

УДК 537.52

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ТИТАНАТА БАРИЯ–СТРОНЦИЯ

© 2008 г. Ю.И. Головко¹, В.М. Мухортов¹, А.А. Маматов¹

С использованием дифракции рентгеновского излучения исследованы температурные зависимости параметров решетки в нормальном и тангенциальном к подложке направлении эпитаксиальных пленок титаната бария–стронция разной толщины (от 6 до 980 нм), выращенных по слоевому механизму высокочастотным катодным распылением при повышенном давлении кислорода. Выявлена критическая толщина пленок (~50 нм), ниже которой в пленках существуют сжимающие напряжения, а выше – растягивающие напряжения. Во всем интервале толщин при изменении температуры от 780 до 100 К в пленках наблюдаются два размытых структурных фазовых перехода второго рода.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, тонкие пленки, фазовые переходы, структура.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция на различных подложках, так как предполагается их использование в электронно-управляемых устройствах сверхвысокочастотного диапазона [1, 2] и оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторах [3]. Экспериментально показано, что свойства тонких сегнетоэлектрических пленок значительно отличаются от соответствующих свойств объемного материала. Такое различие является следствием больших внутренних механических напряжений, которые приводят к принципиально иным фазовым состояниям и влияют на процессы переключения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических гетероэпитаксиальных структурах. Следовательно, характеристика внутренних механических напряжений является важной как для понимания причин их возникновения, так и их влияния на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства пленок. Наиболее чувствительным к внутренним напряжениям параметром являются структурные характеристики, а по их зависимости от температуры можно изучать влияние механических напряжений на фазовые переходы в тонких пленках. В последние годы появилось большое

количество теоретических фазовых диаграмм, учитывающих взаимодействие пленки с подложкой [4–7], однако можно найти лишь несколько примеров их экспериментальной проверки [8–10].

Изучение зависимости свойств сегнетоэлектрических пленок от толщины вызывает особый интерес, поскольку исследования, выполненные группами зарубежных исследователей, весьма противоречивы. Так, в работах [11, 12] сообщалось о сильной зависимости физических свойств пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ от толщины, а в работах [13, 14] – об отсутствии зависимости свойств аналогичных пленок от толщины. Имеющиеся экспериментальные исследования температурных зависимостей структурных характеристик тонких пленок немногочисленны и также противоречивы. Так, в [15] не обнаружено каких-либо особенностей в зависимостях от температуры параметров элементарной ячейки пленок (как в направлении нормали к подложке, так и плоскости подложки), которые указывали бы на наличие фазового перехода. В работах других групп такие особенности присутствуют, и они связаны с сегнетоэлектрическими переходами [16, 17].

В настоящей работе проведено исследование зависимости структурных параметров сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция толщиной от 6 до 980 нм на подложках MgO и LaAlO_3 и изучены структурные фазовые переходы в температурном интервале от 100 до 780 К.

¹ Южный научный центр Российской академии наук; 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, тел. (863) 234-69-19, e-mail: urgol@rambler.ru.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST) в парафазе имеют кубическую ячейку, описываемую пространственной группой $Pm\bar{3}m$, а в сегнетофазе ниже температуры Кюри ($T_c = 80^\circ \text{C}$) имеют тетрагональную ячейку, пространственная группа которой $P4mm$. По нашим данным, в сегнетофазе в керамических образцах параметр ячейки увеличен на 0,19% вдоль оси, по которой направлена поляризация, а параметр ячейки в поперечном направлении уменьшен на -0,09% по сравнению с парафазой. Это соответствует тетрагональности 0,28%, которая определяется как $\frac{(c-a)}{a}$, где c и a – параметры элементарной ячейки в сегнетофазе.

Для получения пленок $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ на (001) срезах монокристаллов LaAlO_3 и MgO использовали методику высокочастотного распыления стехиометрических мишеней того же состава при повышенных давлениях кислорода [18–20]. Основное отличие используемой методики осаждения от известных состояло в том, что для обеспечения роста пленок по слоевому механизму использовался сильноточный ВЧ-разряд. Подводимая ВЧ-мощность 70 Вт/см^2 , специальная геометрия электродов, высокое давление кислорода (0,5 Торр) позволяли создавать в плазме микрочастицы исходного оксида, которые служили паровой фазой для растущей пленки. Температура подложки в процессе осаждения пленок поддерживалась постоянной 650°C . Контроль процесса осаждения пленок осуществлялся на основе данных оптической спектроскопии о пространственном распределении излучения распыленных компонент. Слойовой механизм роста с атомарно-гладкой поверхностью был подтвержден исследованиями поверхности пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии (AFM). Шероховатость поверхности пленок в среднем по пленке составляло $\sim 0,4 \text{ нм}$.

Толщину пленок при толщинах $L > 100 \text{ нм}$ определяли на микроинтерферометре МИИ-4, а при $L < 60 \text{ нм}$ – по времени напыления с учетом того, что скорость напыления более толстых пленок составляла $10,5 \text{ нм/мин}$, а также с помощью электронно-микроскопических изображений поперечных срезов.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на

дифрактометре ДРОН-4 ($\Theta - 2\Theta$ метод, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, гониометрическая приставка для исследования текстур ГП-14). В данной работе нами выбрана координатная система, в которой нормальная к поверхности пленки ось обозначена как ось c .

Для более точного определения параметра элементарной ячейки пленки c в направлении нормали к пленке рентгенодифракционным методом использовались отражения (001) типа. Для определения параметров ячейки пленки в плоскости подложки a и b применялся асимметричный метод съемки отражений типа (204).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов от пленок, толщина которых превышает 5 нм , достаточна для надежного определения как параметров элементарной ячейки пленки вдоль нормали к подложке, так и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой (рис. 1).

Для всех исследованных пленок наблюдается параллельное расположение осей пленки и подложки в плоскости сопряжения, что подтверждено как электронно-микроскопическими данными (рис. 1, верхняя вставка), так и при дифрактометрических исследованиях (рис. 1, нижняя вставка). Это свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой, которая предполагает, что в плоскости подложки параметры ячейки пленки равны, т.е. $a = b$, и угол между этими осями составляет 90° . Мозаичность (вертикальная разориентировка пленок) пленок составляет $\sim 0,6^\circ$. Анализ полуширин асимметричных отражений от пленки, записанных при неподвижных счетчике и образце при вращении пленки вокруг нормали к плоскости роста (ф-метод), показал, что азимутальная разориентировка пленок составляет менее $0,5^\circ$.

Рентгеновское дифракционное исследование пленок BST на (001) MgO и (001) LaAlO_3 при комнатной температуре выявило особенности в зависимостях параметров элементарной ячейки пленки от ее толщины (рис. 2). Видно, что параметры элементарной ячейки пленок BST на (001) MgO и (001) LaAlO_3 изменяются непрерывно и имеют два плато. Параметры элементарной ячейки рассчитаны в тетрагональном приближении.

В области значений толщины менее 70 нм параметры решетки пленок BST на (001) LaAlO_3

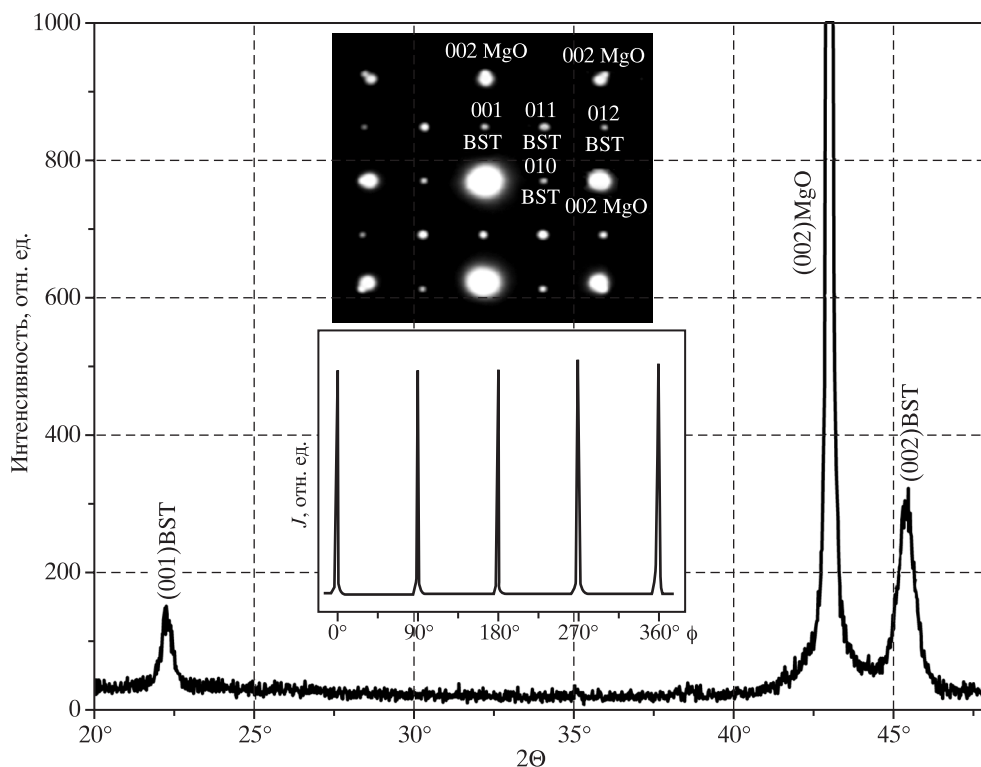


Рис. 1. Дифрактограмма эпитаксиальной пленки BST толщиной 6 нм на монокристаллической подложке (001) MgO. На верхней вставке – электроннодифрактометрическая картинка, наблюдаемая в $\langle 100 \rangle$ зоне пленки BST на MgO. На нижней вставке – Φ -скан отражения (024) от пленки BST

(рис. 2) в пределах ошибки измерения незначительно изменяются при увеличении толщины пленки. В этой области толщин параметр c (т.е. вдоль нормали к плоскости подложки) больше, чем параметр c объемного образца, что свидетельствует о присутствии в пленках сжимающих напряжений в плоскости подложки. В области толщин пленок ~ 70 – 80 нм происходит резкое изменение параметров решетки, причем параметр решетки c вдоль нормали к подложке уменьшается, но все же остается большим по сравнению с соответствующим параметром для объемного образца. При толщинах пленок более 80 нм параметры решетки пленки слабо зависят от толщины, причем значение c все же больше соответствующего параметра объемного материала. Эти факты свидетельствуют о том, что даже для очень толстых пленок BST на (001) LaAlO_3 отсутствует релаксация параметров элементарной ячейки к объемному состоянию. Но во всей области исследованных толщин в пленках BST, нанесенных на монокристаллические подложки LaAlO_3 , присутствуют сжимающие напряжения в плоскости подложки.

Как следует из рис. 2, поведение параметров элементарной ячейки пленок BST на (001) MgO при изменении толщины имеет некоторые отли-

чия от пленок BST на (001) LaAlO_3 . В области толщин менее 40 нм параметры решетки незначительно изменяются при увеличении толщины пленки, причем параметр a (т.е. в плоскости подложки) больше, чем параметр c (вдоль нормали к плоскости подложки), т.е. в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки. В области толщин пленок ~ 40 – 100 нм

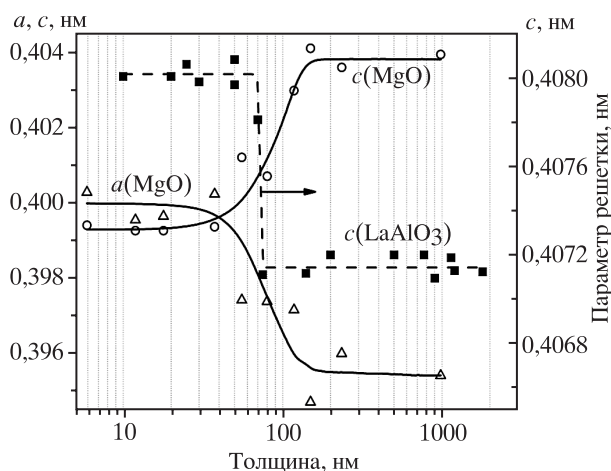


Рис. 2. Зависимости от толщины параметров элементарной ячейки эпитаксиальных пленок BST на подложках MgO и LaAlO_3

происходит изменение параметров решетки, причем параметр решетки c вдоль нормали к подложке увеличивается и становится большим по сравнению с параметром a в плоскости подложки, который уменьшается при увеличении толщины пленки. В этой области толщин происходит изменение знака напряжений в пленках: растягивающие напряжения меняются на сжимающие напряжения. При толщинах пленок более 100 нм параметры решетки пленки слабо зависят от толщины, причем параметр c больше, а параметр a меньше соответствующих параметров объемного материала. При этом тетрагональность пленок больше, чем у объемного материала даже с учетом увеличения тетрагональности за счет напряжений, возникающих из-за различия в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки. Эти факты свидетельствуют о том, что даже для очень толстых пленок BST (001)MgO, равно как и для пленок BST на (001) LaAlO₃, отсутствует релаксация параметров элементарной ячейки к объемному состоянию. Таким образом, существует критическая толщина (~40 нм), ниже которой в пленках присутствуют растягивающие напряжения, а выше – сжимающие напряжения в плоскости подложки. Наличие плато в области малых толщин пленок и увеличенное значение тетрагональности в более толстых пленках указывают на то, что кро-

ме механизма релаксации напряжений за счет образования дислокаций несоответствия и увеличения сжимающих напряжений из-за разности коэффициентов линейного расширения существует еще один механизм возникновения или релаксации напряжений, который приводит к уменьшению растягивающих напряжений в тонких пленках и увеличению сжимающих напряжений в толстых пленках. Возможно, эти напряжения вызваны присутствием точечных дефектов в пленках.

Проведенные исследования пленок в широком интервале толщин от 6 до 1000 нм и температур от 100 до 780 К выявили качественное различие фазовых состояний в пленках, толщина которых больше или меньше критической. На рис. 3 приведены температурные зависимости параметров решетки пленки толщиной 980 нм, полученные из рентгенографических измерений и рассчитанные в тетрагональном приближении. Видно, что в зависимости $c(T)$ имеются две особенности, соответствующие температурам 550 и 320 К. Особенность при температуре 550 К может соответствовать переходу материала пленки из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Выше этой температуры пленка ведет себя подобно чистому упругому материалу и имеет тетрагональную элементарную ячейку, причем параметр c больше параме-

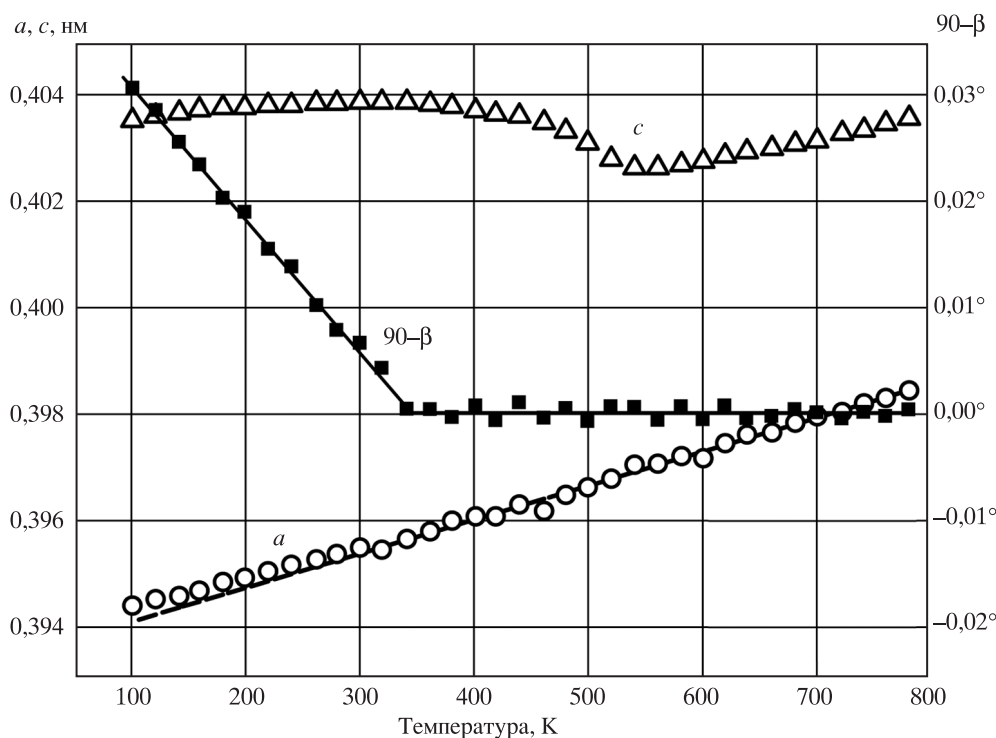


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки и угла моноклинности эпитаксиальной пленки BST толщиной 980 нм на монокристаллической подложке (001) MgO от температуры

тра a и больше параметра массива материала. В пленке присутствуют напряжения сжатия уже при температурах осаждения пленки.

В области температур $330 < T < 550$ К пленка более не является чисто упругим материалом, параметр ячейки c по нормали к плоскости подложки увеличивается, симметрия элементарной ячейки остается все еще тетрагональной, но пленка становится сегнетоэлектрической. В зависимости от температуры параметра элементарной ячейки в плоскости подложки $a(T)$ в интервале температур от 780 до 330 К не наблюдается каких-либо особенностей, связанных с фазовым переходом. Это может быть только в том случае, когда при фазовом переходе при 550 К симметрия ячейки не изменяется: ячейка остается тетрагональной, но при этом тетрагональность c/a увеличивается. Наклон этой кривой $a(T)$ такой же, как и в зависимости параметра элементарной ячейки монокристаллической подложки MgO. В интервале температур от 780 до 330 К вектор спонтанной поляризации может быть направлен вдоль нормали к подложке, что соответствует c -фазе. При рассмотрении фазового перехода при температуре 330 К необходимо учитывать поведение параметра a . На рис. 3 параметр элементарной ячейки в плоскости подложки, рассчитанный в предположении тетрагональной ячейки из асимметричных отражений при известном параметре c по нормали к подложке, отклоняется от прямой, соответствующей параметру эффективной подложки. Такое отклонение возникает из-за того, что в действительности параметр ячейки по нормали к подложке, рассчитанный в предположении тетрагональной симметрии, является проекцией реального параметра ячейки на нормаль к плоскости подложки. Поэтому фазовый переход при температуре 330 К может соответствовать переходу из c -фазы в r -фазу, как и предсказывается теорией. Симметрия ячейки r -фазы является моноклинной, две оси в плоскости подложки идентичны, поэтому параметры решетки в плоскости подложки одинаковы. Вектор спонтанной поляризации уже не направлен строго вдоль нормали к плоскости подложки, возникают компоненты поляризации в плоскости подложки. Для толстых пленок при понижении температуры возможна следующая последовательность фаз: тетрагональная параэлектрическая – тетрагональная сегнетоэлектрическая – моноклинная сегнетоэлектрическая. В объемном материале все фазовые переходы являются переходами первого рода, о чем свидетельствует заметный скачок в параметрах ячейки. Но в эпитаксиальных

пленках порядок перехода понижается. Он становится фазовым переходом второго рода и размытым.

В предположении моноклинной ячейки (пространственная группа Cm) вычислен угол моноклинности с учетом того, что параметр в плоскости подложки жестко связан с подложкой. Результаты этих вычислений приведены на рис. 3. На этом рисунке угол β – это угол между нормалью к поверхности подложки и осью c элементарной ячейки эпитаксиальной пленки. Из рис. 3 видно, что в интервале температур от 780 до 330 К не наблюдается каких-либо особенностей, в пределах ошибки измерения угол моноклинности равен нулю. А это означает, что угол между осями c и a равен 90° , то есть элементарная ячейка является тетрагональной. В этом интервале температур вектор спонтанной поляризации направлен вдоль оси c тетрагональной ячейки. Ниже температуры 330 К ось c ячейки пленки начинает отклоняться от прямого угла с плоскостью $a-b$. Ячейка становится моноклинной, и угол моноклинности увеличивается при уменьшении температуры. В данном случае угол моноклинности очень мал, что свидетельствует о малом искажении перовскитной ячейки. Необходимо отметить, что угол, на который отклоняется вектор поляризации в плоскости (011), больше, чем угол моноклинности.

В тонких пленках (толщина пленки ниже критической) идентификация фаз при фазовых переходах затруднена в силу достаточно большой погрешности в определении параметра элементарной ячейки a . На рис. 4 приведены температурные зависимости параметров решетки пленки c и a толщиной 12 нм, полученные из рентгенографических измерений и рассчитанные в тетрагональном приближении. Видно, что в зависимости $c(T)$ имеются две особенности при температурах 490 и 400 К. Фазовые переходы являются размытыми и второго рода. При температуре 490 К происходит переход из тетрагональной параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую. Вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости подложки, что может соответствовать переходу в aa -фазу.

При температуре 400 К, возможно, происходит переход из aa -фазы в моноклинную r -фазу, в которой вектор спонтанной поляризации отклоняется от вертикальной оси в плоскости (011) исходной тетрагональной ячейки. По-видимому, в тонких пленках реализуется следующая последовательность переходов: тетрагональная параэлектрическая фаза – сегнетоэлектрическая aa -фаза – сегнетоэлектрическая r -фаза. Но для точной

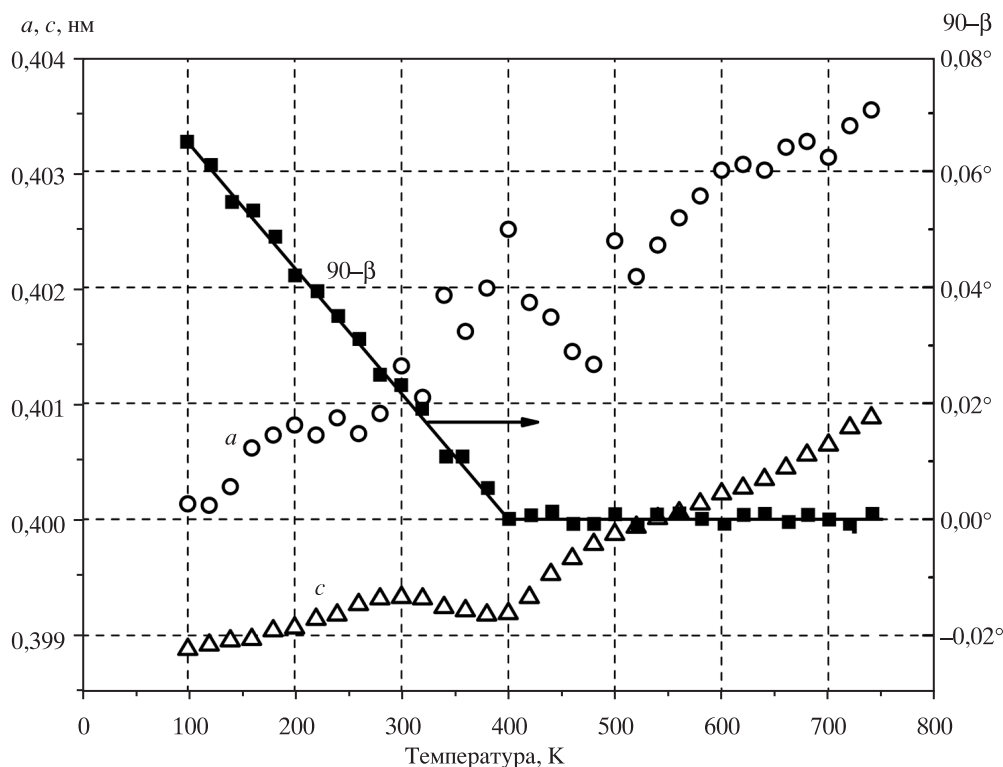


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки и угла моноклинности эпитаксиальной пленки BST толщиной 12 нм на монокристаллической подложке (001) MgO от температуры

идентификации фаз в тонких пленках потребуются провести еще дополнительные исследования.

Результаты вычислений угла моноклинности также приведены на рис. 4. Видно, что до температуры ~490 К ячейка пленки является моноклинной, а при температурах выше 490 К ячейка становится тетрагональной. В данном случае угол моноклинности также очень мал, что свидетельствует о малом искажении перовскитной ячейки.

Рентгеноструктурное исследование температурной зависимости параметра решетки пленки c толщиной 6 нм показало, что эта зависимость имеет особенность при температуре ~400 К. Вероятно, при этой температуре происходит фазовый переход из парафазы в сегнетофазу. В настоящее время не удалось получить информацию о параметрах решетки в плоскости подложки из-за малой интенсивности линий. Поэтому пока нет данных об изменении симметрии элементарной ячейки пленки.

ВЫВОДЫ

Эпитаксиальные пленки твердого раствора $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ разной толщины выращены высокочастотным катодным распылением при одинаковых условиях осаждения по слоевому механизму с атомарно-гладкой поверхностью на под-

ложках (001) MgO и (001) LaAlO_3 . Установлено, что для пленок BST на (001) MgO существует критическая толщина пленок, ниже которой в пленках присутствуют сжимающие напряжения, а выше – растягивающие. Из температурной зависимости параметров решетки как в тонких пленках (толщина пленки ниже критической), так и в толстых (толщина пленки выше критической) можно идентифицировать два фазовых перехода. При наличии в пленках растягивающих напряжений (параметр вдоль нормали к подложке меньше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы второго рода из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую aa -фазу и далее в r -фазу. При сжимающих напряжениях в пленках (параметр вдоль нормали к подложке больше параметра в плоскости подложки) происходят фазовые переходы второго рода из параэлектрической тетрагональной фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную c -фазу и далее в моноклинную r -фазу. Температура фазового перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую в пленках выше, чем температура соответствующего фазового перехода в объемном материале.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-02-00479).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acikel B, Taylor T.R., Hausen P.J., Speck J.S., York R.A. A new high performance phase shifter using (Ba, Sr)TiO₃ thin films // IEEE Microwave and Wireless Components Letters. 2002. V. P. 237–239.
2. Petrov P.K., McN Alford N., Gevorgyan S. Techniques for microwave measurements of ferroelectric thin films and their associated error and limitations // Meas. Sci. Technol. 2004. V. 15. № 1. P. 583–589.
3. Hoerman B.H., Nichols B.M., Wessels B.W. Dynamic response of the dielectric and electro-optic properties of epitaxial ferroelectric thin films // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 224110 (19).
4. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 9. P. 1988–1991.
5. Koukhar V.G., Pertsev N.A., Waser R. Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 21. 214103 (15).
6. Ban Z.-G., Alpay S.P. Phase Diagrams and Dielectric Response of Epitaxial Barium Strontium Titanate Films: A Theoretical Analysis // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 9288 (15).
7. Lahoche L., Lorman V., Rochal S.B., Roelandt J.M. Substrate-induced Mechanical and Dielectric Properties of a Ferroelectric Thin Film // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 4973–4982.
8. Yuzyuk Yu.I., Sauvajol J.L., Simon P., Lorman V.L., Alyoshin V.A., Zakharchenko I.N., Sviridov E.V. Phase transitions in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃/(001)MgO thin film studied by Raman scattering // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 12. P. 9930–9937.
9. Tenne D.A., Soukiassian A., Xi X. X., Choosuan H., Guo R., Bhalla A.S. Lattice dynamics in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films studied by Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 11. P. 6597–6605.
10. El Marssi M., Le Marrec E., Lukiyanuk I.A., Karkut M.G. Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and X-ray diffraction study // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. N 5. P. 3307–3312.
11. Li H., Roytburd A.L., Alpay S.P., Tran T.D., Salamanca-Riba L., Ramesh R. Dependence of dielectric properties on internal stresses in epitaxial barium strontium titanate thin films // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 16. P. 2354–2356.
12. Park W. Y., Hwang C.S. Film-thickness-dependent Curie–Weiss behavior of (Ba, Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 22. P. 5313–5315.
13. Lookman A., McAneney J., Bowman R. M., Gregg J.M., Kut J., Rios S., Ruediger A., Dawber M., Scott J.F. Effects of poling, and implications for metastable phase behavior in barium strontium titanate thin film capacitors // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 21. P. 5010–5012.
14. Lookman A., Bowman R.M., Gregg J.M., Kut J., Rios S., Ruediger A., Dawber M., Scott J.F. Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 1. P. 555–562.
15. Terauchi H., Watanabe Y., Kasatani H., Kamigaki K., Yano Y., Terashima T., Bando Y. Structural study of epitaxial BaTiO₃ crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1992. V. 61. № 7. P. 2194–2197.
16. He F., Wells B.O. Lattice strain in epitaxial BaTiO₃ thin films // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 15. P. 152908(3).
17. Bellotti J.A., Chang W., Qadri S.B. Directionally dependent ferroelectric phase transition order of anisotropic epitaxial Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 1. P. 012902(3).
18. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtsov A.N. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF-plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets // Ferroelectrics. 2000. V. 247. P. 75–83.
19. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 87–92.
20. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Колесников В.В., Бирюков С.В. Формирование доменной структуры под действием деформационных полей в наноразмерных пленках титаната бария–стронция // Письма ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 23. С. 75–81.

PHASE TRANSFORMATIONS IN NANOSIZED EPITAXIAL FERROELECTRIC FILMS OF BARIUM-STRONTIUM TITANATE

Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, A.A. Mamatov

The lattice parameters of epitaxial barium strontium titanate films with various thicknesses (from 6 to 960 nm) were measured as a function of temperature in the normal and tangential directions with respect to the film plane using x-ray diffraction. The films were grown through the layer-by-layer mechanism by rf cathode sputtering under elevated oxygen pressure. A critical film thickness (~50 nm) was found to exist, below and above which the films are subjected to compressive and tensile stresses, respectively. As the temperature varies from 780 to 100 K, the films undergo two diffuse structural phase transitions of the second order over the entire thickness range.

Key words: ferroelectrics, thin films, phase transition, structure.

REFERENCES

1. Acikel B, Taylor T.R., Hausen P.J., Speck J.S., York R.A. 2002. A New High Performance Phase Shifter using (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *IEEE Microwave and Wireless components Letters*. P. 237–239.
2. Petrov P.K., McN Alford N., Gevorgyan S. 2004. Techniques for microwave measurements of ferroelectric thin films and their associated error and limitations. *Meas. Sci. Technol.* 15(1): 583–589.
3. Hoerman B.H., Nichols B.M., Wessels B.W. 2002. Dynamic response of the dielectric and electro-optic properties of epitaxial ferroelectric thin films. *Phys. Rev. B* 65: 224110(19).
4. Pertsev N.A., Zembilgotov 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.
5. Koukhar V.G., Pertsev N.A., Waser R. 2001. Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures. *Phys. Rev. B* 64(21): 214103(15).
6. Ban Z.-G., Alpay S.P. 2002. Phase Diagrams and Dielectric Response of Epitaxial Barium Strontium Titanate Films: A Theoretical Analysis. *J.Appl. Phys.* 91: 9288(15).
7. Lahoche L., Lorman V., Rochal S.B, Roelandt J.M. 2002. Substrate-induced Mechanical and Dielectric Properties of a Ferroelectric Thin Film. *J.Appl. Phys.* 91: 4973–4982.
8. Yuzyuk Yu.I., Sauvajol J.L., Simon P., Lorman V.L., Alyoshin V.A., Zakharchenko I.N., Sviridov E.V. 2003. Phase transitions in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃/(001)MgO thin film studied by Raman scattering. *J. Appl. Phys.* 93(12): 9930–9937.
9. Tenne D.A., Soukiassian A., Xi X.X., Choosuan H., Guo R., Bhalla A.S. 2004. Lattice dynamics in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films studied by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 96(11): 6597–6605.
10. el Marssi M., le Marrec E., Lukyanchuk I.A., Karkut M.G. 2003. Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study. *J. Appl. Phys.* 94(5): 3307–3312.
11. Li H., Roytburd A.L., Alpay S.P., Tran T.D., Salamanca-Riba L., Ramesh R. 2001. Dependence of dielectric properties on internal stresses in epitaxial barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.* 78(16): 2354–2356.
12. Park W.Y., Hwang C.S. 2004. Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 85(22): 5313–5315.
13. Lookman A., McAneney J., Bowman R.M, Gregg J.M., Kut J., Rios S., Ruediger A., Dawber M., Scott J.F. 2004. Effects of poling, and implications for metastable phase behavior in barium strontium titanate thin film capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 85(21): 5010–5012.
14. Lookman A., Bowman R.M., Gregg J.M., Kut J., Rios S., Ruediger A., Dawber M., Scott J.F. 2004. Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films. *J. Appl. Phys.* 96(1): 555–562.
15. Terauchi H., Watanabe Y., Kasatani H., Kamigaki K., Yano Y., Terashima T., Bando Y. 1992. Structural Study of Epitaxial BaTiO₃ Crystals. *J. Phys. Soc. Jap.* 61(7): 2194–2197.
16. He F., Wells B.O. 2006. Lattice strain in epitaxial BaTiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 88(15): 152908(3).
17. Bellotti J.A., Chang W., Qadri S.B. 2006. Directionally dependent ferroelectric phase transition order of anisotropic epitaxial Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 88(1): 012902(3).
18. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtsov A.N. 2000. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF-plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets. *Ferroelectrics*. 247: 75–83.
19. Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Tolmachev G.N., Mashchenko A.I. 1999 Heteroepitaxial growth of complex-oxide films from a self-organized system formed in a gas-discharge plasma. *Technical Physics*. 44(12, December): 1477–1481.
20. Mukhortov V.M., Kolesnikov V.V., Biryukov S.V., Golovko Yu.I., and Maschenko A.I. 2005. Dynamics of Polarization Reversal in Thin PZT Films. *Technical Physics*. 50(8): 1089–1094.