен по сравнению с разрешенными модами  $E$ -симметрии. Кроме того, в недиагональной геометрии рассеяния  $Z(YX)\bar{Z}$  (рис. 1, *b*) наблюдаются те же полосы, что и в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , хотя, как уже было упомянуто выше, для компоненты тензора поляризуемости  $a_{yx}$  в спектре КРС нет активных в тетрагональной фазе мод.

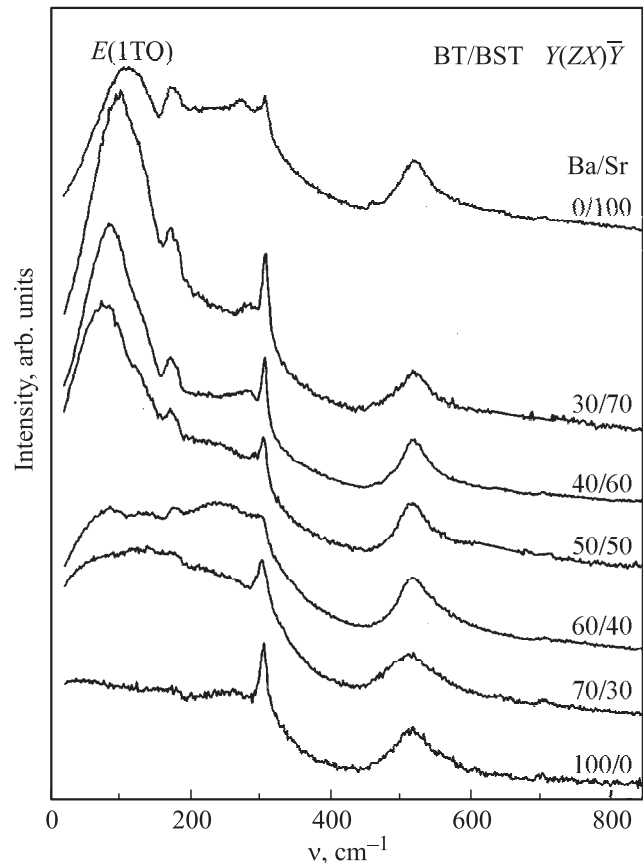
В тетрагональном монокристалле ВТ [12] спектр КРС в геометрии  $Y(ZZ)\bar{Y}$  имеет характерную особенность: четкий интерференционный провал при 178  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленный взаимодействием двух  $A_i(\text{TO})$ -мод. В  $Y(XX)\bar{Y}$ -спектре провал отсутствует, и наблюдается четкий пик с максимумом  $\sim 180$   $\text{cm}^{-1}$ . Аналогичные

поляризационные особенности спектров наблюдались и в  $c$ -доменных пленках BST, хотя положение интерференционного провала смещается в сторону более низких частот [15,16], что, по-видимому, обусловлено изменением баланса силовых констант взаимодействующих мод в кристаллической решетке ввиду изменения межатомных расстояний при замещении Ba на Sr. В спектрах сверхрешеток, содержащих VT и BST 50/50 (рис. 1, *a*), также наблюдаются признаки взаимодействия мод, но интерференционный провал  $\sim 160\text{ cm}^{-1}$  наблюдается в спектрах  $Y(XX)\bar{Y}$  и  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  и практически отсутствует в спектре  $Y(ZZ)\bar{Y}$ , что не согласуется с поляризационными характеристиками спектров тетрагонального VT [12].

Кроме того, спектры КРС сверхрешетки содержат дополнительные полосы, обозначенные буквами A, B, C, и D на рис. 1, возникновение которых связано с локальными искажениями кристаллической структуры, приводящими к нарушениям трансляционной симметрии при замещении Ba на Sr в слое BST. Аналогичные линии ранее наблюдались в спектрах пленок BST [16,17]. Полоса A ( $138\text{ cm}^{-1}$ ) интерпретирована [18] как индуцированная беспорядком плотность фононных состояний акустических поперечных (TA) и продольных (LA) ветвей, которые имеют высокую плотность вблизи границы зоны Бриллюэна, и в пленках BST наблюдается во всех геометриях рассеяния. Полосы B, C и D ( $340$ ,  $567$  и  $635\text{ cm}^{-1}$  соответственно) в  $c$ -доменных пленках BST наиболее интенсивны в геометрии рассеяния  $Y(XX)\bar{Y}$ , а в спектре сверхрешетки, приведенном на рис. 1, *a*, эти полосы проявляются практически с одинаковой интенсивностью во всех геометриях рассеяния, в том числе и недиагональных.

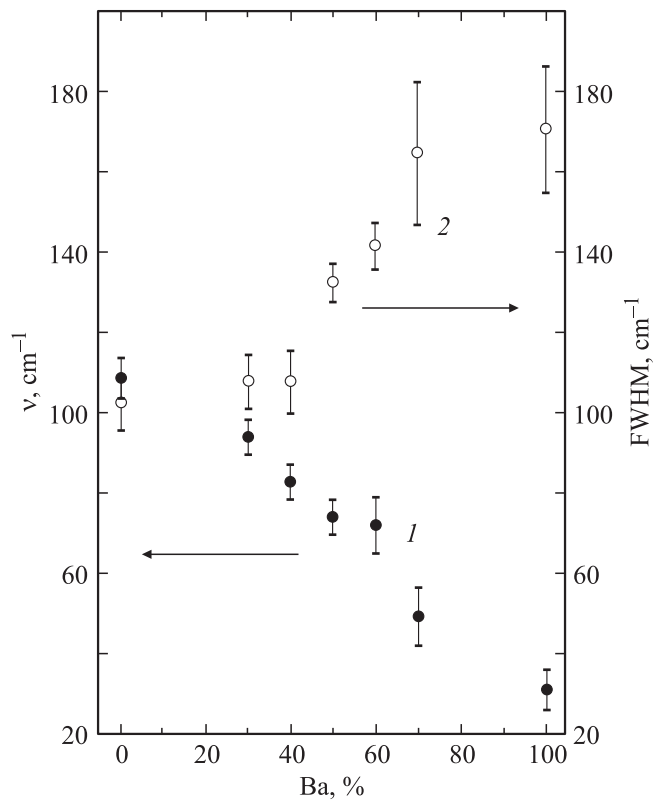
Таким образом, можно заключить, что поляризационные характеристики спектров КРС сверхрешетки VT/BST с соотношением Ba/Sr 50/50 не соответствуют тетрагональной симметрии с осью  $c$ , направленной нормально по отношению к подложке. Наличие мод  $A_1$ -типа в недиагональных геометриях рассеяния, а также перетекание мод симметрии типа  $E$  в спектры, полученные в диагональных геометриях рассеяния, означает понижение симметрии от тетрагональной до орторомбической или даже моноклинной.

Наиболее важной особенностью спектров КРС сверхрешеток VT/BST является существенная трансформация сегнетоэлектрической мягкой моды  $E(1TO)$  в зависимости от соотношения Ba/Sr в слое BST. На рис. 2 представлены поляризованные спектры КРС сверхрешеток при различных концентрациях Ba в слое BST, полученные в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ . Детальный анализ, в ходе которого выполнялось разложение спектров на составляющие контуры, показал, что с ростом содержания Ba в слоях BST, образующих сверхрешетку, частота максимума  $E(1TO)$  систематически уменьшается, а полуширина растет. Графики изменения частотного положения моды  $E(1TO)$  и ее полуширины (FWHM) при изменении концентрации Ba с учетом абсолютных погрешностей показаны на рис. 3.



**Рис. 2.** Спектры КРС сверхрешеток VT/BST, полученные в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , в зависимости от соотношения Ba/Sr.

В пленке VT мода  $E(1TO)$  передемпфирована, т.е. представляет собой колебание с большим затуханием и при малой частоте  $\sim 30\text{ cm}^{-1}$  обладает значительной (около  $170\text{ cm}^{-1}$ ) полушириной. Как видно из рис. 2, передемпфированная мягкая мода  $E(1TO)$  в пленке VT преобразуется в недомпфированный пик (представляющий собой колебание с малым затуханием) в сверхрешетках с ростом концентрации Sr в слоях BST, а его полуширина существенно меняется (от  $171\text{ cm}^{-1}$  для VT до  $103\text{ cm}^{-1}$  для VT/ST). Столь значительное уменьшение полуширины пика данной моды можно объяснить следующим образом. Структурные превращения в кристалле VT можно описать в рамках так называемой восьмиминимумной модели [19]. Согласно этой модели, ионы Ti, изначально смещенные из centrosymmetric позиций в центрах кислородных октаэдров, занимают один из восьми минимумов вдоль осей третьего порядка кубической ячейки в параэлектрической фазе. В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе они занимают только четыре из этих восьми позиций, все четыре позиции расположены в одной плоскости и связаны осью четвертого порядка, в результате чего спонтанная поляризация возникает вдоль данной оси. При дальнейшем понижении симметрии число возможных позиций,



**Рис. 3.** Изменение частотного положения (1) и полуширины (2) мягкой моды  $E(1TO)$  в зависимости от соотношения Ba/Sr в слоях BST сверхрешеток VT/BST.

занимаемых ионами Ti, уменьшается еще вдвое, и для случая орторомбической и ромбоэдрической фаз оно составляет две и одну позиции соответственно. При комнатной температуре VT должен иметь тетрагональную, а BST с составом меньше 70% BA — кубическую структуру, однако в сверхрешетках возникают сильные искажения слоев, и мягкая мода имеет вид, характерный для низкосимметричной орторомбической фазы, которая реализуется в объемных материалах VT и BST при температурах ниже комнатной [20]. Очевидно, что недодемпфированный характер мягкой моды в сверхрешетках есть результат упорядочения ионов Ti уже при комнатной температуре. Исходя из восьмиминимумной модели ионы Ti если и разупорядочены, то не более чем в двух позициях, что характерно для орторомбической фазы, в которой, как известно, перовскитная подъячейка моноклинно искажена.

Поскольку мягкая мода весьма чувствительна к двумерным напряжениям, очевидно, что наблюдаемое смещение мягкой моды в сторону более высоких частот происходит благодаря внутреннему двумерному напряжению, индуцированному несоответствием параметров решеток между слоями VT и BST в сверхрешетках. Параметр решетки твердых растворов BST систематически уменьшается с ростом содержания Sr и почти точно следует линейному закону Vegarda [20]. Измене-

ние концентрации Sr в слое BST можно использовать для перестройки значения параметров в плоскости сопряжения слоев от  $a = 3.905 \text{ \AA}$ , характерного для ST, до  $a = 3.990 \text{ \AA}$ , реализующихся в тетрагональном BT. Таким образом, существует возможность варьировать напряжения, возникающие между слоями, и тем самым модифицировать свойства сверхрешеток путем изменения концентрации определенного типа атомов в слоях. Поскольку мягкая мода непосредственно связана с величиной статической диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков, ее частотное положение в спектрах КРС сверхрешеток позволяет проводить диагностику их свойств. В нашем случае сверхрешетка состоит из примерно десяти элементарных ячеек VT и такого же количества ячеек BST. В сверхрешетках слой BST растягивается смежными слоями VT, которые в свою очередь сжимаются окружающими их слоями BST. Возникающая деформация достигает максимума в сверхрешетке VT/ST, где несоответствие параметров слоев составляет 2.2%. В слоях VT возникает тетрагональное искажение с поляризацией в направлении по нормали к подложке ( $c$ -фаза в [21]), а в слоях BST, подверженных растяжению, будет возникать аналог  $aa$ -фазы с поляризацией в плоскости. Электростатическое взаимодействие между слоями будет приводить к возникновению результирующей поляризации в элементарной ячейке сверхрешетки VT/BST, которая будет наклонена по отношению к нормали к подложке, а симметрия понизится до моноклинной (аналог  $r$ -фазы в [21]). Такое понижение симметрии и приводит к частичной деполяризации спектров КРС, проявляющейся в активации линий  $A_1$ -симметрии в недиагональных геометриях и появлении  $E$ -мод в диагональных спектрах.

#### 4. Заключение

Проведено исследование сверхрешеток состава VT/BST, выращенных на подложках (001) MgO методом импульсного лазерного осаждения с постоянной периодичностью слоев  $80 \text{ \AA}$ . Обнаружено, что с ростом концентрации ионов Sr в слоях BST мягкая мода  $E(1TO)$  приобретает недодемпфированный характер и смещается в сторону более высоких частот. Показано, что частотное положение мягкой моды в сверхрешетках VT/BST определяется несоответствием параметров решеток в слоях VT и BST и может изменяться более чем в 3 раза, что позволяет на порядок изменять величину статической диэлектрической проницаемости. Таким образом, изменяя концентрацию ионов, образующих сверхрешетку, и тем самым варьируя параметры решеток слоев, можно искусственным образом индуцировать деформацию слоев в сверхрешетке, что позволяет в широких пределах управлять сегнетоэлектрическими свойствами данных структур.

**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] J.B. Neaton, K.M. Rabe. Appl. Phys. Lett. **82**, 1586 (2003).
- [4] R.R. Das, Yu.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **69**, 132 302 (2004).
- [5] O. Diéguez, K.M Rabe, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **72**, 144 101 (2005).
- [6] F.D. Guerville, M.E Barssi, I.P. Raevski, M.G. Karkut, Y.I. Yuzyuk. Phys. Rev. B **74**, 064 107 (2006).
- [7] P.R. Choudhury, S.B. Krupanidhi. J. Appl. Phys. **104**, 114 105 (2008).
- [8] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, P. Ghosez. Nature **452**, 732 (2008).
- [9] N.A. Pertsev, P.-E. Janolin, J.-M. Kiat, Y. Uesu. Phys. Rev. B **81**, 144 118 (2010).
- [10] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 2 190 (2009).
- [11] Y.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, D.A. Markov, E.V. Sviridov. Phys. Rev. B **68**, 104 104 (2003).
- [12] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. Phys. Status Solidi B **79**, 731 (1977).
- [13] Z. Li, C.M. Foster, X.-H. Dai, X.-Z. Xu, S.-K. Chan, D.J. Lam. J. Appl. Phys. **71**, 4481 (1992).
- [14] А.С. Анохин, Ю.И. Юзюк, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1282 (2010).
- [15] Ю.И. Юзюк, И.Н. Захарченко, В.А. Алешин, И.Н. Леонтьев, Л.М. Рабкин, В.М. Мухортов, P. Simon. ФТТ **49**, 1676 (2007).
- [16] Yu.I. Yuzyuk, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov, A. Almeida, M.R. Chaves. Phys. Rev. B **65**, 134 107 (2002).
- [17] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov. Phys. Rev. B **66**, 052 103 (2002).
- [18] В.В. Леманов. ФТТ **39**, 365 (1997).
- [19] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. Solid State Commun. **6**, 715 (1968).
- [20] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [21] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. Phys. Rev. B **79**, 144 118 (2009).