

06,11

Фазовые переходы в пленках титаната бария-стронция на подложках MgO различной ориентации

© А.С. Анохин^{1,2}, А.Г. Разумная¹, Ю.И. Юзюк^{¶,1}, Ю.И. Головкин², В.М. Мухортов²

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

² Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

[¶] E-mail: yuzuyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2016 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света выполнено сравнительное исследование динамики решетки при фазовых переходах в поликристаллической пленке $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) на подложке Pt и в эпитаксиальных пленках BST, выращенных на различных срезах подложки MgO. Установлено, что в этих пленках реализуются разные последовательности фазовых переходов. В пленке BST/Pt наблюдается та же последовательность фазовых переходов, что и в объемной керамике. В пленках BST/(001)MgO и BST/Pt ужесточение мягкой моды свидетельствует о том, что переход из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую имеет черты как фазового перехода типа смещение, так и перехода типа порядок–беспорядок. При приближении к температуре сегнетоэлектрического перехода мягкая мода в пленке BST/(111)MgO смягчается, следуя закону Кокрена, что указывает на фазовый переход типа смещения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00258).

1. Введение

В кристаллах титаната бария (BaTiO_3) наблюдаются фазовые переходы из кубической параэлектрической фазы $R\bar{3}m$ в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу $P4mm$ при 403 К, затем в орторомбическую фазу $Amm2$ при 278 К и в ромбоэдрическую фазу $R3m$ при 183 К [1]. Все эти переходы имеют признаки как переходов типа смещения, так и переходов порядок–беспорядок [2,3]. В твердых растворах $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с $x > 0.15$ последовательность фаз аналогична наблюдающейся в титанате бария, температуры всех фазовых переходов понижаются при увеличении концентрации Sr и линии фазовых переходов сходятся при 100 К и $x \approx 0.15$ [4]. В ряде экспериментальных и теоретических работ показано, что последовательности фазовых переходов в пленках $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ кардинальным образом отличаются от фазовых переходов в объемных образцах [5–13]. Известно, что пленки состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) на подложках (001)MgO, в зависимости от величины и знака деформации несоответствия, испытывают сегнетоэлектрические фазовые переходы в тетрагональную фазу с поляризацией перпендикулярно подложке, либо в орторомбическую фазу с поляризацией параллельно подложке [10,12]. А в пленках BST на подложках (111)MgO можно реализовать ромбоэдрическую фазу или моноклинную в зависимости от величины и знака деформации несоответствия [11,13]. Отметим, что ромбоэдрическая фаза, характерная для твердых растворов BST в виде керамики и поликристаллических пленок, реализуется только при низких температурах, а в эпитаксиальных пленках она может быть стабилизирована

при комнатной температуре при выборе подложки MgO с ориентацией (111).

Поскольку последовательности фазовых переходов в пленках BST в зависимости от ориентации подложки MgO кардинально отличаются, то можно ожидать и существенных различий в механизмах фазовых переходов в таких пленках. Целью настоящей работы является изучение динамики решетки и особенностей поведения мягких мод в зависимости от последовательности фазовых переходов в эпитаксиальных пленках BST на различных подложках. В работе проведено сравнительное исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) поликристаллической пленки BST/Pt и эпитаксиальных пленок BST на подложках (001) и (111)MgO. Обсуждаются механизмы фазовых переходов в пленках BST в зависимости от ориентации подложки MgO на основании исследования температурных зависимостей компонент мягкой моды.

2. Экспериментальная часть

Гетероэпитаксиальные пленки состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST), с толщинами ~ 200 nm, были синтезированы методом высокочастотного (ВЧ) катодного распыления [14] керамической мишени на монокристаллических подложках (001)MgO и (111) MgO. Для получения этих пленок использовалась ВЧ-распылительная установка „Плазма 50 СЭ“. Поликристаллическая пленка BST аналогичной толщины на подложке Pt была синтезирована золь-гель методом [15]. Для проверки стехиометричности полученных образцов использовался микроанализатор COMEBAX-micro. Толщины пленок определялись

на микроинтерферометре МИИ-4, а также в режиме „cross-section“ на растровом электронном микроскопе Zeiss Supra-25.

Параметры элементарных ячеек пленок BST, а также взаимная ориентация кристаллографических осей пленок и подложек определялись методами рентгеновской дифракции [10,11]. Оси пленки BST и подложки (001)MgO были параллельны друг другу так, что $X \parallel [100]_{\text{BST}} \parallel [100]_{\text{MgO}}$, $Y \parallel [010]_{\text{BST}} \parallel [010]_{\text{MgO}}$ и $Z \parallel [001]_{\text{BST}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$. По данным рентгеновской дифракции пленка BST/(001)MgO при комнатной температуре является эпитаксиальной c -доменной, с тетрагональной симметрией $P4mm$. Параметр тетрагональной элементарной ячейки вдоль нормали к пленке $c = 0.4036$ nm, а в плоскости подложки $a = b = 0.3960$ nm. Степень тетрагональности пленки достаточно высока ($c/a = 1.019$), т.к. в плоскости подложки действуют двумерные сжимающие напряжения [10].

Пленка BST/(111)MgO также является эпитаксиальной с ромбоэдрической симметрией описываемой группой $R3m$ и ориентирована вдоль подложки так, что $[111]_{\text{BST}} \parallel [111]_{\text{MgO}}$. При комнатной температуре параметры ромбоэдрической элементарной ячейки составляют $a = 0.3962$ nm и $\alpha = 89.5^\circ$. Параметры элементарной ячейки в гексагональной установке $a_h = 0.5579$ и $c_h = 0.6908$ nm.

Для получения спектров КРС использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ nm) и микро-КРС спектрометры Jobin Yvon T64000 и Renishaw inVia Reflex с NExT-фильтром, позволяющим записывать спектры в диапазоне от 10 cm^{-1} и выше. Спектры регистрировались по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка $1-2 \mu\text{m}$. При исследовании спектров КРС пленка BST/(001)MgO располагалась таким образом, чтобы кристаллографические оси подложки MgO были строго параллельны соответствующим осям лабораторной системы координат. Пленка BST/(111)MgO располагалась так, что ось Z была $\parallel [111]_{\text{MgO}}$, а оси X и Y — перпендикулярны оси Z , однако произвольно ориентированы относительно осей пленки (в гексагональной установке они образуют угол 120°) в плоскости подложки. Для проведения температурных измерений использовались криостат Linkam FDCS 196 и печь Linkam TS 1500. Полученные спектры КРС были скорректированы на температурный фактор Бозе–Эйнштейна. Отметим, что в монокристаллах оксида магния и металлической платине, использованных в качестве подложек, не наблюдаются спектры КРС, что позволяет получать спектр КРС исключительно от исследуемых пленок BST.

3. Результаты и обсуждение

Пленка BST/Pt, полученная золь-гель методом, является поликристаллической и претерпевает такую же после-

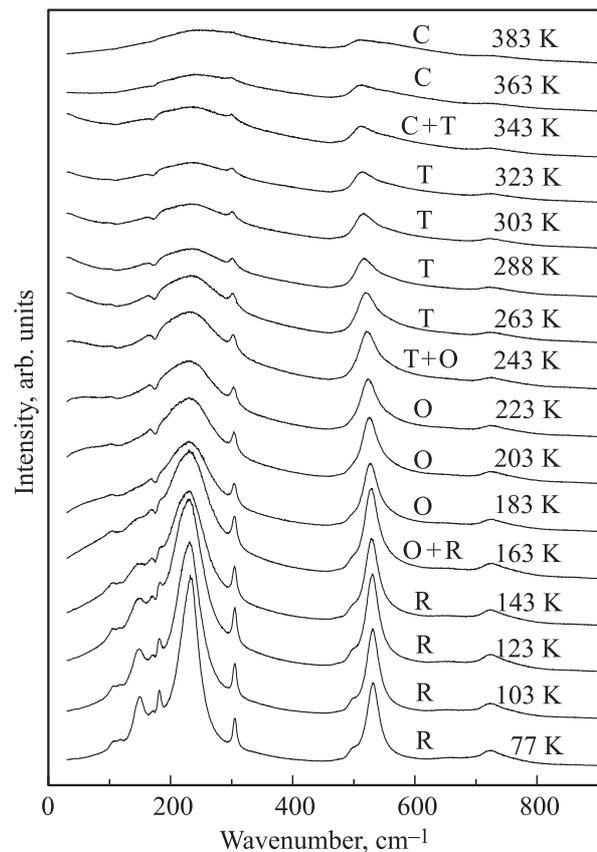


Рис. 1. Температурная зависимость спектров КРС пленки BST/Pt.

довательность фазовых переходов, что и керамика BST. На рис. 1 приведены спектры КРС пленки BST/Pt при различных температурах. При каждом фазовом переходе в спектрах видны характерные изменения. Вследствие наличия структурных дефектов, флуктуаций состава и разориентированных кристаллитов с разными, но близкими температурами переходов, в поликристаллической пленке BST/Pt фазовые переходы являются еще более размытыми, чем в керамике аналогичного состава, и в некоторых температурных интервалах наблюдалось сосуществование фаз.

Рассмотрим правила отбора для спектров КРС в различных фазах титаната бария, которые применимы и для твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с $x > 0.15$. Высокотемпературная параэлектрическая фаза в поликристаллической пленке BST/Pt, как и в кристалле BaTiO_3 , является кубической. В этой фазе с симметрией $Pm\bar{3}m - O_h^1$ оптические фононы центра зоны Бриллюэна связаны с $3F_{1u} + F_{2u}$ неприводимыми представлениями. Каждая из F_{1u} -мод трижды вырождена, и все они нечетной симметрии, по отношению к инверсии, следовательно, они неактивны в КРС. Моды F_{1u} активны в инфракрасном поглощении, в то время как F_{2u} (silent)-мода неактивна ни в ИК-спектрах, ни в спектрах КРС. При переходе в тетрагональную фазу $C_{4v}^1 - P4mm$ каждая из F_{1u} -мод

расщепляется на $A_1 + E$ -моды, а F_{2u} -мода расщепляется на $B_1 + E$ -моды. В этой тетрагональной фазе моды A_1 - и E -типов активны как в ИК, так и в КРС-спектрах. Моде B_1 -симметрии активна в КРС, но неактивна в ИК. Таким образом, в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе разрешены $3A_1 + B_1 + 4E$ -оптические моды. В орторомбической $C_{2v}^{14}-Bmm2$ -фазе каждая из F_{1u} -мод расщепляется на $A_1 + B_1 + B_2$ -моды, а F_{2u} -мода расщепляется соответственно на $A_1 + B_1 + A_2$. В этой фазе все моды активны в КРС, а в ИК-поглощении активны все моды за исключением A_2 . Таким образом, в орторомбической фазе правилами отбора разрешены $4A_1 + 4B_1 + 3B_2 + A_2$ -оптические моды. При последующем переходе в ромбоэдрическую фазу с симметрией C_{3v}^5-R3m все F_{1u} -моды расщепляются на $A_1 + E$ -моды, а F_{2u} -мода расщепляется соответственно на $A_2 + E$. Симметричные A_1 - и E -моды активны как в КРС, так и в ИК-поглощении, а A_2 неактивна (silent). Таким образом, в ромбоэдрической фазе возможны $3A_1 + 4E + A_2$ -оптические моды. Дальнейшие электростатические силы, связанные с ионным характером кристаллической решетки, приводят к дальнейшему расщеплению колебательных мод. Все полярные моды могут расщепляться на продольные LO- и поперечные TO-компоненты [16].

Как уже было сказано выше температурная зависимость спектров КРС поликристаллической пленки BST/Pt показана на рис. 1. В кубической фазе наблюдаются две широкие полосы при 230 и 520 cm^{-1} , обусловленные, как и в титанате бария, динамическим беспорядком ионов титана [17,18]. После перехода в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу, на фоне этих широких полос появляются узкие линии полярных мод, интенсивность которых растет по мере понижения температуры. Спектры КРС поликристаллической пленки BST/Pt являются полностью деполаризованными из-за случайной ориентации кристаллитов, тем не менее, в низкосимметричных фазах можно проследить все фазовые переходы и трансформацию низкочастотной $E(\text{TO})$ -компоненты мягкой моды. Так же, как и в титанате бария, в тетрагональной фазе пленки BST/Pt мягкая E -мода передемпфирована (ширина линии на половине ее высоты более чем в $\sqrt{2}$ раз больше ее частоты), частота ее составляет $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$, а полуширина $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$. При дальнейшем понижении температуры в орторомбической фазе мягкая мода приобретает недодемпфированный характер, а ее частота увеличивается при одновременном уменьшении полуширины (при $T = 223 \text{ K}$ ее частота составляет $\sim 46 \text{ cm}^{-1}$, полуширина $\sim 108 \text{ cm}^{-1}$). При переходе в ромбоэдрическую фазу происходит смещение мягкой моды в область высоких частот $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ и уменьшение полуширины до 50 cm^{-1} . Фазовые переходы в поликристаллической пленке BST/Pt являются размытыми, и при некоторых температурах мы предполагаем сосуществование фаз, отмеченное на рис. 1. Как известно [4] из $T-x$ -фазовой диаграммы твердых растворов BST-х, фазовые переходы

между кубической, тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазами для состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ происходят при ~ 337 , 237 и 162 K соответственно. Указанные температуры переходов хорошо согласуются с полученной нами температурной зависимостью спектров КРС пленки BST/Pt.

При эпитаксиальном росте пленки со структурой типа перовскита на кубической подложке (001)MgO в ней возникают двумерные напряжения. Как было показано ранее [10,19], в пленках BST/(001)MgO толщиной более 50 nm реализуются сжимающие напряжения, что приводит к повышению степени тетрагональности. Под действием сжимающих напряжений симметрия высокотемпературной параэлектрической p -фазы пленки BST/(001)MgO понижается до D_{4h}^1 , в которой спектр КРС первого порядка запрещен правилами отбора [12]. При комнатной температуре, изучаемая пленка BST/(001)MgO является c -доменной тетрагональной с симметрией C_{4v}^1 (c -фаза). В спектрах КРС должны наблюдаться $3A_1 + B_1 + 4E$ -фононы. При этом, появление тех или иных линий в поляризованных спектрах КРС определяется тензором поляризуемости, из которого следует, что чистые A_1 -моды можно наблюдать только в $Y(ZZ)\bar{Y}$ геометрии рассеяния, в то время как E -моды активны только в $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Y(ZY)\bar{Z}$ геометриях рассеяния. Поэтому, чтобы получить чистые A_1 - и E -моды в c -доменной пленке необходимо использовать геометрию обратного „рассеяния от торца“ пленки. Такой метод регистрации позволяет получить поляризованные спектры КРС эпитаксиальных пленок и разделить моды различной симметрии [3]. Согласно феноменологической теории [12], при дальнейшем понижении температуры в пленке BST/(001)MgO должен наблюдаться фазовый переход в моноклинную фазу C_s^3 (r -фаза). При этом двукратно вырожденная мягкая мода E -симметрии тетрагональной фазы должна расщепляться на A' - и A'' -моды моноклинной фазы, а A_1 - и B_1 -моды тетрагональной фазы преобразуются в моды симметрии A' . В результате, в моноклинной фазе следует ожидать $8A' + 4A''$ оптических фононов.

Спектры КРС пленки BST(001)/MgO в тетрагональной фазе хорошо поляризованы (рис. 3, а). В $Y(XX)\bar{Y}$ -геометрии рассеяния наблюдаются интенсивные $A_1(\text{TO})$ -фононы при 285 и 530 cm^{-1} , менее интенсивная линия с частотой 170 cm^{-1} , а так же слабая продольная компонента $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$. В $Y(ZX)\bar{Y}$ -спектре наблюдаются линии с частотами 83 , 178 , 305 и 504 cm^{-1} , которые мы относим к E -типу симметрии. В спектре этой пленки $E(\text{TO})$ -мягкая мода недодемпфирована с частотой 83 cm^{-1} и полушириной 68 cm^{-1} , в отличие от поликристаллической пленки BST/Pt (рис. 2, с), в спектрах которой, как и в керамике BST, мягкая мода передемпфирована во всем интервале существования тетрагональной фазы. В пленке BST(001)/MgO частота $E(\text{TO})$ -мягкой моды (83 cm^{-1}) более чем в два раза превышает частоту мягкой моды (38 cm^{-1}) в тетрагональной фазе поликристаллической пленки BST/Pt.

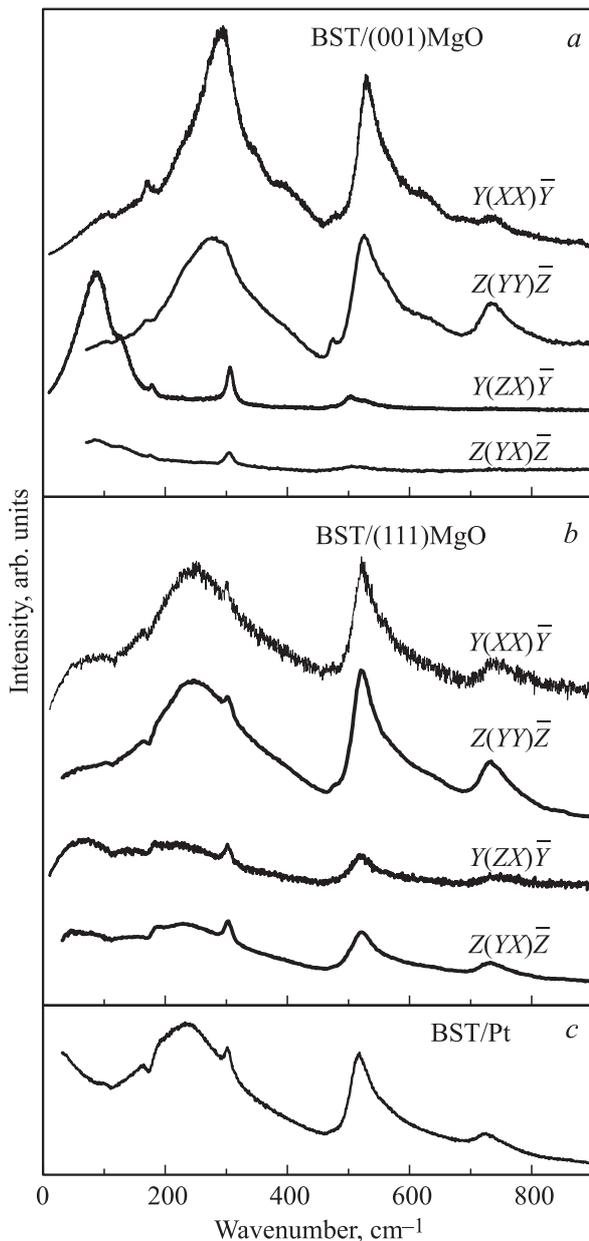


Рис. 2. Спектры КРС пленок BST/(001)MgO (a), BST/(111)MgO (b) и BST/Pt (c) при комнатной температуре.

Повышение частоты $E(\text{TO})$ -мягкой моды свидетельствует о двумерной деформации, возникающей в пленке BST(001)/MgO. Отметим что, как и в монокристалле титаната бария [20], в спектрах КРС пленки BST(001)/MgO возникает незначительная деполаризация из-за наличия доменных стенок и дислокаций. Однако интенсивности A_1 -мод в $Y(ZX)\bar{Y}$ -геометрии рассеяния и E -мод в диагональных геометриях весьма малы. В $Z(YX)\bar{Z}$ -спектре, где по правилам отбора запрещены линии для c -доменной тетрагональной фазы, наблюдаются лишь слабые линии из-за поляризационных нарушений. Таким образом, поляризационные характеристики

спектров пленки хорошо согласуются с тетрагональной c -доменной фазой.

Температурные зависимости спектров КРС пленки BST(001)/MgO для трех геометрий рассеяния приведены на рис. 3. Полярные моды наблюдаются в спектрах КРС пленки BST/(001)MgO вплоть до 540 К, что существенно выше, чем в керамике и поликристаллической пленке BST/Pt аналогичного состава, где полярные моды исчезли при нагревании выше 343 К. В параэлектрической фазе спектр КРС в пленках BST запрещен правилами отбора, но, как и в поликристаллической пленке BST/Pt, в спектрах эпитаксиальной пленки наблюдаются широкие полосы, обусловленные беспорядком. Отметим, что выше температуры макроскопического перехода в пленках могут существовать локальные полярные нанодомены за счет точечных дефектов и дислокаций, что приводит к размытию фазового перехода. Поэтому спектр КРС может наблюдаться и в некотором диапазоне температур выше T_c , при этом интенсивность полярных мод в нем пропорциональна объему полярных нанодоменов.

Частота мягкой моды $E(\text{TO})$ в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ монотонно уменьшается от 97 до 71 cm^{-1} при понижении температуры от 540 до 120 К, а затем частота мягкой моды увеличивается до 74 cm^{-1} . Такое изменение наклона температурной зависимости частоты мягкой моды указывает на структурный фазовый переход в пленке. Наличие перехода в низкосимметричную фазу подтверждают и поляризационные изменения в спектрах КРС пленки при низких температурах. Ниже 120 К в $Y(ZX)\bar{Y}$ спектре пленки BST/(001)MgO появляются линии (рис. 3), характерные для диагональных компонент тензора поляризуемости, а в $Y(XX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$ спектрах появляются линии из недиагональных компонент. Подобные изменения в спектрах говорят о понижении симметрии до моноклинной [3]. Таким образом, в пленке BST/(001)MgO реализуется последовательность фазовых переходов $p-c-r$, что согласуется с феноменологической теорией [12].

При осаждении пленки BST на подложку (111)MgO, в пленке возникает деформация, приводящая к понижению группы симметрии O_h^1 до $R\bar{3}2/m-D_{3d}^5$. При понижении симметрии пленки до D_{3d}^5 каждая из F_{1u} -мод кубической фазы расщепляется на моды $A_{2u} + E_u$, а F_{2u} -мода расщепляется на моды $A_{1u} + E_u$. Согласно феноменологической теории [13] в тонких пленках $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, эпитаксиально выращенных на (111) ориентированных кубических подложках, могут наблюдаться различные фазы при комнатной температуре в зависимости от величины деформации несоответствия. Полярная ромбоэдрическая фаза $R3m-C_{3v}^5$, с поляризацией направленной перпендикулярно плоскости подложки, реализуется при $x > 0.72$ и отрицательных значениях деформации несоответствия, в то время как при меньших значениях x и положительной деформации несоответствия могут наблюдаться сегнетоэлектрические моноклинные $C2$ - и Cm -фазы с поляризацией, лежащей в плоскости подложки. По данным рентгеновской дифракции в пленке BST/(111)MgO

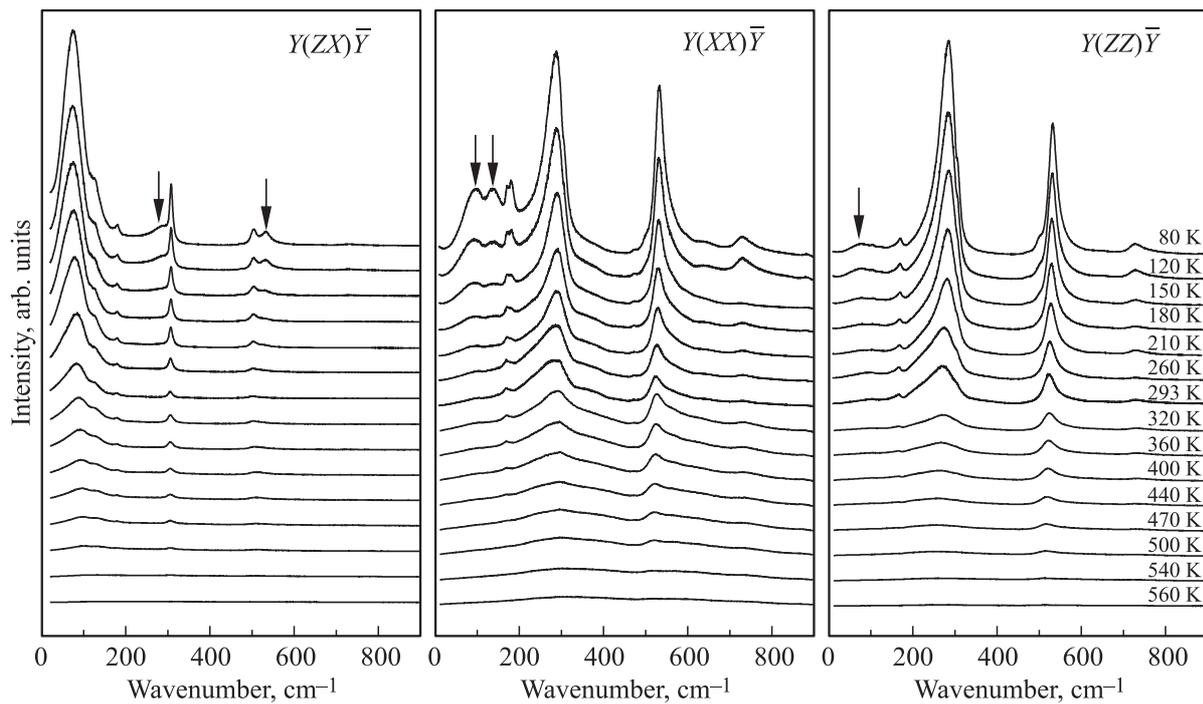


Рис. 3. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС пленки BST/(001)MgO, стрелками отмечены линии, проявляющиеся при низких температурах в результате понижения симметрии.

возникают сжимающие напряжения со значением деформации несоответствия равным $u_m = -7.7 \cdot 10^{-3}$, поэтому, в соответствие с теоретической фазовой диаграммой [13] при комнатной температуре она должна находиться в ромбоэдрической C_{3v}^5 -фазе. Корреляционные соотношения между неприводимыми представлениями точечных групп D_{3d} и C_{3v} известны: $A_{2u} \rightarrow A_1$, $A_{1u} \rightarrow A_2$, $E_u \rightarrow E$. Поскольку моды A_2 -типа не активны в КРС, то в ромбоэдрической фазе C_{3v}^5 в спектрах КРС разрешены $3A_1 + 4E$ -моды. Активность оптических фононов в спектрах КРС первого порядка для пленки BST/(111)MgO в фазе C_{3v} (ось третьего порядка направлена вдоль Z) определяется компонентами тензора поляризуемости [21].

В геометриях нормального рассеяния ($Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ и $Z(YX)\bar{Z}$), когда направление оси Z совпадает с направлением полярной оси третьего порядка, оптические фононы A_1 - и E -типа могут наблюдаться только в случае монокристаллического образца. Как видно из рис. 2, b, четкого разделения спектров в этих геометриях рассеяния нет, но наиболее интенсивные линии в диагональной геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ относятся к модам A_1 -типа, а наиболее интенсивные линии в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ относятся к модам E -типа. Спектры КРС пленки BST/(111)MgO в геометриях рассеяния „с торца“ пленки ($Y(XX)\bar{Y}$, $Y(ZZ)\bar{Y}$ и $Y(ZX)\bar{Y}$) частично поляризованы вследствие произвольной ориентации гексагональных осей пленки относительно подложки. Поэтому линии, наблюдаемые в этих спектрах, следует относить к LO–TO-, „наклонным модам“. В диагональных

геометриях рассеяния преобладают моды A_1 -симметрии, а в недиагональных — E -моды. Из анализа спектров КРС пленки BST/(111)MgO, полученных при комнатной температуре в различных геометриях рассеяния установлено, что $E(\text{TO})$ -фононы наблюдаются с частотами 64, 183, 301 и 500 cm^{-1} , а $A_1(\text{TO})$ -фононы с частотами 105, 162, 252, 474, 521 и 730 cm^{-1} . Мягкая $E(\text{TO})$ -мода имеет частоту 64 cm^{-1} и полуширину 55 cm^{-1} . Отметим, что различие частот $E(\text{TO})$ -мягкой моды в ромбоэдрической фазе пленок BST/Pt и BST/(111)MgO (при $T = 100$ K, 146 и 97 cm^{-1} соответственно) предполагает различную степень ромбоэдрического искажения в этих образцах. Частоты остальных линий незначительно отличаются от соответствующих им частот линий в спектрах пленок BST/Pt и BST/(001)MgO.

Температурная зависимость спектров КРС пленки BST/(111)MgO приведена на рис. 4. Интегральная интенсивность всех линий плавно уменьшается с увеличением температуры. Частота мягкой моды уменьшается от 97 cm^{-1} при 100 K до 60 cm^{-1} при 380 K, а частоты остальных линий в спектре лишь незначительно уменьшаются при возрастании температуры. Полуширины всех линий в спектре возрастают с увеличением температуры. Интенсивность мягкой моды монотонно понижается при нагревании от 100 K до комнатной температуры, а при дальнейшем нагревании резко уменьшается.

Сравним температурную зависимость параметров $E(\text{TO})$ -мягкой моды в трех исследованных пленках. Известно [22], что в монокристалле титаната бария

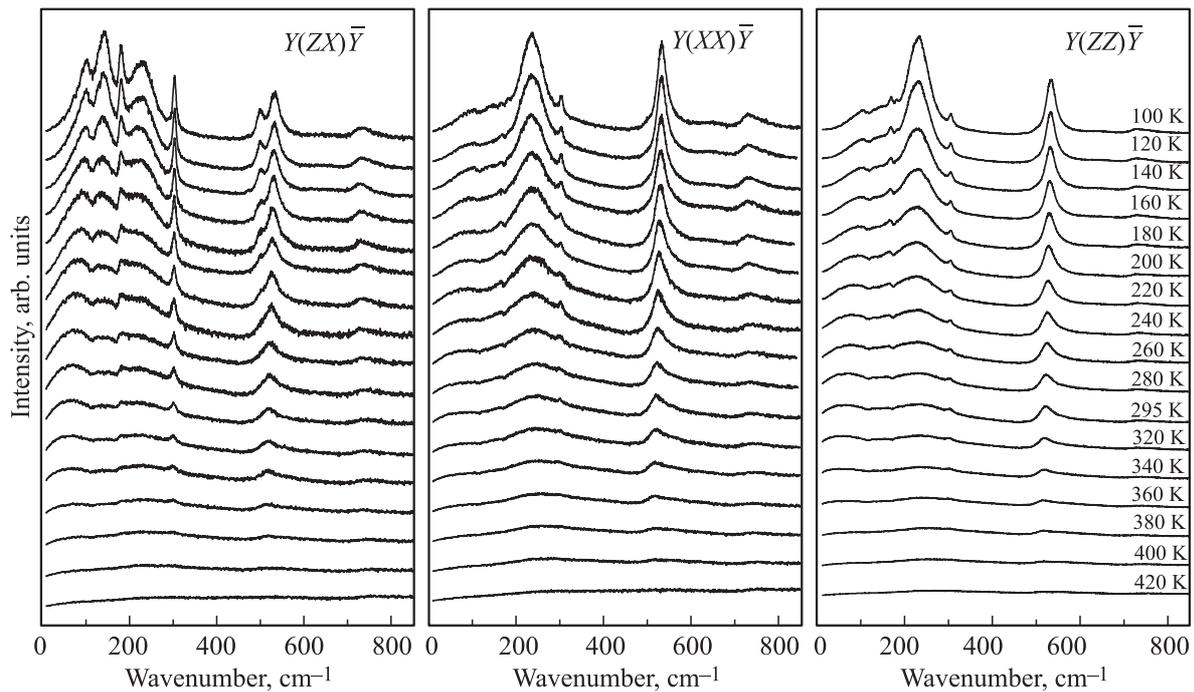


Рис. 4. Температурная зависимость поляризованных спектров КРС пленки BST/(111)MgO.

самая низкочастотная поперечная F_{1u} -мода (170 cm^{-1} при 1300 K) обнаруживает в параэлектрической фазе мягкомодовое поведение, типичное для переходов типа смещения. Однако, достигнув значения 60 cm^{-1} при температурах намного выше T_C , частота мягкой моды остается неизменной при понижении температуры вплоть до T_C , что не согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости. Это противоречие было разрешено на основании субмиллиметровых измерений в работе [23], где было показано, что необычное поведение частоты мягкой моды в BaTiO_3 обусловлено ее взаимодействием с низкочастотным релаксатором, который обнаруживает критическое поведение при переходе из кубической в тетрагональную фазу. Этот фазовый переход имеет признаки перехода типа порядок-беспорядок и связан с упорядочением ионов титана [24], о чем свидетельствует аномальное поведение центрального пика [25]. Ниже T_C мягкая мода расщепляется на A_1 - и E -компоненты, частоты которых не подчиняются классическому закону Кокрена [26]. Частота $A_1(\text{TO})$ компоненты практически не зависит от температуры и скачком понижается на $10\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$ при переходах в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы. Частота $E(\text{TO})$ -компоненты уменьшается от 52 до 35 cm^{-1} при понижении температуры в пределах существования тетрагональной фазы (от 390 до 278 K) [17], а при переходе в орторомбическую и ромбоэдрическую фазы скачком повышается до 55 ± 5 и $180\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Как отмечалось выше, аналогичное поведение компонент мягкой моды наблюдается и в поликристаллической пленке BST/Pt. В тетрагональной c -доменной пленке

BST/(001)MgO, как и в монокристалле титаната бария, частота $E(\text{TO})$ -моды повышается по мере приближения к T_C снизу (рис. 5). Область стабильности тетрагональной фазы в этой пленке существенно расширена за счет двумерных сжимающих напряжений обусловленных подложкой. Фазовый переход происходит в поле деформаций и размыт в широком интервале температур. Как показано на рис. 5, интегральная интенсивность мягкой моды экспоненциально уменьшается при повышении температуры, и полярные моды в этой пленке надежно наблюдаются вплоть до 540 K . Рост частоты $E(\text{TO})$ -мягкой моды по мере приближения к T_C снизу указывает на взаимодействие этой моды с критическим релаксатором, обратное время релаксации которого видимо менее 10 ps и в нашем эксперименте такой релаксатор зарегистрировать невозможно. Таким образом, характер фазового перехода в пленке BST/(001)MgO из c -доменной сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу имеет признаки перехода типа порядок-беспорядок.

В пленке BST/(111)MgO реализуется ромбоэдрическая фаза, которая является основным состоянием для титаната бария и твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с $x > 0.15$ и наблюдается в них только при низких температурах. Использование подложки (111)MgO позволило нам получить пленку BST с ромбоэдрической симметрией при комнатной температуре и исследовать прямой переход из ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Как показано на рис. 5, температурная зависимость частоты $E(\text{TO})$ -мягкой моды в этой пленке принципиально отличается от поведения мягкой моды в пленке BST/(001)MgO. А именно, $E(\text{TO})$ -мягкая

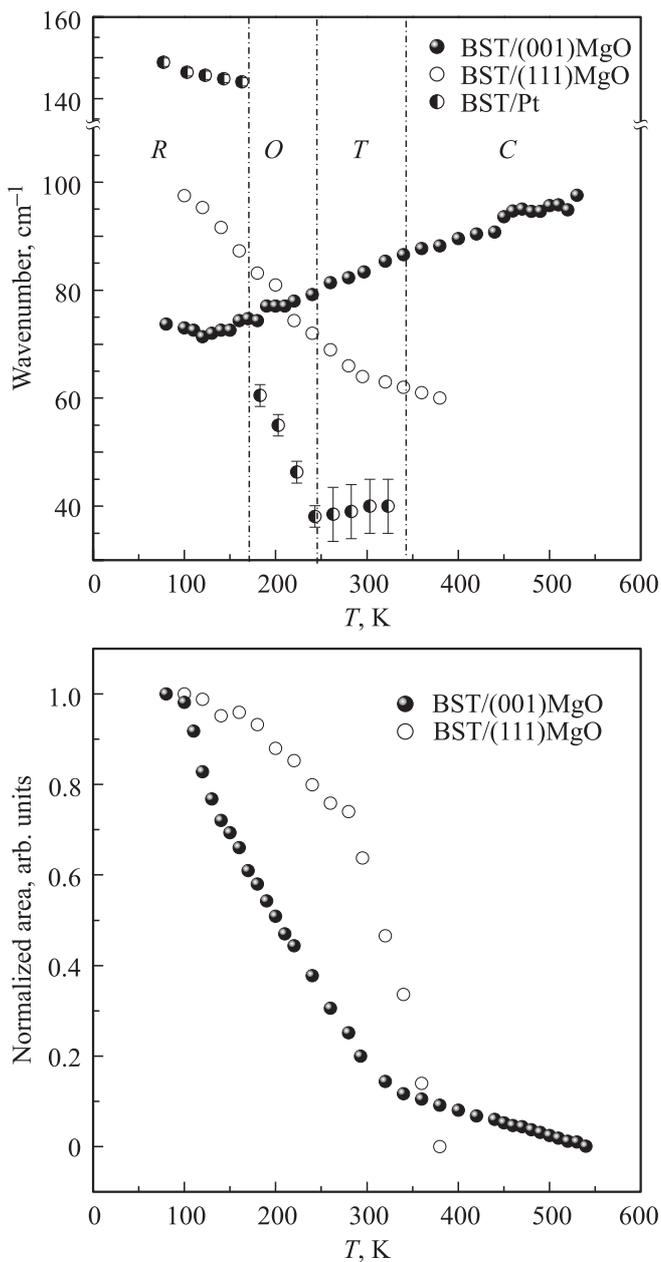


Рис. 5. Зависимость частоты и интегральной интенсивности мягкой моды для пленок BST на различных подложках от температуры. Пунктиром отмечены температуры фазовых переходов в керамике BST по данным [4].

мода смягчается при приближении к T_C , подчиняясь закону Кокрена, что характерно для фазового перехода типа смещения. Интегральная интенсивность мягкой моды в сегнетоэлектрической фазе также принципиально отличается от зависимости для пленки BST/(001)MgO и подчиняется степенному закону $I \sim (T_C - T)^\alpha$. Фазовый переход в пленке BST/(111)MgO происходит вблизи комнатной температуры, а в некотором температурном интервале выше температуры макроскопического перехода в пленке могут существовать локальные полярные нанодомены за счет точечных дефектов и дислокаций,

что приводит к размытию фазового перехода. Отметим, что обусловленные беспорядком широкие полосы при 230 и 520 cm^{-1} , наблюдавшиеся в параэлектрической фазе в пленках BST/Pt и BST(001)MgO, отсутствуют в спектрах пленки BST/(111)MgO при температурах выше 380 К, что свидетельствует об упорядоченности параэлектрической фазы.

4. Заключение

Методом спектроскопии КРС выполнено сравнительное исследование поведения мягких мод в пленках BST, выращенных на различных подложках. Показано, что в зависимости от типа и ориентации подложки в пленках реализуются фазы различной симметрии и наблюдаются разные последовательности фазовых переходов. В поликристаллической пленке BST/Pt наблюдались скачкообразные изменения частот мягкой моды при фазовых переходах между тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазами, которые характерны для титаната бария. В эпитаксиальной пленке BST/(001)MgO наблюдалась совсем другая последовательность структурных превращений. Двумерные напряжения, обусловленные подложкой, повышают температуру фазового перехода в пленке BST/(001)MgO из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную *c*-доменную фазу до 540 К, а ниже 140 К в этой пленке происходит переход в моноклинную фазу. В эпитаксиальной пленке BST, выращенной на подложке (111)MgO, наблюдается сегнетоэлектрическая фаза с ромбоэдрической симметрией, а переход в параэлектрическую фазу происходит вблизи комнатной температуры. При приближении к температуре сегнетоэлектрического перехода снизу мягкая мода в пленке BST/(111)MgO следует закону Кокрена, что указывает на фазовый переход типа смещения. Напротив, повышение частоты мягкой моды в пленках BST/(001)MgO и BST/Pt при повышении температуры характерно для фазовых переходов типа порядок-беспорядок.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).
- [2] F. Gervais. Ferroelectrics **53**, 91 (1984).
- [3] Ю.И. Юзюк. ФТТ **54**, 963 (2012).
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [5] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).
- [6] Z.G. Ban, S.P. Alpay. J. Appl. Phys. **93**, 504 (2003).
- [7] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В. Dkhil, В.В. Леманов. ФТТ **50**, 889 (2008).
- [8] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В.В. Леманов. ФТТ **51**, 972 (2009).
- [9] А.И. Лебедев. ФТТ **58**, 292 (2016).

- [10] P.-E. Janolin, A.S. Anokhin, Z. Gui, V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, N. Guiblin, S. Ravy, M.El Marssi, Yu.I. Yuzyuk, L. Bellaiche, B. Dkhil. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 292201 (2014).
- [11] A.S. Anokhin, Yu.I. Yuzyuk, N.V. Lyanguzov, A.G. Razumnaya, D.V. Stryukov, O.A. Bunina, Yu.I. Golovko, V.B. Shirokov, V.M. Mukhortov, M. El Marssi. *EPL* **112**, 47001 (2015).
- [12] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144118 (2009).
- [13] V.B. Shirokov, R.A. Shakhovoy, A.G. Razumnaya, Yu.I. Yuzyuk. *J. Appl. Phys.* **118**, 024101 (2015).
- [14] V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. *Ferroelectrics* **247**, 75 (2000).
- [15] M. Jain, S.B. Majumder, Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, F.A. Miranda, F.W. Van Keuls. *Ferroelectr. Lett.* **30**, 99 (2003).
- [16] R. Durman, P. Favre, U.A. Jayasooriya, S.F.A. Kettle. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **17**, 431 (1987).
- [17] A. Scalabrin, A. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. *Phys. Status Solidi B* **79**, 731 (1977).
- [18] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **18**, 5750 (1978).
- [19] Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, П.Е. Янолин, В. Дхил. *ФТТ* **50**, 467 (2008).
- [20] Z. Li, C.M. Foster, X.-H. Dai, X.-Z. Xu, S.-K. Chan, D.J. Lam. *J. Appl. Phys.* **71**, 4481 (1992).
- [21] R. Loudon. *Adv. Phys.* **50**, 813 (2001).
- [22] Y. Luspain, J.L. Servoin, F. Gervais. *J. Phys. C* **13**, 3761 (1980).
- [23] J. Petzelt, G. Kozlov, A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [24] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968).
- [25] J. Sokoloff, L. Chase, D. Rytz. *Phys. Rev. B* **38**, 597 (1988).
- [26] W. Cochran. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 412 (1959).