10,06

Структура и динамика решетки двухслойных гетероструктур титаната бария-стронция и слоистого титаната висмута разной толщины на подложке оксида магния

© А.С. Анохин, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов, Д.В. Стрюков

Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр РАН (ЮНЦ РАН), Ростов-на-Дону, Россия E-mail: mukhortov1944@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2019 г. В окончательной редакции 17 июня 2019 г. Принята к публикации 17 июня 2019 г.

Приведены результаты исследования структуры и динамики решетки монокристаллических пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ толщиной от 4 до 430 nm на подложке (001) MgO с предварительно осажденным подслоем $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ (4 nm). Двухслойные структуры получены при высокочастотном распылении керамических мишеней соответствующего состава. Рентгендифракционные исследования, выполненные при комнатной температуре, показали, что в такой гетероструктуре ось *с* ячейки $Bi_4Ti_3O_{12}$ перпендикулярна подложке, а направление [100] составляет угол $\pm 45^\circ$ с направлением [100]MgO. При толщине $Bi_4Ti_3O_{12}$ до ~ 40 nm элементарная ячейка пленки сжата в направлении нормали к плоскости подложки и растянута в плоскости сопряжения, а при больших толщинах происходит смена знака деформации. Обнаружены сдвиги частот фононных мод в пленке $Bi_4Ti_3O_{12}$ и появление дополнительных пиков в спектрах комбинационного рассеяния света, что свидетельствует об увеличении степени моноклинного искажения кристаллической структуры пленок по сравнению со структуры кристалла.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая пленка, гетероструктуры, двумерные напряжения, динамики решетки.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48425.489

1. Введение

Интересным сегнетоэлектрическим материалом для широкого применения в интегральной оптике является титанат висмута Bi₄Ti₃O₁₂ [1], так как обладает большим электрооптическим коэффициентом, относительно невысокой диэлектрической проницаемостью и отсутствием эффектов усталости при переключении поляризации. Титанат висмута имеет слоистую перовскитную структуру, состоящую из чередующихся слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$ и перовскитоподобных слоев $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$ вдоль оси с элементарной ячейки. Имея параметры решетки в орторомбическом приближении *a* = 0.5448 nm и b = 0.5410 nm, пленки титаната висмута эпитаксиально осаждаются на такие монокристаллические подложки как SrTiO₃ и LaAlO₃ [2–5]. Однако коэффициент преломления SrTiO₃ (n = 2.39) сравним по величине с коэффициентом преломления ${\rm Bi}_4{\rm Ti}_3{\rm O}_{12}$ ($n=2.4\sim2.6$), поэтому использование этих пленок затруднено в устройствах с оптическими волноводами. Желательно получить эпитаксиальные пленки Bi₄Ti₃O₁₂ на монокристаллических подложках с более низким коэффициентом преломления, например MgO, который имеет коэффициент преломления 1.74. Но получение эпитаксиальных пленок Bi₄Ti₃O₁₂ на MgO затруднено из-за большого несоответствия и различной симметрии (моноклинная и кубическая) их решеток. Кроме того, отсутствует

общепризнанная технология создания пленок Bi₄Ti₃O₁₂ в монокристаллическом состоянии на диэлектрических подложках, и это сдерживает их применение в микроэлектронике. Для получения пленок Bi₄Ti₃O₁₂ используются различные методы, такие как: из металлоорганических соединений (MOCVD) [6], импульсное лазерное осаждение (PLD) [7,8], молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) [9] и высокочастотное распыление [10]. Последний способ является одним из перспективных в силу простоты обеспечения состава исходной керамической мишени в пленке. Ранее нами были успешно получены при высокочастотном распылении керамических мишеней эпитаксиальные двухслойные гетероструктуры Bi₄Ti₃O₁₂/(Ba,Sr)TiO₃ на монокристаллах (001)Si [11]. Там же показано, что ориентацией кристаллических тонких пленок относительно подложки можно управлять варьированием состава подслоя $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$. Например, использование предварительно осажденного слоя Ва_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ толщиной 4 nm приводит к росту пленки Ві₄Ті₃О₁₂ в монокристаллическом состоянии на подложке (001) Si. В настоящей работе приведены результаты по получению, исследованию структуры и динамики решетки монокристаллических пленок Bi₄Ti₃O₁₂ различной толщины в двухслойной гетероструктуре с использованием в качестве подслоя Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ на подложке (001)MgO. Такая гетероструктура может послужить активной средой для интегральной оптики.

Для создания сегнетоэлектрических гетероструктур Bi₄Ti₃O₁₂/(Ba,Sr)TiO₃ на подложке (001)MgO использовалось высокочастотное катодное распыление керамических мишеней соответствующего состава при высоких давлениях кислорода (~ 1 Torr) (установка "Плазма 50 СЭ"). Установлено, что рост Ві₄Ті₃О₁₂ на (001) МдО при использовании подслоя Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ (толщиной 4-6 nm) происходит в монокристаллическом состоянии при температурах подложки более 400°С. Слоевой механизм роста пленок был подтвержден исследованиями поверхности пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии (AFM Solver Pro кантилевер CSG11/Au). Следует заметить, что при осаждении Ві₄Ті₃О₁₂ непосредственно на (100) МдО без подслоя происходит рост текстурированной пленки с направлением оси с перпендикулярно подложке.

Рентгенодифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 0.154$ nm) с гониометрической приставкой для исследования текстурных образцов. Это позволило использовать для получения структурных характеристик методы $\omega - 2\Theta$ съемки для симметричных отражений (отражающие плоскости параллельны поверхности образца) и методы $\omega - 2\Theta$ и φ -сканирование асимметричных отражений (отражающие плоскости непараллельны поверхности образца).

На $\omega - 2\theta$ рентгенограммах пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ толщиной от 4 до 430 nm присутствуют только (00L) отражения пленки и подложки (на рис. 1 приведены рентгенограммы для пленок толщиной 7 и 430 nm). Это свидетельствует о том, что оси с ячейки Bi₄Ti₃O₁₂ и кубической ячейки подслоя Ba0.4Sr0.6TiO3 направлены перпендикулярно к подложке, оси а и b лежат в плоскости подложки. Плоскости решетки b-c, c-a и a-bсоответственно обозначены в дальнейшем как (100), (010) и (001) плоскости. Вертикальная разориентировка определялась по ширине на половине высоты (FWHM) кривой качания вокруг брэгговского угла для отражения (0014)Bi₄Ti₃O₁₂ и составляет $\sim 0.82^\circ$. Так как угол β моноклинной ячейки Bi₄Ti₃O₁₂ незначительно отличается от 90°, то для описания структурных характеристик пленок Bi₄Ti₃O₁₂ нами использовалось общепринятое орторомбическое приближение [12].

Взаимная ориентация осей *а* и *b* пленки и подложки в плоскости подложки определена из φ -сканирования (рис. 2) отражений (11<u>21</u>) пленки и отражений (113)MgO. Из ω -2 θ рентгенограмм и φ -сканирования пленок следует, что пленки Bi₄Ti₃O₁₂ растут эпитаксиально на монокристаллической подложке MgO(001), причем (001) плоскости пленок Bi₄Ti₃O₁₂ параллельны (001)MgO. Наличие четырех пиков при φ -сканировании отражений (11<u>21</u>) пленки Bi₄Ti₃O₁₂, отстоящих друг от друга на 90°, свидетельствует о том, что в азимутальной плоскости присутствует два типа доменов: (1) [110]Bi₄Ti₃O₁₂//[100]MgO

Рис. 1. $\omega - 2\theta$ рентгенограммы эпитаксиальных пленок Ві₄Ti₃O₁₂. Толщина пленок: a - 7, b - 430 nm.



Рис. 2. φ -сканы отражений (113) MgO (a) и (1121) Ві₄Ті₃O₁₂ (b), показывающие эпитаксиальные соотношения между Ві₄Ті₃O₁₂ и MgO.

и (2) [110]Bi₄Ti₃O₁₂//[010]MgO, то есть направление [100]Bi₄Ti₃O₁₂ составляет угол $\pm 45^{\circ}$ с направлением [100]MgO. Эти ориентации связаны вращением на угол 90° вокруг [001] оси MgO. Необходимо отметить,



что возможны еще два типа ориентаций, которые возникают при вращении первого и второго типа доменов на 180° вокруг [001]MgO. Появление этих четырех типов доменов является результатом различия между кристаллографическими симметриями (001) плоскости $Bi_4Ti_3O_{12}$ и (001) поверхности MgO. Ранее аналогичные результаты были получены для эпитаксиальных пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$, выращенных на (001) SrTiO₃ подложках авторами работы [13]. Азимутальная разориентировка составляет 0.4°.

На рис. З показано изменение параметра решетки и неоднородной деформации пленки Bi₄Ti₃O₁₂ на подложке MgO с подслоем при изменении толщины в перпендикулярном к плоскости подложки направлении. Из приведенной зависимости видно, что в области толщин до $\sim 40\,\mathrm{nm}$ параметр решетки c меньше, чем параметр решетки объемного материала, что свидетельствует о том, что элементарная ячейка пленки сжата в направлении нормали к плоскости подложки и растянута в плоскости сопряжения. При толщине пленки больше $\sim 40\,\mathrm{nm}$ параметр решетки с больше, чем параметр с решетки объемного материала, что свидетельствует о том, что элементарная ячейка пленки растянута в направлении нормали к плоскости подложки и сжата в плоскости сопряжения. Неоднородная деформация уменьшается с увеличением толщины пленок, что свидетельствует о повышении структурного совершенства пленок. Факт получения дифракционных отражений, начиная с толщины пленки 4 nm, высокая степень ориентации кристаллографических направлений пленки относительно подложки, малая ширина дифракционных отражений и небольшие значения неоднородных деформаций свидетельствует о высоком структурном совершенстве гетероструктуры $Bi_4Ti_3O_{12}/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3/MgO.$

Для уточнения симметрии элементарной ячейки пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$ проведены исследования динамики решетки пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для получения спектров КРС в диа-



Рис. 3. Зависимость параметра решетки c и неоднородных деформаций от толщины пленок Bi₄Ti₃O₁₂, выращенных эпитаксиально на MgO(001) с подслоем (Ba,Sr)TiO₃.

№ линии	Положение линий (cm^{-1})		
	Пленка 1 (толщина 430 nm)	Пленка 2 (толщина 50 nm)	По данным работы [19]
v1	31.0	_	27
ν2	45.5	_	42
v3	63.6	71.3	62
ν^*	_	81.5	_
v4	88.1	89.6	87
ν5	101.5	105.0	102
v6	118.6	116.0	117
ν7	142.1	142.0	147
v8	194.1	—	187
v9	228.3	—	227
v10	270.6	275.0	270
v11	334.6	333.0	332
v12	411.4	411.0	—
v13	450.8	450.0	_
v14	490.4	—	—
v15	544.3	—	537
v16	572.2	571.0	558
v17	615.3	615.0	613
v18	695.8	700.0	—
v19	803.5	803.0	—
v20	850.0	850.0	851

Положения линий при аппроксимации спектров пленок Ві₄Ті₃О₁₂ набором лоренцианов

пазоне 10-1100 cm⁻¹ использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ($\lambda = 514.5\,\mathrm{nm}$) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex с NExT-фильтром, позволяющим записывать спектры в диапазоне от 10 cm⁻¹. Спектр КРС регистрировался по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica (×50 объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка 2 µm. Полученные спектры КРС были скорректированы на температурный фактор Бозе-Эйнштейна. На рис. 4, а показан деполяризованный спектр КРС монокристаллической пленки Bi₄Ti₃O₁₂ (430 nm), нанесенной на MgO с подслоем Ва_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ (4 nm) — и его аппроксимация набором лоренцианов (рис. 4, b), параметры которых приведены в таблице. Представленный спектр КРС пленки согласуется с литературными данными для кристаллов (см. таблицу) того же состава [19].

Титанат висмута является фазой Ауривиллиуса с тремя октаэдрическими слоями в перовскитиподобным блоке. При этом в фононном спектре титаната висмута, согласно фактор-групповому анализу, следует ожидать 16 мод активных в КРС спектрах и 20 активных мод в спектрах инфракрасного поглощения (ИК): $6A_{1g}(\text{KPC}) + 2B_{1g}(\text{KPC}) + 8E_g(\text{KPC}) + 8A_{2u}(\text{ИK})$ $+ 2B_{2u}(\text{ИK}) + 10E_u(\text{ИK})$ [15]. Спектры КРС пленки Ві₄Tі₃O₁₂ были записаны в геометрии обратного рассеяния, направление падающего и рассеянного излучения было перпендикулярно плоскости подложки.



Рис. 4. a — спектр КРС монокристаллической пленки Ві₄Tі₃O₁₂ (430 nm), b — аппроксимация спектра КРС монокристаллической пленки Ві₄Tі₃O₁₂ (430 nm) набором лоренцианов (положение пиков приведены в таблице), c — спектр КРС монокристаллической пленки Ві₄Tі₃O₁₂ (50 nm).

Фононный спектр гетероструктуры можно разбить на следующие области: низкочастотные моды с частотой менее $200 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\nu 1 - \nu 8$) и высокочастотная область с частотой выше $200 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\nu 9 - \nu 20$). Первая область относится к колебаниям ионов висмута Bi³⁺ как в $(Bi_2O_2)^{2+}$ слое, так и относительно кислородных октаэдров, а вторая область в спектре соответствует внутренним колебаниям TiO₆ октаэдров. Самая низкочастотная v1 мода является мягкой сегнетоэлектрической модой, соответствующей колебаниям висмута по отношению к октаэдрам TiO₆ вдоль оси *а* [16]. Поведение мягкой моды тесно связано с фазовыми переходами. Квадрат ее частоты линейно уменьшается при приближении к температуре Кюри, а в параэлектрической фазе мягкая мода перестает быть активной в спектрах КРС [14]. Повышение по сравнению с кристаллом частоты мягкой моды в пленке $Bi_4Ti_3O_{12}$ (с 27 до 31 сm $^{-1}$) может указывать на наличие деформации в данной гетероструктуре, вызванной действием подложки MgO [15,17]. Линии в области частот $50-150 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\nu 3 - \nu 7$) соответствуют колебаниям Ві относительно кислородных октаэдров.

Линия v3 представляет собой жесткослоевую моду (rigid layer mode), которая относится к колебаниям Bi–O связей в Bi₂O₂ слоях [18,19]. В пленке Bi₄Ti₃O₁₂ (430 nm) частота v3 моды равна 63.6 cm⁻¹, что сопоставимо с частотами в кристаллах и керамиках титаната висмута (см. таблицу), и только в нанокристалле (размер грани 48 nm) частота жесткослоевой моды уменьшается до 58 cm⁻¹ из-за размерного эффекта [18]. Полосы v4 - v8 соответствуют Bi–O колебаниям внутри псевдоперовскитовых ячеек [19]. Фононные моды v9 - v20, лежащие в области спектра выше 200 cm⁻¹, относятся к колебаниям Ti⁴⁺ и TiO₆ октаэдров. Линии (v9 - v11) в области частот 200–400 cm⁻¹ отображают деформационные колебания O–Ti–O связей, а линии (v12 - v19) в области 500-800 сm⁻¹ соответствуют валентным колебаниям. Моды v9 и v10 является дисторсионными модами TiO₆ октаэдра, мода v9 является КРС-неактивной, когда симметрия TiO₆ октаэдра — O_h, но становится активной при искажении TiO₆ октаэдра.

В пленках Bi₄Ti₃O₁₂ повышается по сравнению с кристаллом частота колебания ν 15 (до 544 cm⁻¹), в то время как частота моды ν 20, равная 850 cm⁻¹, не изменяется. Такие же изменения наблюдались в спектре КРС порошка титаната висмута, допированного церием Bi_{4-x}Ce_xTi₃O₁₂ [20], в спектре частота колебания ν 16 увеличивалась с увеличением степени допирования Се. Данный эффект свидетельствует об изменении структурного искажения TiO₆ октаэдров в пленке за счет деформации ячейки, обусловленной взаимодействием пленки с подложкой при эпитаксиальном росте. Высокочастотная линия ν 20 с частотой 850 cm⁻¹ соответствует полносимметричному валентному колебанию O-Ti-O связей внутри TiO₆ октаэдров.

В пленке $Bi_4Ti_3O_{12}$ толщиной 50 nm (рис. 4, *c*) происходит следующая трансформация КРС спектра. В низкочастотный области спектра в диапазоне 50-100 cm⁻¹ появляются новые острые пики, аналогично низкотемпературным спектрах керамики Bi₄Ti₃O₁₂ [14], что может указывать на снятие вырождения фононных мод и увеличение моноклинности в такой пленке. Частота пика v6 уменьшается до 116 cm⁻¹. Интенсивность пика $\nu 9~(\sim 228\,cm^{-1})$ сильно уменьшается, и он сливается с крылом полосы v10. В свою очередь, частота полосы v10 увеличивается до 275 сm⁻¹. Интенсивность линий v15 – v16 значительно уменьшается, и становится равна интенсивности пика v17. Интенсивность и частотное положение пика v17 не изменяются. На частоте $890 \,\mathrm{cm}^{-1}$ появляется пик, относящийся к спектру второго порядка подложки MgO.

Таким образом, сдвиги частот фононных мод в пленке Ві₄Ті₃О₁₂ и появление допонительных пиков в спектрах КРС свидетельствует о увеличении степени моноклинного искажения кристаллической структуры пленок по сравнению со структурой кристалла. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу двукратно вырожденные Е_g фононы параэлектрической фазы должны расщепиться на A' и A'' компоненты, кроме того, все ИК-активные фононы должны стать активными в спектрах КРС моноклинной фазы титаната висмута, что должно приводить к увеличению числа линий в спектрах КРС. Однако в спектрах керамик и кристаллов Bi₄Ti₃O₁₂ наблюдается намного меньшее число мод, чем это предсказано для моноклинной фазы, что может быть объяснено малыми моноклинными искажениями кристаллической структуры. В этом случае расщепление вырожденных мод мало и близкие по частотам моды сильно перекрываются, а часть линий, возникающих из ИК-активных мод параэлектрической фазы, не удается наблюдать из-за их малой интенсивности. Увеличение числа линий в низкотемпературных спектрах КРС керамики Bi₄Ti₃O₁₂ [14], а также в спектрах пленок [15] и нанокристаллов [16]

указывает на повышение степени моноклинности в таких образцах.

3. Заключение

Впервые, используя прерывистое высокочастотное распыление, показана возможность создания монокристаллических пленок Bi₄Ti₃O₁₂ на MgO(001), используя подслой Ва_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ толщиной 4 nm. Высокое структурное совершенство подтверждено рентгенографическими исследованиями. Установлено, что в пленках $Bi_4Ti_3O_{12}$ ориентация оси *с* перпендикулярна подложке, а в азимутальной плоскости [110]Ві₄Ті₃О₁₂//[100]MgO и [110]Ві₄Ті₃О₁₂//[010]МдО. Показано, что в гетероструктуре Bi₄Ti₃O₁₂/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃/MgO(001) при изменении толщины пленок Bi₄Ti₃O₁₂ наблюдается изменение внутренних деформационных полей. Это проявляется в наличии критической толщины ~ 44.5 nm, при которой растягивающие напряжения в плоскости пленки изменяются на сжимающие. Моноклинная симметрия элементарной ячейки пленки Bi₄Ti₃O₁₂ подтверждена исследованиями динамики решетки пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Финансирование

Государственное задание по проекту № 0120-1354-247, грант РФФИ № 16-29-14013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- C.D. Theis, J. Yeh, D.G. Schlom, M.E. Hawley, G.W. Brown, J.C. Jiang, X.Q. Pan. Appl. Phys. Lett. 72, 2817 (1998).
- [2] G.W. Brown, M.E. Hawley, C.D. Theis, J. Yeh, D.G. Schlom. Thin Solid Films 357, 13 (1999).
- [3] W. Jo, H-J. Cho, T.W. Noh, B.I. Kim, D-Y. Kim, Z.G. Khim, S. Kwun. Appl. Phys. Lett. 63, 2198 (1993).
- [4] K. Hwang, Y. Park. J. Mater. Res. 16, 2519 (2001).
- [5] W. Jo, G-C. Yi, T.W. Noh, D-K. Ko, Y.S. Cho, S-I. Kwun. Appl. Phys. Lett. 61, 1526 (1992).
- [6] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Joe. Lett. Nature 401, 682 (1999).
- [7] O. Khorkhordin, Chia-Pin Yeh, B. Kalkofen, E. Burte. J. Crystallization Proc. Technology 5, 49 (2015).
- [8] D.H. Kuo, K.C. Chiang. Thin Solid Films 516, 5985 (2008).
- [9] C.D. Theis, J. Yeh, D.G. Schlom, M.E. Hawley, G.W. Brown, J.C. Jiang, X.Q. Pan. Appl. Phys. Lett. 72, 2817 (1998).
- [10] C.M. Bedoya-Hincapie, E.R. Parra, J.J. Olaya-Florez, J.E. Alfonso, F.J. Flores-Ruiz, F.J. Espinoza-Beltran. Ceram. Int. 40, 11831 (2014).
- [11] А.С. Анохин, С.В. Бирюков, Ю.И. Головко, В.М. Мухортов. ФТТ 61, 278 (2019).
- [12] Q. Zhou, B.J. Kennedy, C.J. Howard. Chem. Mater. 15, 5025 (2003).

- [13] X.Q. Pan, J.C. Jiang, C.D. Theis, D.G. Schlom. Appl. Phys. Lett. 83, 2315 (2003).
- [14] K. Liang, Y. Qi, C. Lu. J. Raman Spectrosc. 40, 2088 (2009).
- [15] P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J.G. Thompson. J. Solid State Chem. 114, 112 (1995).
- [16] S. Kojima, S. Shimada. Phys. B Condens. Matter. 219–220, 617 (1996).
- [17] M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama. Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 120, 95 (2005).
- [18] Y.L. Du, M.S. Zhang, Q. Chen, Z. Yin. Appl. Phys. A 76, 1099 (2003).
- [19] A.V. Knyazev, M. Mączka, O.V. Krasheninnikova, M. Ptak, E.V. Syrov, M. Trzebiatowska-Gussowska. Mater. Chem. Phys. 204, 8 (2018).
- [20] M.K. Jeon, Y.-I. Kim, S.-H. Nahm, S.I. Woo. J. Phys. D 39, 5080 (2006).

Редактор К.В. Емцев