

УДК 538.975
DOI: 10.7868/S25000640180303

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МЯГКИЕ МОДЫ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2018 г. В.Б. Широков^{1,2}, А.Г. Разумная²

Аннотация. Эпитаксиальный рост сегнетоэлектрических тонких пленок на подложках с различным несоответствием параметров решетки является эффективным инструментом для модификации их фазовых состояний (сегнетоэлектрических фаз). Для целенаправленного управления функциональными свойствами тонких пленок требуется детальное понимание связи между деформацией решетки и типом сегнетоэлектрических фаз. Такая информация может быть найдена в фазовых диаграммах, полученных из анализа свободной энергии Гиббса в рамках термодинамической теории Ландау – Гинзбурга – Девоншира. Твердые растворы титаната бария-стронция благодаря своим уникальным свойствам широко используются в различных областях микроэлектроники. Найденные термодинамические потенциалы для всего ряда этих твердых растворов позволяют не только выполнить модельный анализ для фиксированного состава, но и исследовать различные сочетания слоев структур. В данной работе рассмотрены гетероструктуры $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ разной последовательности на подложке монокристаллического кремния. На основе термодинамической теории для структуры с этими слоями построена диаграмма, характеризующая фазовые состояния структуры в зависимости от величины деформации в каждом слое. На основе экспериментальных данных определены температурные параметры вынужденной деформации в слоях для гетероструктур с различной последовательностью слоев. Эти данные использованы для анализа температурной зависимости мягких мод в каждом слое. Различная последовательность нанесения слоев $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ приводит к вариациям фазовых состояний в таких гетероструктурах и, следовательно, к различному температурному поведению мягких мод.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая пленка, гетероструктура, двумерные напряжения, двухслойные сегнетоэлектрики, мягкие моды.

PHASE TRANSITIONS AND SOFT MODES IN TWO-LAYER HETEROSTRUCTURES BASED ON BARIUM-STRONTIUM TITANATE ON A SILICON SUBSTRATE

V.B. Shirokov^{1,2}, A.G. Razumnaya²

Abstract. Epitaxial growth of the ferroelectric thin films on the substrates with various lattice parameters mismatch is an effective way to manipulate the strain state in the ferroelectric phases of the film. Detailed understanding of the coupling between the lattice deformation and the type of ferroelectric phases is required for functional properties of thin films focused control. Such information can be found by using phase diagrams obtained from an analysis of the Gibbs free energy in the framework of the thermodynamic theory of Landau-Ginzburg-Devonshire. The solid solutions of the barium-strontium titanate are widely used due to their unique

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

² Южный федеральный университет, физический факультет (Southern Federal University, Faculty of Physics, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5

properties in different areas of microelectronics. The thermodynamics potentials found for the entire series of these solid solutions allow to carry out the modeling analysis for the selected composition and to investigate the various combinations of layered structures. In this work, we consider the $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 - \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ of different sequence of the layers grown on the single-crystal silicon substrate. Based on the thermodynamic theory, we construct the diagram characterizing the phase states of the structure as a function of the strain in each layer. Based on the experimental data, the temperature parameters of the misfit strain in the layers for the heterostructures with various layers sequence. These data were used to analyze the temperature dependence of soft modes in each layer. Different sequence of the $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ layers deposition leads to variations in the phase states in such heterostructures and, consequently, to different temperature behavior of the soft modes.

Keywords: ferroelectric film, heterostructure, two-dimensional strain, two-layer ferroelectrics, soft modes.

ВВЕДЕНИЕ

Потребности микроэлектроники в микро- и наноразмерных функциональных устройствах стимулируют синтез сегнетоэлектрических тонких пленок, многослойных структур и сверхрешеток, свойства которых резко отличаются от свойств их объемных аналогов [1–8]. Возможность разработки и создания гетероструктур с заданными функциональными параметрами делает такие материалы перспективными для практического применения [9].

Экспериментальные и теоретические исследования [10–15] свидетельствуют о том, что взаимодействие различных по составу слоев может приводить как к значительным изменениям физических свойств этих материалов, так и к вариациям их фазовых состояний. В данной работе в рамках термодинамической модели [16] исследованы фазовые состояния двухслойных гетероструктур на основе двух различных составов твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, а именно $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST80) и $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (BST40).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные состояния пленок BST80 и BST40 согласно работе [16] связаны только с параметром порядка – поляризацией. Ротационный параметр порядка – антифазные вращения кислородных октаэдров TiO_6 – проявляется при меньших концентрациях Ва. Поэтому в качестве термодинамических потенциалов пленок BST80 и BST40 возьмем потенциалы из статьи [16], зависящие только от поляризации:

$$f_i = a_1^i(p_1^2 + p_2^2) + a_3^i p_3^2 + a_{11}^i(p_1^4 + p_2^4) + a_{33}^i p_3^4 +$$

$$+ a_{12}^i p_1^2 p_2^2 + a_{13}^i(p_1^2 + p_2^2)p_3^2 + a_{111}^i(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + a_{112}^i[p_1^4(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4(p_1^2 + p_3^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)] + a_{123}^i p_1^2 p_2^2 p_3^2 + a_{1111}^i(p_1^8 + p_2^8 + p_3^8) + a_{1112}^i[p_1^6(p_2^2 + p_3^2) + p_2^6(p_1^2 + p_3^2) + p_3^6(p_1^2 + p_2^2)] + a_{1122}^i(p_1^4 p_2^4 + p_1^4 p_3^4 + p_2^4 p_3^4) + a_{1123}^i(p_1^4 p_2^2 p_3^2 + p_1^2 p_2^4 p_3^2 + p_1^2 p_2^2 p_3^4). \quad (1)$$

Здесь индекс i соответствует 80 и 40 для пленок BST80 и BST40. Коэффициенты потенциалов (1) пленок связаны с коэффициентами объемных материалов при учете вынужденных деформаций в каждом слое u_m^{40} , u_m^{80} согласно работе [17]. Коэффициенты для объемных материалов BST80 и BST40 можно взять из статьи [18] либо вычислить с необходимой точностью по формулам из работы [19].

Термодинамический потенциал двухслойной структуры запишем в виде:

$$F = (1-x)f_{40} + x f_{80} - \frac{1}{2\epsilon_0} x(1-x)(p_3^{40} - p_3^{80})^2, \quad (2)$$

где $x = h^{80} / (h^{40} + h^{80})$ и $1-x = h^{40} / (h^{40} + h^{80})$ есть относительные толщины пленок. Последнее слагаемое в (2) – электростатическое взаимодействие пленок, появляющееся из-за учета деполяризующего поля при закороченных электродах [20; 21], ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Для фазовых состояний каждой пленки будем использовать обозначения, введенные в работе [17]: θ -фаза (0, 0, 0), где отсутствует спонтанная поляризация; a -фаза с поляризацией, лежащей

в плоскости слоя $(p, 0, 0)$; c -фаза с поляризацией, направленной перпендикулярно подложке $(0, 0, p)$; aa -фаза с поляризацией, направленной по диагонали в плоскости подложки $(p, p, 0)$; ac -фаза с наклонной поляризацией $(p_1, 0, p_3)$; r -фаза с наклонной поляризацией, развернутой относительно ac -фазы (p_1, p_1, p_3) . Обозначение фаз двухслойной структуры состоит из двух символов (s_1, s_2) , где первый символ, s_1 , характеризует фазу пленки BST40, а s_2 – BST80. В результате минимизации потенциала (2) при температуре $T = 300$ К построена фазовая диаграмма в плоскости (u_m^{40}, u_m^{80}) , которая приведена на рисунке 1.

Как показано на рисунке 1, высокосимметричная θ -фаза занимает на фазовой диаграмме область внутри треугольника с вершинами $T_1(-11,8 \times 10^{-3}, 6,4 \times 10^{-3})$, $T_2(-1,5 \times 10^{-3}, 6,4 \times 10^{-3})$, $T_3(-4,2 \times 10^{-3}, -1,5 \times 10^{-3})$. Выше, при вынужденных деформациях $u_m^{40} > 6,4 \times 10^{-3}$, слой BST40 переходит в сегнетоэлектрическое состояние (aa -фаза), в то время как слой BST80 находится в параэлектрическом состоянии. Правее, при $u_m^{80} > -1,5 \times 10^{-3}$, наблюдается обратная ситуация – слой BST80 находится в сегнетоэлектрическом состоянии (a - и aa -фаза), а слой BST40 в парафазе. Точка $S_1(-0,9 \times 10^{-3}, 6,4 \times 10^{-3})$ – вершина прямоугольника, ограничивающего область, где обе пленки находятся в aa -фаза. В левой нижней части диаграммы расположена область, граничащая с высокосимметричной фазой, где оба слоя, BST80 и BST40, находятся в c -фаза. Линия $T_3-S_3(0, -7,2 \times 10^{-3})$ – линия переходов первого рода, разграничивающая фазы (c, c) и (θ, a) вплоть до точки $S_2(-0,9 \times 10^{-3}, -5,3 \times 10^{-3})$, а затем фазы (c, c) и (θ, aa) . Ниже точки S_3 между фазами (c, c) и (θ, aa) появляется фаза (c, ac) , а затем и (c, r) . Точка T_1 – четырехфазная точка, в которой сходятся по линиям переходов второго рода четыре фазы (c, c) , (r, c) , (aa, θ) и высокосимметричная (θ, θ) -фаза. Следует отметить, что это не противоречит правилу фаз Гиббса, поскольку в каждой точке на фазовой диаграмме, включая границы фазовых переходов второго рода, система находится в однофазном состоянии. Точка T_2 тоже является четырехфазной, в ней сходятся по линиям фазовых переходов второго рода фазы (aa, θ) , (aa, a) , (θ, aa) и парафаза (θ, θ) .

Вынужденная деформация u_m зависит от температуры, как показано в работах [22; 23]:

$$u_m = u_0 - \left(\alpha_0 - \frac{b_0}{a_0} \alpha_s \right) (T - T_0), \quad (3)$$

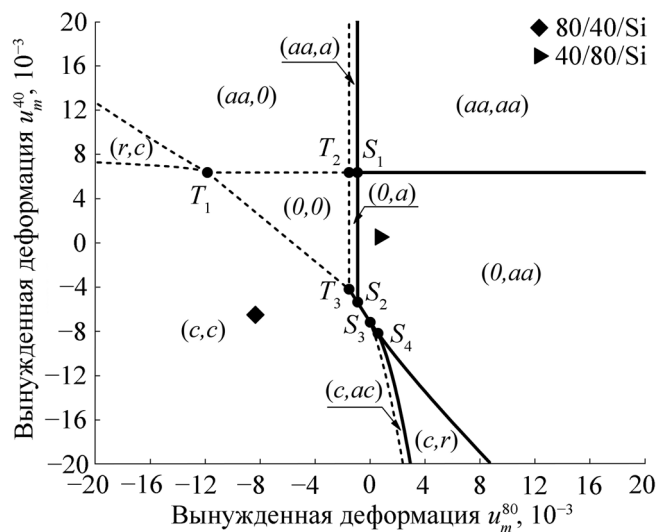


Рис. 1. Фазовая диаграмма двухслойной гетероструктуры BST80/BST40. Линии фазовых переходов второго рода обозначены штриховыми линиями, линии переходов первого рода – сплошными линиями. Координаты точек $T_1(-11,8, 6,4)$, $T_2(-1,5, 6,4)$, $T_3(-4,2, -1,5)$, $S_1(-0,9, 6,4)$, $S_2(-0,9, -5,3)$, $S_3(0,0, -7,2)$, $S_4(0,6, -8,2)$ в единицах 10^{-3} . Треугольники – точки, соответствующие экспериментальным значениям двухслойных гетероструктур.

Fig. 1. Phase diagram of the two-layer BST80/BST40 heterostructure. The lines of second-order transitions are shown by dashed lines, the solid lines indicate the lines of first-order transitions. The calculated coordinates of the critical points are: $T_1(-11.8, 6.4)$, $T_2(-1.5, 6.4)$, $T_3(-4.2, -1.5)$, $S_1(-0.9, 6.4)$, $S_2(-0.9, -5.3)$, $S_3(0.0, -7.2)$, $S_4(0.6, -8.2)$, in terms 10^{-3} . Triangles indicate the points corresponding to the experimental values of the two-layer heterostructures.

где u_0 – постоянная составляющая, определяемая особенностями технологии (механизмы роста пленки, дефекты, несоответствие параметров решеток пленки и подложки при T_0) при температуре T_0 нанесения пленки, α_0 – коэффициент теплового расширения слоя, образующего двухслойную гетероструктуру, α_s – коэффициент теплового расширения подложки, a_0 и b_0 – параметры решетки материала пленки и подложки соответственно.

Рассмотрим гетероструктуру BST80/BST40/Si, изученную ранее в работе [24]. Как определено в этой статье [24], параметры решетки слоя BST40 равны $c = 0,3984$ nm, $a = 0,3940$ nm, что соответствует значению степени тетрагональности $c/a - 1 = 11,16 \times 10^{-3}$. Согласно зависимости тетрагональных искажений слоя BST40 как функции вынужденной деформации [25] найдем величину вынужденной деформации $u_m = -6,50 \times 10^{-3}$. Слой BST80 этой гетероструктуры характеризуется параметрами решетки $c = 0,4065$ nm и $a = 0,3989$ nm и степенью тетрагональности $c/a - 1 = 19,05 \times 10^{-3}$.

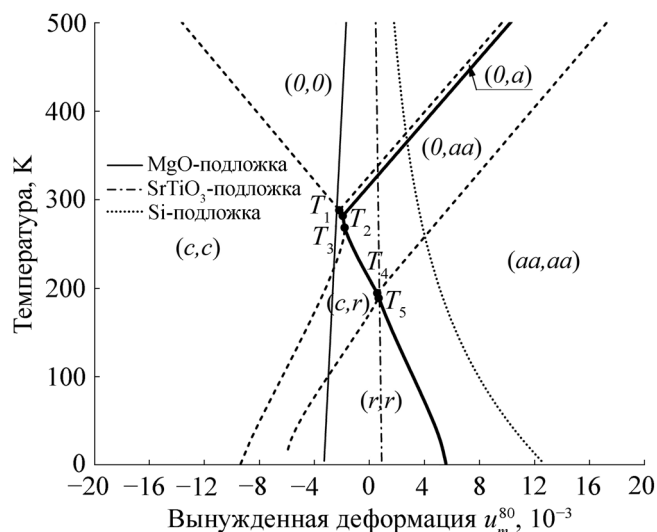


Рис. 2. Фазовая диаграмма $u_m - T$ двухслойной гетероструктуры BST80/BST40. Линии фазовых переходов второго рода обозначены штриховыми линиями, линии переходов первого рода – сплошными линиями. Координаты точек $T_1(-2,19, 288 \text{ K})$, $T_2(-1,93, 282 \text{ K})$, $T_3(-1,8, 268 \text{ K})$, $T_4(0,57, 195 \text{ K})$, $T_5(0,67, 189 \text{ K})$, где первая цифра в скобках – вынужденная деформация в единицах 10^{-3} .

Fig. 2. $u_m - T$ phase diagram of the two-layer BST80/BST40 heterostructure. The lines of second-order transitions are shown by dashed lines, the solid lines indicate the lines of first-order transitions. The calculated coordinates of the critical points are: $T_1(-2.19, 288 \text{ K})$, $T_2(-1.93, 282 \text{ K})$, $T_3(-1.8, 268 \text{ K})$, $T_4(0.57, 195 \text{ K})$, $T_5(0.67, 189 \text{ K})$, where the first value in the brackets is the misfit strain (10^{-3}).

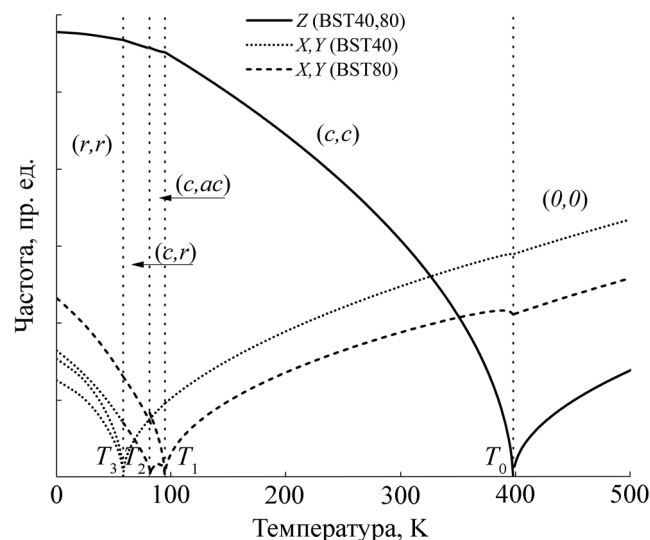


Рис. 3. Температурная зависимость поведения мягких мод для гетероструктуры BST80/BST40/Si. Вертикальные линии – точки фазовых переходов с температурами $T_0 = 398 \text{ K}$, $T_1 = 95 \text{ K}$, $T_2 = 81 \text{ K}$, $T_3 = 58 \text{ K}$.

Fig. 3. Temperature dependence of the soft modes for the BST80/BST40/Si heterostructure. Vertical lines show the phase transitions at temperatures of $T_0 = 398 \text{ K}$, $T_1 = 95 \text{ K}$, $T_2 = 81 \text{ K}$, $T_3 = 58 \text{ K}$.

Из зависимости тетрагональных искажений слоя BST80 от вынужденной деформации [19] получим значение $u_m = -8,34 \times 10^{-3}$. Аналогичным образом определяем значения вынужденной деформации слоев BST40 и BST80, образующих двухслойную гетероструктуру BST40/BST80/Si. В слое BST80 параметры элементарной ячейки составляют $c = 0,4001 \text{ nm}$, $a = 0,4006 \text{ nm}$, а степень тетрагональности $c/a - 1 = -1,25 \times 10^{-3}$, что соответствует значению $u_m = 0,72 \times 10^{-3}$ на диаграмме «степень тетрагональности – вынужденная деформация». Для слоя BST40 параметры решетки a и c равны $0,4006 \text{ nm}$, $0,4001 \text{ nm}$ соответственно. Тогда степень тетрагональности слоя BST40 в данной гетероструктуре составляет $c/a - 1 = -1,25 \times 10^{-3}$, а значение вынужденной деформации $u_m = 0,53 \times 10^{-3}$. Значения вынужденных деформаций для этих гетероструктур представлены на рисунке 1 в виде заполненных кружков.

Запишем, вводя соответствующие индексы, уравнение (3) последовательно для слоев BST80 и BST40. Используя первое уравнение (для BST80), исключим из второго (для BST40) параметры, соответствующие подложке. Получим

$$u_m^{40} = u_0^{40} - qu_0^{80} - (\alpha_0^{40} - q\alpha_0^{80})(T - T_0) + qu_m^{80}, \quad (4)$$

где введено $q = a^{80} / a^{40}$ – отношение параметров решетки двух слоев, образующих данные гетероструктуры. Уравнение (4) дает связь между вынужденными деформациями двух слоев гетероструктуры, не зависящую от типа подложки. Учитывая взаимодействие слоев (4) и предполагая, что начальная деформация обоих слоев равна нулю, построена фазовая диаграмма вынужденная деформация – температура « $u_m - T$ », которая приведена на рисунке 2.

На рисунке 2 показаны три точечные линии для термодинамических путей (3) пленок, нанесенных на подложки MgO, SrTiO₃ и Si. Эти линии построены при начальной деформации пленки, равной нулю. При наличии начальной деформации должны быть вычислены, согласно уравнению (4), как соответствующая фазовая диаграмма, так и соответствующий термодинамический путь (3).

Запишем уравнение (4) в виде

$$u_m^{04} = +q(u_m^{08} - S) - (\alpha_0^{04} - q\alpha_0^{08})(T - T_0), \quad (5)$$

где $S = (u_0^{80} - u_0^{40} / q)$. Из уравнения (5) видно, что различные значения начальных деформаций каждого из слоев гетероструктуры будут приводить к сдвигу начала координат фазовой диаграммы

$(u_m - T)$ вдоль оси абсцисс (u_m^{40}). Если подставить выражение (5) в термодинамический потенциал (1), все границы фазовой диаграммы, приведенной на рисунке 2, сдвинутся на величину S вдоль оси u_m^{80} . Однако начальные значения деформации слоев в (5) могут менять наклон термодинамического пути. Поэтому для получения точного температурного поведения параметров конкретной гетероструктуры следует провести вычисления с найденными из эксперимента значениями параметров, входящих в выражение (3), для температурной зависимости вынужденной деформации.

Найдем начальные деформации гетероструктур BST80/BST40/Si и BST40/BST80/Si. Для этого подставим вычисленные значения вынужденной деформации в уравнение (3). Параметры α_0 и a_0 для BST80 и BST40 вычисляются по формулам, приведенным в работе [16], либо находятся из эксперимента. В случае гетероструктуры BST80/BST40/Si получим $u_m^{80} = -1,4 \times 10^{-3}$, $u_m^{40} = -12,2 \times 10^{-3}$, для гетероструктуры BST40/BST80/Si значения вынужденных деформаций в каждом слое составляют $u_m^{80} = -5,3 \times 10^{-3}$, $u_m^{40} = -5,2 \times 10^{-3}$. Используя эти параметры, можно определить термодинамический путь и построить графики температурного поведения мягких мод (рис. 3, 4) для двухслойных структур BST80/BST40/Si и BST40/BST80/Si в предположении, конечно, что слои BST40 и BST80 претерпевают фазовые переходы типа смещения.

Для кубических кристаллов, имеющих n оптических ветвей, выполняется соотношение Лиддена – Закса – Теллера [26; 27]:

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{\omega_{LO}^i}{\omega_{TO}^i} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty},$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω_{LO}^i и ω_{TO}^i – частоты продольных и поперечных колебаний соответственно. Считая, что все частоты меняются слабо, за исключением одной – мягкой моды, из этого выражения следует, что аномальное возрастание статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 вблизи температуры фазового перехода обусловлено поведением низкочастотной поперечной мягкой моды $\omega_{TO}^2 = A / \epsilon_0 \sim (T - T_c)$, то есть поведение мягкой моды прямо связано с поведением диэлектрической проницаемости. В рамках принятой термодинамической модели восприимчивость вычисляется обращением матрицы вторых производных термодинамического потенциала (1). Поэтому мягкие моды можно найти,

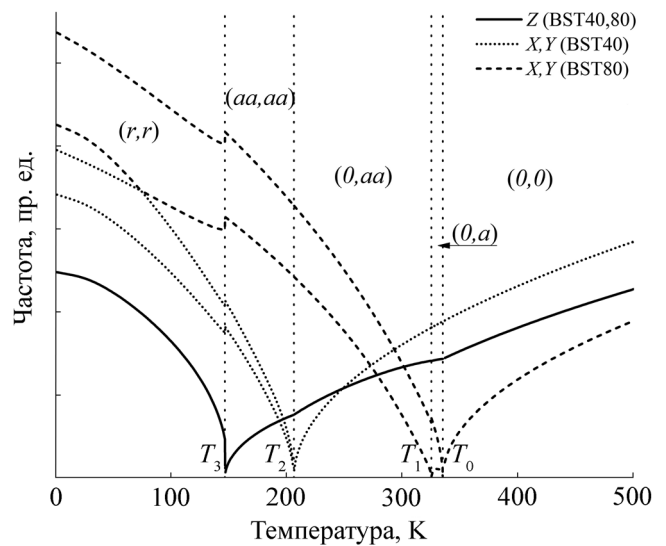


Рис. 4. Температурная зависимость поведения мягких мод для гетероструктуры BST40/BST80/Si. Вертикальные линии – точки фазовых переходов с температурами $T_0 = 335$ К, $T_1 = 326$ К, $T_2 = 207$ К, $T_3 = 147$ К.

Fig. 4. Temperature dependence of the soft modes for the BST40/BST80/Si heterostructure. Vertical lines show the phase transitions at temperatures of $T_0 = 335$ K, $T_1 = 326$ K, $T_2 = 207$ K, $T_3 = 147$ K.

вычисляя собственные значения матрицы вторых производных выражения (1). В высокосимметричной фазе имеется одна трехкратно вырожденная мода. В низкосимметричных фазах она расщепляется на две или три моды. Таким образом, для двух слоев BST40 и BST80 будем иметь две трехкратно вырожденные моды в высокосимметричной фазе и до шести мод в низкосимметричных фазах. В пленках в силу деформационного искажения z -компонента (вдоль нормали к плоскости подложки) всегда выделена. Для двухслойной структуры BSTx/BSTx межслоевое взаимодействие приводит к тому, что эти моды сильно связаны. z -компонента ужесточается – имеет значительно более высокую частоту, и ее частота слабо зависит от температуры. На рисунках 3 и 4 представлены оставшиеся пять мод, что хорошо видно при низких температурах. Для изучения относительного поведения частот масштабирующий множитель не определялся, поэтому на графиках частота представлена в произвольном масштабе.

Поведение мягких мод в гетероструктуре BST80/BST40/Si приведено на рисунке 3. Здесь первой смягчается z -мода при температуре $T_0 = 398$ К с появлением в обоих слоях компоненты поляризации p_z , направленной по нормали к плоскости подложки. При дальнейшем понижении

ВЫВОДЫ

температуры частота (x, y) моды в верхнем слое BST80 уменьшается. Смягчение происходит ступенчато, сначала при $T_1 = 95$ К появляется в слое BST80 p_x -компонента, а затем слой переходит при $T_2 = 81$ К в состояние с поляризацией $p_x = p_y$, что соответствует r -фазе в слое BST80 или фазе (c, r) гетероструктуры BST80/BST40/Si. При этом фазовом переходе наблюдаются небольшие скачки, соответствующие фазовому переходу первого рода. Затем при температуре $T_3 = 58$ К гетероструктура переходит в (r, r) -фазу.

Фазовые переходы и поведение мягких мод гетероструктуры BST40/BST80/Si представлены на рисунке 4. Здесь первым происходит смягчение (x, y) -моды в слое BST80. При $T_0 = 335$ К происходит фазовый переход из высокосимметричной θ -фазы в фазу (θ, a) с появлением компоненты поляризации p_x во втором слое BST80, затем при $T_1 = 326$ К слой BST80 переходит в состояние с поляризацией $p_x = p_y$, что соответствует aa -фазе. Затем, при дальнейшем понижении температуры, происходит смягчение (x, y) -моды в верхнем BST40 слое при $T_2 = 207$ К. И только потом, при $T_3 = 147$ К, смягчается z -компонента с появлением p_z -компонент поляризации в обоих слоях, BST40 и BST80.

Рассмотрены фазовые состояния гетероструктур BST80/BST40 и BST40/BST80, выращенных на монокристаллической кремниевой подложке. Значения вынужденной деформации (misfit strain) в каждом слое определяли, исходя из значений параметров решеток по данным рентгеновской дифракции. Гетероструктуры BST40/BST80/Si и BST80/BST40/Si существенно отличаются друг от друга различными значениями деформации в слоях, что приводит к разным фазовым состояниям и разной последовательности фазовых переходов в данных гетероструктурах. Отметим, что при смягчении (x, y) -моды в слое BST80 после перехода в a -фазу мягкая мода после незначительного увеличения частоты опять смягчается. В a -фазе частота мягкой моды понижается практически до нуля, что соответствует диэлектрической проницаемости гигантской величины в плоскости подложки. Можно ожидать, что в данных гетероструктурах с планарными электродами можно осуществлять тонкое управление их свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-29-14013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jayadevan K.P., Tseng T.Y. 2002. Review Composite and multilayer ferroelectric thin films: processing, properties and applications. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. 13(8): 439–459. doi: 10.1023/A:1016129318548
- Jiang J.C., Pan X.Q., Tian W., Theis C.D., Schlom D.G. 1999. Abrupt PbTiO₃/SrTiO₃ superlattices grown by reactive molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 74(19): 2851–2853. doi: 10.1063/1.124035
- Nakagawara O., Shimuta T., Makino T., Arai S., Tabata H., Kawai T. 2000. Epitaxial growth and dielectric properties of (111) oriented BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 77(20): 3257–3259. doi: 10.1063/1.1324985
- Im J., Auciello O., Streiffer S.K. 2002. Layered (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for high frequency tunable devices. *Thin Solid Films*. 413(1–2): 243–247. doi: 10.1016/S0040-6090(02)00348-6
- Tsurumi T., Harigai T., Tanaka D., Nam S.M., Kakemoto H., Wada S., Saito K. 2004. Artificial ferroelectricity in perovskite superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 85(21): 5016–5018. doi: 10.1063/1.1825057
- Christen H.M., Knauss L.A., Harshavardhan K.S. 1998. Field-dependent dielectric permittivity of paraelectric superlattice structures. *Mater. Sci. Eng.* B56(2): 200–203. doi: 10.1016/S0921-5107(98)00237-2
- Liu M., Ma C., Collins G., Liu J., Chen C., Alemayehu A.D., Subramanyam G., Ding Y., Chen J., Dai C., Lin Y., Cole M.W. 2013. Ferroelectric BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films for room-temperature tunable microwave elements. *Nanoscale Research Letters*. 8(1): 338(1–6). doi: 10.1186/1556-276X-8-338
- Wang S.Z., Liao J.X., Feng T.T., Hu Y.M., Yang H.Y., Wu M.Q. 2016. Structures and dielectric properties of multilayer BST/ST/BST and ST/BST/ST sandwich structures. *Integrated Ferroelectrics* 170(1): 120–129. doi: 10.1080/10584587.2016.1170513
- Schlom D.G., Chen L.-Q., Fennie C.J., Gopalan V., Muller D.A., Pan X., Ramesh R., Uecker R. 2014. Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin*. 39(2): 118–130. doi: 10.1557/mrs.2014.1
- Shen J., Ma Y.Q. 2000. Long-range coupling interactions in ferroelectric superlattices. *Phys. Rev. B*. 61(21): 14279–14282. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14279
- Sepliarsky M., Phillpot S.R., Wolf D., Stachiotti M.G., Mígoni R.L. 2001. Long-ranged ferroelectric interactions in perovskite superlattices. *Phys. Rev. B*. 64(6): 060101R(1–4). doi: 10.1103/PhysRevB.64.060101
- Ban Z.G., Alpay S.P., Mantese J.V. 2003. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. *Phys. Rev. B*. 67(18): 184104(1–6). doi: 10.1103/PhysRevB.67.184104
- Neaton J.B., Rabe K.M. 2003. Theory of polarization enhancement in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 82(10): 1586–1588. doi: 10.1063/1.1559651

14. Kornev I.A., Bellaiche L. 2003. Unusual Thermodynamic Properties and Nonergodicity in Ferroelectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 91(11): 116103(1–4). doi: 10.1103/PhysRevLett.91.116103
15. Zhong S., Alpay S.P., Mantese J.V. 2006. High dielectric tunability in ferroelectric-paraelectric bilayers and multilayer superlattices. *Applied Physics Letters* 88(13): 132904(1–3). doi: 10.1063/1.2189909
16. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2009. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films. *Phys. Rev. B.* 79(14): 144118(1–9). doi: 10.1103/PhysRevB.79.144118
17. Pertsev N.A., Zembiglotov A.G., Tagantsev A.K. 1998. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 80(9): 1988–1991. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.1988
18. Широков В.Б., Юзюк Ю.И., Калинин В.В., Леманов В.В. 2013. Материальные константы твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$. *Физика твердого тела.* 55(4): 709–714.
19. Широков В.Б., Юзюк Ю.И. 2015. *Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в титанате бария-стронция. Феноменологический подход.* Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 160 с.
20. Roytburd A.L., Zhong S., Alpay S.P. 2005. Dielectric anomaly due to electrostatic coupling in ferroelectric-paraelectric bilayers and multilayers. *Applied Physics Letters.* 87(9): 092902(1–3). doi: 10.1063/1.2032601
21. Dawber M., Lichtensteiger C., Cantoni M., Veithen M., Ghosez P., Johnston K., Rabe K.M., Triscone J.-M. 2005. Unusual Behavior of the Ferroelectric Polarization in $PbTiO_3/SrTiO_3$ Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 95(17): 177601(1–4). doi: 10.1103/PhysRevLett.95.177601
22. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2007. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $BaTiO_3$ thin films. *Phys. Rev. B.* 75(22): 224116(1–6). doi: 10.1103/PhysRevB.75.224116
23. Широков В.Б., Юзюк Ю.И., Dkhil B., Леманов В.В. 2008. Феноменологическое описание фазовых переходов в тонких пленках $BaTiO_3$. *Физика твердого тела.* 50(5): 889–896.
24. Стрюков Д.В., Мухортов В.М., Бирюков С.В., Головки Ю.И. 2017. Эффект поля в структуре металл – сегнетоэлектрик – полупроводник с использованием многослойного сегнетоэлектрика. *Наука Юга России.* 13(1): 18–24. doi: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-18-24
25. Широков В.Б., Калинин В.В., Шаховой Р.А., Юзюк Ю.И. 2016. Физические свойства тонких пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. *Физика твердого тела.* 58(10): 1964–1968.
26. Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E. 1941. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Phys. Rev.* 59(4): 673–679. doi: 10.1103/PhysRev.59.673
27. Cochran W., Cowley R.A. 1962. Dielectric constants and lattice vibrations. *J. Phys. Chem. Solids.* 23(9): 447–459. doi: 10.1016/0022-3697(62)90084-7
2. Jiang J.C., Pan X.Q., Tian W., Theis C.D., Schlom D.G. 1999. Abrupt $PbTiO_3/SrTiO_3$ superlattices grown by reactive molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 74(19): 2851–2853. doi: 10.1063/1.124035
3. Nakagawara O., Shimuta T., Makino T., Arai S., Tabata H., Kawai T. 2000. Epitaxial growth and dielectric properties of (111) oriented $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 77(20): 3257–3259. doi: 10.1063/1.1324985
4. Im J., Auciello O., Streiffer S.K. 2002. Layered $(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z}$ thin films for high frequency tunable devices. *Thin Solid Films.* 413(1–2): 243–247. doi: 10.1016/S0040-6090(02)00348-6
5. Tsurumi T., Harigai T., Tanaka D., Nam S.M., Kakemoto H., Wada S., Saito K. 2004. Artificial ferroelectricity in perovskite superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 85(21): 5016–5018. doi: 10.1063/1.1825057
6. Christen H.M., Knauss L.A., Harshavardhan K.S. 1998. Field-dependent dielectric permittivity of paraelectric superlattice structures. *Mater. Sci. Eng.* B56(2): 200–203. doi: 10.1016/S0921-5107(98)00237-2
7. Liu M., Ma C., Collins G., Liu J., Chen C., Alemayehu A.D., Subramanyam G., Ding Y., Chen J., Dai C., Lin Y., Cole M.W. 2013. Ferroelectric $BaTiO_3/SrTiO_3$ multilayered thin films for room-temperature tunable microwave elements. *Nanoscale Research Letters.* 8(1): 338(1–6). doi: 10.1186/1556-276X-8-338
8. Wang S.Z., Liao J.X., Feng T.T., Hu Y.M., Yang H.Y., Wu M.Q. 2016. Structures and dielectric properties of multilayer BST/ST/BST and ST/BST/ST sandwich structures. *Integrated Ferroelectrics.* 170(1): 120–129. doi: 10.1080/10584587.2016.1170513
9. Schlom D.G., Chen L.-Q., Fennie C.J., Gopalan V., Muller D.A., Pan X., Ramesh R., Uecker R. 2014. Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin.* 39(2): 118–130. doi: 10.1557/mrs.2014.1
10. Shen J., Ma Y.Q. 2000. Long-range coupling interactions in ferroelectric superlattices. *Phys. Rev. B.* 61(21): 14279–14282. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14279
11. Sepliarsky M., Phillpot S.R., Wolf D., Stachiotti M.G., Migoni R.L. 2001. Long-ranged ferroelectric interactions in perovskite superlattices. *Phys. Rev. B.* 64(6): 060101R(1–4). doi: 10.1103/PhysRevB.64.060101
12. Ban Z.G., Alpay S.P., Mantese J.V. 2003. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. *Phys. Rev. B.* 67(18): 184104(1–6). doi: 10.1103/PhysRevB.67.184104
13. Neaton J.B., Rabe K.M. 2003. Theory of polarization enhancement in epitaxial $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 82(10): 1586–1588. doi: 10.1063/1.1559651
14. Kornev I.A., Bellaiche L. 2003. Unusual Thermodynamic Properties and Nonergodicity in Ferroelectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 91(11): 116103(1–4). doi: 10.1103/PhysRevLett.91.116103
15. Zhong S., Alpay S.P., Mantese J.V. 2006. High dielectric tunability in ferroelectric-paraelectric bilayers and multilayer superlattices. *Applied Physics Letters.* 88(13): 132904(1–3). doi: 10.1063/1.2189909

REFERENCES

1. Jayadevan K.P., Tseng T.Y. 2002. Review Composite and multilayer ferroelectric thin films: processing, properties and applications. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* 13(8): 439–459. doi: 10.1023/A:1016129318548

16. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2009. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B.* 79(14): 144118(1–9). doi: 10.1103/PhysRevB.79.144118
17. Pertsev N.A., Zembiglotov A.G., Tagantsev A.K. 1998. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 80(9): 1988–1991. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.1988
18. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Kalinchuk V.V., Lemanov V.V. 2013. Material constants of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ solid solutions. *Physics of the Solid State.* 55(4): 773–779. doi: 10.1134/S1063783413040276
19. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I. 2015. *Segnetoelektrichestvo i fazovye perekhody v titanate bariya-strontsiya. Fenomenologicheskii podkhod. [Ferroelectricity and phase transitions in barium-strontium titanate. Phenomenological approach]*. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 160 p. (In Russian).
20. Roytburd A.L., Zhong S., Alpay S.P. 2005. Dielectric anomaly due to electrostatic coupling in ferroelectric-paraelectric bilayers and multilayers. *Applied Physics Letters.* 87(9): 092902(1–3). doi: 10.1063/1.2032601
21. Dawber M., Lichtensteiger C., Cantoni M., Veithen M., Ghosez P., Johnston K., Rabe K.M., Triscone J-M. 2005. Unusual Behavior of the Ferroelectric Polarization in $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 95(17): 177601(1–4). doi: 10.1103/PhysRevLett.95.177601
22. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2007. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial BaTiO_3 thin films. *Phys. Rev. B.* 75(22): 224116(1–6). doi: doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224116
23. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2008. Phenomenological description of phase transitions in thin BaTiO_3 films. *Physics of the Solid State.* 50(5): 928–936. doi: 10.1134/S106378340805020X
24. Stryukov D.V., Mukhortov V.M., Biryukov S.V., Golovko Yu.I. 2017. Field effect in metal-ferroelectric-semiconductor structure with multilayer ferroelectric. *Nauka Yuga Rossii.* 13(1): 18–24. (In Russian). doi: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-18-24
25. Shirokov V.B., Kalinchuk V.V., Shakhovoi R.A., Yuzyuk Yu.I. 2016. Physical properties of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ thin films. *Physics of the Solid State.* 58(10): 2035–2039. doi: 10.1134/S1063783416100346
26. Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E. 1941. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Phys. Rev.* 59(4): 673–679. doi: 10.1103/PhysRev.59.673
27. Cochran W., Cowley R.A. 1962. Dielectric constants and lattice vibrations. *J. Phys. Chem. Solids.* 23(9): 447–459. doi: 10.1016/0022-3697(62)90084-7

Поступила 25.06.2018