

Влияние механизма роста и термоупругих напряжений на динамику кристаллической решетки гетероэпитаксиальных пленок титаната бария–стронция

© Ю.И. Юзюк, И.Н. Захарченко, В.А. Алёшин, И.Н. Леонтьев,
Л.М. Рабкин, В.М. Мухортов*, P. Simon**

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

** Centre de Recherches sur les Matériaux Haute Temperature,
CNRS UPR4212, F45071 Orléans, France

E-mail: yuzuuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2007 г.)

Гетероэпитаксиальные тонкие пленки твердых растворов $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST-0.3) на монокристаллических подложках (001) MgO получены высокочастотным катодным распылением керамической мишени стехиометрического состава. Рентгенографическими методами определены параметры тетрагональной ячейки пленки в зависимости от условий синтеза и исследован температурный ход параметра c в интервале температур 293–520 К. В спектрах комбинационного рассеяния света наблюдалась $E(TO)$ мягкая мода, частота которой коррелирует с величиной двумерных напряжений, возникающих в пленках. Показано, что двумерные напряжения в пленке определяются не только несоответствием параметров решетки пленки и подложки, различием их коэффициентов теплового расширения, но существенно зависят от механизма гетероэпитаксиального роста. Установлено, что при нагревании пленки фазовый переход осуществляется в тетрагональную параэлектрическую фазу вне зависимости от реализуемого механизма роста.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17191 и 06-02-16271).

PACS: 62.40.+i, 68.35.Rh

1. Введение

Исследования гетероструктур сегнетоэлектриков BaTiO_3 (BT), SrTiO_3 (ST), а также их твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST- x) на диэлектрических подложках стимулируются перспективами создания электронно-управляемых устройств сверхвысокочастотного диапазона и оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторов [1]. Многочисленные исследования показали, что оптические, структурные и электрические свойства сегнетоэлектрических пленок существенно зависят от метода и параметров их изготовления, типа подложки, толщины пленки [2–6]. Структурное совершенство пленок во многом определяет конечные свойства разрабатываемых устройств. Именно поэтому последние разработки ведутся на пленках в монокристаллическом состоянии. Как известно [7,8], двумерные напряжения в таких пленках в зависимости от типа подложки могут быть как сжимающие, так и растягивающие. Считается, что основными причинами возникновения двумерных напряжений в монокристаллических пленках являются несоответствие параметров решетки пленки и подложки, различие их коэффициентов теплового расширения, возникновение спонтанной деформации при фазовом переходе (если осаждение происходит при температурах выше температуры фазового перехода), а также дефекты, такие как дислокации и вакансии. Эти напряжения не только при-

водят к значительному изменению температуры Кюри (T_c) [9], но и стимулируют появление новых фаз [8], не реализующихся в объемных материалах. Именно поэтому свойства пленочных сегнетоэлектриков, как показано во многих работах [9–11], радикально отличаются от соответствующих свойств объемных материалов. Имеющиеся экспериментальные исследования, направленные на выяснение роли внутренних напряжений в гетероэпитаксиальных структурах пленок, немногочисленны, зачастую противоречивы [12–14] и не позволяют судить о степени адекватности заложенных в теоретических моделях представлений. Поэтому исследования внутренних напряжений и причин их появления в сегнетоэлектрических пленках по-прежнему остаются актуальной задачей.

По нашему мнению, противоречивость экспериментальных фактов при исследованиях роли внутренних напряжений связана с тем, что не учитываются напряжения, обусловленные механизмами роста пленок, которые могут играть существенную роль. Этому вопросу в первую очередь посвящена настоящая работа.

Спектры КРС объемных кристаллов и керамик твердых растворов BST- x исследованы ранее. Детальная концентрационная зависимость частот оптических мод в керамиках BST- x при 6 К была опубликована в [15], а концентрационная и температурная зависимости фононных мод в монокристаллах BST- x были исследованы

для некоторых концентраций сравнительно недавно [16]. Спектры КРС пленок BST-х, изготовленных методом лазерного напыления на подложках ST и LaAlO_3 , сравнивались со спектрами кристаллов аналогичных составов в работе [17]. Следует отметить, что поведение $E(TO)$ мягкой моды в пленках BST-х отличается от ее поведения в объемных кристаллах аналогичного состава. В спектрах пленок наблюдались весьма существенные отличия, такие как появление запрещенных полос в спектрах КРС первого порядка при температурах, существенно превышающих температуру фазового перехода в объемных материалах, повышение частот мягких мод в пленках по сравнению с кристаллами и существенно более широкий температурный интервал, в котором мягкая мода передемпфирована. С точки зрения динамики решетки особенности поведения пленок BST-х интерпретировались как проявление релаксорных свойств.

Очевидно, что определение зависимостей количественных параметров мягкой моды от температуры, материала подложки, толщины пленки, способа изготовления и последующей обработки необходимо для более глубокой интерпретации свойств пленки. Спектроскопия КРС является достаточно эффективным методом характеристики, поскольку частотное положение линий в колебательных спектрах позволяет с большой точностью устанавливать величину механических напряжений, возникающих в пленках, а использование микроКРС позволяет определить локальные механические напряжения в областях микронного размера [18]. Механические напряжения, возникающие в системе пленка–подложка, зависят не только от типа выбранной подложки, но и от целого ряда параметров синтеза, определяющих механизм роста пленки. В данной работе исследованы пленки состава BST-0.3, изготовленные при различных условиях, что позволило варьировать величину температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

2. Техника эксперимента

Для изучения влияния механических напряжений на сегнетоэлектрическое состояние пленок $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ на (001) срезе MgO создавались гетероструктуры с толщиной сегнетоэлектрической пленки $0.8\ \mu\text{m}$ с использованием метода высокочастотного (ВЧ) распыления стехиометрических мишеней того же состава. Состав пленок контролировался на микроанализаторе Camebax-Micro с точностью $\pm 2\%$. Основное отличие используемой нами методики осаждения от известных состояло в том, что для обеспечения роста пленок использовался сильноточный ВЧ-разряд. Подводимая ВЧ-мощность $70\ \text{W}/\text{cm}^2$, специальная геометрия электродов, высокое давление кислорода ($0.6\ \text{Torr}$) позволяли создавать в плазме микрочастицы исходного оксида, которые служили паровой фазой для растущей пленки. Более подробно методика осаждения пленок изложена в [19–21]. Управление энергетикой пучковых электронов, прони-

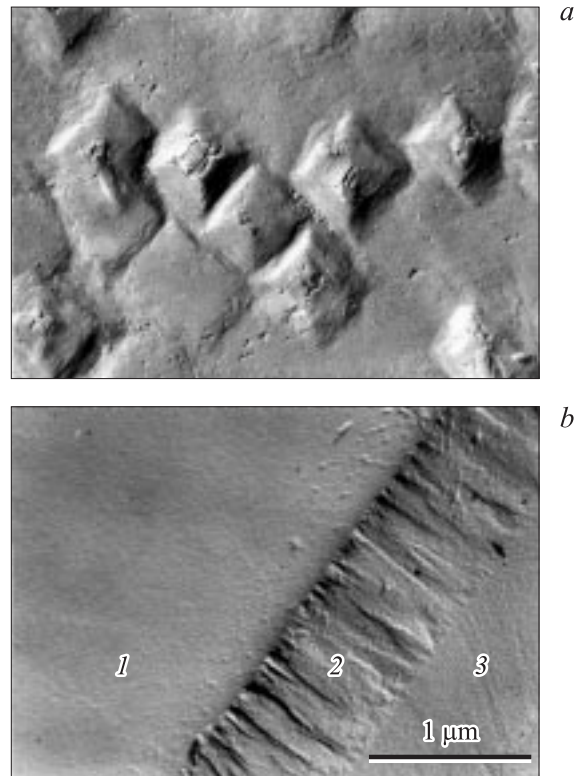


Рис. 1. Морфология поверхности пленки BST-0.3, выращенной по механизму трехмерного роста — пленка А (а) и по слоевому механизму — пленка В (b). На части b кроме поверхности пленки (1) показан также скол пленки (2) и подложки (3).

зывающих расстояние от мишени до подложки, позволяло изменять механизм образования гетероструктуры с трехмерного зародышеобразования (пленка А в данной работе) на механизм слоевого роста (пленка В). Поверхность и поперечное сечение пленок исследовались с помощью электронного микроскопа BS-613. Этим двум основным механизмам соответствовали резко различающиеся рельефы поверхности пленок, которые показаны на рис. 1. При слоевом росте поверхность пленки была зеркально-гладкой, микроструктурные блоки отсутствовали (рис. 1, b). При механизме трехмерного зародышеобразования границы блоков на поверхности пленки имели четкую азимутальную ориентировку параллельно направлениям [100] и [010].

Методом электронной микроскопии также выявлялась 180° -градусная c -доменная структура (ось c доменов была перпендикулярна подложке). Параметры элементарной ячейки определялись методами рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованное излучение). Исследования фазовых переходов проводились при охлаждении предварительно нагретых до $\sim 850\ \text{K}$ образцов в специальной печи, установленной на гониометре.

Спектры микроКРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5\ \text{nm}$) и ре-

гистрировались тройным спектрометром Jobin Yvon T64000, оснащенный CCD-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образце с помощью оптического микроскопа, диаметр сфокусированного пучка составлял от 1 до $3\ \mu\text{m}$. Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями c -доменной пленки: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Высокотемпературные измерения КРС проводились в специальной оптической микрочапе Linkam TS 1500, обеспечивающей температурную стабильность $\pm 1.5^\circ$ вплоть до 1500°C . Для всех спектрограмм, приведенных в данной работе, произведена коррекция интенсивности с учетом фактора температурной заселенности.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Рентгенографические исследования. При согласованном вращении счетчика и образца (метод $\theta-2\theta$) регистрировались только разные порядки отражения ($00l$), соответствующие межплоскостному расстоянию c , т.е. обе пленки были c -доменными. Регистрация рефлексов от плоскостей (hkl , $\bar{h}\bar{k}l$, $h\bar{k}l$, $\bar{h}kl$) показала, что пленки были выращены эпитаксиально при полной параллельной ориентации пленки и подложки: $(001)_{BST} \parallel (001)_{MgO}$ и $[100]_{BST} \parallel [100]_{MgO}$. Совокупный анализ рефлексов ($00l$) и (hkl) позволил также определить параметры a тетрагональной ячейки в плоскости, параллельной подложке, для обеих исследованных пленок. При комнатной температуре отношения c/a соответствовали повышенной тетрагональности по сравнению с объемным образцом этого же состава (для керамики BST-0.3 $c/a = 1.003$ по данным [22]) и составляли 1.005 и 1.013 для пленок А и В соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния в обеих пленках превышали 100 nm, величины микродеформаций, характеризующие степень совершенства кристаллической решетки, составляли 0.002 для пленки, полученной по механизму трехмерного роста, и 0.001 для пленки, выращенной по слоевому механизму роста.

Температурные зависимости параметров c пленок А и В приведены на рис. 2. Температуры переходов из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу заметно различаются и составляют 368 и 405 К соответственно. Как следует из фазовой диаграммы твердых растворов BST- x [23], переход из кубической в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу для состава $x = 0.3$ происходит при 297 К. Значительный сдвиг T_c в пленках, выращенных по механизму трехмерного зародышеобразования, обусловлен двумерным равноосным напряжением сжатия, возникающим за счет разности коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, и согласуется с предсказаниями феноменологической теории [7,8,11]. Поэтому можно предположить, что дополнительное перемещение T_c в область больших

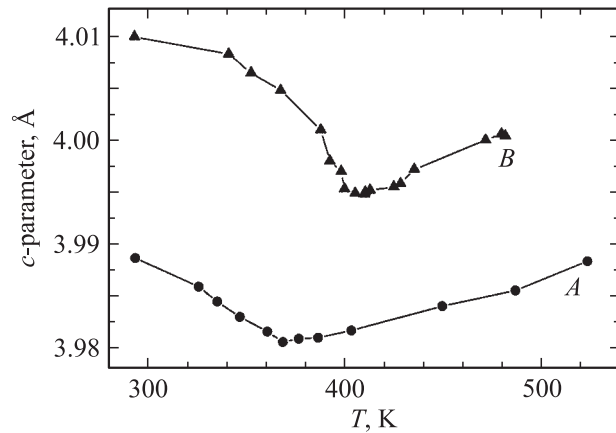


Рис. 2. Температурные зависимости параметров c двух пленок BST-0.3/(001)MgO, осажденных по механизму трехмерного (пленка А) и слоевого роста (пленка В).

температур обусловлено возрастанием внутренних напряжений при переходе к слоевому механизму роста.

Ранее было показано, что эпитаксиальные пленки BST-0.3/(001)MgO остаются тетрагональными выше T_c [24]. Эпитаксиальная пленка В (слоевой рост) также остается тетрагональной и выше T_c , где тетрагональность не столь высока, но регистрируется вполне надежно (например, при $T = 480\ \text{K}$ $c = 4.000\ \text{Å}$, $a = 3.967\ \text{Å}$, $c/a = 1.008$). Поскольку пленка А (трехмерный рост) имела меньшую тетрагональность при комнатной температуре, чем пленка В, выше температуры фазового перехода, где величина тетрагональности уменьшается, ее определение менее надежно. Очевидно, что за счет наличия двумерного напряжения сжатия симметрия высокотемпературной фазы понижается от кубической до тетрагональной, но температурная зависимость параметров решетки не позволяет установить, является ли тетрагональная фаза выше T_c полярной. Исследование спектров КРС позволяет ответить на этот вопрос, а также подтвердить факт сохранения тетрагональности в параэлектрической фазе.

3.2. Спектры КРС. В параэлектрической кубической фазе ABO_3 перовскитов с симметрией $O_h^1 - Pm\bar{3}m$, где ион Ti занимает позицию в центре кислородного октаэдра, имеется четыре трехкратно вырожденные моды $\Gamma_{\text{cub}} = 3F_{1u} + F_{2u}$. Все они запрещены в КРС. Моды типа F_{1u} активны только в спектрах ИК-поглощения, а F_{2u} (silent) мода неактивна ни в ИК-области, ни в КРС. В тетрагональной сегнетоэлектрической фазе $C_{4v}^1 - P4mm$ каждая из трех F_{1u} -мод расщепляется на $A_1 + E$ -моды, а F_{2u} -мода — соответственно на $B_1 + E$. Таким образом, фактор-групповой анализ предсказывает наличие $\Gamma_{\text{tet}} = 3A_1 + 4E + B_1$ фононов. Все A_1 - и E -моды активны как в КРС-, так и в ИК-спектрах, а B_1 -мода разрешена только в КРС. Дальнейшие электростатические силы расщепляют все A_1 - и E -моды на поперечные (TO) и продольные (LO) компоненты.

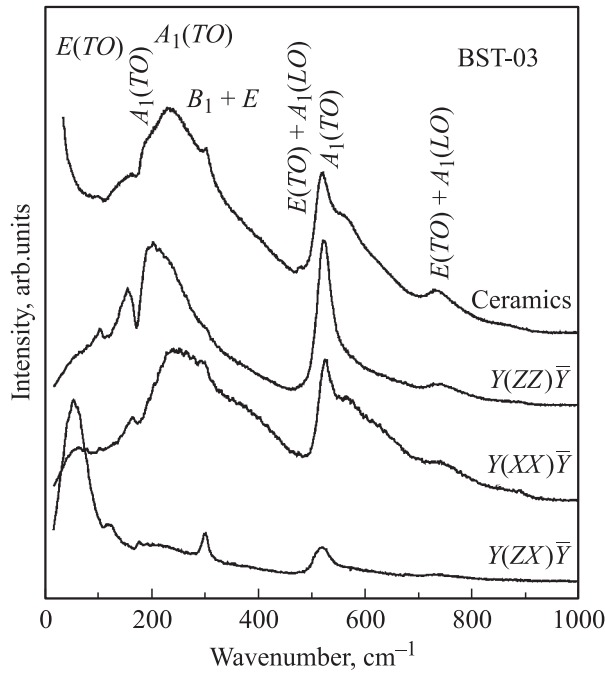


Рис. 3. Спектр КРС керамики и поляризованные спектры КРС пленки BST-0.3 при комнатной температуре.

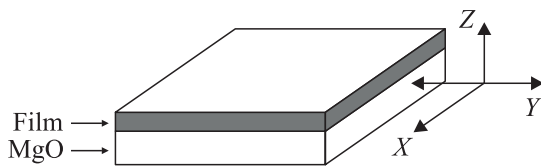


Рис. 4. Геометрия обратного рассеяния от торца пленки. Волновой вектор падающего и рассеянного света параллелен оси Y , поляризация падающего/рассеянного света параллельна оси X либо оси Z . В тетрагональной фазе полярная ось c -доменной пленки параллельна Z .

Детальное отнесение всех фононов в тетрагональном монокристалле ВТ известно из литературы [25].

Спектр КРС керамики BST-0.3 при комнатной температуре показан на рис. 3. Он полностью деполаризован вследствие случайной ориентации кристаллитов в керамическом образце. Спектр КРС керамики состава BST-0.3 обнаруживает все особенности, присущие кристаллу ВТ. $E(TO)$ мягкая мода передемпфирована (частота $40 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, полуширина около 100 cm^{-1}), тогда как вторая $A_1(TO)$ -полоса смещается вниз по частоте при добавлении Sr (~ 276 и $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ в ВТ и BST-0.3 соответственно).

Гетероэпитаксиальные пленки BST-0.3, исследованные в данной работе, имеют достаточно простую 180° -градусную c -доменную структуру, что позволило получить поляризованные спектры КРС. Рассмотрим соответствующие правила отбора. Как известно из тензоров

КРС-активности [26], для точечной группы C_{4v} (ось четвертого порядка направлена вдоль $Z \parallel [001]$)

$$\begin{matrix}
 A_1(z) & B_1 & B_2 & E(x) & E(y) \\
 \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c & . & . \\ . & -c & . \\ . & . & . \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} . & . & . \\ . & . & e \\ . & e & . \end{pmatrix}
 \end{matrix}$$

моды только типа A_1 наблюдаются в геометриях рассеяния, связанных исключительно с α -компонентой. Для компонент α_{xx} и α_{yy} одновременно разрешены моды типа A_1 и B_1 , а моды F -типа разрешены только для α_{zx} - и α_{zy} -компонент. Таким образом, наблюдать чистые A_1 - и E -моды в c -доменной пленке можно только в геометрии „рассеяния от торца“ (side-view backscattering), когда волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного лучей параллельна или перпендикулярна оси c пленки, как показано на рис. 4.

Спектры КРС пленки B при комнатной температуре представлены на рис. 3. Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет активных в КР линий в частотном интервале ниже 800 cm^{-1} и поэтому является весьма удобной для наших целей подложкой. Из рис. 3 видно, что спектры хорошо поляризованы благодаря отсутствию 90° доменов. Однако наличие 180° доменов вызывает частичную деполаризацию падающего/рассеянного света на доменных стенках, что приводит к частичной деполаризации интенсивных линий в спектрах КРС, как и в монокристалле ВТ [25]. A_1 -спектр КРС пленки в геометрии $Y(ZZ)\bar{Y}$ имеет следующие особенности: четкий интерференционный провал при 170 cm^{-1} и широкие линии при 240 и 525 cm^{-1} . В спектре $Y(XX)\bar{Y}$ провал исчезает и возникает узкий пик на $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ так же, как это наблюдалось в монокристалле ВТ. Узкие линии E -мод 176 и 300 cm^{-1} явно видны в спектре $Y(ZX)\bar{Y}$. ВЧ E -моды $466(LO)$ и $489(TO) \text{ cm}^{-1}$ довольно слабы даже в спектре монокристаллов, и на рис. 3 эти пики явно перекрываются с широкой полосой при 525 cm^{-1} . Очевидно, что достаточно интенсивная линия 525 cm^{-1} , так же как и слабовыраженная полоса при 240 cm^{-1} , возникает в спектре $Y(ZX)\bar{Y}$ из-за частичной деполаризации интенсивных линий A_1 -типа. Подробное отнесение линий в спектрах КРС различных пленок BST- x было опубликовано ранее [24]. В данной работе ограничимся лишь рассмотрением поведения мягких мод в пленках BST-0.3 разной тетрагональности, полученных при разных механизмах роста.

На рис. 5 приведены поляризованные спектры КРС пленок A и B при комнатной температуре. Спектр в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$, соответствующий модам E -симметрии, содержит недемпфированную $E(TO)$ мягкую моду с частотой, существенно превышающей соответствующее значение в объемной керамике. В исследованных пленках A и B частота $E(TO)$ мягкой моды составляла 56 и 78 cm^{-1} соответственно. Отметим,

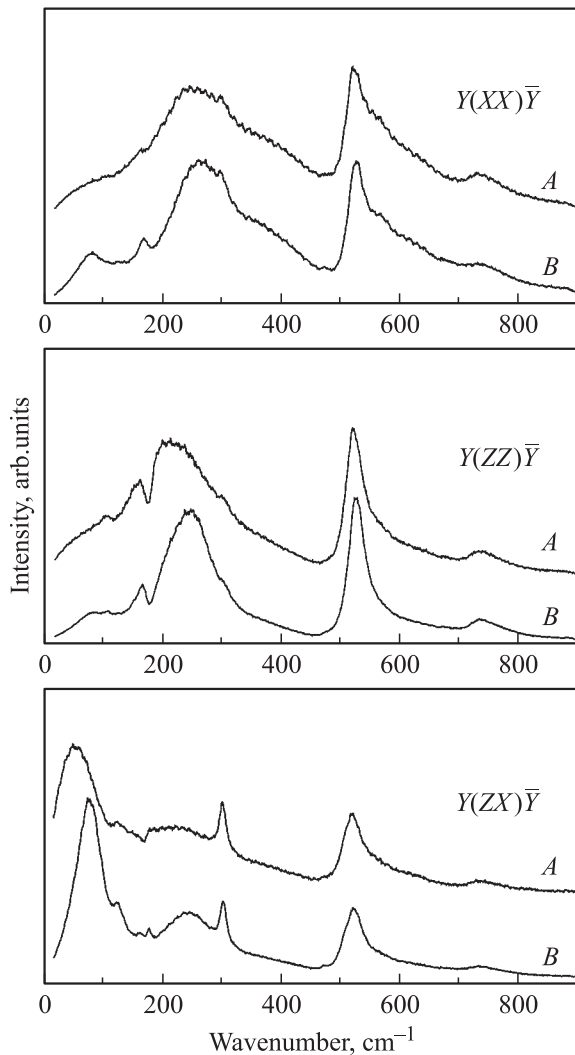


Рис. 5. Поляризованные спектры КРС пленок BST-0.3/(001)MgO при комнатной температуре.

что максимум $A_1(TO)$ -полосы ($\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ в пленке *A*) существенно сдвигается в сторону низких частот в пленке *B* и при этом возрастает взаимодействие этой моды с низкочастотной модой 170 cm^{-1} , частота которой не изменяется. В результате этого константа взаимодействия этих мод возрастает, а интерференционный провал в спектрах $Y(ZZ)\bar{Y}$ становится более глубоким.

Из расчетов нормальных колебаний для ВТ [27] хорошо известно, что мягкая мода в ВТ соответствует смещениям ионов Ti по отношению к кислородному октаэдру, и очевидно, что частота этой моды зависит от длины связи Ti–O. В тетрагональной *c*-доменной тонкой пленке $E(TO)$ мягкая мода соответствует смещениям ионов Ti в плоскости, параллельной подложке, и повышение ее частоты может быть обусловлено двумерным зажатием, возникающим в гетероэпитаксиальной пленке. Очевидно, что в пленке, освобожденной от подложки полностью или частично, эффекты двумерного напряжения должны исчезать. Такие исследования описаны

в работе [18]. Термоупругие напряжения, создаваемые подложкой, кардинальным образом изменяют характер сегнетоэлектрического фазового перехода, реализующегося в пленках.

Температурная зависимость спектров КРС пленки *A* для двух геометрий рассеяния приведена на рис. 6. При повышении температуры интенсивность всех полярных мод падает, а частота $E(TO)$ мягкой моды повышается от 56 cm^{-1} при комнатной температуре до 65 cm^{-1} при

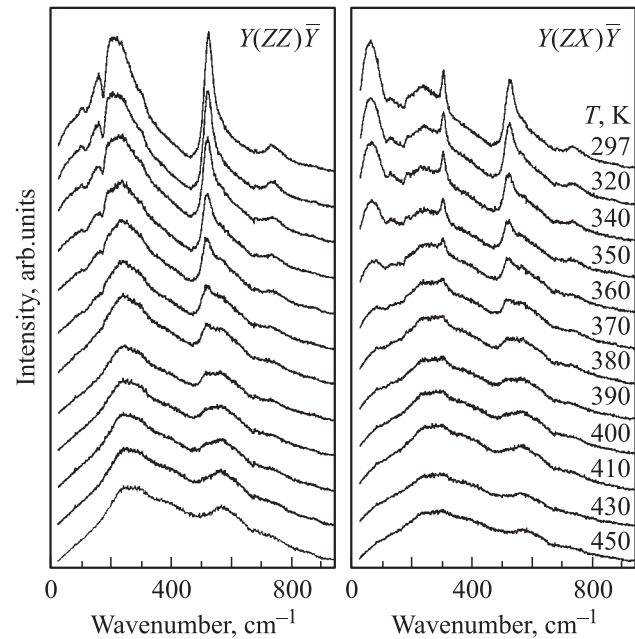


Рис. 6. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС пленки *A* (трехмерный рост).

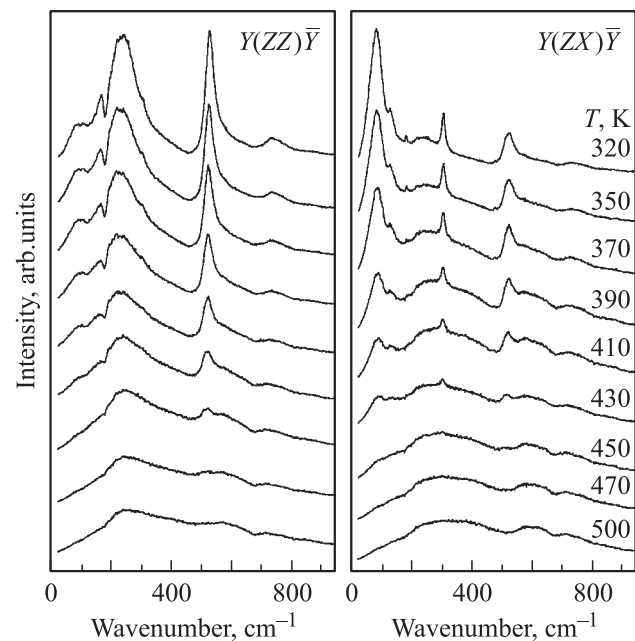


Рис. 7. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС пленки *B* (слоевой рост).

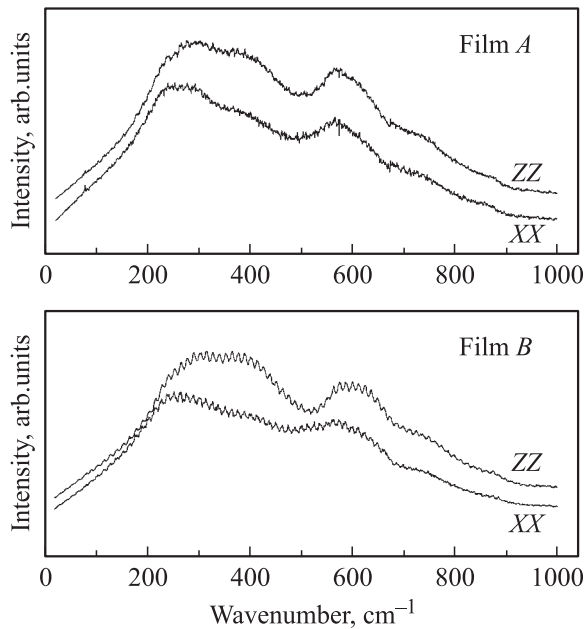


Рис. 8. Спектры КРС для двух диагональных компонент тензора рассеяния пленок *A* и *B* при 500 К.

370 К. Такое поведение мягкой моды характерно для ВТ при переходе из сегнето- в параэлектрическую фазу. В данной пленке полярные моды наблюдаются вплоть до 390 К, что несколько превышает $T_c \approx 368$ К, определенную из температурного поведения параметра c этой пленки. Существование полярных мод, интенсивность которых убывает в интервале 370–390 К, свидетельствует о наличии полярных областей, которые исчезают выше 390 К. В пленке *B*, для которой T_c , определенная из зависимости параметра $c(T)$, составляет 405 К, наблюдается аналогичная температурная зависимость спектров КРС (рис. 7). В этой пленке полярные моды, а следовательно, и полярные области исчезают выше 740 К. При $T > 390$ К в пленке *A* и при $T > 470$ К в пленке *B* в спектрах КРС наблюдаются лишь полосы, индуцированные беспорядком, которые имеют довольно сложную структуру и обнаруживают анизотропию в диагональных спектрах (рис. 8), свидетельствующую о тетрагональности параэлектрической фазы.

Параметры решетки BST- x существенно меньше параметров кубического кристалла MgO (4.213 Å). Поэтому в процессе эпитаксиального роста пленка BST- x подвержена сильному растяжению в плоскости подложки, которое устраняется путем образования дислокаций несоответствия. Критическая толщина пленки, при которой начинается образование таких дислокаций, составляет всего несколько нанометров [28,29], и при дальнейшем росте пленки происходит нормализация параметров кристаллической решетки. Тем не менее степень тетрагональности всех пленок BST- x /(001)MgO толщиной в несколько сотен нанометров существенно выше, чем в керамиках аналогичного состава, поскольку

осаждение пленок производится при высокой температуре, и при охлаждении возникают двумерные термоупругие напряжения сжатия, обусловленные разницей коэффициентов теплового расширения материала пленки и подложки ($\alpha_{ST} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{BT} = 10.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{MgO} = 14.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [30]). При охлаждении эти термоупругие напряжения сжатия делают невыгодным образование a -доменов с поляризацией в плоскости подложки при переходе в сегнетоэлектрическую фазу, поэтому в пленках реализуются только 180-градусные c -домены, и все исследованные пленки BST-0.3 обнаруживают более сильное тетрагональное искажение по сравнению с керамиками аналогичных составов. В зависимости от механизма роста величины двумерных напряжений оказываются разными, что надежно регистрируется по положению $E(TO)$ мягкой моды в поляризованных спектрах КРС. В пленке, выращенной по трехмерному механизму роста, двумерные напряжения существенно меньше, поскольку происходит их релаксация на границах ростовых блоков. В пленке, выращенной по слоевому механизму роста, такая релаксация невозможна, поэтому величина двумерных напряжений (и степень тетрагональности) оказываются значительно выше.

Следует отметить, что степень кристаллического совершенства исследованных пленок, характеризуемая величиной микродеформаций, неодинакова. Является ли это следствием реализации различных механизмов роста, либо существует возможность получить по трехмерному механизму более совершенные объекты, испытывающие механические напряжения, несколько более приближенные к возникающим в слоевых пленках, предполагается исследовать в дальнейшем.

4. Заключение

Механические напряжения в системе пленка–подложка зависят от механизма осаждения пленки. В сегнетоэлектрической фазе исследованные гетероэпитаксиальные пленки BST-0.3 на подложках (001)MgO являются c -доменными и обнаруживают повышенную тетрагональность по сравнению с объемными образцами этого же состава. Поляризованные спектры КРС подтверждают c -доменность исследованных пленок. Показано, что частота $E(TO)$ мягкой моды зависит от величины двумерного зажатия пленки. Термоупругие напряжения сжатия, создаваемые подложкой, приводят к повышению T_c , однако их величина зависит от механизма роста пленки. В пленке, выращенной по трехмерному механизму роста, двумерные напряжения существенно меньше, поскольку происходит их частичная релаксация на границах ростовых блоков. Если реализуется слоевой механизм, такая релаксация невозможна, поэтому величина двумерных напряжений оказывается значительно выше.

На основании данных КРС можно предположить, что полярные наноразмерные области существуют в пленке в некотором интервале температур выше T_c , опреде-

ленной из рентгенодифракционного эксперимента. Наличие таких полярных областей приводит к размытию фазового перехода в пленках и может быть вызвано не только композиционной неоднородностью и различными дефектами, но и термоупругими напряжениями, обусловленными взаимодействием с подложкой. Установлено, что при дальнейшем повышении температуры независимо от того, по какому механизму осаждена пленка, сохраняющаяся тетрагональная фаза является неполярной.

Список литературы

- [1] H. Hoerman, B.M. Nichols, B.W. Wessels. *Phys. Rev. B* **65**, 224 110 (2002).
- [2] W. Chang, C.M. Gilmore, W.-J. Kim, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, S.B. Qadri, D.B. Chirsey, J.S. Horwitz. *J. Appl. Phys.* **87**, 3044 (2000).
- [3] A. Lookman, J. McAneney, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rios, A. Ruediger, M. Dawber, J.F. Scott. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5010 (2004).
- [4] H. Yang, J. Miao, B. Chen, I. Zhao, B. Xu, X. Dong, L. Cao, X. Qiu, B. Zhao. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4106 (2004).
- [5] В.В. Афросимов, Р.Н. Ильин, С.Ф. Крамаренко, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков. *ФТТ* **45**, 1070 (2003).
- [6] А.С. Сидоркин, А.И. Солодуха, Л.П. Нестеренко, С.В. Рябцев, И.А. Бочарова, Г.Л. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1841 (2004).
- [7] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- [8] S.P. Alpay, I.B. Misirliloglu, A. Shatma, Z.-G. Ban. *J. Appl. Phys.* **95**, 8118 (2004).
- [9] K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y.B. Chen, X.Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom. *Science* **306**, 1005 (2004).
- [10] M. Potrepkaa, S. Hirsch, M.W. Cole, W.D. Nothwang, S. Zhong, S.P. Alpay. *J. Appl. Phys.* **99**, 014 108 (2006).
- [11] I.N. Zakharchenko, E.S. Nikitin, V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, M.G. Radchenko, V.P. Dudkevich. *Phys. Stat. Sol. (a)* **114**, 559 (1989).
- [12] A.L. Roytburd, S. Zhong, S.P. Alpay. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092 902 (2005).
- [13] H.-C. Li, W. Si, A.D. West, X.X. Xi. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 464 (1998).
- [14] H.-C. Li, A.L. Roytburd, S.P. Alpay. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2354 (2001).
- [15] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 365 (1997).
- [16] D.A. Tenne, A. Soukiassian, X.X. Xi, H. Choosuwana, R. Guo, A.S. Bhalla. *Phys. Rev. B* **70**, 174 302 (2004).
- [17] D.A. Tenne, A. Soukiassian, X.X. Xi, H. Choosuwana, R. Guo, A.S. Bhalla. *J. Appl. Phys.* **96**, 6597 (2004).
- [18] Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, D.A. Markov, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **68**, 104 104 (2003).
- [19] В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Г.Н. Толмачёв. *ЖТФ* **69**, 87 (1999).
- [20] В.М. Мухортов, В.В. Колесников, С.В. Бирюков, Ю.И. Головкин, А.И. Машенко. *Письма в ЖТФ* **31**, 126 (2005).
- [21] V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. *Ferroelectrics* **247**, 75 (2000).
- [22] Л.А. Шебанов. *Сб. науч. тр. Латв. гос. ун-та* **185**, 150 (1984).
- [23] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [24] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **66**, 052 103 (2002).
- [25] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. *Phys. Stat. Sol. (b)* **79**, 731 (1977).
- [26] W. Hayes, R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Wiley, N.Y. (1978).
- [27] J.D. Friere, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
- [28] L. Ryen, E. Olsson, L.D. Madsen, X. Wang, C.N.L. Edvardsson, S.N. Jacobsen, U. Helmersson, S. Rudner, L.-D. Wernlund. *J. Appl. Phys.* **83**, 4884 (1998).
- [29] C.L. Candey, H. Li, S.P. Alpay, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburd, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1695 (2000).
- [30] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **85**, 1698 (1999).