

06

Влияние механизмов роста на деформацию элементарной ячейки и переключение поляризации в гетероструктурах титаната бария—стронция на оксиде магния

© В.М. Мухортов,¹ Ю.И. Головки,¹ С.В. Бирюков,¹ А. Анохин,¹ Ю.И. Юзюк²

¹ Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: muhortov@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 29 января 2015 г.)

Исследованы влияние механизмов роста на деформацию ячейки и связанное с этим изменение свойств монокристаллических пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, выращенных на подложках MgO по механизмам роста Франка—Ван дер Мерве и Вольмера—Вебера. Показано, что деформация ячейки существенно зависит от толщины пленки и в значительной мере определяется механизмами роста. Установлено, что в рамках одной пары пленка—подложка можно варьировать напряжения в пленке от двумерно-растягивающих до сжимающих за счет изменения механизмов роста и толщины пленки.

Введение

Управление свойствами объемных сегнетоэлектрических материалов осуществляется в основном вариациями состава. В гетероструктурах же на основе сегнетоэлектрических пленок открывается новая возможность управления свойствами путем создания контролируемой деформации элементарной ячейки [1–5]. Деформация элементарной ячейки определяется внутренними напряжениями, величина которых зависит от параметров решетки пленки и подложки, коэффициентов их теплового расширения, плотности дислокаций несоответствия и возникновения спонтанной поляризации при фазовом переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую при охлаждении от температуры осаждения до комнатной. Эти напряжения могут приводить к образованию в пленках новых фазовых состояний, которые не реализуются в объемных кристаллах и керамиках [3,6–8], и как следствие, к появлению новых свойств. Вышеотмеченные причины возникновения деформации ячейки в существенной мере определяются технологическими особенностями создания гетероструктуры. При изучении технологического влияния на свойства общепринятым является подход по схеме: способ осаждения — параметры осаждения (материал подложки, давление кислорода, температура подложки и т.д.)—структура—свойства [3,9]. Но фазовое пространство параметров осаждения чрезвычайно многообразно и, более того, далеко не всегда существует оператор, который однозначно устанавливает связь с фазовым пространством свойств.

Поэтому в настоящей работе приводятся результаты исследования по выяснению влияния деформации ячейки на особенности сегнетоэлектрического состояния, проведенные по следующему алгоритму: механизм роста (обобщенный параметр всего технологического цикла)—структура—динамика решетки—свойства. Из

многообразия механизмов роста нами выбраны хорошо подтвержденные в экспериментах по гетероструктурам типы роста по Франку и Ван дер Мерве (послойный рост) и островковый по Вольмеру—Веберу [10–12], определяемые по морфологии поверхности сегнетоэлектрических пленок.

Синтез сегнетоэлектрических пленок

Создание гетероструктур на основе сегнетоэлектрических пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ проводилось с помощью разработанного нами метода высокочастотного распыления, принципиальное отличие которого от известных аналогов состоит в том, что рост монокристаллических пленок происходит из дисперсной фазы оксида [13–15], образующейся в плазме высокочастотного разряда при распылении керамической мишени на кластерном уровне. Кинетические параметры (скорость химических реакций, концентрации частиц, вероятности столкновений, степень возбуждения частиц и т.д.) в такой системе зависят от пространственной координаты, и взаимосвязь между ними имеет явно нелинейный характер. Поэтому адекватное управление ростом пленок возможно на основе перехода к внутренним параметрам, отражающим энергетику и пространственное структурирование дисперсной фазы [15]. Нами было показано [13,14], что энергетическое состояние дисперсной фазы, зависящее от энергии пучковых электронов, наиболее адекватно отображается обобщенным параметром (*b*). Экспериментально он определялся из пространственного распределения эмиссионных спектров излучения ионов кислорода с максимальной энергией возбуждения [14]. Величина этого параметра характеризуется в обобщенном виде вклад пучковых электронов в синтез сложного оксида, образование дисперсной фазы

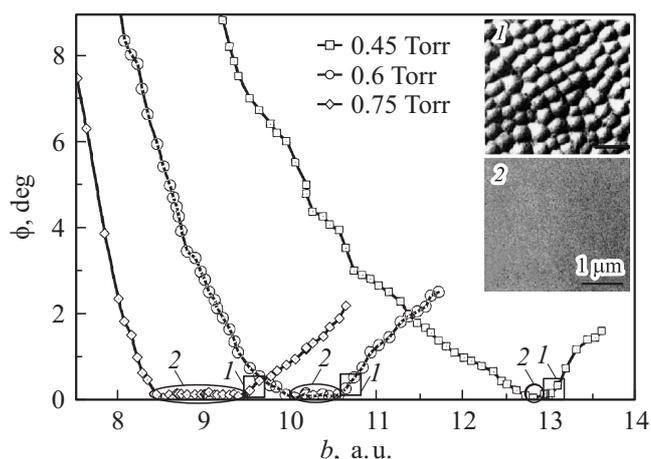


Рис. 1. Фазовая диаграмма, отражающая связь между условиями осаждения, механизмами роста и свойствами гетероструктуры: 1 — тип роста по Вольмеру–Веберу, 2 — по Франку–Ван дер Мерве. На вставке: морфология поверхности гетероструктур при механизме роста по Вольмеру–Веберу (1) и по Франку–Ван дер Мерве (2).

в виде наночастиц и их транспорт от мишени к подложке [15]. Вторым по значимости параметром является давление кислорода (p). Экспериментально установлено, что механизмами роста, степенью структурного совершенства, а тем самым и свойствами пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства, отражающего свойства и условия получения [15]. В качестве иллюстрации такого подхода на рис. 1 показана фазовая диаграмма, отражающая все многообразие гетероструктур. Здесь два параметра (b , p) характеризуют режим распылительного устройства, а один параметр ϕ (угол разориентировки кристаллографических направлений пленки относительно подложки) отображает качество кристаллизации осаждаемой пленки. Минимальный угол разориентировки, как следует из рис. 1, соответствует послойному механизму роста. Интервалы варьирования энергетического параметра, отвечающие этому механизму, расширяются при увеличении давления кислорода.

Таким образом, впервые многопараметрическую задачу условий получения пленок нам удалось свести к одной фазовой диаграмме, что существенно упрощает создание гетероструктур по заданному механизму роста. Из приведенной фазовой диаграммы и микроструктуры поверхности (рис. 1 вставка 1, 2) видно, что процессы роста гетероэпитаксиальных пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ на поверхности монокристаллов (100) MgO различаются двумя основными механизмами. Первый тип — это послойный рост по Франку–Ван дер Мерве (рис. 1, вставка 2). Он характеризуется зарождением на поверхности подложки псевдоморфного слоя пленки [16], т.е. такой неравновесной кристаллической структуры, в которой происходит переход от параметров кристаллической решетки подложки и ее кристаллографической ориентации к параметрам кристаллической решетки пленки и к ее

ориентации. Морфология поверхности гетероструктур при таком механизме роста имеет среднюю шероховатость не выше 0.4 nm. Вторым типом роста происходит по Вольмеру–Веберу (рис. 1, вставка 1), который проявляется в появлении на поверхности подложки на начальной стадии роста критических зародышей и их росте до образования сплошной пленки. Электронно-микроскопическое исследование таких пленок показало, что данный механизм не приводит к „столбчатой“ структуре пленки. Размер внутренних блоков в пленке при увеличении ее толщины существенно превосходит размер поверхностного рельефа.

С целью выяснения влияния этих двух механизмов роста на деформацию элементарной ячейки пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) различной толщины и выявления особенностей проявления сегнетоэлектрического состояния были изготовлены несколько серий гетероструктур с минимальной разориентировкой кристаллографических направлений пленки и подложки.

Результаты и обсуждение

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и вдоль плоскости подложки, а также эпитаксиальные соотношения между пленкой и подложкой при разных механизмах роста устанавливались нами рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4-07 ($\Theta - 2\Theta$ -метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений). Толщина пленок определялась по времени напыления и уточнялась по глубине канавки травления, измеренной на атомном силовом микроскопе „Интегра“ фирмы НТ-МДТ. Для всех исследованных гетероструктур было характерно параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения, т.е. $[100]\text{BST}//[100]\text{MgO}$, $[010]\text{BST}//[010]\text{MgO}$ и $[010]\text{BST}//[010]\text{MgO}$. Параллельное расположение осей пленки и подложки подтверждено также и электронно-микроскопическими данными [16]. Это свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой. При росте пленок по Франку–Ван дер Мерве вертикальная и азимутальная разориентировки пленок составляли менее 0.4° , а при росте пленок по Вольмеру–Веберу эти значения не превышали 0.6° .

Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в тетрагональном приближении для двух механизмов роста пленок разной толщины, приведены на рис. 2. Из приведенных кривых видно, что независимо от механизма роста пленок существует критическая толщина, которая разграничивает две области толщин пленок с принципиально различной деформацией элементарной ячейки. Для пленок, осажденных по Вольмеру–Веберу, при толщине $h > 50$ nm тетрагональность пленок существенно возрастает по сравнению с пленками при $h < 50$ nm. Причем параметры a (в плоскости подложки) и c (вдоль нормали к плоскости подложки) пленок существенно больше параметров ячейки как объемного материала, так и пленок, осажденных по Франку–Ван дер Мерве.

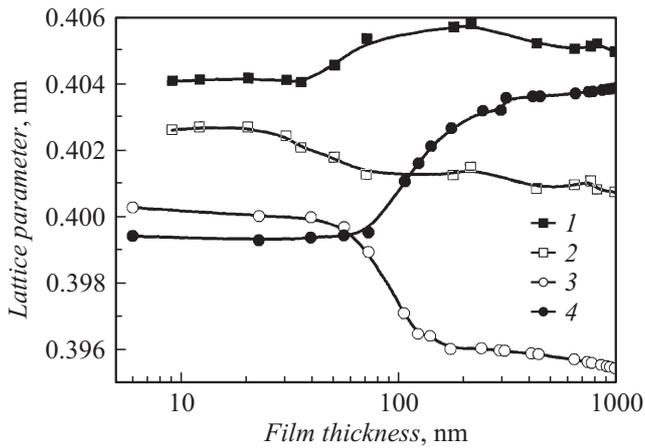


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки a (2, 4) и c (1, 3) от толщины (h) пленок $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$, выращенных по двум механизмам роста (1, 2 — по Вольмеру–Веберу, 3, 4 — по Франку–Ван дер Мерве).

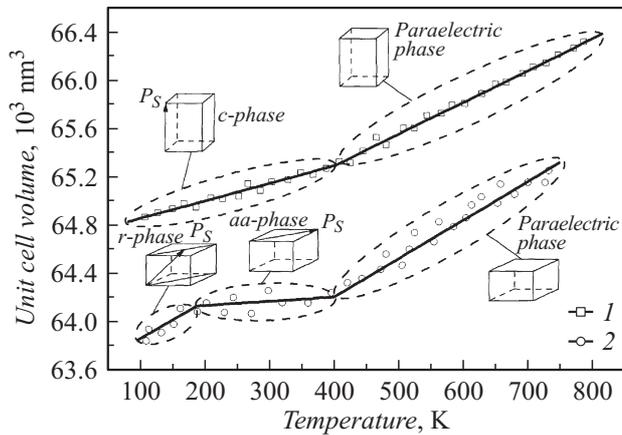


Рис. 3. Рентгеноструктурные данные для пленок толщиной ~ 40 nm, выращенных по Вольмеру–Веберу (1) и Франку–Ван дер Мерве (2).

Параметры a и c пленок, выращенных по Франку–Ван дер Мерве, в области толщин пленок от 6 до 70 nm изменяются незначительно (рис. 2), причем параметр a больше, чем параметр c , что можно связать с присутствием в пленках двумерных растягивающих напряжений в плоскости подложки. В области толщин пленок, превышающих 70 nm, происходит увеличение параметра c и уменьшение параметра a , что свидетельствует об изменении знака напряжений в пленках: двумерные растягивающие напряжения в плоскости подложки изменяются на сжимающие. Это позволило исследовать особенности проявления сегнетоэлектрического состояния в пленках наноразмерной толщины, в которых реализуются растягивающие либо сжимающие двумерные напряжения для одной системы пленка–подложка.

Рентгендифракционные исследования в интервале температур от 100 до 780 K пленок выполнены по методике, описанной нами в [17]. Установлено, что пленки, выращенные по разным механизмам, имеют

качественные различия фазовых состояний в них. Например, зависимость объема элементарной ячейки для пленки, выращенной по Вольмеру–Веберу, толщина которой 35 nm, имеет особенность, соответствующую температуре ~ 400 K (рис. 3, кривая 1). Выше температуры 400 K пленка находится в параэлектрической фазе, имеет тетрагональную элементарную ячейку, причем параметр ячейки c превышает как соответствующий параметр массивного материала, так и параметр a , т.е. в пленке присутствуют двумерные напряжения сжатия. В области температур < 400 K симметрия элементарной ячейки остается тетрагональной, но происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу. В этой фазе вектор спонтанной поляризации направлен вдоль нормали к подложке (c -фаза на рис. 3). То есть для этих пленок при понижении температуры возможна следующая последовательность фаз: тетрагональная параэлектрическая фаза–тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза.

Зависимость объема элементарной ячейки для пленки толщиной 38 nm, выращенной по Франку–Ван дер Мерве, имеет две особенности, соответствующие температурам 400 и 180 K (рис. 3, кривая 2). Выше температуры 400 K пленка находится в параэлектрической фазе, имеет тетрагональную элементарную ячейку, причем параметр a превышает параметр c , т.е. в пленке присутствуют двумерные напряжения растяжения. При температуре 400 K происходит переход из тетрагональной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу (aa -фаза на рис. 3), имеющую орторомбическую симметрию. Вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости подложки. При температуре 180 K происходит переход из aa -фазы в моноклинную фазу (r -фаза на рис. 3), в которой вектор спонтанной поляризации отклоняется от вертикальной оси в плоскости (011) исходной ячейки. В пленках, выращенных по Франку–Ван дер Мерве, реализуется следующая последовательность переходов: тетрагональная параэлектрическая фаза–сегнетоэлектрическая aa -фаза–сегнетоэлектрическая r -фаза. Объем элементарной ячейки в гетероструктурах с толщиной BST пленок меньше 50 nm и сформированных по механизму Вольмера–Вебера существенно больше, чем для гетероструктур, сформированных по механизму Франка–Ван дер Мерве. Доминирующей причиной увеличения объема элементарной ячейки является дефектность кристаллического строения, обусловленная наличием границ между блоками в пленке. Действительно, по мере увеличения размеров островков в процессе роста на границе, по которой происходит их соприкосновение, возникают дефекты даже в том случае, когда островки, будучи ориентированы относительно друг друга и подложки, могут быть сдвинуты на расстояние, не кратное периоду решетки. Более высокая дефектность пленок, осажденных по Вольмеру–Веберу, связана также с напряжениями на краю пор, которые формируются на ранней стадии зарождения сплошной пленки.

Установление связи между деформацией решетки и динамикой колебательного спектра напряженной решетки проводилось методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Поскольку кристалл

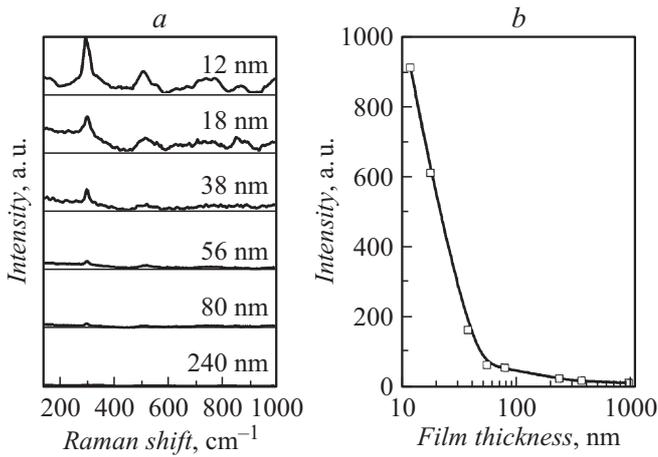


Рис. 4. Сравнение $Z(YX)\bar{Z}$ спектров КРС пленок различной толщины (а). Изменение интегральной интенсивности пика $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ КРС в зависимости от толщины пленки (б).

MgO не имеет активных линий в спектрах КРС в частотном интервале ниже 800 cm^{-1} , это позволяет получать спектр КРС исключительно от исследуемой пленки BST. Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) и регистрировались спектрометром Renishaw inVia Reflex, оснащенный CCD-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял $2 \mu\text{m}$. Поляризованные спектры КРС были получены в геометрии обратного рассеяния на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями эпитаксиальной пленки: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$.

Методом спектроскопии КРС было проведено исследование колебательных спектров пленок с толщинами $980\text{--}12 \text{ nm}$, выращенными по Франку–Ван дер Мерве, для уточнения возникновения структурных фаз при изменении толщины пленок. В зависимости от симметрии пленки следует ожидать различия в спектрах КРС, полученных для различных геометрий рассеяния. Как известно [18], в c -фазе поляризация направлена вдоль оси Z , параллельной оси симметрии четвертого порядка. В aa -фазе поляризация направлена по диагонали XY плоскости (рис. 3) и параллельна оси симметрии второго порядка. Тензоры КРС активности различных по симметрии мод в c -фазе C_{4v} (ось четвертого порядка направлена вдоль Z) имеют следующий вид:

$$\alpha[A_1(z)] = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \alpha[B_1] = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha[E(x)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha[E(y)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix},$$

где x , y и z относятся к направлениям смещения поляризованных мод.

Тензоры для орторомбической фазы C_{2v} с осью второго порядка вдоль оси Z необходимо преобразовать так, чтобы ось второго порядка лежала в плоскости XY . Преобразование матрицы оператора A при переходе от „старого“ базиса e к „новому“ базису f определяется формулой: $A_f = C^{-1}A_e C$, где C — матрица перехода от базиса e к базису f . Выполнив такое преобразование, получим

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} b' & c' & 0 \\ c' & b' & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad A_1,$$

$$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & d' \\ 0 & 0 & -d' \\ d' & -d' & 0 \end{bmatrix} \quad A_2,$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & e' \\ 0 & 0 & e' \\ e' & e' & 0 \end{bmatrix} \quad B_1,$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} f' & 0 & 0 \\ 0 & -f' & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad B_2,$$

В правом столбце приведены тензоры КРС орторомбической фазы с осью второго порядка, лежащей по диагонали плоскости XY . Сравнивая тензоры КРС для пленок в c - и aa -фазах, видно, что в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ для тетрагональных пленок, разрешенных правилами отбора мод, нет, а для орторомбических пленок должны наблюдаться A_1 -моды. Поэтому метод КРС в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ является наиболее эффективным для определения типа симметрии в гетероструктурах с сегнетоэлектрическими пленками.

Спектры КРС записывались в одинаковых условиях и нормировались на толщину пленки, чтобы учесть изменение интенсивности спектра из-за различного рассеивающего объема вещества. Изменения интенсивности экспериментальных спектров пленок различной толщины при комнатной температуре в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ показаны на рис. 4, а. На рис. 4, б показана зависимость интегральной интенсивности пика с частотой $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, соответствующего A_1 -моду. Из приведенных зависимостей видно, что интенсивность пленок в интервале толщин $980\text{--}56 \text{ nm}$ близка к уровню фона, следовательно, в этом интервале толщин пленки являются тетрагональными. Для пленок толщиной меньше 50 nm в $Z(YX)\bar{Z}$ спектре наблюдаются линии, соответствующие колебательным A_1 -модам, что однозначно указывает на орторомбическую симметрию в пленках с толщинами $38, 18$ и 12 nm . Таким образом, исследования КРС хорошо подтверждают данные рентгеноструктурного анализа о реализации структурно-деформационного перехода при изменении толщины пленок, осажженных по механизму Франка–Ван дер Мерве с критической толщиной $\sim 50 \text{ nm}$. То есть пленки с толщиной больше

критической имеют симметрию C_{4v} , а при переходе через критическую толщину реализуется состояние с симметрией C_{2v} .

Исследование особенностей переключения поляризации для пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, сформированных по двум различным механизмам и на aa - и c -фазах, проводилось на гетероструктурах одинаковой толщины ($< 50 \text{ nm}$). Динамика переключения при планарной топологии электродов изучалась с помощью модифицированной методики Сойера–Тауэра в широком диапазоне напряжений и частот переключающего поля [19]. Для устранения неконтролируемого фазового сдвига между напряжением развертки и измеряемым поляризационным сигналом регистрационные схемы обоих каналов были полностью идентичны. Для расширения частотного диапазона измерений до частот $f \geq 0.005 \text{ Hz}$ применялся измерительный усилитель с высоким значением входного сопротивления $R \sim 100 \text{ G}\Omega$ и величиной эталонной емкости $C_{\text{ref}} = 1 \mu\text{F}$. Большое значение C_{ref} приводит к тому, что величина измеряемого на этом конденсаторе напряжения, пропорционального величине заряда поляризации, становится недопустимо малой. Например, при величине заряда переполаризации $q = 1 \text{ pC}$ измеряемое напряжение на эталонном конденсаторе будет составлять величину $U = 1 \mu\text{V}$, что сопоставимо с уровнем собственных шумов усилителя. Для повышения уровня регистрируемого сигнала необходимо увеличивать величину переключаемого заряда, связанного с поляризацией. Достигалось это путем увеличения эффективной площади сбора заряда с планарного конденсатора, т.е. увеличением длины диэлектрического зазора. Поэтому планарные электроды в виде встречно-штыревой структуры с диэлектрическим зазором и шириной штыря в $3 \mu\text{m}$ имели длину штыря 5 mm при общем их количестве 484 шт. Петли диэлектрического гистерезиса для двух механизмов роста при различных температурах приведены на рис. 5.

Общим для aa -фазы и r -фазы пленок, выращенных по Франку–Ван дер Мерве, является то, что вектор спонтанной поляризации или его компонента лежат в плоскости подложки. При переключении поляризации дополнительных механических напряжений в плоскости подложки не возникает. В пленках, выращенных по Вольмеру–Веберу, при исходном c -доменном состоянии направлении поля вдоль оси Y (диэлектрический зазор планарного конденсатора вдоль оси X) происходит 90-градусное переключение. В этом случае при переключении в плоскости подложки двумерные напряжения возрастают. Следовательно, у образцов, выращенных по Франку–Ван дер Мерве, величина заряда, связанного с переключаемой составляющей поляризации, должна быть больше, чем у пленок, выращенных по механизму Вольмера–Вебера, у которых возможно только 90-градусное переключение доменов, сопровождающееся дополнительным ростом механических напряжений. Помимо этого повышенная дефектность пленок, выращенных по механизму Вольмера–Вебера, может приво-

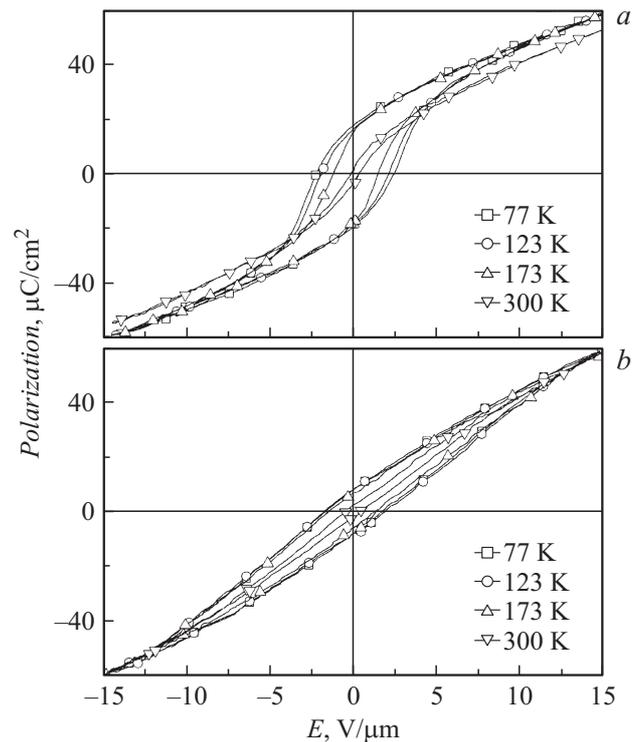


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ толщиной 40 nm , осажденных по Франку–Ван дер Мерве (а) и по Вольмеру–Веберу (б).

дуть к закреплению доменов на дефектах, являющихся, как правило, заряженными. Это также должно приводить к уменьшению численных значений переключаемой поляризации в пленках, выращенных по этому механизму роста. Действительно, в гетероструктурах, созданных по механизму Франка–Ван дер Мерве, реориентационная поляризация составляла величину $P_r \sim 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и остаточная $P_0 \sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (рис. 5) при температуре 77 K , в то время как у образцов, выращенных по механизму Вольмера–Вебера, реориентационная поляризация $P_r \sim 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и остаточная $P_0 \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Зависимостей величины поляризации и формы петель диэлектрического гистерезиса от частоты внешнего переполяризующего поля в диапазоне $10^{-3} - 10^4 \text{ Hz}$ обнаружено не было. Коэффициент управляемости K ($K = C_0/C_U$) при напряженности внешнего поля $E \sim 100 \text{ kV}/\text{cm}$ составлял для этих групп пленок величину $K \geq 2.0$ и $K \sim 1.1$ соответственно. Диэлектрическая проницаемость при температуре 300 K у пленок, осажденных по Франку–Ван дер Мерве, в 3.5 раза больше, чем у пленок, осажденных по Вольмеру–Веберу (рис. 6).

В пленках, осажденных по Франку–Ван дер Мерве, реориентационная и остаточная поляризации в r -фазе при изменении температуры оставались постоянными, а при приближении к фазовому переходу из r -фазы в aa -фазу происходило уменьшение коэрцитивного поля. При переходе в aa -фазу остаточная поляризация

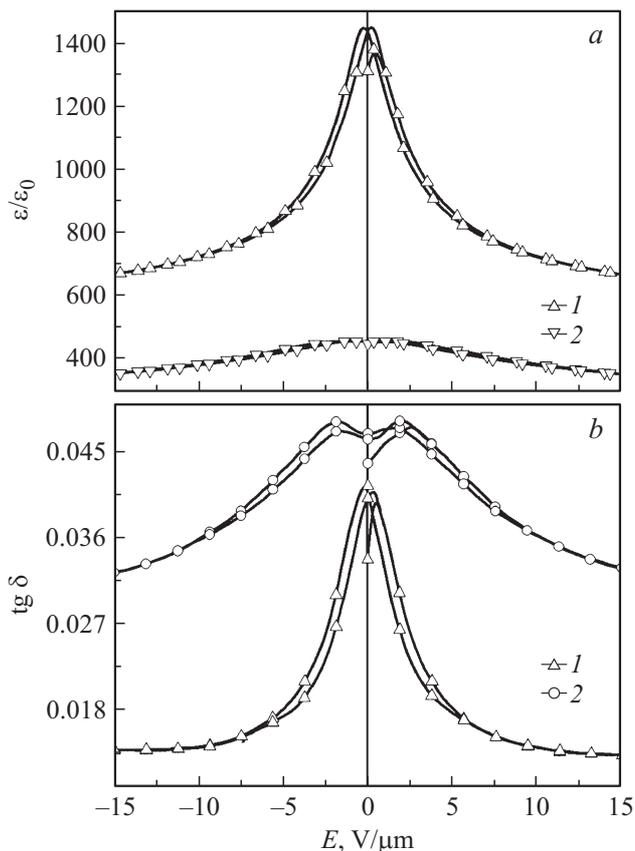


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и потерь пленок (b) $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ толщиной 40 nm, осажденных по Франку–Ван дер Мерве (1) и по Вольмеру–Веберу (2).

скачком уменьшалась до $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, реориентационная до $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. В *c*-фазе у пленок, осажденных по Вольмеру–Веберу, заметное уменьшение поляризации наблюдалось при температуре 175 K, несмотря на то что по рентгеноструктурным данным переход из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в тетрагональную параэлектрическую фазу наблюдался при температуре 420 K.

Выводы

Деформация элементарной ячейки в тонких пленках определяется в первую очередь механизмами роста, а затем несоответствием параметров решетки пленки и подложки, различием коэффициентов линейного расширения. Поэтому зависимости деформации ячейки от толщины пленки для каждого механизма роста существенно различаются не только количественно, но качественно с точки зрения появления новых фаз, не реализующихся в объемных материалах. По сравнению с *c*-фазой переключение поляризации в *aa*-фазе (которая реализуется только при механизме роста Франка–Ван дер Мерве) характеризуется существенным повышением реориентационной поляризации и коэффициента

перестройки диэлектрической проницаемости под действием внешнего электрического поля. В рамках одной пары пленка–подложка можно варьировать напряжения в пленке от двумерно растягивающих до сжимающих изменением механизма роста и подбором толщины пленки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-02-00251_a) и РНФ (грант № 14-12-00258).

Список литературы

- [1] Janolin P.E. // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 5025.
- [2] Li D., Gariglio S., Cancellieri C., Fête A., Stornaiuolo D., Triscone J.-M. // APL Mater. 2014. Vol. 2. P. 012 102.
- [3] Martin L.W., Chu Y.-H., Ramesh R. // Mater. Sci. Eng. 2010. Vol. R 68. P. 89.
- [4] Юзюк Ю.И. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 963.
- [5] Сузов А.С., Мишина Е.Д., Мухортов В.М. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 709.
- [6] Gerra G., Tagantsev A.K., Setter N., Parlinski K. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 107 603.
- [7] Schlom D.G., Chen L., Eom C.-B., Rabe K.M., Streiffer S.K., Triscone J.-M. // Ann. Rev. Mater. Res. 2007. Vol. 37. P. 589.
- [8] Janolin P.-E., Anokhin A.S., Gui Z., Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Guiblin N., Ravy S., Marssi M.El., Yuzyuk Yu.I., Bellaiche L., Dkhil B. // J. Phys.: Cond. Mater. 2014. Vol. 26. P. 292 201.
- [9] Chinchamatpure V., Ghosh S., Chaudhari G. // Mater. Sci. Appl. 2010. Vol. 1. P. 187.
- [10] van der Merwe J.H. // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. P. 117.
- [11] Hull R., Bean J. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1994. Vol. 17. P. 507.
- [12] Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996. 304 с.
- [13] Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtsov A.N. // Ferroelectrics. 2000. Vol. 247. P. 75.
- [14] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачёв Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 1235.
- [15] Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д.: ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [16] Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головки Ю.И. // Поверхность. 2009. Т. 7. С. 55.
- [17] Головки Ю.И., Мухортов В.М., Юзюк Ю.И., Janogin P.E., Dkhil B. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 467.
- [18] Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 144 118.
- [19] Мухортов В.М., Колесников В.В., Головки Ю.И., Мащенко А.И., Бирюков С.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. С. 126.