НАУКА ЮГА РОССИИ 2018 Т. 14 № 1 С. 29–34
SCIENCE IN THE SOUTH OF RUSSIA 2018 VOL. 14 No 1 P. 29–34

ФИЗИКА

УДК 538.975
DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-1-29-34

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ

© 2018 г. А.С. Анохин[1], С.В. Бирюков[1], Ю.И. Головко[1], В.М. Мухортов[1]

Аннотация. Одной из важнейших концепций использования сегнетоэлектрических гетероструктур в микроэлектронике является энергонезависимая память (FeRAM), где в качестве подзатворного диэлектрика в полевом транзисторе используется сегнетоэлектрическая пленка. Слоистые висмутсодержащие структуры, такие как $Bi_4Ti_3O_{12}$, могут быть хорошим новым материалом для FeRAM, так как их объемное значение спонтанной поляризации составляет около 60 мкК/см^2. В работе приведены результаты получения и исследования тонких пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ с различной ориентацией кристаллитов относительно плоскости подложки (100)Si с использованием в качестве подслоя $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$. Установлено, что в зависимости от условий роста в гетероструктуре реализуются две преимущественные ориентации пленки относительно подложки. В эпитаксиальной пленке присутствуют только кристаллиты, у которых ось *c* перпендикулярна плоскости подложки. Вертикальная разориентировка, определенная по ширине на половине высоты кривой качания отражения (008), составляет примерно 5°. Значение параметра элементарной ячейки по нормали к подложке *c* = 3,280 нм, которое меньше, чем у объемного образца. Во втором типе пленок, которые имеют различную ориентацию кристаллитов относительно плоскости подложки, угол между осью *a* ячейки $Bi_4Ti_3O_{12}$ и нормалью к плоскости подложки составляет ~7° для (111)-ориентации, ~37,3° для (117)-ориентации, 0° для (100)-ориентации и ~45° для (110)-ориентации. В кристаллитах с вышеуказанными ориентациями присутствует отличная от нуля компонента поляризации вдоль нормали к подложке. Установлено, что в эпитаксиальных пленках возникают двумерные напряжения растяжения в плоскости подложки, которые приводят к моноклинному искажению элементарной ячейки $Bi_4Ti_3O_{12}$ и существенному изменению колебаний КРС-мод связанных Ti^{4+}- и TiO_6-октаэдров.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая пленка, эффект поля, структура, двумерные напряжения, двухслойные сегнетоэлектрики.

FERROELECTRIC PROPERTIES OF MULTILAYER THIN FILMS OF BARIUM STRONTIUM TITANATE AND LAYERED BISMUTH TITANATE FOR USE IN NONVOLATILE FERROELECTRIC MEMORY

A.S. Anokhin[1], S.V. Biryukov[1], Yu.I. Golovko[1], V.M. Mukhortov[1]

Abstract. One of the most important concepts of the use of ferroelectric heterostructures in microelectronics is the non-volatile memory (FeRAM), where a ferroelectric film is used as a gate insulator in a field-effect transistor. Layered bismuth-containing structures, such as $Bi_4Ti_3O_{12}$, can be a good new material for FeRAM, since its bulk value for spontaneous polarization is about 60 μK/cm^2. In this paper, we report the results of obtaining and studying the epitaxial $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films on (100)Si using $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ as a sublayer and also films with a different orientation of the crystallites relative to the plane of the substrate (100)Si. It is found

[1] Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: mukhortov1944@mail.ru

that, depending on the growth conditions, two preferential orientations of the film relative to the substrate are realized in the heterostructure. In the epitaxial film, only crystallites in which the *c*-axis is perpendicular to the plane of the substrate are present. The vertical misorientation, determined from the width at half of height of reflection curve (008), is approximately 5 degrees. The value of the unit cell parameter along the normal to the substrate is c = 3.280 nm, which is smaller than for the bulk sample. In the second type of films, with the different orientation of the crystallites to the plane of the substrate, the angle between the *a*-axis of the cell $Bi_4Ti_3O_{12}$ and the normal to the plane of the substrate is ~7° for (111)-orientation, ~37.3° for (117)-orientation, 0° for (100)-orientation, and ~45° for (110)-orientation. In crystallites with the above-stated orientations a zero normal polarization component is present. It is established that in epitaxial films there are two-dimensional tensile stresses in the plane of the substrate that lead to monoclinic distortion of the unit cell of $Bi_4Ti_3O_{12}$ and to a significant change in the Raman oscillations of the modes of bound Ti^{4+} and TiO_6 octahedra.

Keywords: ferroelectric film, field effect, structure, two-dimensional strain, dual-layer ferroelectrics.

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики – класс материалов, обладающих в отсутствие внешнего электрического поля поляризацией, которая может быть переориентирована вдоль различных кристаллографических направлений внешним электрическим полем. Так как все сегнетоэлектрики – пьезоэлектрики, то при формировании гетероэпитаксиальной структуры в ней возникает нелинейная связь между электрической поляризацией и деформацией, обусловленной, в частности, взаимодействием пленки с подложкой. Взаимное влияние электрических и упругих свойств сегнетоэлектриков ведет к существенному изменению физических свойств, что значительно расширяет возможности использования сегнетоэлектрических гетероструктур в различных электронно-перестраиваемых устройствах микроэлектроники. Движение в область наноразмерного состояния сегнетоэлектриков ставит изучение взаимного влияния электрических, зарядовых и деформационных полей на фундаментальные свойства сегнетоэлектриков в ряд наиболее актуальных задач в научном и практическом плане, поскольку свойства наноразмерных структур могут радикально отличаться от таковых гомогенных сегнетоэлектриков.

В последние годы перспективной областью в этом новом направлении исследований стали гетероэпитаксиальные наноразмерные сегнетоэлектрические пленки на различных подложках. Большой интерес к этим объектам обусловлен открывающимися возможностями создания устройств микроэлектроники нового поколения, в которых используются особенности сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных тонких пленках и новые явления, свойственные таким структурам. Например, полевой транзистор [1], где в качестве подзатворного диэлектрика используется сегнетоэлектрический слой, который является основой долговременной энергонезависимой памяти с произвольным доступом, высокой скорости и плотности записи данных при незначительной потребляемой мощности. Однако в настоящее время ни одна из исследуемых сегнетоэлектрических ячеек памяти не позволяет хранить информацию дольше, чем несколько дней, что далеко от требуемого разработчиками вычислительной техники десятилетнего энергонезависимого хранения информации [2].

Соединения со структурой фаз Ауривиллиуса применительно к сегнетоэлектрической памяти впервые были исследованы в работах [3; 4] с целью преодоления ограничений, связанных с количеством циклов перезаписи. Многослойная структура $SrBi_2Ta_2O_9$ с подслоем HfO_2 обладала более высокой остаточной поляризацией ~16,2 мкК/см^2 и коэрцитивным полем 230 кВ/см при максимальном электрическом поле 500 кВ/см и 100 Гц. Эти результаты значительно лучше по сравнению с таковыми для однослойных образцов $SrBi_2Ta_2O_9$ и показывают, что многослойная структура является многообещающей комбинацией материалов для приложений сегнетоэлектрической памяти [5].

В последнее время сегнетоэлектрические соединения со структурой фаз Ауривиллиуса, представляющие слоистые висмут-содержащие структуры, такие как $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT), начали исследоваться как наиболее перспективные материалы для сегнетоэлектрической памяти [6]. Этот материал обладает в широком интервале температур и давлений высокой стабильностью пьезоэлектрических и диэлектрических свойств, низкой скоростью старения и высокой температурой Кюри (~670 °C). Выше температуры Кюри титанат висмута име-

ет тетрагональную элементарную ячейку с параметрами решетки $a = b = 0{,}544$ нм, $c = 3{,}283$ нм. Спонтанная поляризация этого соединения – приблизительно 60 и 4 мкК/см^2 вдоль осей *a* и *c* соответственно [7], что представляет большой интерес к созданию на его основе сегнетоэлектрической памяти FeRAM. Это связано с тем, что открывается возможность управления свойствами путем создания гетероструктур с различной преимущественной ориентацией кристаллитов пленки относительно подложки.

При исследованиях эффекта поля в полупроводнике под действием переключаемой поляризации в сегнетоэлектрическом слое, осажденном на поверхность полупроводника, часто используется изолирующий буферный слой на основе окислов, который вставлен между сегнетоэлектрической пленкой и подложкой Si. Эта структура хороша с точки зрения того, что буферный слой предотвращает взаимную диффузию составляющих атомов в пленке и подложке. Однако в такой многослойной структуре имеет место новая проблема, связанная с возникновением значительных полей деполяризации с закреплением заряда на слое с малым значением диэлектрической проницаемости. Для уменьшения эффекта поля деполяризации сегнетоэлектрический слой (*F*-слой) и изоляционный слой (*I*-слой) должны обладать большим коэрцитивным напряжением и высокой диэлектрической постоянной соответственно. Кроме того, для уменьшения эффекта впрыскивания заряда как *F*-слой, так и *I*-слой должны обладать хорошими изоляционными свойствами [8].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В настоящей работе были исследованы гетероструктуры $Bi_4Ti_3O_{12}$ на (100)Si *p*-типа (12 Ом/см) с использованием в качестве подслоя $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ (BST04). При комнатной температуре объемные образцы BST04 и Si имеют кубическую симметрию с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 0{,}3942$ нм для BST04 и $a = b = c = 0{,}54304$ нм для Si. Формирование таких двухслойных структур проводили на двух установках высокочастотного распыления «Плазма 50 СЭ», где в качестве мишеней использовали керамику соответствующего состава. Для создания сегнетоэлектрических гетероструктур применялся разработанный нами способ осаждения сегнетоэлектрических сложных оксидов [9], принципиальное отличие которого от известных аналогов состоит в том, что рост пленок происходит из дисперсной фазы оксида, образующейся в плазме сильноточного (>100 Вт/см^2) высокочастотного разряда при распылении керамической мишени при высоких давлениях кислорода (~1 Торр) на кластерном уровне с последующим ростом их до пылевого состояния. Механизмы роста, степень структурного совершенства, а тем самым и свойства пленок можно широко варьировать, находясь в рамках трехмерного фазового пространства *b*, *p*, *q*, где *q* – степень структурного совершенства пленки, *p* – давление кислорода, *b* – обобщенный параметр энергетического состояния пылевой компоненты, который определяется на основе пространственной оптической эмиссионной спектроскопии.

Подготовка подложек кремния перед осаждением включала удаление оксидного слоя в плавиковой кислоте (2 минуты) с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой сухим азотом. Время между удалением окисного слоя и нанесением сегнетоэлектрической пленки не превышало 5 минут. После осаждения подслоя температуру подложки понижали до 300 °С в атмосфере кислорода, и гетероструктуру перемещали во вторую камеру с мишенью $Bi_4Ti_3O_{12}$.

Структурное совершенство гетероструктур, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и вдоль плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались нами рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4-07 (Θ–2Θ-метод, Cu Kα-излучение) с использованием приставки для текстурированных образцов. Параметры элементарной ячейки рассчитывались в орторомбическом приближении. Текстура устанавливалась по соотношению между M_{film} и M_{taget}, где $M_{film} = IF_{(hkl)}/[\Sigma IF_{(hkl)}]$, $M_{taget} = I_{(hkl)}/[\Sigma F^{(hkl)}]$, а $IF_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$ – интегральные интенсивности (hkl) пиков на рентгенограммах, записанных методом Θ–2Θ для пленки и исходной мишени соответственно. Вертикальная разориентировка определялась по ширине на половине высоты кривых качания вокруг брэгговского угла для отражения 008. Используемая мишень $Bi_4Ti_3O_{12}$ является поликристаллической без преимущественной ориентации зерен (текстуры) и без примеси. Вычисленные для мишени параметры орторомбической решетки $Bi_4Ti_3O_{12}$: $a = 0{,}5448$ нм, $b = 0{,}5408$ нм и $c = 3{,}284$ нм.

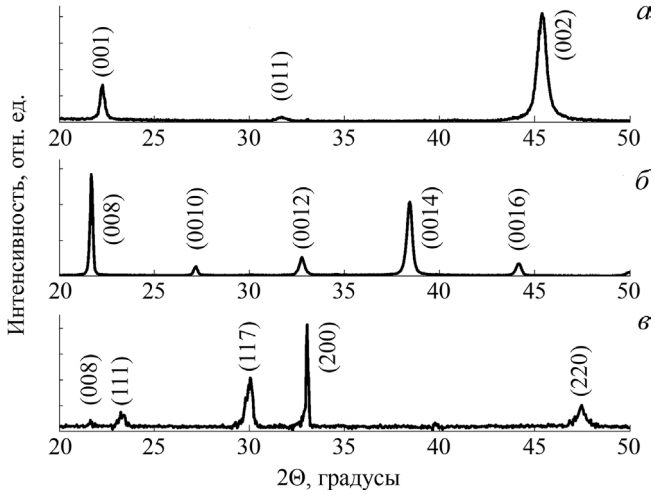

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы однослойной пленки Si + BST04 (*а*), эпитаксиальной пленки (*б*) и пленки Si + BST04 + BiT с различной ориентацией кристаллитов (*в*).
Fig. 1. X-ray diffraction scans of single-layer Si + BST04 film (*а*), epitaxial Si + BST04 + BiT film (*б*) and Si + BST04 + BiT film with different crystallite orientation (*в*).

Динамику решетки пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ исследовали спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС), которая является эффективным методом изучения пленок и сложных гетероструктур из-за его высокой чувствительности к локальной микроструктуре и симметрии. Для получения спектров КРС использовали поляризованное излучение аргонового лазера (λ = 514,5 нм) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex, спектры были получены в частотном диапазоне 50–1100 см$^{-1}$. Спектры регистрировали по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica (×50 объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка 2 мкм. Измерения проводили в лаборатории спектроскопии КРС кафедры «Нанотехнология» Южного федерального университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1*а* представлен фрагмент рентгенограммы структуры Si + BST04, полученной при непрерывном напылении. Толщина пленки равна 220 нм. Наличие на дифрактограмме рефлекса (011) при 31.67° свидетельствует о том, что пленка является текстурированной с преимущественной (001)-ориентацией. Параметр решетки c = 0,4016 нм.

На дифрактограмме, приведенной на рисунке 1*б*, наблюдаются только (00L)-пики, соответствующие $Bi_4Ti_3O_{12}$, что свидетельствует о том, что пленка является эпитаксиальной и в ней присутствуют только кристаллиты, у которых ось c перпендикулярна плоскости подложки. Вертикальная разориентировка, определенная по ширине на половине высоты кривой качания отражения (008), составляет примерно 5°. Значение параметра элементарной ячейки по нормали к подложке c = 3,280 нм, которое меньше, чем у объемного образца. Следовательно, в этой эпитаксиальной пленке присутствуют двумерные напряжения растяжения в плоскости подложки. При такой ориентации кристаллитов пленки отсутствует компонента поляризации вдоль нормали к подложке, так как в $Bi_4Ti_3O_{12}$ вектор поляризации лежит в *a*–*b*-плоскости и направлен вдоль оси *a*. Поэтому основная задача при изучении анизотропии свойств этого состава состоит в получении пленок с ориентациями кристаллитов, в которых некоторая компонента оси *a* перпендикулярна поверхности подложки. На рисунке 1*в* приведена рентгенограмма для пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ на подложках (001) Si, в которых присутствуют несколько ориентацией кристаллитов в пленках (111), (117), (100), (110). При таких ориентациях кристаллитов угол φ между осью *a* ячейки $Bi_4Ti_3O_{12}$ и нормалью к плоскости подложки составляет ~7° для (111)-ориентации, ~37,3° для (117)-ориентации, 0° для (100)-ориентации и ~45° для (110)-ориентации. В кристаллитах с вышеуказанными ориентациями будет присутствовать отличная от нуля компонента поляризации вдоль нормали к подложке.

Спектры КРС поликристаллической мишени $Bi_4Ti_3O_{12}$, текстурированной пленки Si + BST04 + BiT и монокристаллической пленки Si + BST04 + $Bi_4Ti_3O_{12}$ приведены на рисунке 2. В спектрах пленочных образцов присутствует интенсивная линия первого порядка от подложки Si на частоте 520 см$^{-1}$, а также несколько линий Si второго порядка, которые частично перекрываются с фоном, и линия от пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$. Полученные нами спектры пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ хорошо согласуются с опубликованными ранее спектрами порошков и монокристаллов $Bi_4Ti_3O_{12}$ [10].

Выше температуры Кюри симметрия $Bi_4Ti_3O_{12}$ является тетрагональной (пространственная группа $I4/mmm$), при переходе в сегнетоэлектрическую фазу октаэдры TiO_6 практически не искажаются, а переход сопровождается разворотом октаэдров в плоскости *a*–*b* и их отклонением от оси *c*, что приводит к понижению симметрии до моноклинной $B1a1$ [11]. Однако угол моноклинности

в кристалле $Bi_4Ti_3O_{12}$ достаточно мал [12], и по рентгеноструктурным данным такую структуру можно считать псевдоорторомбической. Согласно фактор-групповому анализу [10], в параэлектрической фазе $Bi_4Ti_3O_{12}$ с симметрией I4/mmm в спектрах следует ожидать 16 КРС-активных мод ($6A_{1g} + 2B_{1g} + 8E_g$). При переходе в сегнетоэлектрическую фазу снимается вырождение у двукратно вырожденных E_g-фононов, и для орторомбического $Bi_4Ti_3O_{12}$ правила отбора допускают 24 КРС-активные моды ($6A_g + 2B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{3g}$), что должно приводить к увеличению числа линий в спектрах КРС. Однако в спектре мишени и текстурированной пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$ (образец Si + BST04 + $Bi_4Ti_3O_{12}$) с различной ориентацией кристаллитов) при комнатной температуре наблюдается всего 18 линий. Это может быть вызвано очень небольшими моноклинными искажениями кристаллической структуры. В этом случае расщепление вырожденных мод мало и близкие по частотам моды сильно перекрываются, а часть линий не удается наблюдать из-за их малой интенсивности. Кроме того, в гетероструктуре Si + BST04 + $Bi_4Ti_3O_{12}$ линии частично перекрываются с линиями второго порядка от подложки кремния. В спектре же эпитаксиальной пленки Si + BST04 + $Bi_4Ti_3O_{12}$ увеличивается количество линий (рис. 2), появляются новые узкие пики, что может быть связано с увеличением моноклинности пленки титаната висмута.

Низкочастотная область КРС спектра титаната висмута (ниже 200 см$^{-1}$) относится к колебаниям ионов Bi^{3+} в $(Bi_2O_2)^{2+}$ слое и колебаниям ионов Bi^{3+} относительно кислородных октаэдров. Фононные моды, лежащие в области спектра выше 200 см$^{-1}$, относятся к колебаниям Ti^{4+}- и TiO_6-октаэдров. Линии в области частот 200–400 см$^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям O–Ti–O-связей, а высокочастотные линии в области 500–800 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям. Линия 840–860 см$^{-1}$ соответствует полносимметричному валентному колебанию O–Ti–O-связей TiO_6 [13]. На рисунке 3 показано сравнение спектров КРС эпитаксиальной пленки Si + BST04 + $Bi_4Ti_3O_{12}$ и монокристалла титаната висмута (по данным работы [14]). Из приведенных спектров видно, что в монокристаллической пленке $Bi_4Ti_3O_{12}$ существенно изменились колебания, связанные только Ti^{4+}- и TiO_6-октаэдрами (линия 268 см$^{-1}$ для монокристалла). Для тонкой пленки эта линия увеличилась до 281 см$^{-1}$. Таким образом, двумерные напряжения

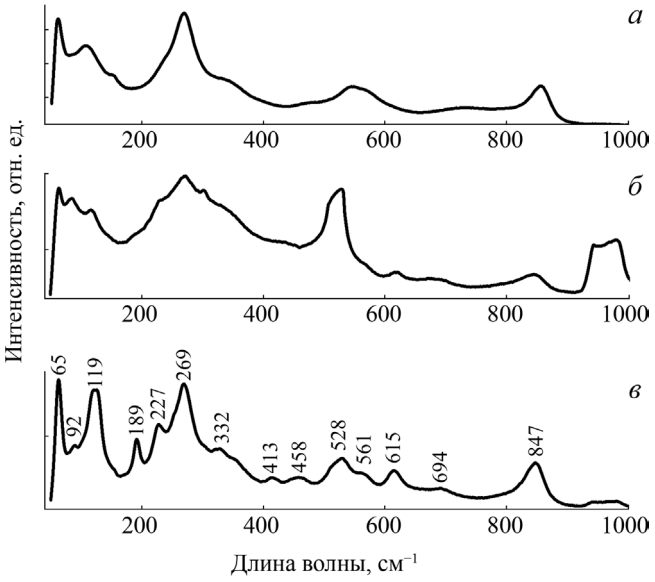

Рис. 2. Спектры КРС поликристаллической мишени $Bi_4Ti_3O_{12}$ (*а*), текстурированной пленки (*б*) и монокристаллической пленки (*в*).
Fig. 2. Raman spectra of a polycrystalline target $Bi_4Ti_3O_{12}$ (*a*), a textured film (*б*), and a single-crystal film (*в*).

растяжения (данные рентгеноструктурного анализа) в пленке существенно сказываются только на КРС-активную моду, связанную с колебаниям Ti^{4+}- и TiO_6-октаэдров. Этот факт естественно требует дополнительных исследований с целью изучения возможных при этом изменений диэлектрических свойств.

Расщепление широких полос в комбинационных модах свидетельствует о структурных изменениях в $Bi_4Ti_3O_{12}$. Это может быть связано с моноклин-

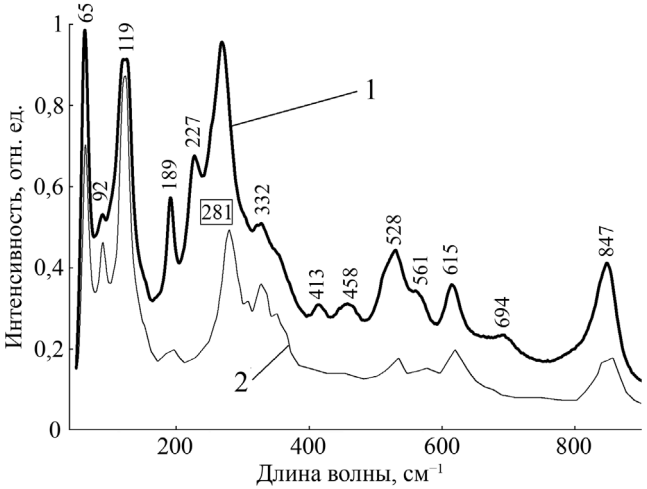

Рис. 3. Спектры КРС монокристаллической пленки (1) и кристалла $Bi_4Ti_3O_{12}$ [14] (2).
Fig. 3. Raman spectra of a single-crystal film (1) and a $Bi_4Ti_3O_{12}$ crystal [14] (2).

ным искажением, что и приводит к дополнительным КРС-модам. Моноклинное искажение также часто наблюдается около 100 К в $Bi_4Ti_3O_{12}$-кристаллах [15], тонких пленках [13] и нанокристаллах [16] с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность создания многослойных гетероструктур на кремниевой подложке с существенно различной симметрией слоев. Показано, что на кремниевой подложке рост пленок $Bi_4Ti_3O_{12}$ на подслое $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ (5–10 нм) происходит как в монокристаллическом состоянии с осью *c* перпендикулярной поверхности мишени, так и с различной степенью текстурирования. Наличие в эпитаксиальных пленках двумерных напряжений растяжения в плоскости подложки приводит к моноклинному искажению элементарной ячейки и существенному изменению колебаний КРС-мод связанных Ti^{4+}- и TiO_6-октаэдров.

Исследование выполнено в рамках реализации Государственного задания 00-18-02, № госрегистрации 01201354247, а также при поддержке РФФИ (м) (грант № 16-29-14013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Yan S.A., Xiong Y., Tang M.H., Li Z., Xiao Y.G., Zhang W.L., Zhao W., Guo H.X., Ding H., Chen J.W., Zhou Y.C. 2014. Impact of total ionizing dose irradiation on electrical property of ferroelectric-gate field-effect transistor. *J. Appl. Phys.* 115(20): 204504. doi: 10.1063/1.4878416

2. Verma R.M., Rao A., Singh B.R. 2014. Electrical characterization of the metal ferroelectric oxide semiconductor and metal ferroelectric nitride semiconductor gate stacks for ferroelectric field effect transistors. *Applied Physics Letters.* 104(9): 092907. doi: 10.1063/1.4866655

3. A-Paz de Araujo C., Cuchiaro J.D., McMillan L.D., Scott M.C., Scott J.F. 1995. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Letters to Nature*. 374: 627–629. doi: 10.1038/374627a0

4. Park B.H., Kang B.S., Bu S.D., Noh T.W., Lee J., Jo W. 1999. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Letters to Nature.* 401: 682–684. doi: 10.1038/44352

5. Khorkhordin O., Yeh Ch.-P., Kalkofen B., Burte E. 2015. Enhanced Ferroelectric Properties of Multilayer SBT-BTN Thin Films for NVRAM Applications. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 5(4): 49–57. doi: 10.4236/jcpt.2015.54007

6. Li S., Wei N., Zhang W. 2015. Morphology and ferroelectric properties of Ce-substituted $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films prepared by sol-gel method. *Sci. Eng. Compos. Mater*. 22(5): 491–496. doi: 10.1515/secm-2013-0312

7. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L., Willis A.C. 1990. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $Bi_4Ti_3O_{12}$. *Acta Cryst. B*. 46: 474–487. doi: 10.1107/S0108768190003251

8. Tabuchi Y., Park B.-E., Aizawa K., Kawashima Y., Takahashi K., Kato K., Arimoto Y. 2004. Formation of Ferroelectric $(Bi, Nd)_4Ti_3O_{12}$ Thin Films on HfO_2/Si(100) Structures for MFIS-type Ferroelectric Memory Applications. *Integrated Ferroelectrics*. 65(1): 125–134. doi: 10.1080/10584580490892917

9. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. 2008. *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение.* Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 224 с.

Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. 2008. *Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: poluchenie, svoystva i primenenie.* [*Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: Preparation, Properties and Applications*]. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 224 p. (In Russian).

10. Graves P.R., Hua G., Myhra S., Thompson J.G. 1995. The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence. *J. Solid State Chem.* 114(1): 112–122. doi: 10.1006/jssc.1995.1017

11. Miao F., Tao B., Chu P.K. 2015. Synthesis, microstructure, and electronic band structure properties of nanocrystalline neodymium-doped bismuth titanate ferroelectric films fabricated by the sol-gel method. *Materials Research Bulletin*. 61: 238–244. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.09.090

12. Cummins S.E., Cross L.E. 1968. Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ Single Crystals. *J. Appl. Phys*. 39(5): 2268–2274. doi: 10.1063/1.1656542

13. Li J., Yu J., Li P. 2010. Chapter 7. Study on Substitution Effect of $Bi_4Ti_3O_{12}$ Ferroelectric Thin Films. In: *Ferroelectrics.* InTech: 119–138. doi: 10.5772/13261

14. Liang K., Qi Y., Lu Ch. 2009. Temperature-dependent Raman scattering in ferroelectric $Bi_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$(x = 0, 0.5, 0.85) single crystals. *J. Raman Spectrosc.* 40(12): 2088–2091. doi: 10.1002/jrs.2376

15. Idink H., Srikanth V., White W.B., Subbarao E.C. 1994. Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate, Bi4Ti3O12. *Journal of Applied Physics*. 76(3): 1819–1823. doi: 10.1063/1.357700

16. Anokhin A.S., Lyanguzov N.V., Roshal' S.B., Yuzyuk Yu.I., Wang W. 2011. Raman spectra of polycrystalline bismuth titanate nanotubes. *Phys. Solid State*. 53(9): 1867–1871. doi: 10.1134/S1063783411090034

Поступила 29.12.2017