

Фазовые переходы в двух- и трехкомпонентных сверхрешетках перовскитов

© Ю.А. Тихонов¹, А.Г. Разумная^{1,2}, О.А. Маслова¹, И.Н. Захарченко¹, Ю.И. Юзюк¹,
N. Ortega³, A. Kumar³, R.S. Katiyar³

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² LPMC, Université de Picardie Jules Verne,
Amiens, France

³ University of Puerto Rico,
San Juan, Puerto Rico, USA

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

Исследовано температурное поведение поляризационных спектров комбинационного рассеяния света двухслойной $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ и трехслойной $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ сверхрешеток, полученных методом импульсного лазерного напыления на подложках (001)MgO. Установлено, что в трехслойной сверхрешетке частота мягкой моды $E(\text{TO})$ при комнатной температуре значительно выше (94 cm^{-1}), чем в двухслойной (70 cm^{-1}), что свидетельствует об увеличении двумерных напряжений в эпитаксиальных слоях трехслойной сверхрешетки. Анализ температурной зависимости интегральной интенсивности мягкой моды $E(\text{TO})$ позволяет предполагать, что в сверхрешетке $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу происходит при $\sim 540 \text{ K}$, а в сверхрешетке $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ температура фазового перехода повышается до $\sim 610 \text{ K}$ из-за деформаций эпитаксиальных слоев.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00258).

1. Введение

В последние годы создание сверхрешеток на основе сегнетоэлектрических материалов является одним из основных методов получения структур с заданными сегнетоэлектрическими свойствами, что делает эти объекты весьма привлекательными для практических приложений в функциональных устройствах. Варьирование как химического состава, так и толщин слоев в сверхрешетках позволяет достигать значительных преимуществ в характеристиках по сравнению с объемными материалами и однокомпонентными пленками сегнетоэлектриков [1–4]. Чередование слоев различных составов позволяет управлять их деформацией, возникающей в результате несоответствия параметров решеток в смежных слоях, и тем самым искусственно варьировать сегнетоэлектрические свойства данных структур. Такая деформация, обусловленная смещениями ионов в тонких слоях сверхрешеток, должна приводить к изменению частоты сегнетоэлектрической мягкой моды, наблюдаемой в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС).

Создание сверхрешеток, состоящих из нескольких различных по составу чередующихся слоев, расширяет диапазон возможных характеристик и соответственно спектр их потенциального применения в опто- и микроэлектронике [5,6].

В настоящей работе изучено температурное поведение поляризованных спектров микро-КРС двухслойной $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BT/BST) и трехслойной $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (BT/BST/ST) сверхрешеток. Проведен сравнительный анализ температурной зависимости мягкой моды в спектрах КРС исследуемых объектов при фазовых переходах.

2. Эксперимент

Сверхрешетки BT/BST и BT/BST/ST были выращены на кубических монокристаллических подложках (001)MgO методом импульсного лазерного осаждения [3,4] путем попеременной фокусировки пучка лазерного излучения на стехиометрические мишени BT, BST и ST. Толщина полученных гетероструктур составляла 1000 nm.

Структурное совершенство сверхрешеток, параметры элементарных ячеек слоев в направлении [001], периоды модуляции Λ , средний размер областей когерентного рассеяния и средняя микродеформация в сверхрешетках определялись с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение) методами $2\theta/\omega$ и φ -сканирования [7].

Спектры микро-КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) и регистрировались спектрометром Jobin Yvon T64000, оснащенным CCD-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Olympus, диаметр сфокусированного лазерного пучка составлял $2 \mu\text{m}$ на поверхности образца. Высокотемпературные измерения выполнялись в оптической печи Linkam TS 1500, обеспечивающей температурную стабильность $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями кубической подложки так, что $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Регистрация спектров осуществлялась в геометрии „рассеяния от торца пленки“ (side-view backscattering) [8], при которой волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация

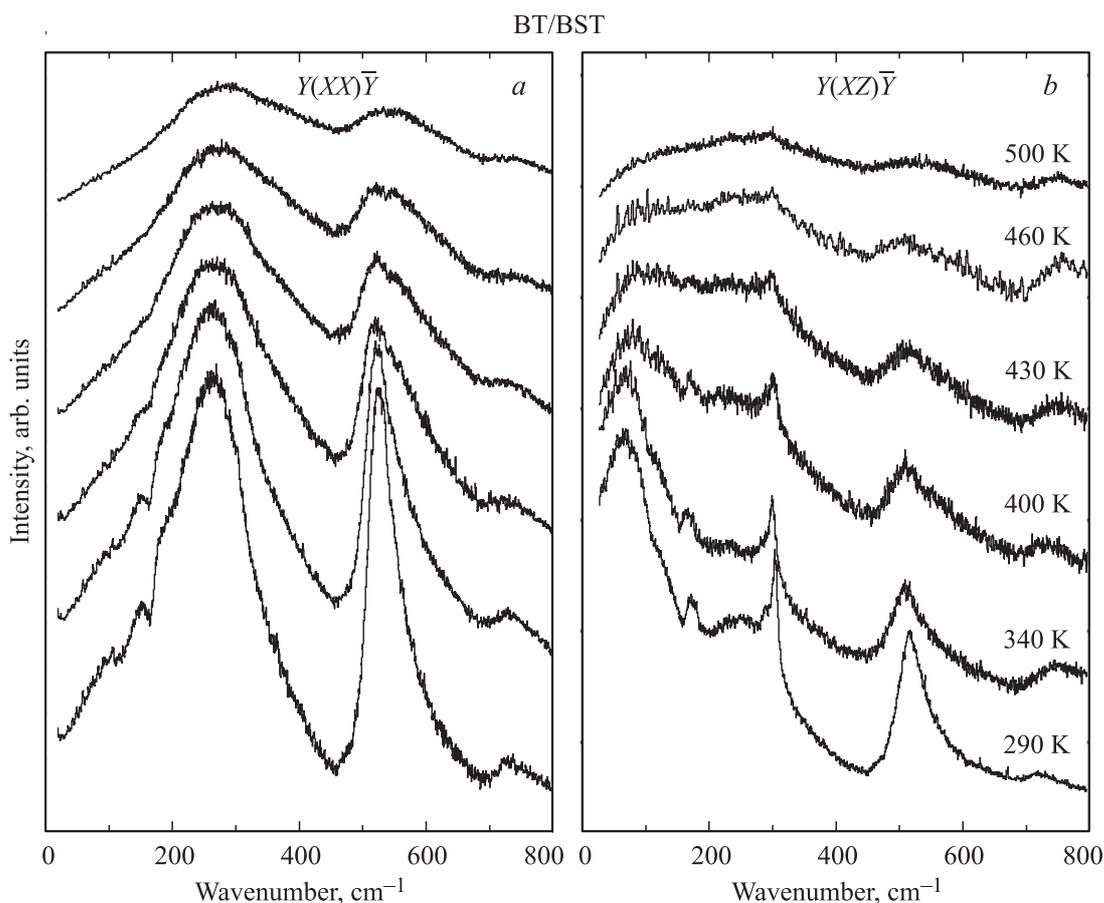


Рис. 1. Температурные зависимости поляризованных спектров КРС двухслойной сверхрешетки BT/BST в геометриях рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ (a) и $Y(XZ)\bar{Y}$ (b).

падающей и рассеянной волн параллельна или перпендикулярна оси Z пленки. Для всех спектрограмм, приведенных в настоящей работе, произведена коррекция интенсивности с учетом фактора температурной заселенности.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости поляризованных спектров КРС двухслойной BT/BST и трехслойной BT/BST/ST сверхрешеток в области частот $10 < \nu < 800 \text{ cm}^{-1}$ для двух геометрий рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Y(XX)\bar{Y}$ приведены на рис. 1 и 2. Температурные зависимости частот всех линий в спектрах КРС в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ двухслойной и трехслойной сверхрешеток приведены на рис. 3.

В предположении тетрагональной симметрии спектры КРС двухслойной и трехслойной сверхрешеток, полученные в недиагональной геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$, соответствуют модам E -симметрии и содержат в низкочастотной области мягкую моду $E(\text{TO})$, а в геометрии рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ — моды A_1 -типа. Хорошо известно [9], что эта мягкая мода соответствует смещениям ионов Ti по отношению к кислородному октаэдру; таким

образом, ее частота зависит от длины связи Ti—O. В случае тетрагональной c -доменной пленки мягкая мода $E(\text{TO})$ соответствует смещениям ионов Ti в плоскости, параллельной подложке, а мягкая мода $A_1(\text{TO})$ — смещениям перпендикулярно подложке. В спектрах КРС, соответствующих геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ монокристаллического титаната бария, наблюдались [10] моды E -типа с частотами 180 (TO,LO), 308 (TO,LO), 466 (LO) и 489 cm^{-1} (TO). В спектрах $Y(XZ)\bar{Y}$ двухслойной и трехслойной сверхрешеток явно видна узкая линия E -моды около 175 cm^{-1} , частота которой несколько ниже, чем в монокристалле BT. Известно, что линия 308 cm^{-1} в кристалле BT происходит из неактивной (silent) F_{2u} -моды кубической фазы. В тетрагональной фазе F_{2u} -мода расщепляется на $B_1 + E$, но частоты B_1 - и E -компонент, наблюдающиеся в разных геометриях рассеяния, практически совпадают. Установлено, что во всех низкосимметричных фазах BT расщепление на B_1 - и E -компоненты отсутствует. В спектрах сверхрешеток BT/BST и BT/BST/ST явно видны два узких пика с частотами около 293 и 307 cm^{-1} (BT/BST) и 299 и 312 cm^{-1} (BT/BST/ST). Это может быть вызвано понижением симметрии до орторомбической или моноклинной и активацией компонент F_{2u} -моды с различными частотами

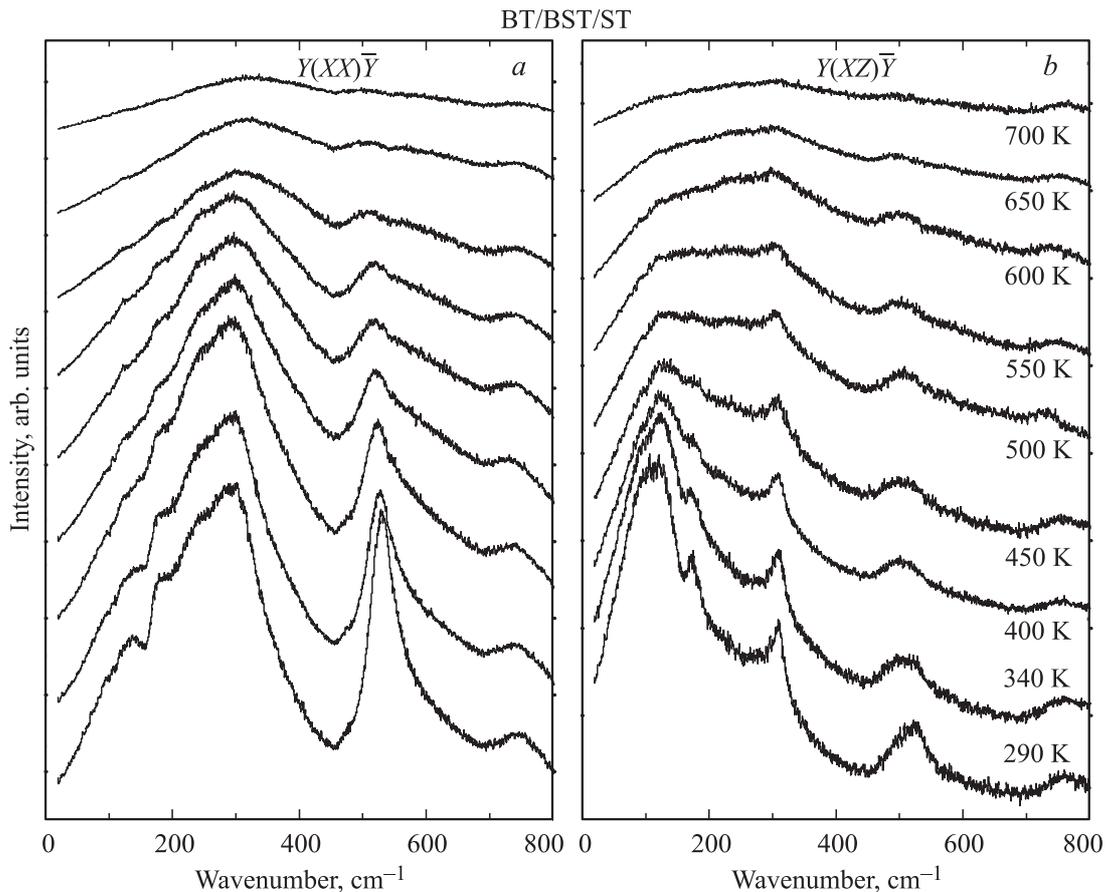


Рис. 2. Температурные зависимости поляризованных спектров КРС трехслойной сверхрешетки BT/BST/ST в геометриях рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ (a) и $Y(XZ)\bar{Y}$ (b).

либо расщеплением только E -моды на две одномерные компоненты.

Помимо мод E -типа спектры геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ содержат проникающие из-за поляризационных нарушений (leak) полносимметричные $A_1(\text{TO})$ -линии 275 и 525 cm^{-1} . Активация этих интенсивных мод из диагональных геометрий рассеяния в недиагональных также свидетельствует о понижении симметрии до орторомбической или моноклинной. Отметим, что в спектрах $Y(XZ)\bar{Y}$ сверхрешетки BT/BST вклад $A_1(\text{TO})$ -линий, проникающих из диагональных геометрий рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$, гораздо больше, чем в сверхрешетке BT/BST/ST.

В спектрах трехслойной сверхрешетки наблюдаются высокочастотные компоненты E -моды около 472 (TO) и 494 cm^{-1} (LO), интенсивность которых довольно слабая, причем эти два пика явно перекрываются широкой $A_1(\text{TO})$ -полосой 525 cm^{-1} , проникающей из диагональных геометрий рассеяния. В спектрах КРС двухслойной сверхрешетки эти высокочастотные E -моды идентифицировать весьма сложно на фоне широкой полосы 500 cm^{-1} , но асимметрия этой полосы явно указывает на их присутствие.

Отметим, что в спектре $Y(XZ)\bar{Y}$ трехслойной сверхрешетки BT/BST/ST при комнатной температуре мягкая

мода $E(\text{TO})$ наблюдается на частоте около 94 cm^{-1} , а в двухслойной сверхрешетке BT/BST — на частоте около 70 cm^{-1} . Мы полагаем, что значительное смещение мягкой моды может свидетельствовать об увеличении двумерных напряжений в BT/BST/ST, обусловленных двумерным зажатием слоев BT слоями ST, которые имеют меньшие параметры решетки. Это хорошо согласуется с результатами рентгенодифракционных исследований, в которых было установлено, что период модуляции Λ двухслойной сверхрешетки BT/BST составляет 130 Å, а параметры c элементарных ячеек слоев BT и BST равны 4.022 и 3.948 Å соответственно [11]. В трехслойной сверхрешетке BT/BST/ST различие параметров c элементарных ячеек слоев BT, BST и ST больше ($c_{\text{BT}} = 4.080$ Å, $c_{\text{BST}} = 3.935$ Å, $c_{\text{ST}} = 3.926$ Å), как и период модуляции $\Lambda = 150$ Å [7]. Таким образом, в трехслойной сверхрешетке BT/BST/ST наблюдается повышение тетрагональности в слоях BT ($c_{\text{BT}} = 4.080$ Å) по сравнению с двухслойной сверхрешеткой ($c_{\text{BT}} = 4.022$ Å), обусловленное сжатием BT в плоскости сопряжения с ST, что и приводит к повышению частоты мягкой моды $E(\text{TO})$ [12].

Для более точного определения температурной зависимости параметров мягкой моды при моделировании спектров из спектра в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$

вычиталась суммарная интенсивность спектров в диагональных геометриях рассеяния с весовым коэффициентом $I = I_{xz} - k(I_{xx} + I_{zz})$ с целью уменьшения вклада A_1 -фононов.

Анализ температурной зависимости спектров КРС сверхрешеток ВТ/BST и ВТ/BST/ST показал, что интенсивность полярных мод монотонно падает с ростом температуры при приближении к переходу из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Такой фазовый переход в кристаллах ВТ изучался неоднократно [10,12]. В спектрах КРС тетрагональной фазы кристалла ВТ наблюдаются узкие линии, которые при переходе из тетрагональной фазы в кубическую постепенно исчезают на фоне широких полос, обусловленных частичным беспорядком. В кубической фазе кристалла ВТ с симметрией O_h^1 всегда наблюдаются две широкие полосы, имеющие сложную структуру, с максимумами 260 и 530 cm^{-1} , несмотря на то что все оптические моды запрещены в КРС [10].

Рассмотрим особенности спектров и температурное поведение фононных мод исследуемых сверхрешеток. Как видно из рис. 1, b и 2, b, температурные изменения спектров происходят плавно, и резких скачков компонент мягкой моды не наблюдается. При повышении температуры от 290 до 500 К частота $E(\text{TO})$ -

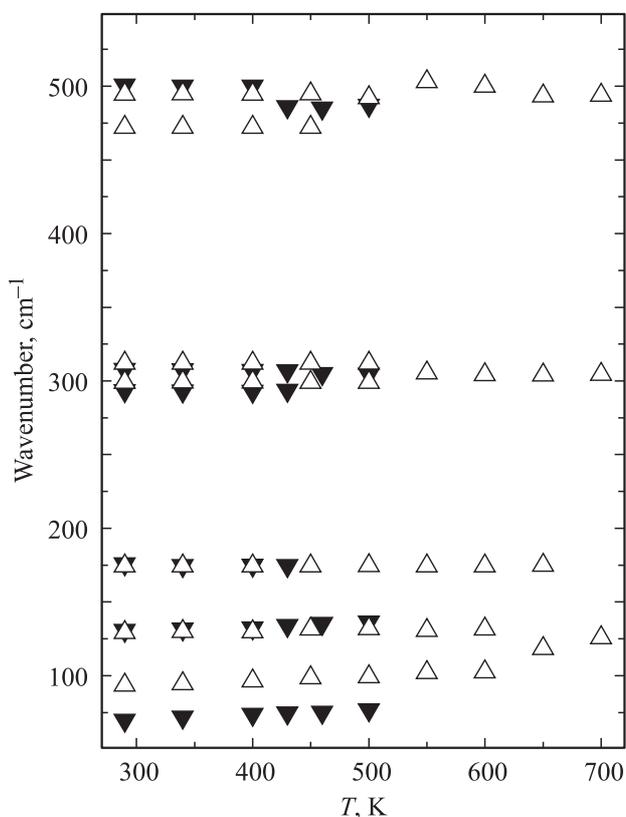


Рис. 3. Температурная зависимость частот линий в спектрах КРС двухслойной ВТ/BST (темные символы) и трехслойной ВТ/BST/ST сверхрешеток (светлые символы), приведенных на рис. 1 и 2. Показаны только собственные моды E -типа, характерные для недиагональной геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$.

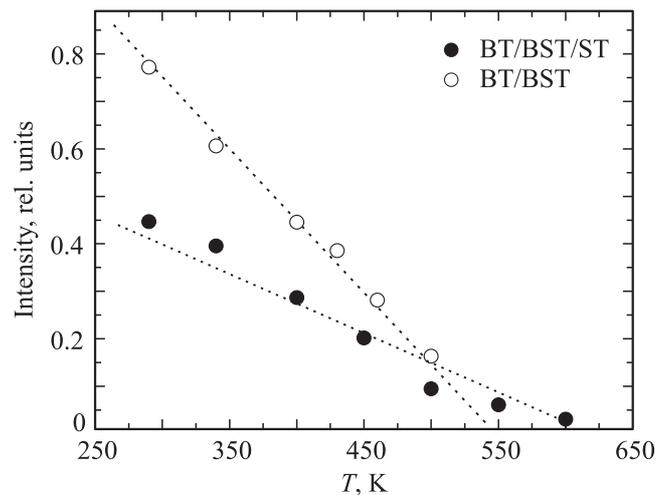


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности мягкой моды $E(\text{TO})$ двухслойной ВТ/BST и трехслойной ВТ/BST/ST сверхрешеток, нормированной на суммарную интегральную интенсивность спектра.

компоненты мягкой моды в двухслойной сверхрешетке возрастает от 70 до 77 cm^{-1} с одновременным ростом ее полуширины от 99 до 135 cm^{-1} . В трехслойной сверхрешетке частота мягкой моды $E(\text{TO})$ при комнатной температуре значительно выше (94 cm^{-1}), а с ростом температуры смещается монотонно вверх по частоте и достигает значения около 103 cm^{-1} при 600 К, а ее полуширина увеличивается от 120 до 142 cm^{-1} . Как было отмечено ранее, увеличение частоты мягкой моды в сверхрешетке ВТ/BST/ST свидетельствует о деформации слоев, возникающей в результате структурного согласования ячеек с разными параметрами решетки в плоскости сопряжения слоев ВТ и ST. Частоты остальных мод E -типа, наблюдаемых в спектрах двухслойной и трехслойной сверхрешеток, слабо зависят от температуры (рис. 3), их интенсивности падают, а полуширины увеличиваются с ростом температуры. На рис. 3 показаны только собственные моды E -типа, наблюдающиеся в недиагональной геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$.

На рис. 4 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности мягкой моды $E(\text{TO})$ двухслойной и трехслойной сверхрешеток, нормированной на суммарную интегральную интенсивность спектра. Экстраполяция температурной зависимости интегральной интенсивности мягкой моды $E(\text{TO})$ предполагает, что в двухслойной сверхрешетке переход в параэлектрическую фазу происходит при ~ 540 К, а в трехслойной сверхрешетке температура фазового перехода повышается до ~ 610 К. Сдвиг фазового перехода в область более высоких температур по сравнению с двухслойной сверхрешеткой ВТ/BST обусловлен увеличением в трехслойной сверхрешетке двумерных напряжений, связанных с взаимодействием слоев ВТ и ST.

4. Заключение

Исследованы температурные зависимости поляризованных спектров комбинационного рассеяния сверхрешеток ВТ/BST и ВТ/BST/ST с близкими периодами модуляции. Анализ спектров КРС показал, что при комнатной температуре в трехслойной сверхрешетке частота мягкой моды $E(\text{TO})$ значительно выше (94 cm^{-1}), чем в двухслойной (70 cm^{-1}). При увеличении температуры от 290 до 500 К частота $E(\text{TO}_1)$ -компоненты мягкой моды в ВТ/BST возрастает от 70 до 77 cm^{-1} , а в ВТ/BST/ST она достигает значения около 103 cm^{-1} при 600 К. На основе температурной зависимости спектров КРС установлено, что в двухслойной сверхрешетке ВТ/BST переход в параэлектрическую фазу происходит при температуре около 540 К. В трехслойной сверхрешетке ВТ/BST/ST деформация слоев в плоскости сопряжения эпитаксиальных слоев расширяет область стабильности сегнетоэлектрической фазы вплоть до $\sim 610 \text{ K}$. Таким образом, использование различных по составу слоев при создании многослойных сверхрешеток позволяет получать гетероструктуры с заданными характеристиками и осуществлять тонкую подстройку их параметров за счет деформаций чередующихся эпитаксиальных слоев.

Авторы благодарят европейскую исследовательскую сеть FP7-ITN за возможность научного обмена по программе ITN–NOTEDEV.

Список литературы

- [1] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, P. Ghosez. *Nature* **452**, 732 (2008).
- [2] H.N. Lee, H.M. Christen, M.F. Chisholm, C.M. Rouleau, D.H. Lowndes. *Nature* **433**, 395 (2005).
- [3] N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **83**, 144 108 (2011).
- [4] N. Ortega, A. Kumar, O. Resto, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **114**, 104 102 (2013).
- [5] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051 606 (2006).
- [6] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [7] Ю.А. Тихонов, И.Н. Захарченко, О.А. Маслова, Ю.И. Юзюк, N. Ortega, A. Kumar, R.S.Katiyar. *ФТТ* **56**, 573 (2014).
- [8] Yu.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. *Phys. Status Solidi B* **222**, 535 (2000).
- [9] J.D. Freire, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **37**, 2074 (1988).
- [10] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, P.S. Porto. *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [11] I.N. Zakharchenko, O.A. Bunina, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, N. Ortega, A. Kumar, R.S. Katiyar. *Ferroelectrics* **444**, 1 (2013).
- [12] Ю.И. Юзюк. *ФТТ* **54**, 963 (2012).