



# **Эпитаксиальные гетероструктуры сложных оксидов**

Ю.И. Юзюк

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

## Почему пленки оксидов?

Оксиды обладают полным спектром электронных, оптических и магнитных свойств. Среди оксидов есть диэлектрики, полупроводники, металлы и высокотемпературные сверхпроводники.

Оксиды обладают пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими, ферромагнитными и антиферромагнитными свойствами, что открывает перспективы создания многофункциональных устройств в интегральном исполнении.

Среди оксидов есть класс мультиферроиков, в которых одновременно наблюдается и магнитное и электрическое упорядочение.

Именно оксиды могут обладать нелинейными оптическими свойствами и являются основой для оптоэлектронных устройств и метаматериалов.

Оксиды обнаруживают богатое структурное разнообразие и большое количество структурно совместимых типов, могут образовывать широкие спектры твердых растворов, обеспечивающих как подстройку структуры, так и вариацию физических свойств, важных для конкретных применений в функциональных устройствах.

## APPLIED PHYSICS REVIEWS—FOCUSED REVIEW

---

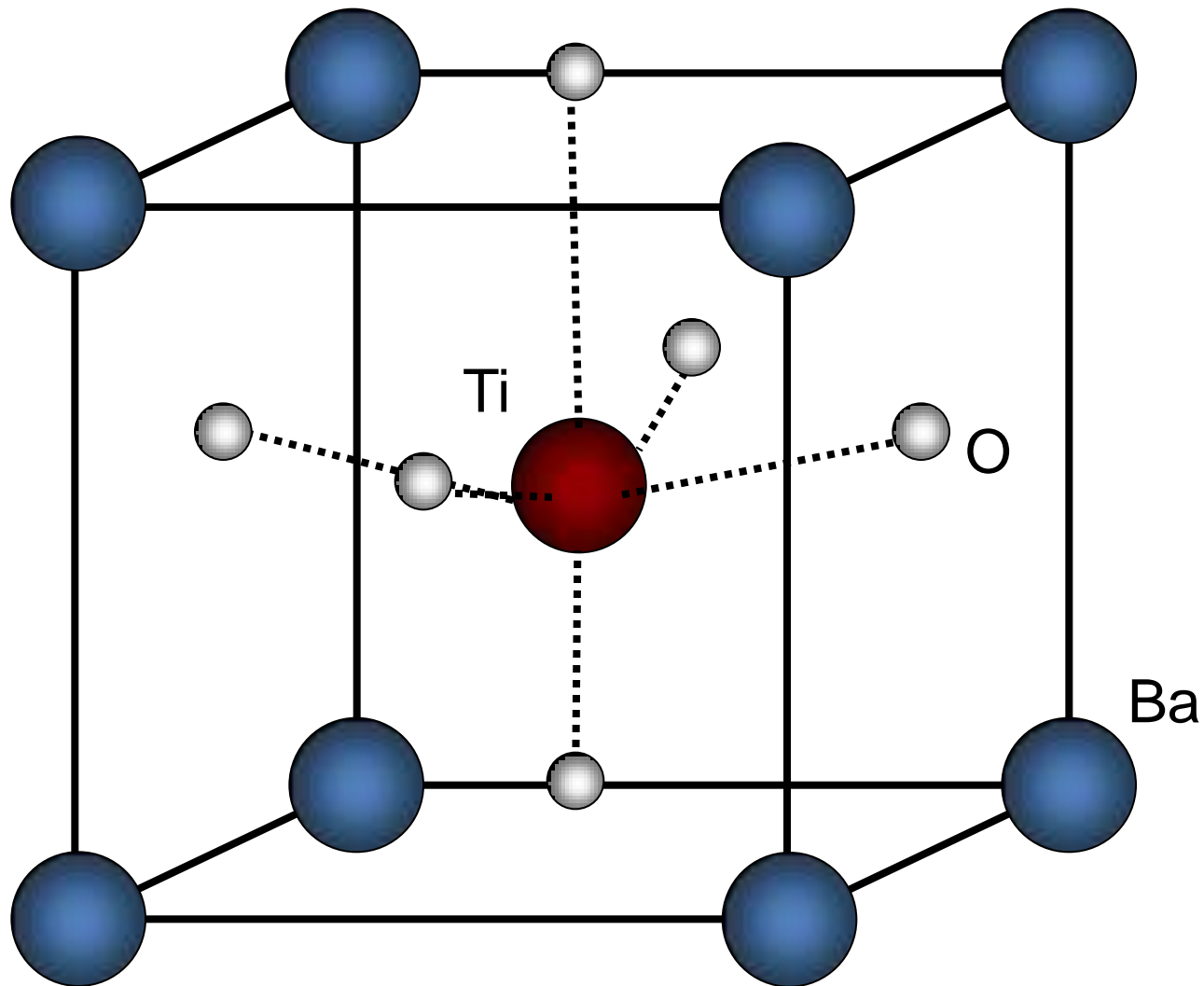
### Adaptive oxide electronics: A review

Sieu D. Ha<sup>a)</sup> and Shriram Ramanathan

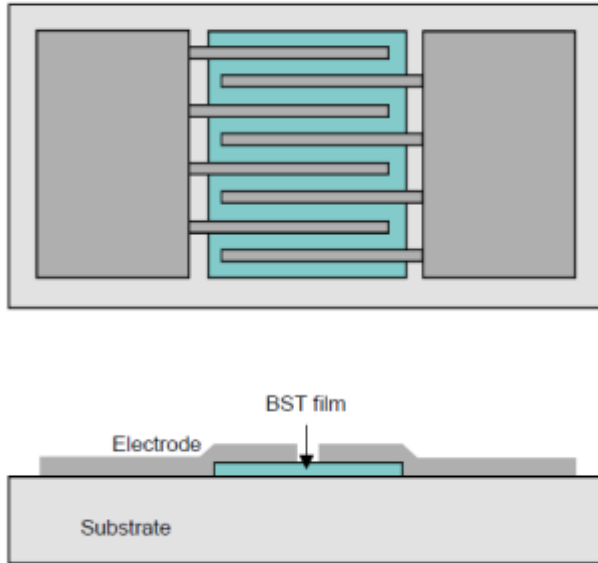
*School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*

(Received 2 June 2011; accepted 29 August 2011; published online 5 October 2011)

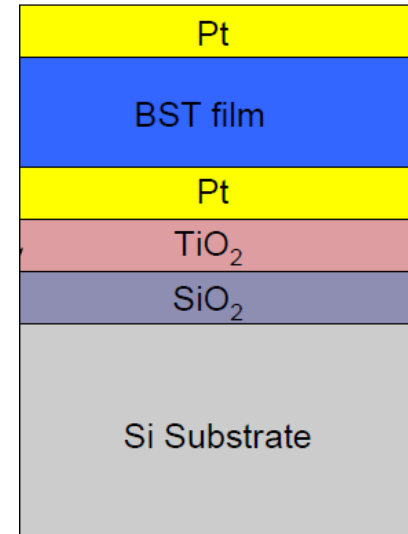
Novel information processing techniques are being actively explored to overcome fundamental limitations associated with CMOS scaling. A new paradigm of adaptive electronic devices is emerging that may reshape the frontiers of electronics and enable new modalities. Creating systems that can learn and adapt to various inputs has generally been a complex algorithm problem in information science, albeit with wide-ranging and powerful applications from medical diagnosis to control systems. Recent work in oxide electronics suggests that it may be plausible to implement such systems at the device level, thereby drastically increasing computational density and power efficiency and expanding the potential for electronics beyond Boolean computation. Intriguing possibilities of adaptive electronics include fabrication of devices that mimic human brain functionality: the strengthening and weakening of synapses emulated by electrically, magnetically, thermally, or optically tunable properties of materials.



### Interdigitated capacitors

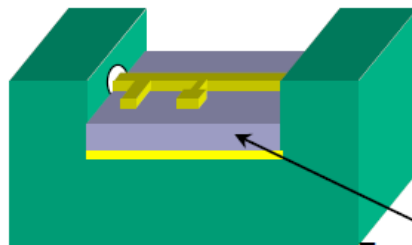


### Parallel plate capacitor

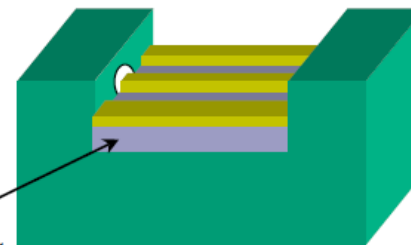


### Phase shifters up to 20 GHz

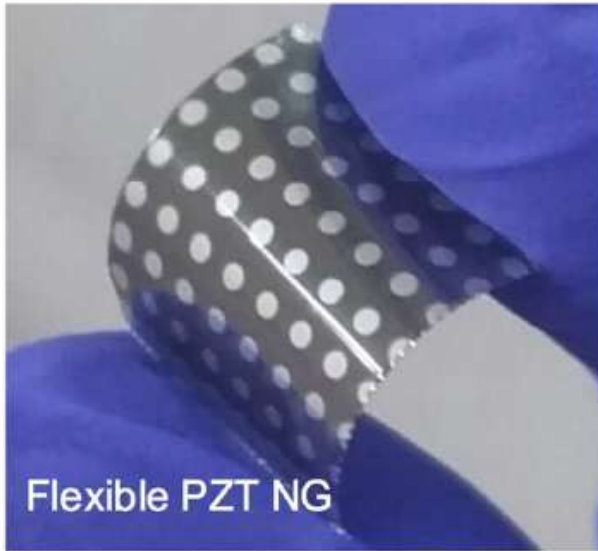
#### Microstrip Topology



#### Coplanar Topology



Ferroelectric Substrate

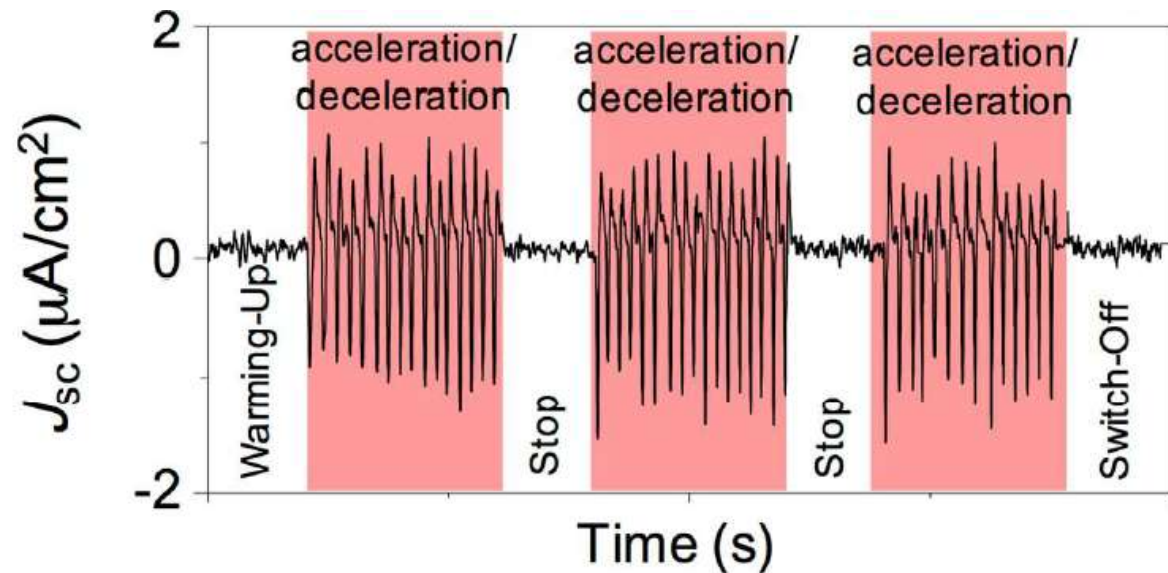


## Flexible piezoelectric nanogenerator

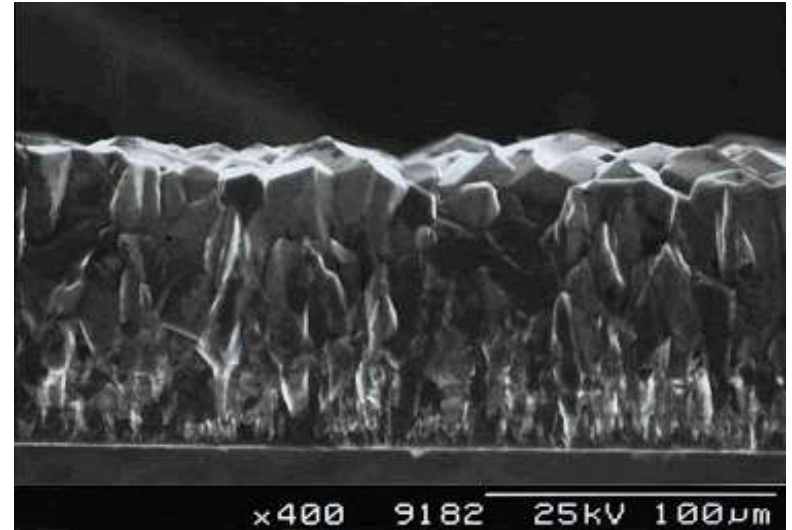
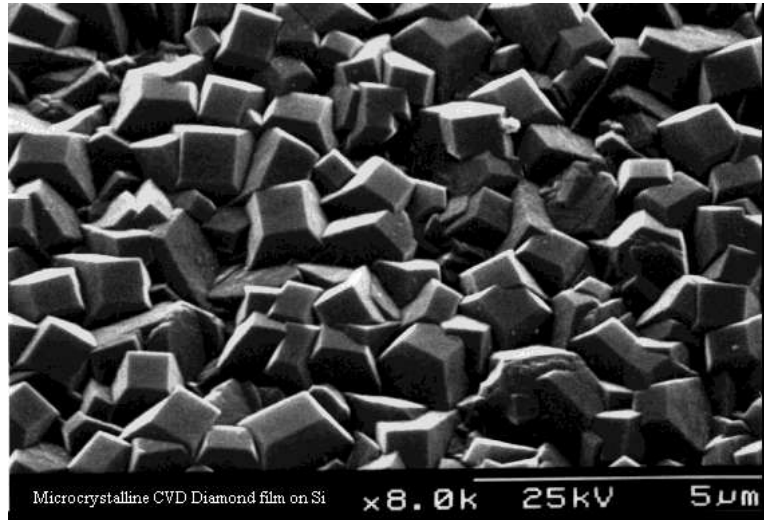
Young Joon Ko et al  
**ACS Applied Materials & interfaces**

DOI: [10.1021/acsami.6b00054](https://doi.org/10.1021/acsami.6b00054)

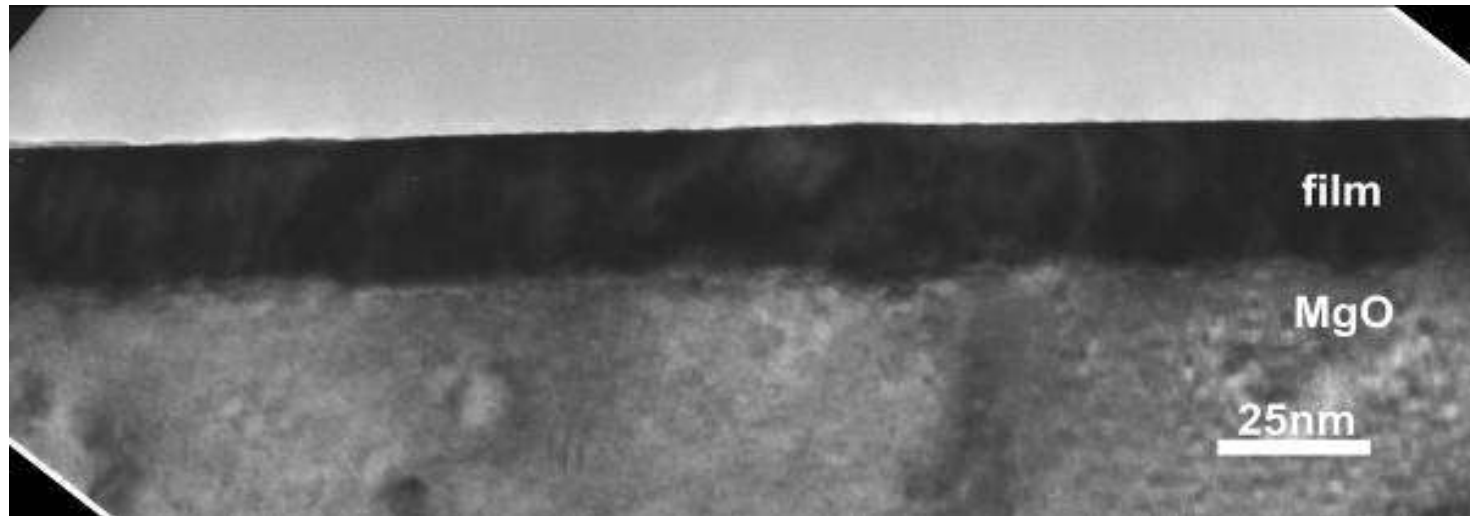
Publication Date (Web): 29 Feb 2016

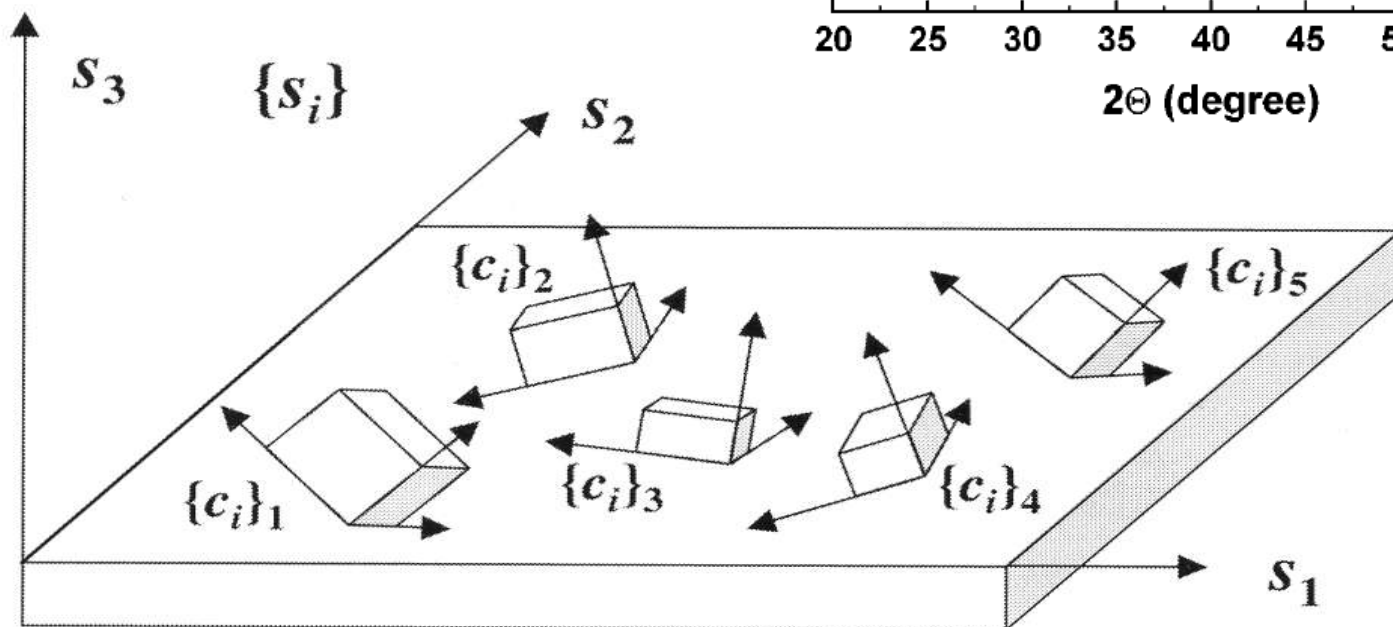
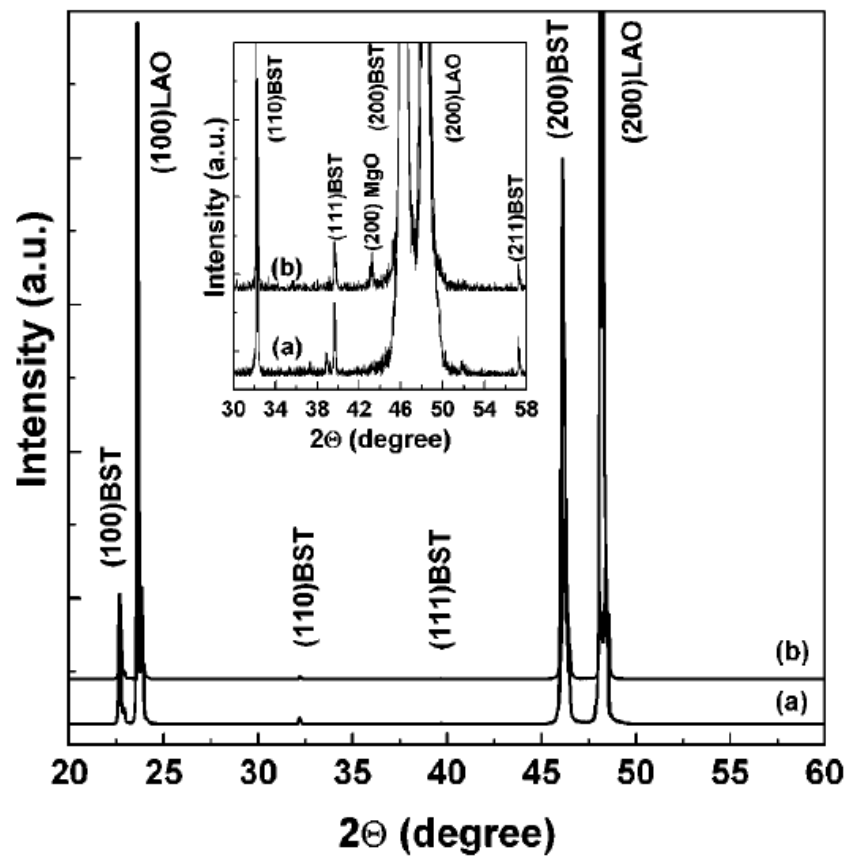
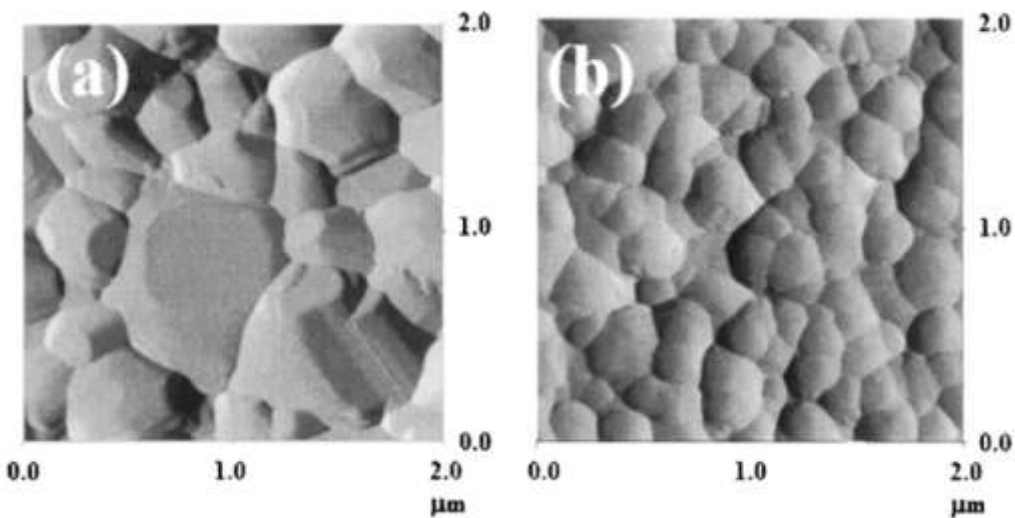


## Поликристаллические



## Эпитаксиальные





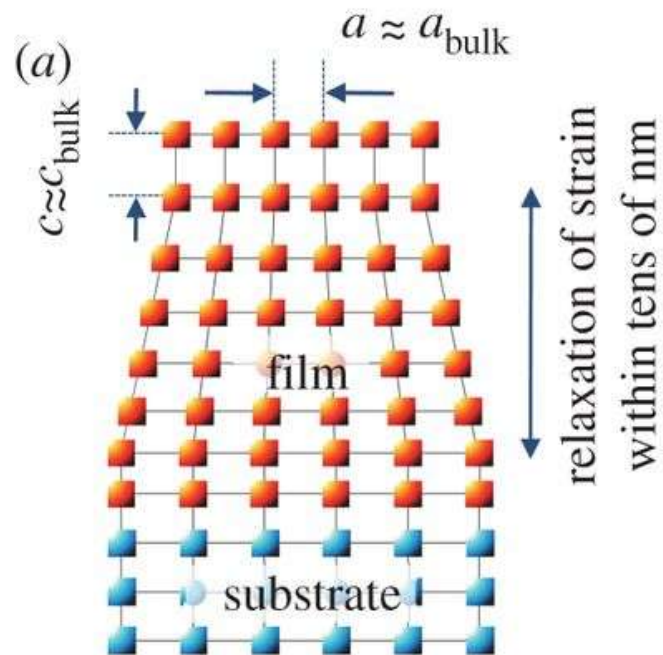


**Эпитаксия** — это закономерное нарастание одного кристаллического материала на другом (от греч. **επι** — на и **ταξις** — упорядоченность), т. е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). При эпитаксиальном росте каждый последующий слой имеет ту же ориентировку, что и предыдущий.

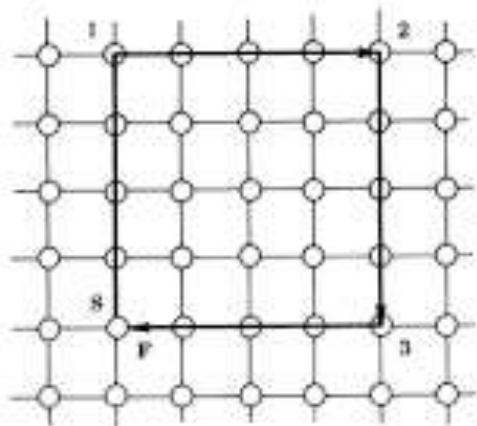
**Гетероэпитаксия** - вещества подложки и нарастающего кристалла различны,  
**Гомоэпитаксия**, когда они одинаковы.

**Эндотаксия** - ориентированный рост кристалла внутри объёма другого.

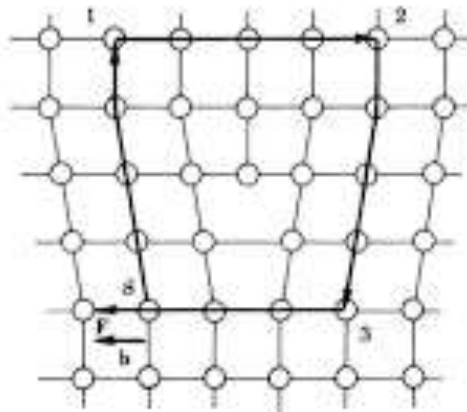
Термин "эпитаксия" был введен в 1928 году французом Руайе (Royer M.L.)



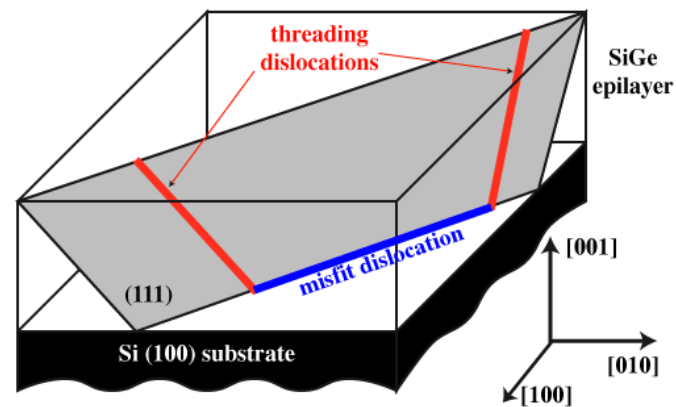
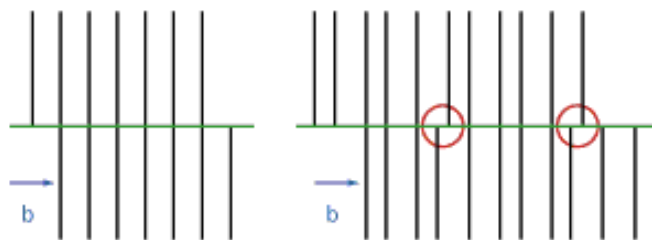
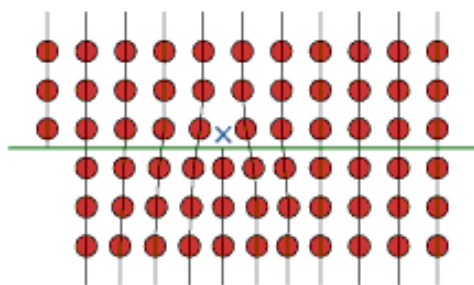
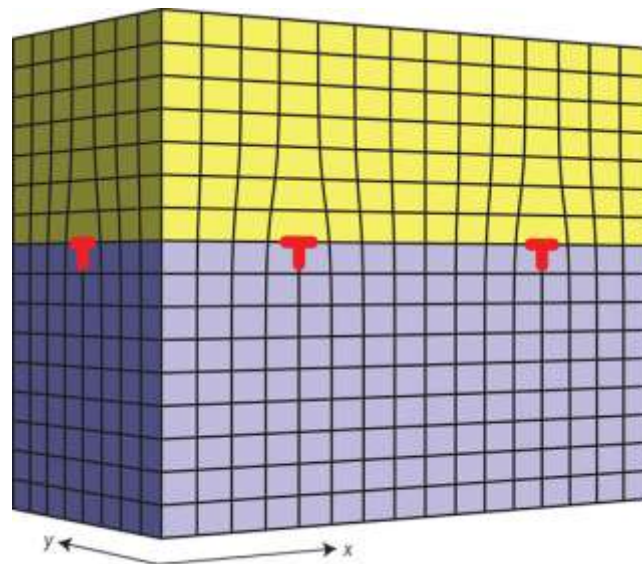
# Дислокации несоответствия (misfit dislocations)



a)

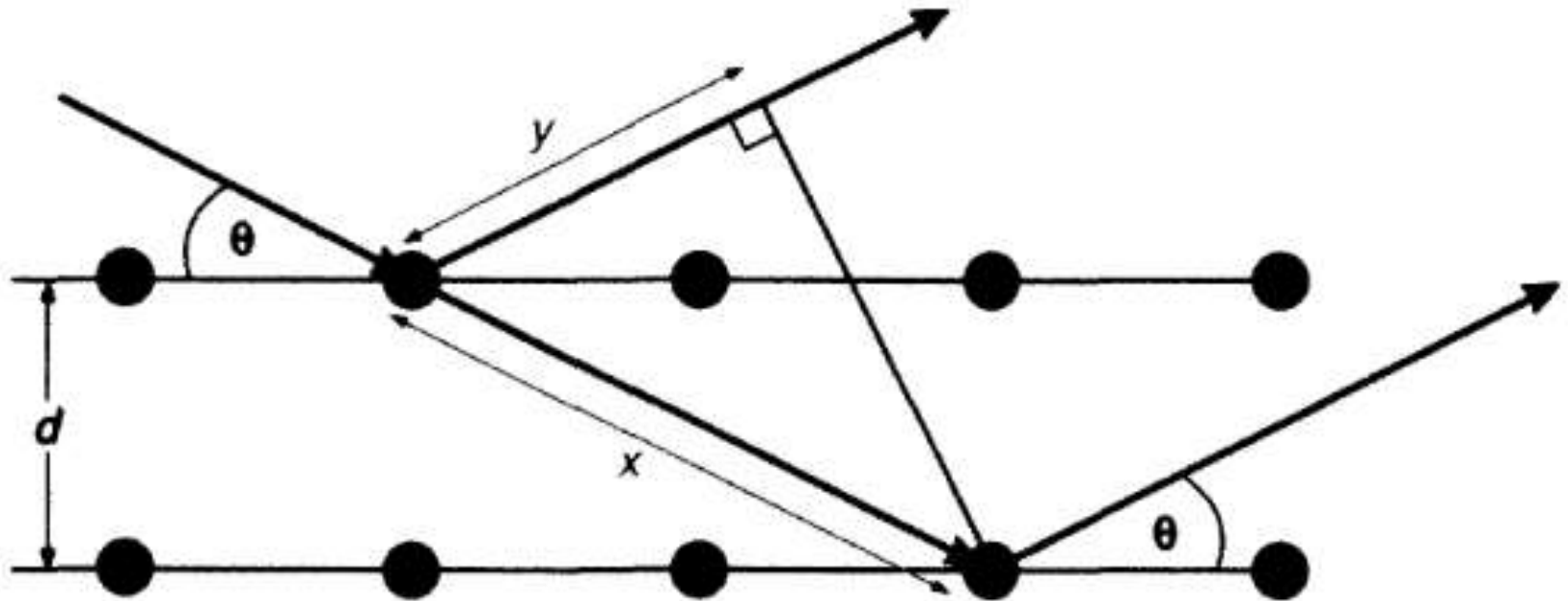


b)



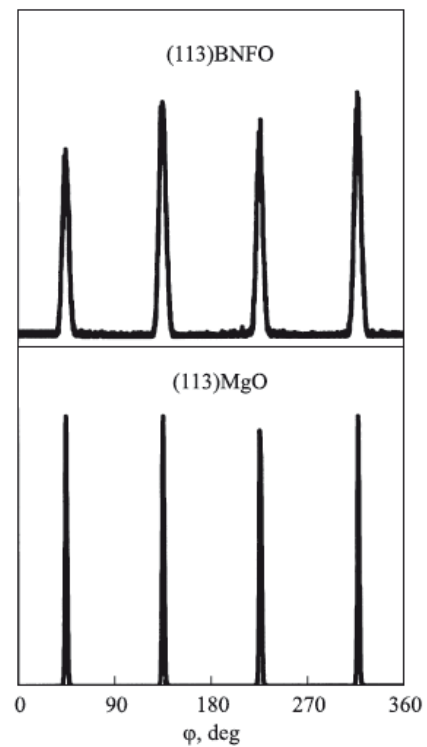
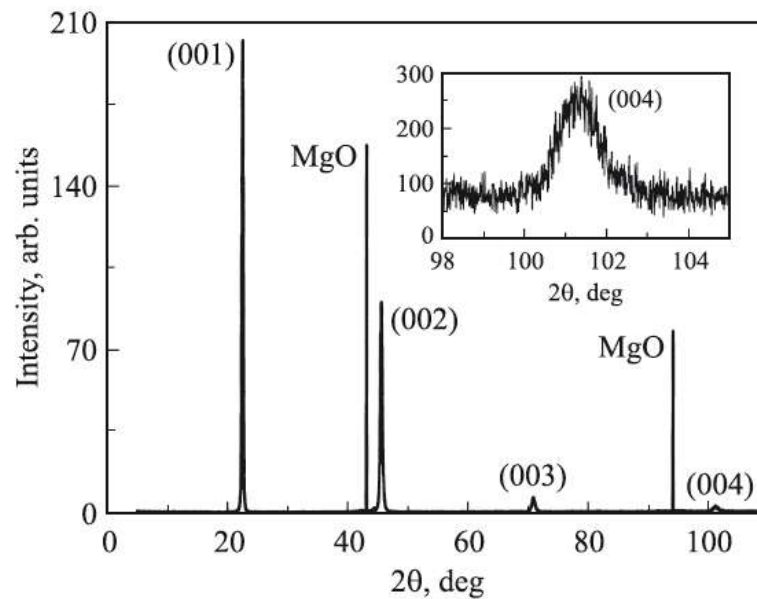
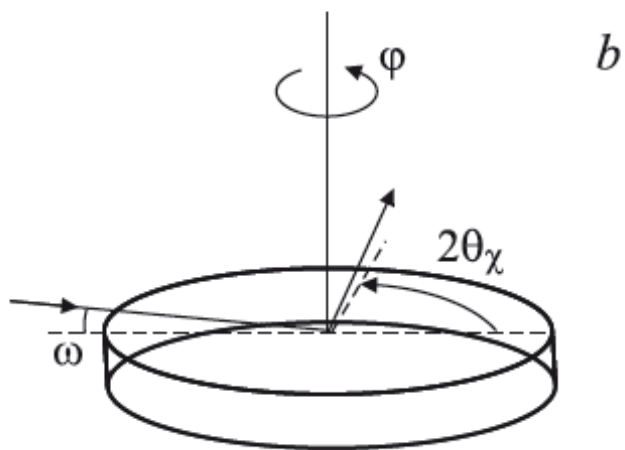
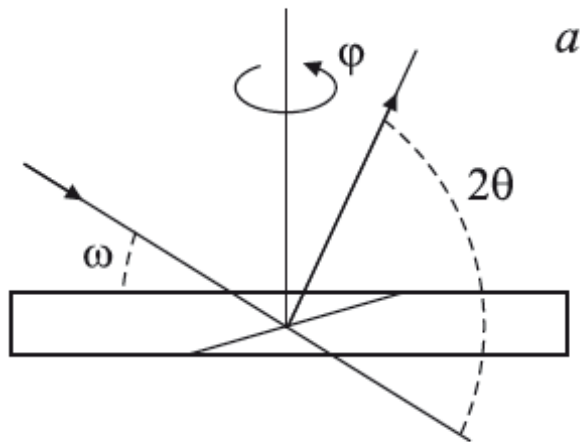
# Дифракция рентгеновских лучей

## Формула Вульфа-Брэгга

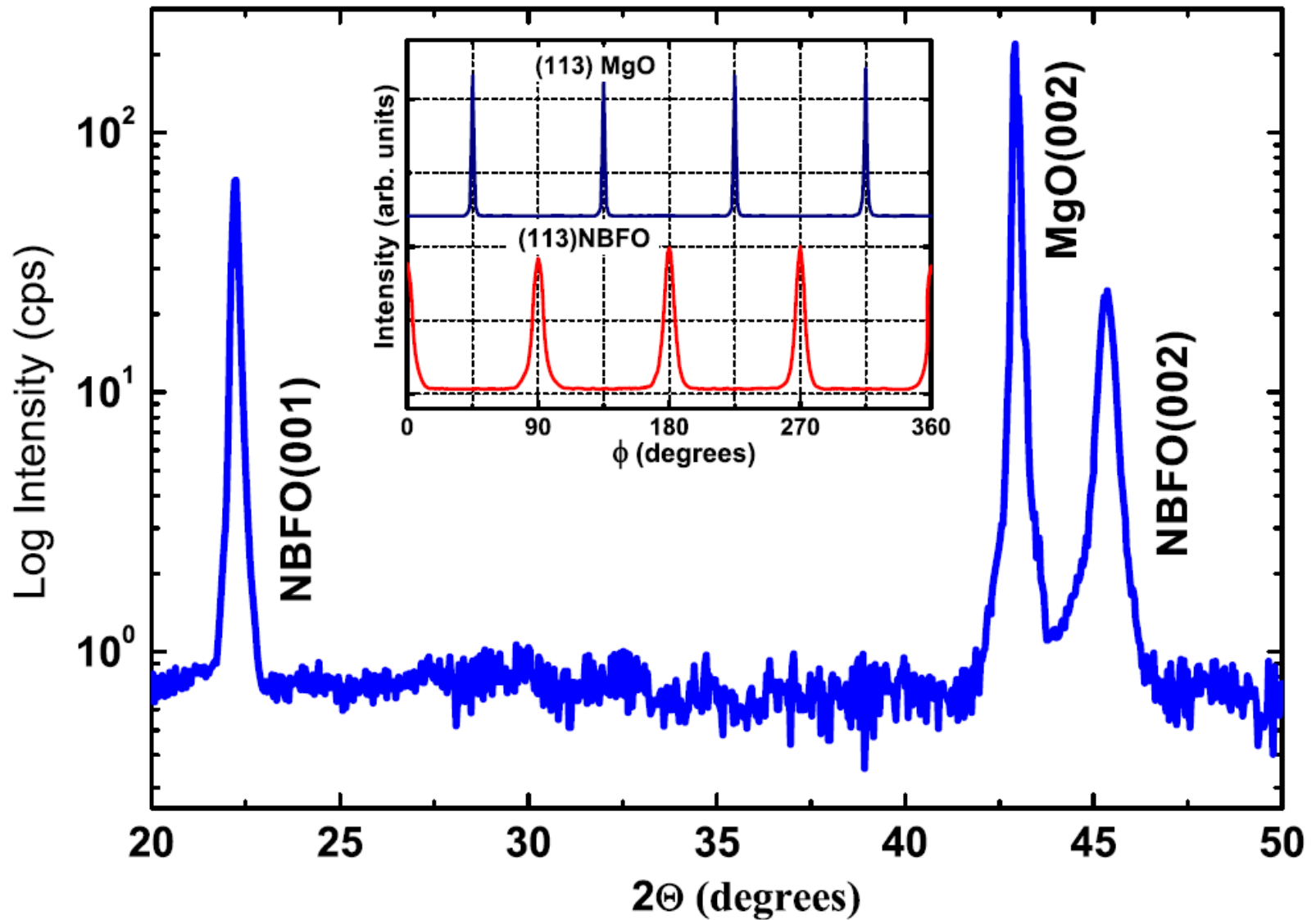


Оптическая разность хода равна  $x-y$ ,  
угол между падающим и отраженным лучом  $2\theta$ ,  
Т.к.  $y = x \cos 2\theta$  и  $x \sin \theta = d$ , то  $x-y = 2d \sin \theta$

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$



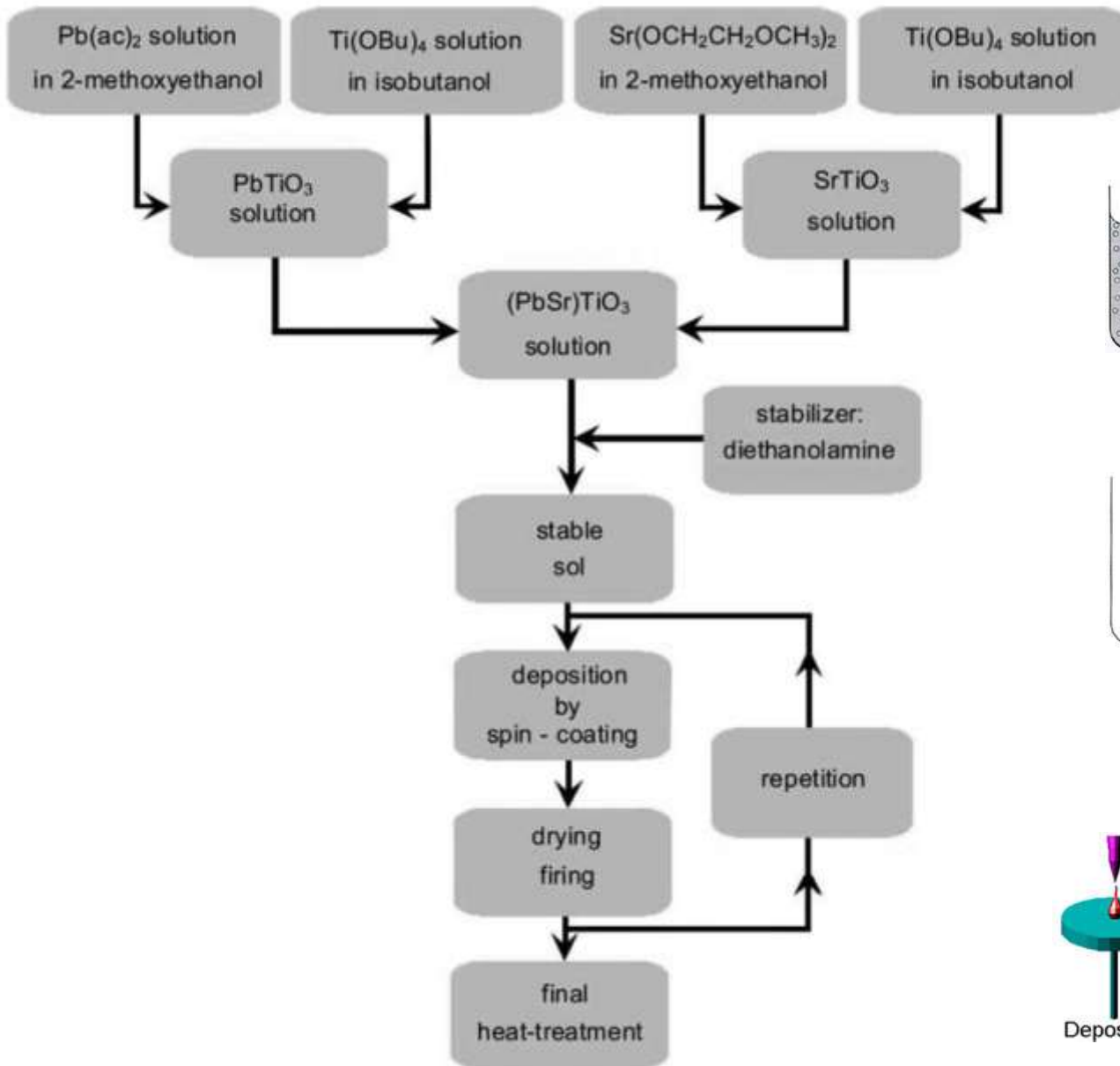
Головко Ю.И., и др. Физика твердого тела.  
**52**, 1336 (2010).



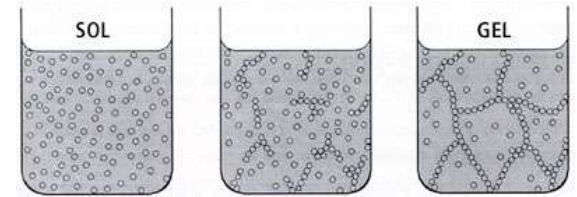
В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, Ю.И. Юзюк. **УФН**, **179**, 909 (2009).  
Leontyev I. N., et al J. Phys.: Condens. Matter **23** 332201 (2011).

# **Методы осаждения пленок**

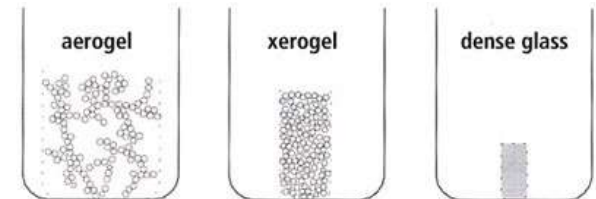
# Sol-gel technology



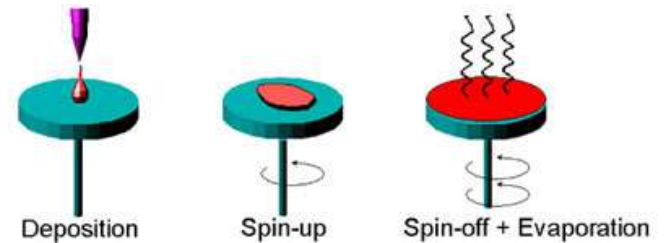
'sol' is a colloidal suspension



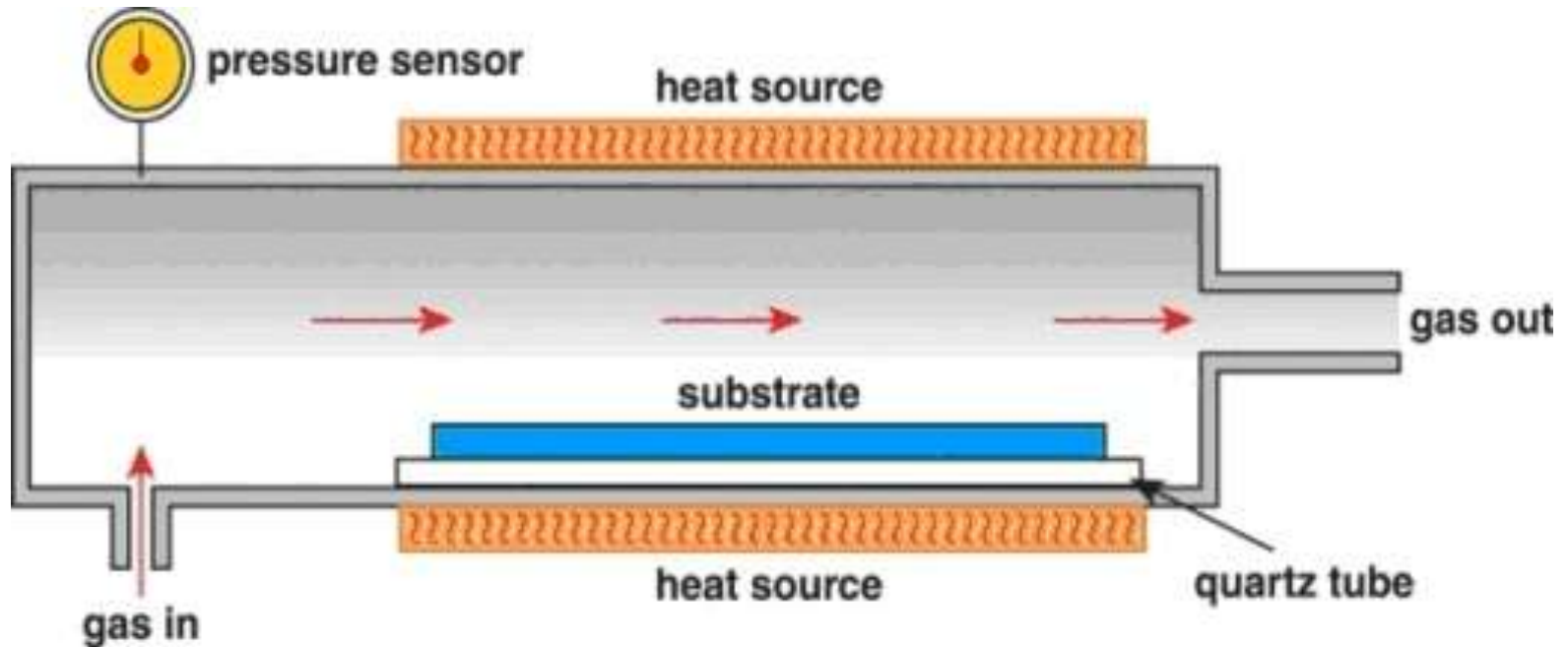
'gel' is a solid state network in a liquid



After drying of a gel a glass or ceramic compact form is obtained



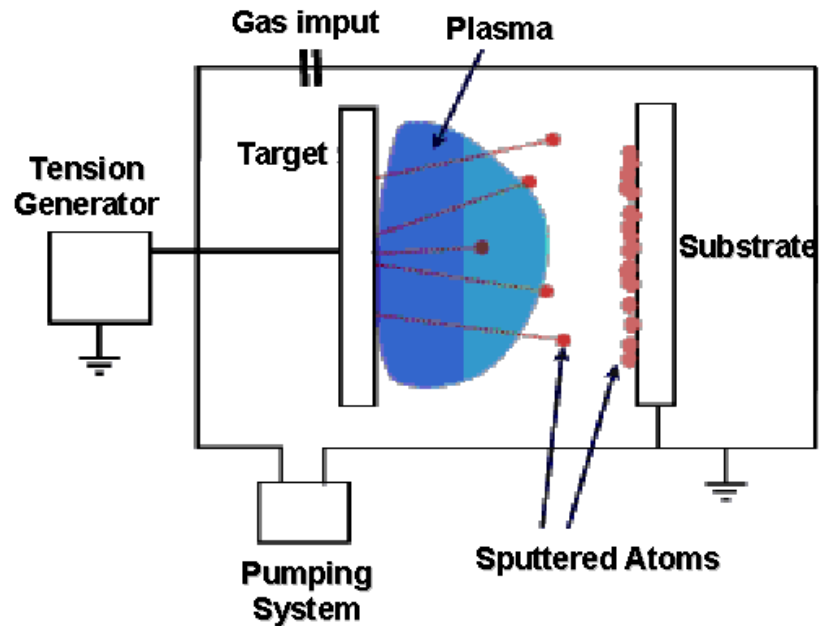
# Physical vapor deposition



Формирование паровой фазы вещества для последующего осаждения на подложку осуществляется методом термического испарения, или за счет бомбардировки ионами внешнего источника (аргон).



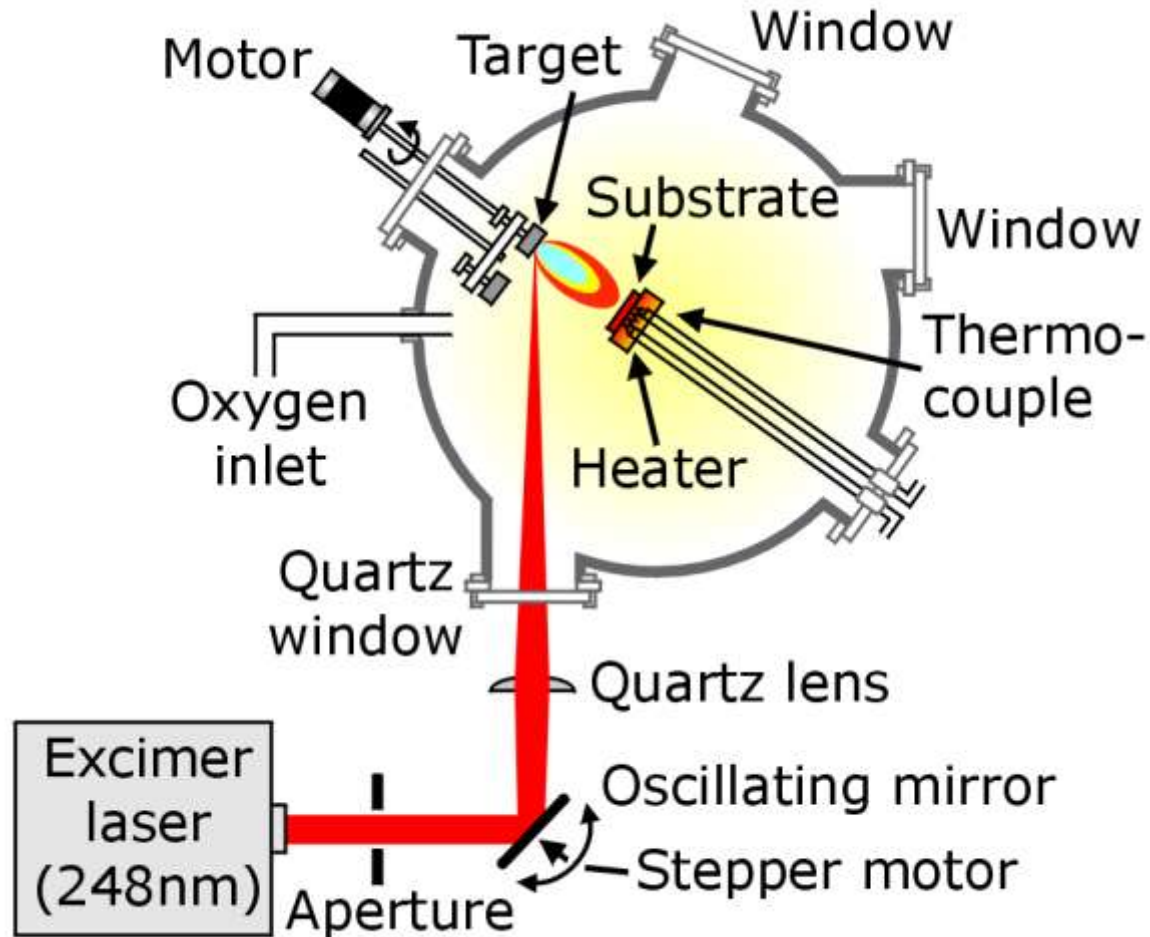
**Катодное распыление** – это распыление материала при газовом разряде вследствие бомбардировки катода положительными ионами. Открыто в 1852 году В. Р. Гроувом как вредное явление в газоразрядных приборах.



Электрическое поле между катодом и анодом, ускоряет электроны, образующиеся в межэлектродном пространстве в результате полевой эмиссии. Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, то в результате столкновения электронов с молекулами газа возникает газовый разряд (*самостоятельный тлеющий разряд*), т.е. образуется газоразрядная плазма, состоящая из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит ее распыление.

Это позволяет распылять мишени только из проводящих или полупроводниковых материалов. Если мишень выполнена из диэлектрика, то при ее бомбардировке положительно заряженными ионами на ней очень быстро будет накапливаться положительный заряд. Этот заряд создаст электрическое поле, которое будет тормозить бомбардирующие мишень ионы и распыление мишени прекратится. Для распыления диэлектрической мишени необходимо между анодом и катодом-мишенью подавать переменное напряжение. В этом случае мишень поочередно будет обрабатываться потоками электронов и положительно заряженных ионов. Это позволяет распылять мишени из диэлектрических материалов. Эффективность такого метода **ВЧ катодного распыления** будет зависеть от частоты приложенного напряжения.

# PULSED LASER DEPOSITION

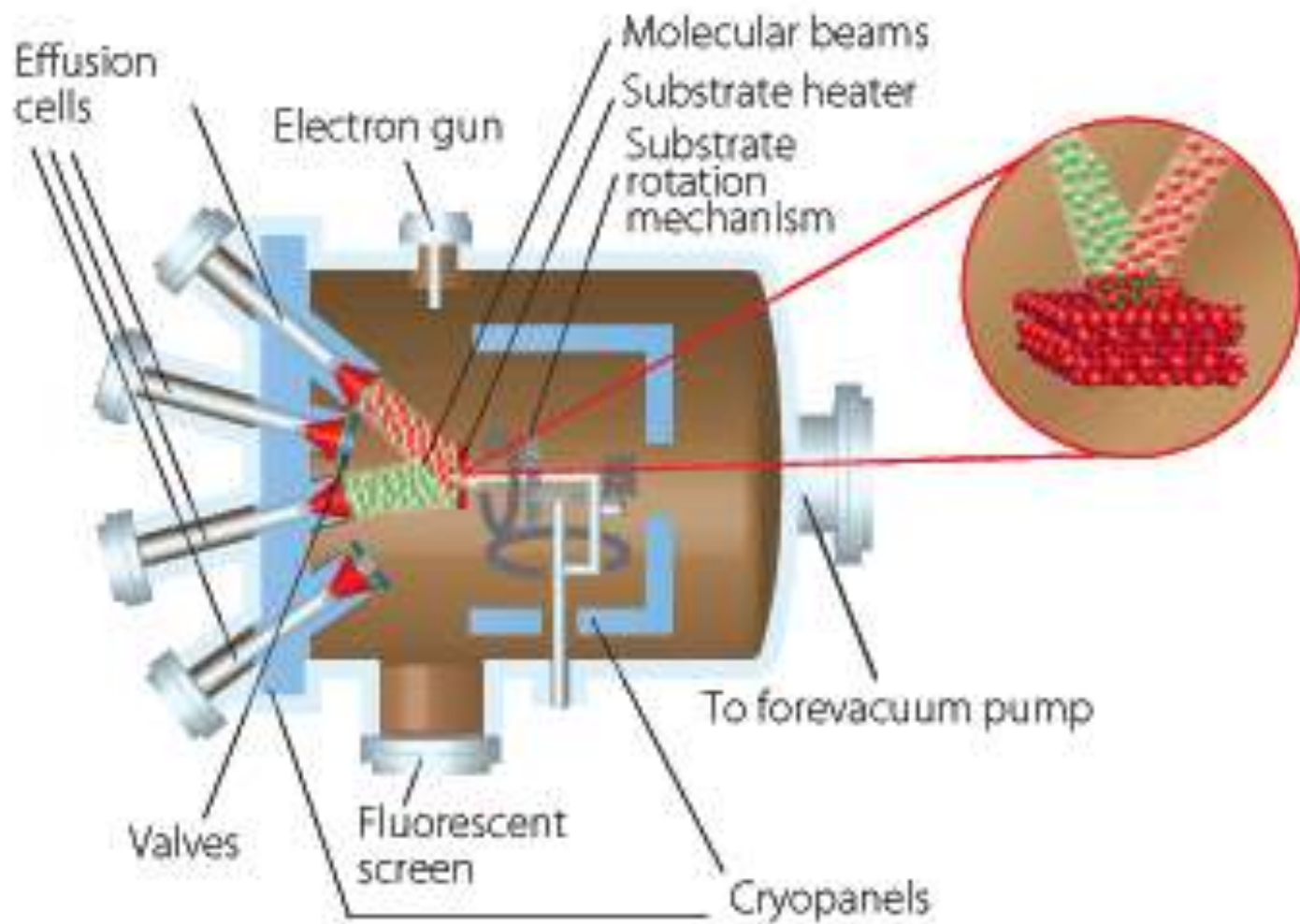


Venkatesan T, et al Appl. Phys. Lett. **51** 619 (1987).

Venkatesan T *Pulsed laser deposition—invention or discovery?*

J. Phys. D: Appl. Phys. **46** 034001 (2014).

# MOLECULAR BEAM EPITAXY



Технология молекулярно-пучковой эпитаксии была создана в конце 1960-х годов Дж. Р. Артуром (J. R. Arthur) и Альфредом Чо (Alfred Y. Cho) для роста гетероструктур GaAs и (Al,Ga)As.

A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**(3), 157 (1975).

Пленки оксида LiNbO<sub>3</sub> были синтезированы только в 1985

R. A. Betts and C. W. Pitt, Electron. Lett. **21**, 960 (1985).

Darrell G. Schlom **Perspective: Oxide molecular-beam epitaxy rocks!**  
APL Materials **3**, 062403 (2015).

Darrell G. Schlom. **Perspective: Oxide molecular-beam epitaxy rocks!**  
APL Materials **3**, 062403 (2015).

### Superconductors

$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ ,  
 $(\text{Pr},\text{Ce})_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{Nd},\text{Ce})_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$ ,  $(\text{Ba},\text{Rb})\text{BiO}_3$ ,  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  для  $n = 1-11$ .

### Ferroelectrics

$\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;

### The incipient ferroelectric

$\text{SrTiO}_3$ ;

### Ferromagnets

$(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La},\text{Ca})\text{MnO}_3$ ,  $\text{EuO}$ ;

### The ferrimagnet

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;

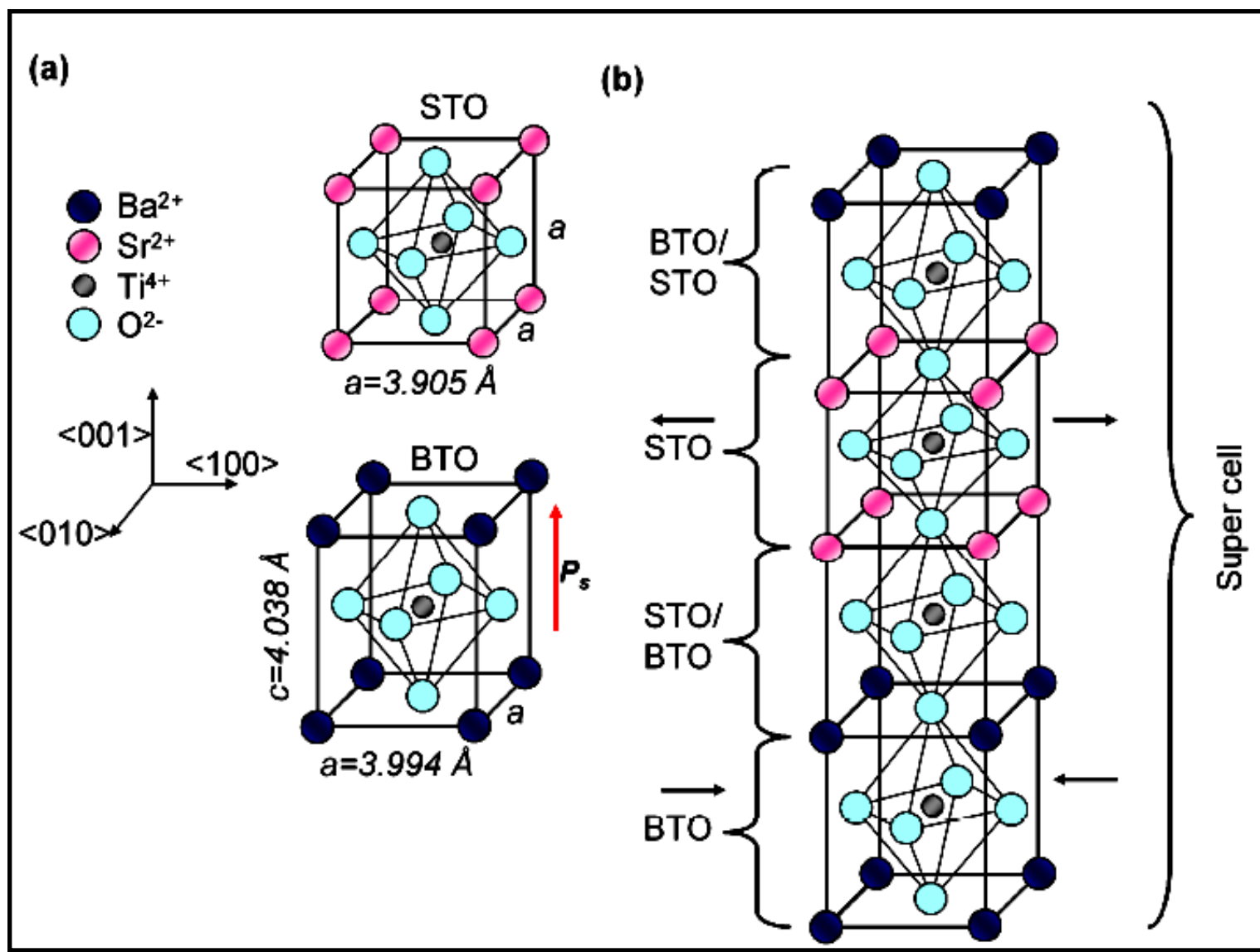
### The magnetoelectric

$\text{Cr}_2\text{O}_3$

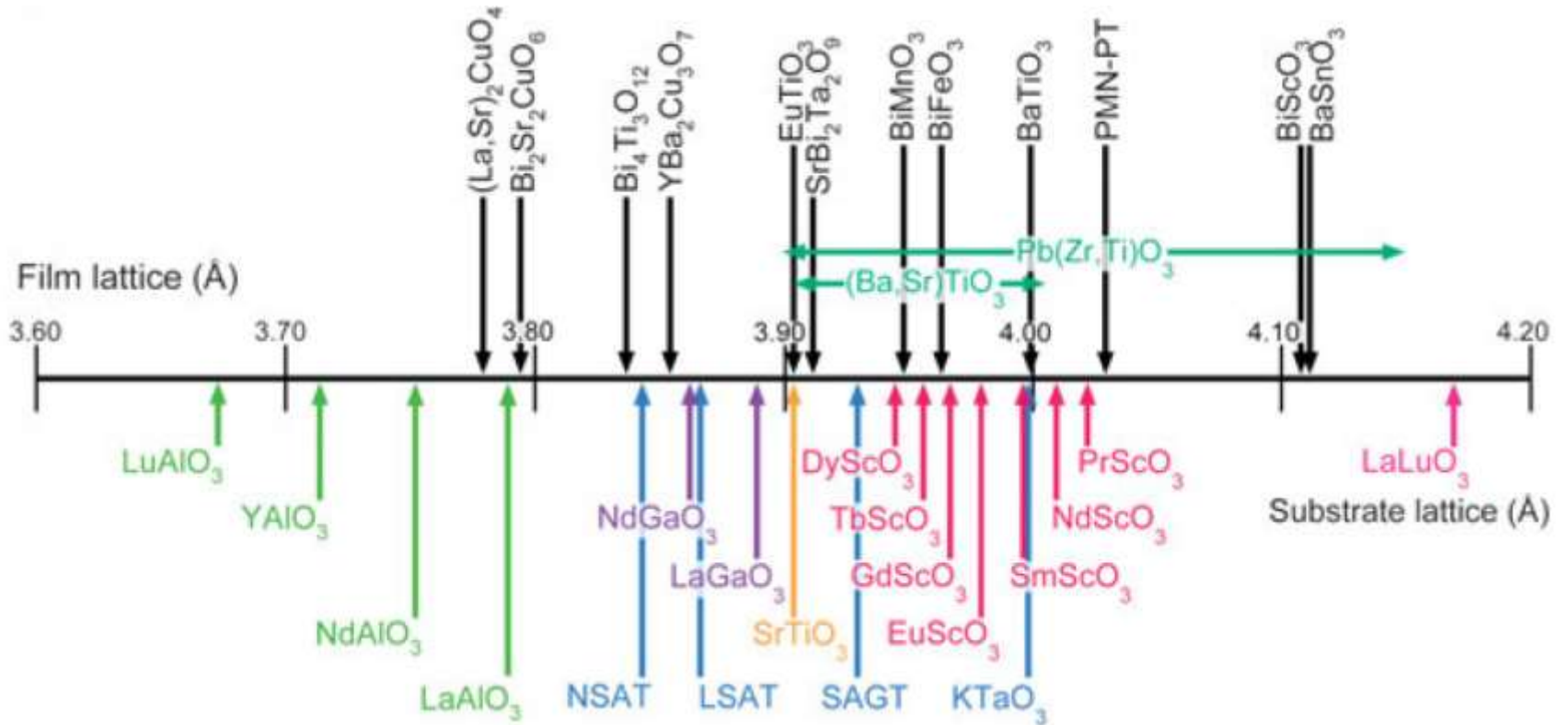
### The multiferroics

$\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{LuFeO}_3$

Superlattices of perovskites  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ .



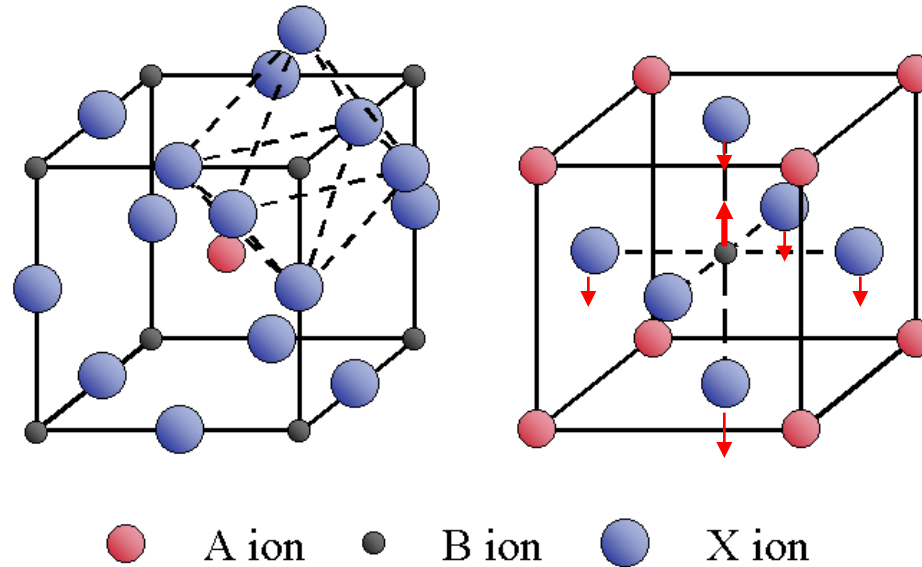
D. G. Schlom, et al, MRS Bull. **39**, 118 (2014).





# **Динамика решетки эпитаксиальных гетероструктур**

## Ferroelectric soft mode in $ABO_3$ perovskites



As known from the Lyddane-Sachs-Teller relation, the dramatic increase of the low-frequency dielectric constant  $\epsilon_0$  near the ferroelectric phase transition is directly related to the soft mode behaviour.

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \prod_{j=1}^n \frac{(\omega_{LO})_j^2}{(\omega_{TO})_j^2}, \quad \epsilon(0) \approx (T - T_C)^{-1} \Rightarrow \omega_{TO}^2 \approx T - T_C$$

# Комбинационное рассеяние света - Raman spectroscopy

Molecule in a electric field – dipole moment  
 $\alpha$ - Polarizability

$$P = \alpha E$$

If polarizability changes during  
the vibration

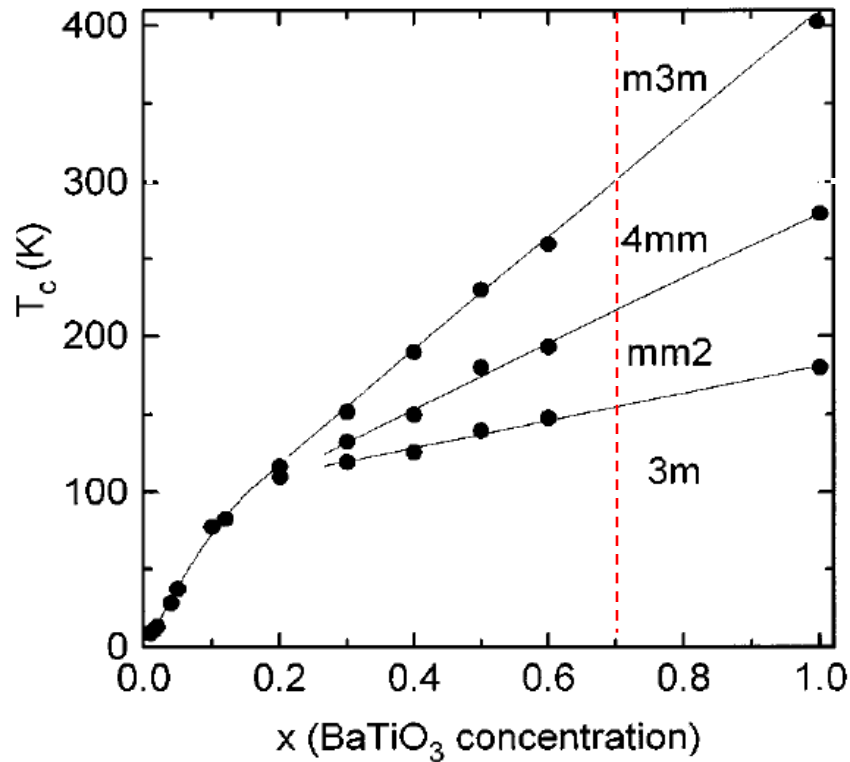
$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}\right) q_0 \cos(\omega_v t)$$

Interaction of radiation  
with molecule

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}\right) q_0 E_0 \cos(\omega_v t) \cos(\omega_0 t)$$

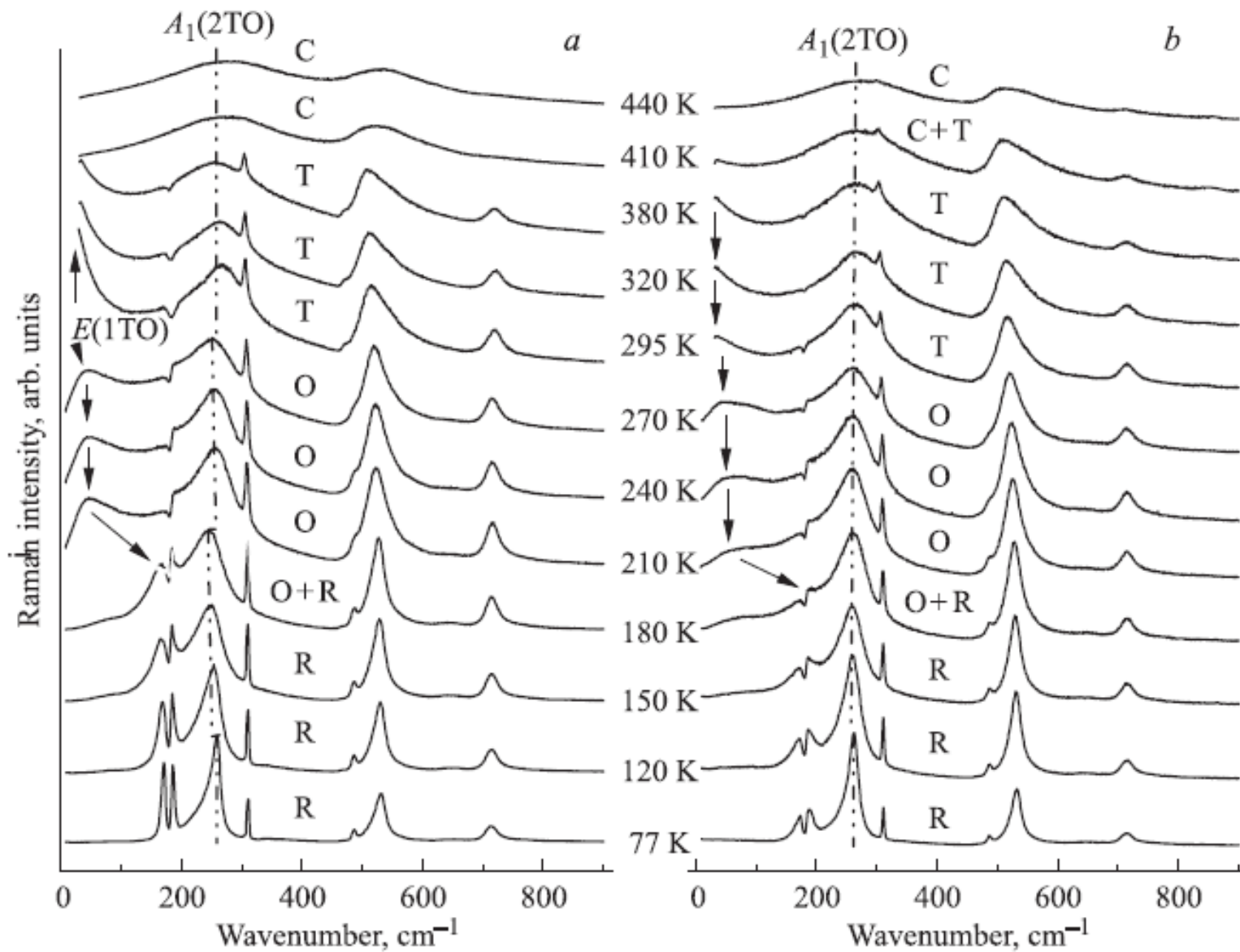
$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v}\right) q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_v + \omega_0)t] + \cos[(\omega_v - \omega_0)t] \}$$

# **(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> solid solutions**

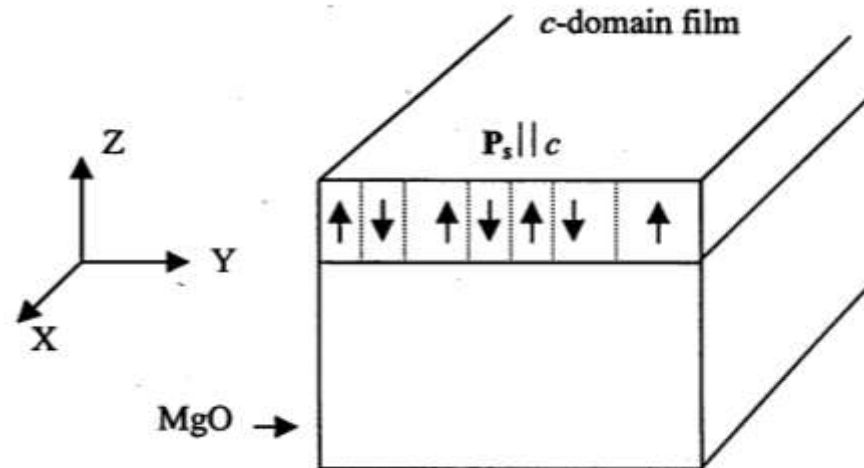
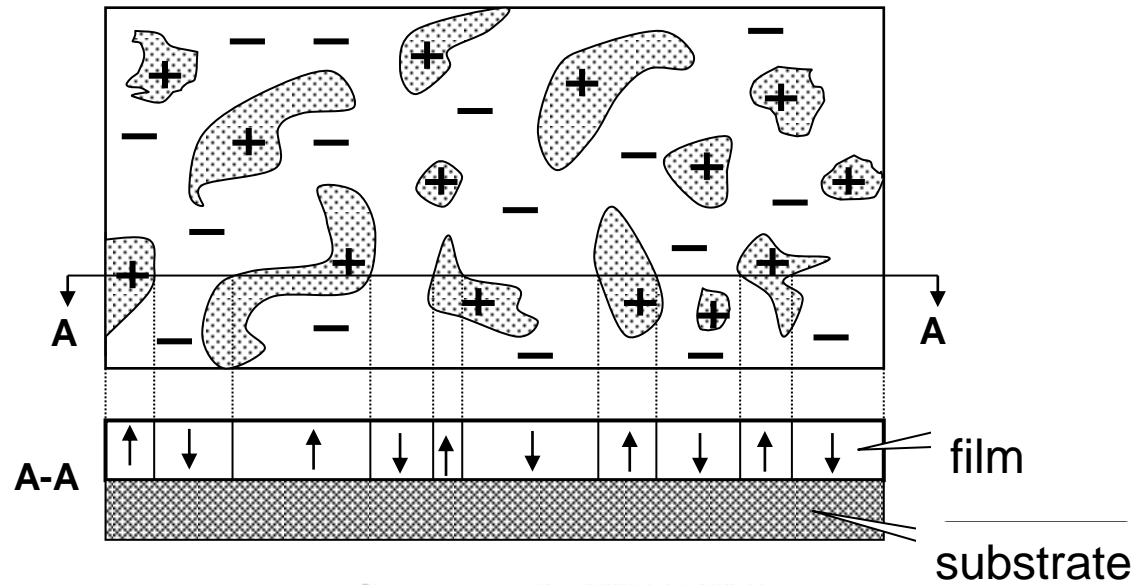
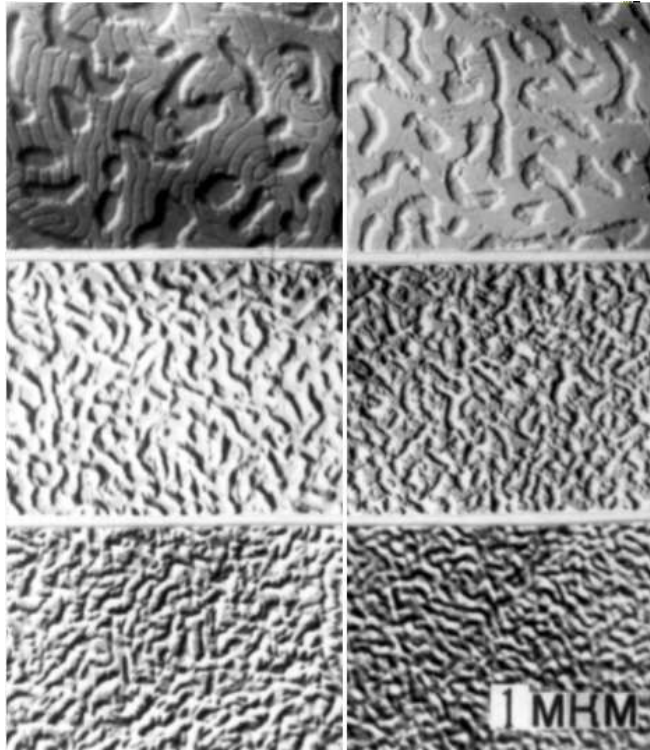


V.V. Lemanov *et al.* Phys. Rev. B **54** 3151 (1996).

# Спектры КРС керамики и поликристаллической пленки BaTiO<sub>3</sub>

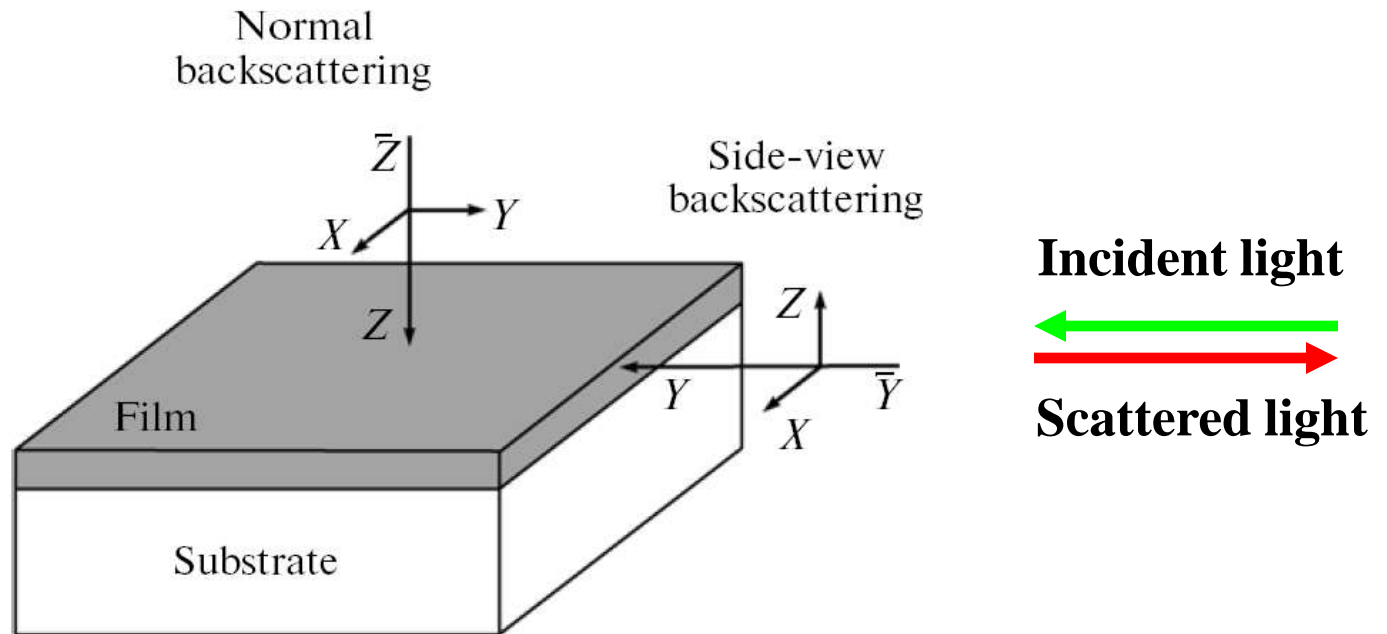


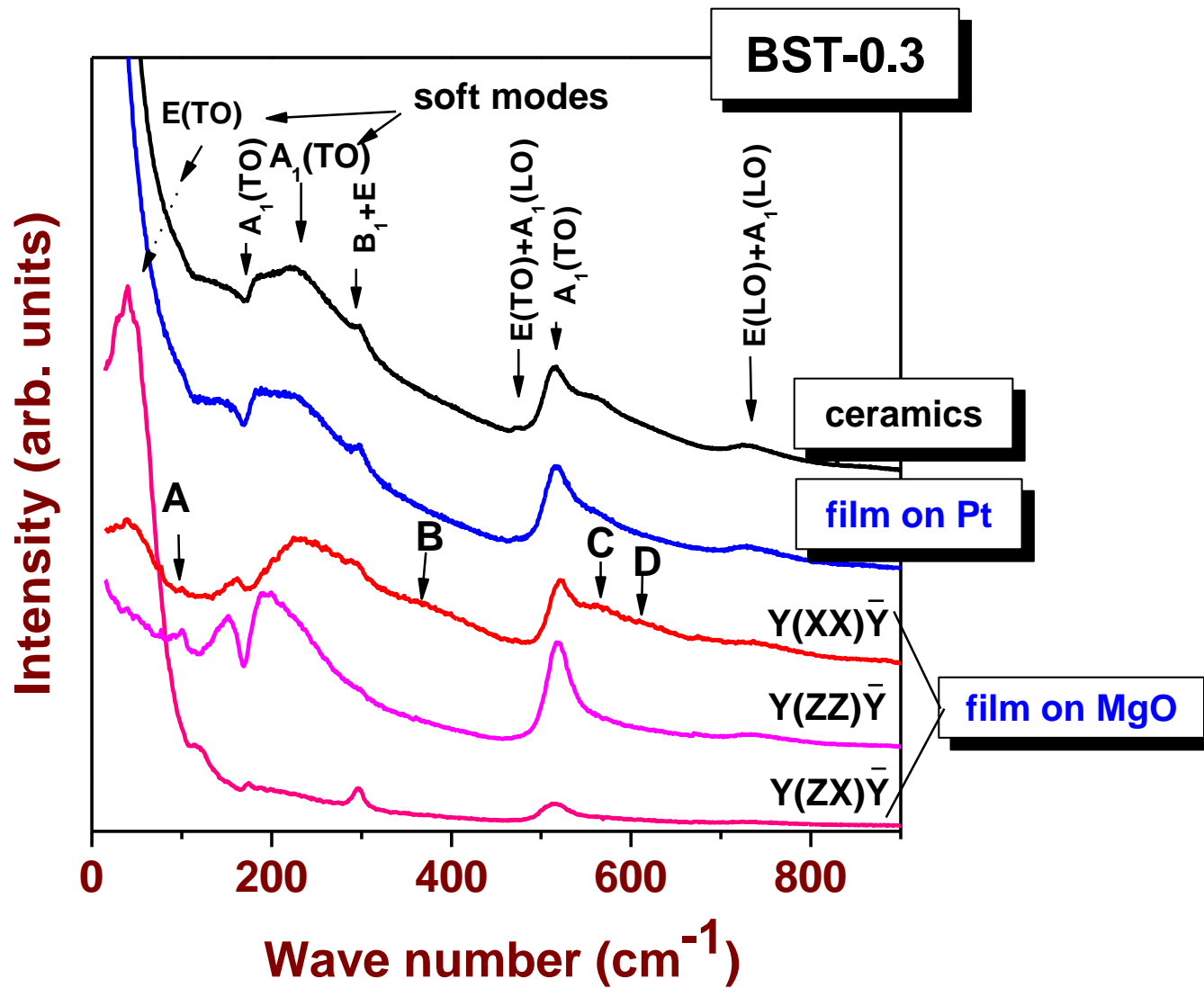
# SEM observation of 180° domain structure



# Raman Selection Rules for $C_{4v}$ point group

$$\begin{array}{ccccc}
 A_1(z) & B_1 & B_2 & E(x) & E(y) \\
 \left( \begin{array}{ccc} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{array} \right) & \left( \begin{array}{ccc} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right) & \left( \begin{array}{ccc} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right) & \left( \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{array} \right) & \left( \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ \cdot & e & \cdot \end{array} \right)
 \end{array}$$







# Normal modes in tetragonal BaTiO<sub>3</sub>

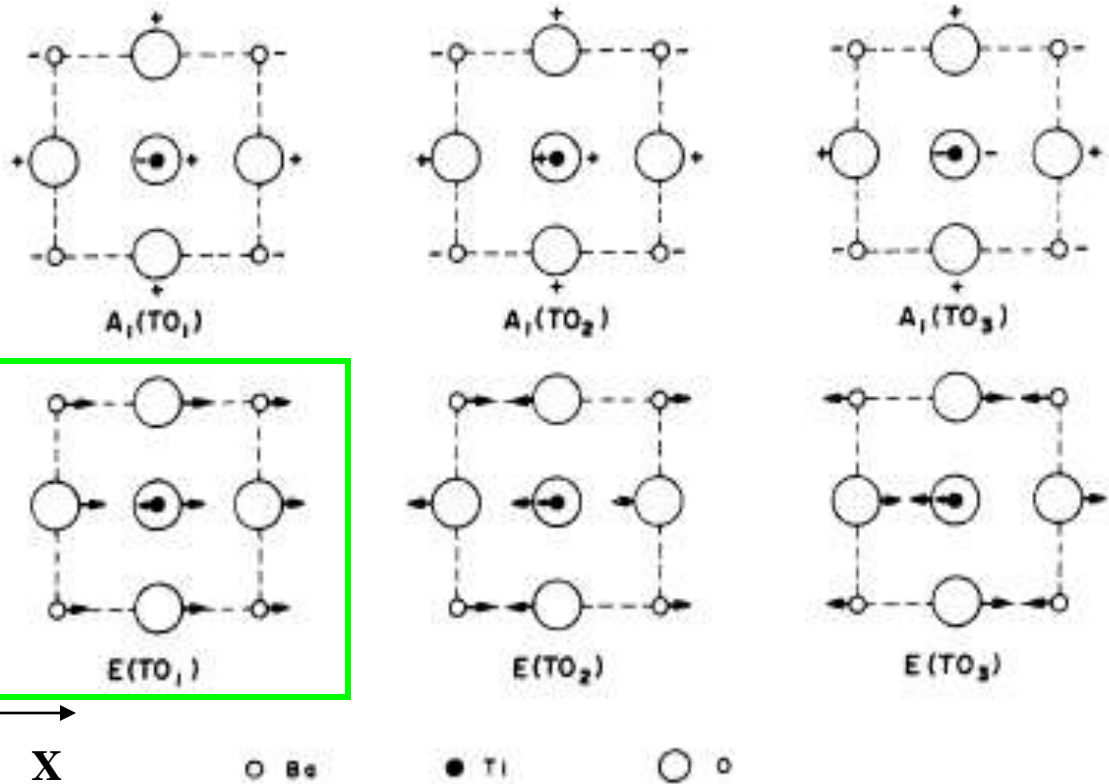


FIG. 4. Graphical representation of zone-center normal modes of vibrations for BaTiO<sub>3</sub> with atoms projected on an x-y basal plane. The corner atoms are Ba and the shaded atoms are Ti. The oxygen atoms are shown by large open circles.

J.D. Freire and R.S. Katiyar, Phys. Rev. B **37**, 2074 (1988)

**E(TO<sub>1</sub>) soft mode**



**Bulk:**

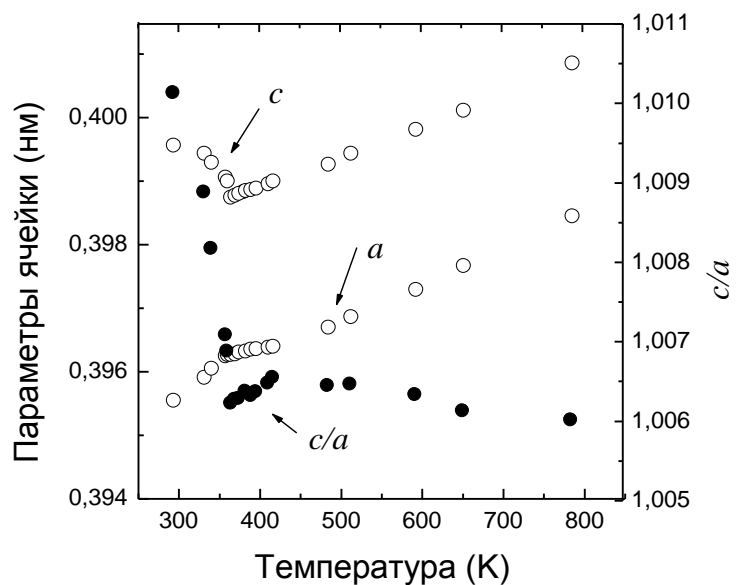
$$\omega \approx 35 \text{ cm}^{-1} \quad \gamma \approx 100 \text{ cm}^{-1}$$

**Thin film under**

**2D compressive stress:**

$$\omega = 64 \text{ cm}^{-1} \quad \gamma \approx 56 \text{ cm}^{-1}$$

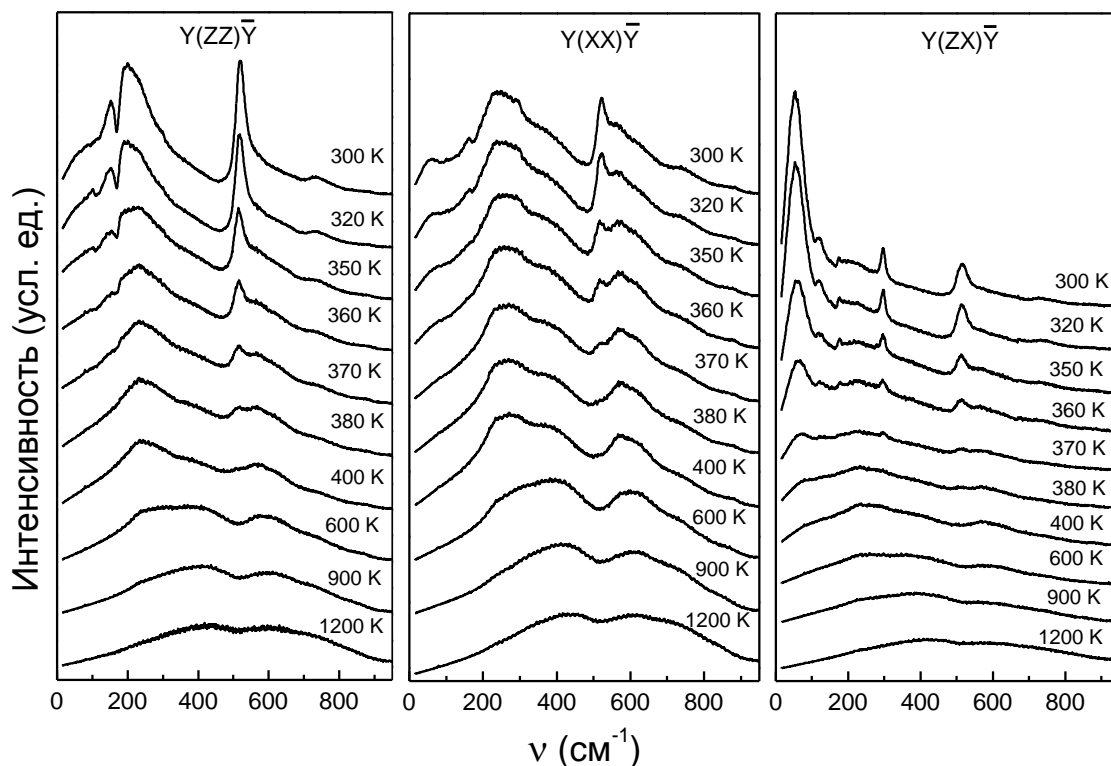
# Фазовые переходы в гетероэпитаксиальных пленках $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ на $\text{MgO}$



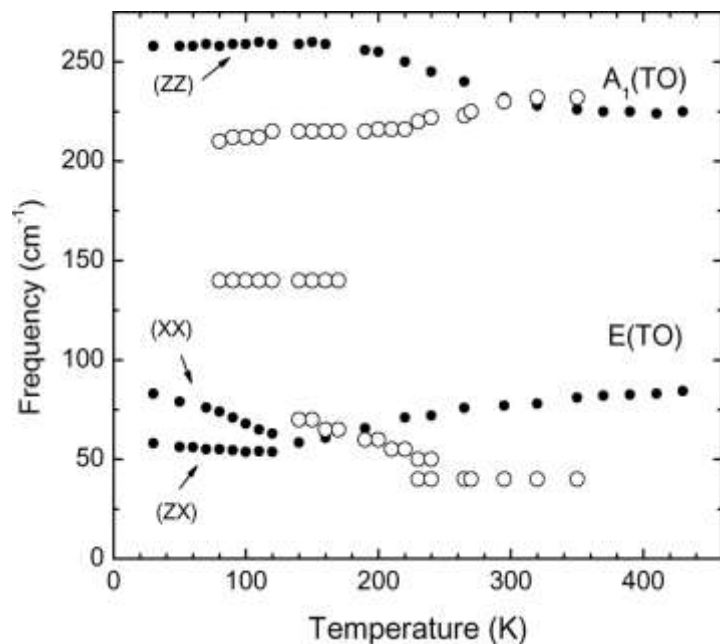
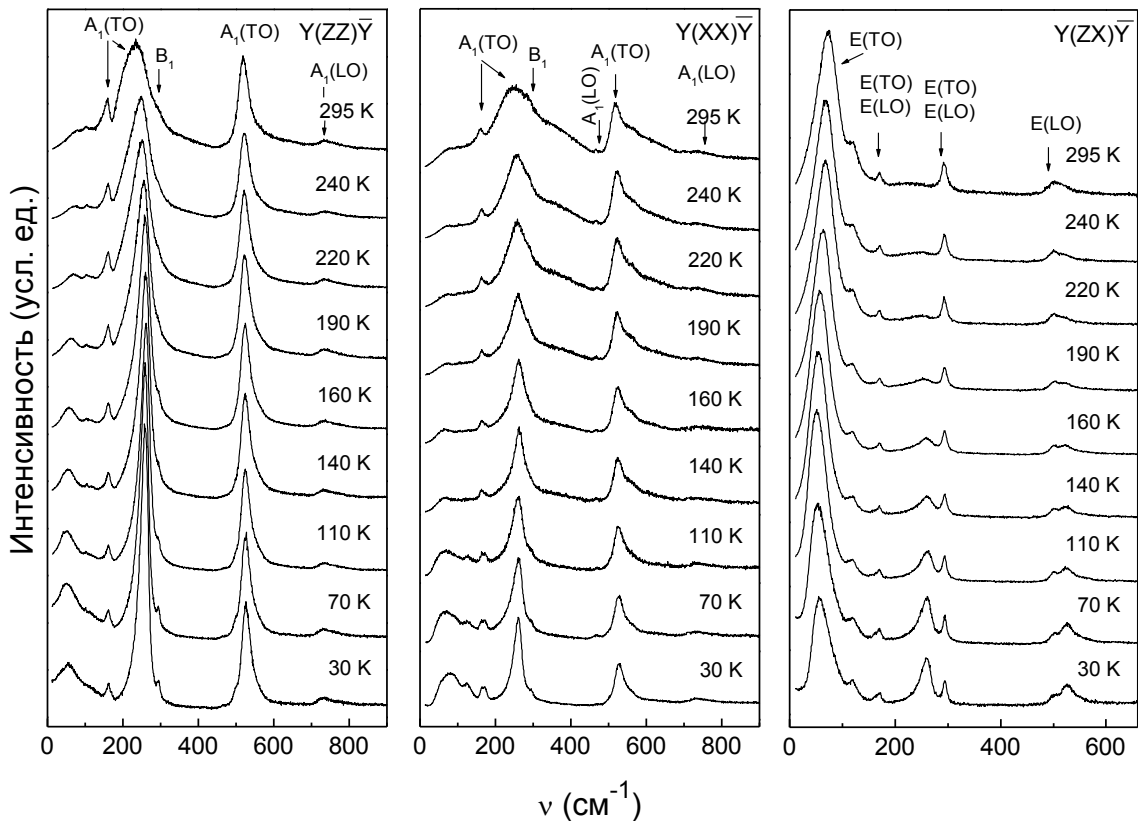
Величина сдвига  $T_c$  и степень тетрагонального искажения пленки определяется величиной двумерного напряжения и зависит от механизма роста (слоевого или блочного).

В случае блочного механизма роста  $T_c$  меньше.

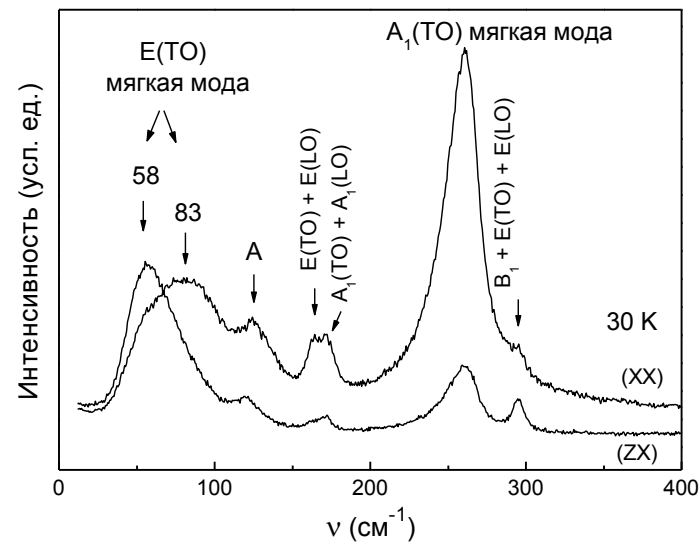
Отсутствие полярных мод в спектрах КРС выше 380 K предполагает неполярную симметрию  $D_{4h}^1$  параэлектрической фазы, в которой спектр КРС первого порядка запрещен.



# Фазовые переходы в гетероэпитаксиальных пленках (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> на MgO

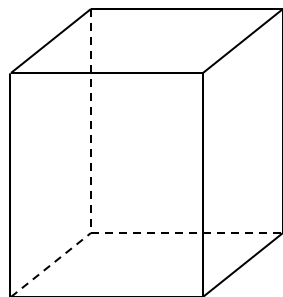


Отсутствует переход в ромбоэдрическую фазу.  
 Расщепление  $E(\text{TO})$  мягкой моды  
 Соплассуется с моноклинной симметрией  
 низкотемпературной фазы.



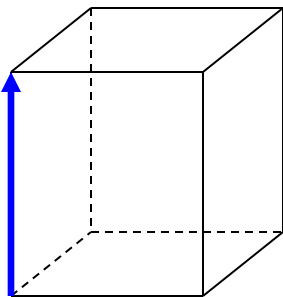
Последовательность фазовых переходов в эпитаксиальных пленках отличается от наблюдающейся в объемных кристаллах, керамиках и поликристаллических пленках!!!

## Фазовая диаграмма эпитаксиальной пленки BaTiO<sub>3</sub>



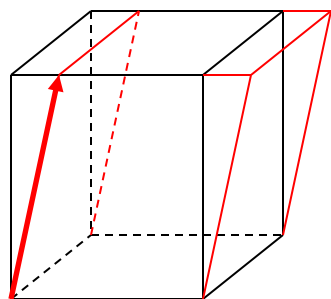
Paraelectric

$$P_1 = P_2 = P_3 = 0$$



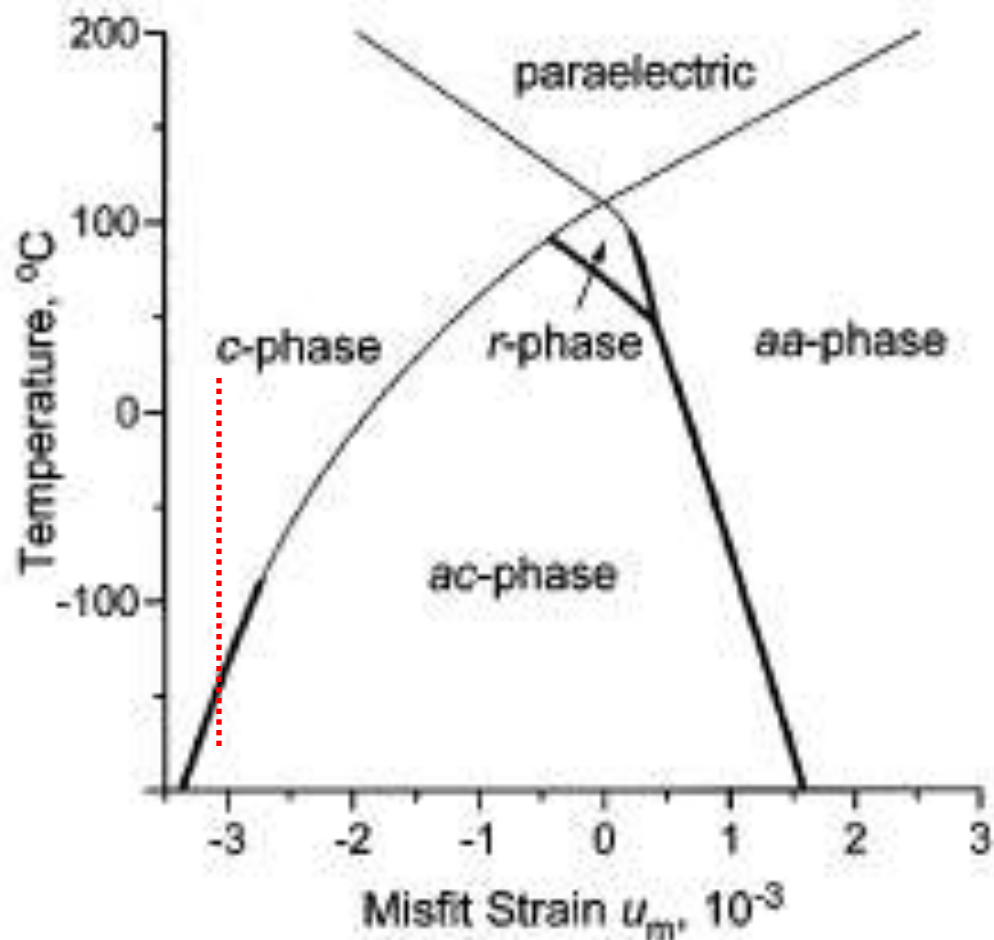
c-phase

$$P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$$











ac-phase

$$P_1 \neq 0, P_2 = 0, P_3 \neq 0$$

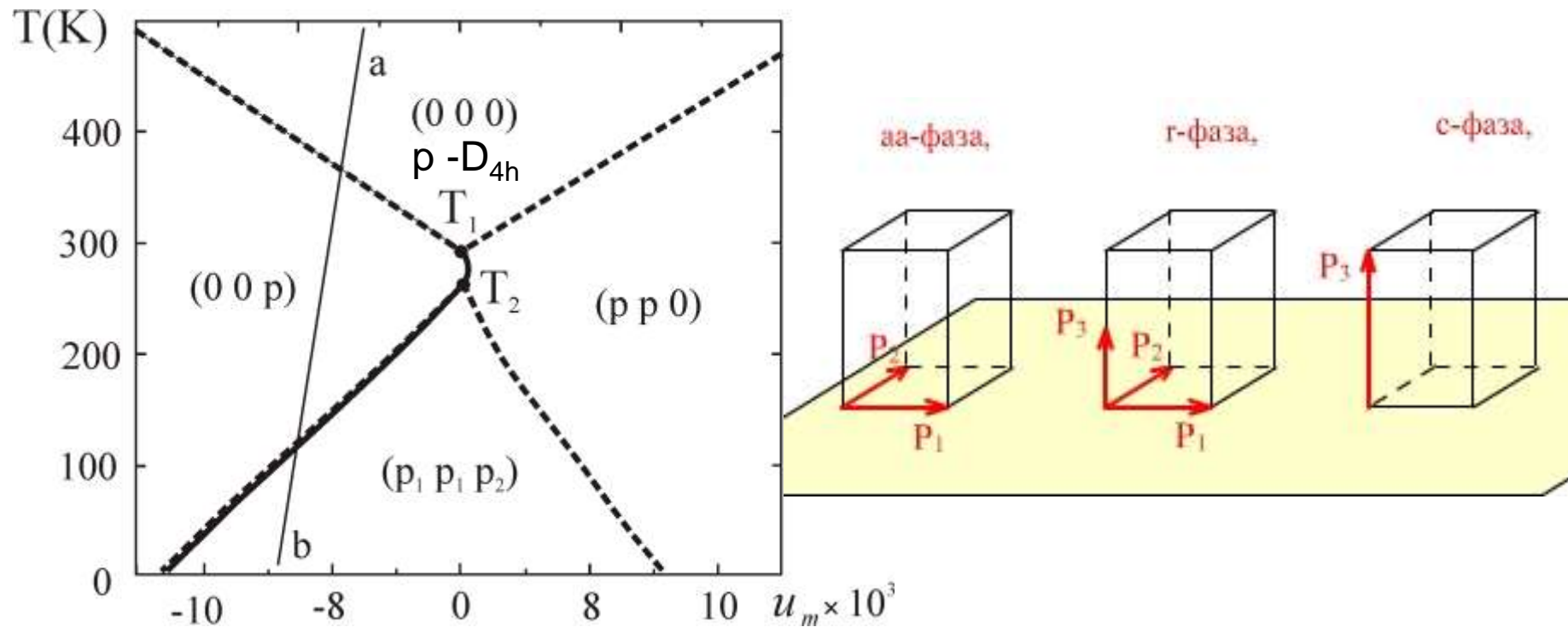


Phase diagram for single-domain BaTiO<sub>3</sub>  
Pertsev *et al* PRL 80, 1988 (1998)

**Table 1** Isotropic biaxial stress field, monodomain phases: schematic representation, polarization's components, notations from Pertsev et al. [94] unless stated otherwise, symmetry, space group and basis vectors in the pseudo-cubic reference

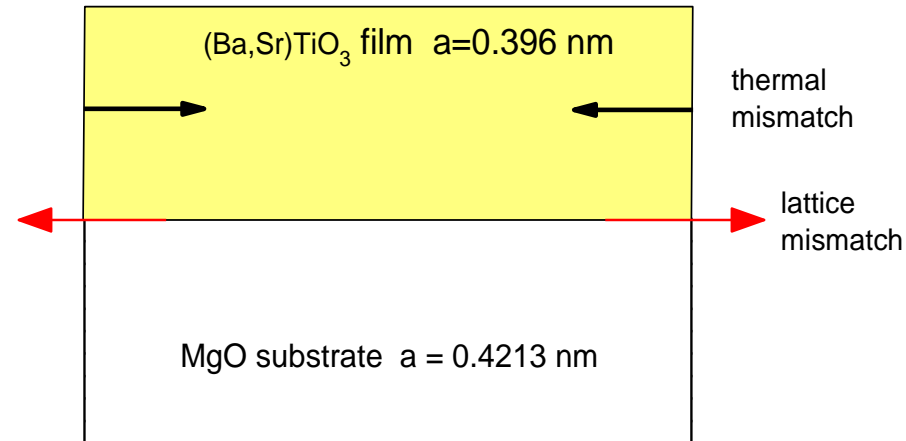
	Polarization components	Notation	Symmetry	Space group	Basis vectors
	$P_1 = P_2 = P_3 = 0$	paraelectric	Tetragonal	$P4/mmm$	$[100], [010], [001]$
	$P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$	c phase	Tetragonal	$P4mm$	$[100], [010], [001]$
	$P_1 \neq 0, P_2 = P_3 = 0$	a phase	Orthorhombic	$P2mm$	$[100], [010], [001]$
	$P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$	aa phase	Orthorhombic	$C2mm$	$[110], [1-10], [001]$
	$P_1 = P_2 \neq 0 < P_3 \neq 0$	r phase ( $r_c$ [128], $M_A$ [18])	Monoclinic	$Cm$	$[110], [1-10], [001]$
	$P_1 = P_2 \neq 0 > P_3 \neq 0$	r phase ( $r_{aa}$ [128] or $M_B$ [18])	Monoclinic	$Cm$	$[110], [1-10], [001]$
	$P_1 \neq 0, P_2 = 0, P_3 \neq 0$	ac phase ( $M_C$ [18])	Monoclinic	$Pm$	$[100], [010], [001]$
	$P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$	$F_O$ [117, 118]	Monoclinic	$Cm$	$[110], [1-10], [001]$

# Фазовые переходы в гетероэпитаксиальных пленках (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> на MgO



На фазовой диаграмме реализуются фазы отсутствующие в объемном материале

# Фазовые переходы в гетероэпитаксиальных пленках (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> на MgO



$$\alpha_{\text{ST}} = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \alpha_{\text{BT}} = 10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \alpha_{\text{MgO}} = 14.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

При слоевом росте роль термоупругих напряжений, создаваемых подложкой, довольно существенна даже при большой (1 мкм) толщине пленок

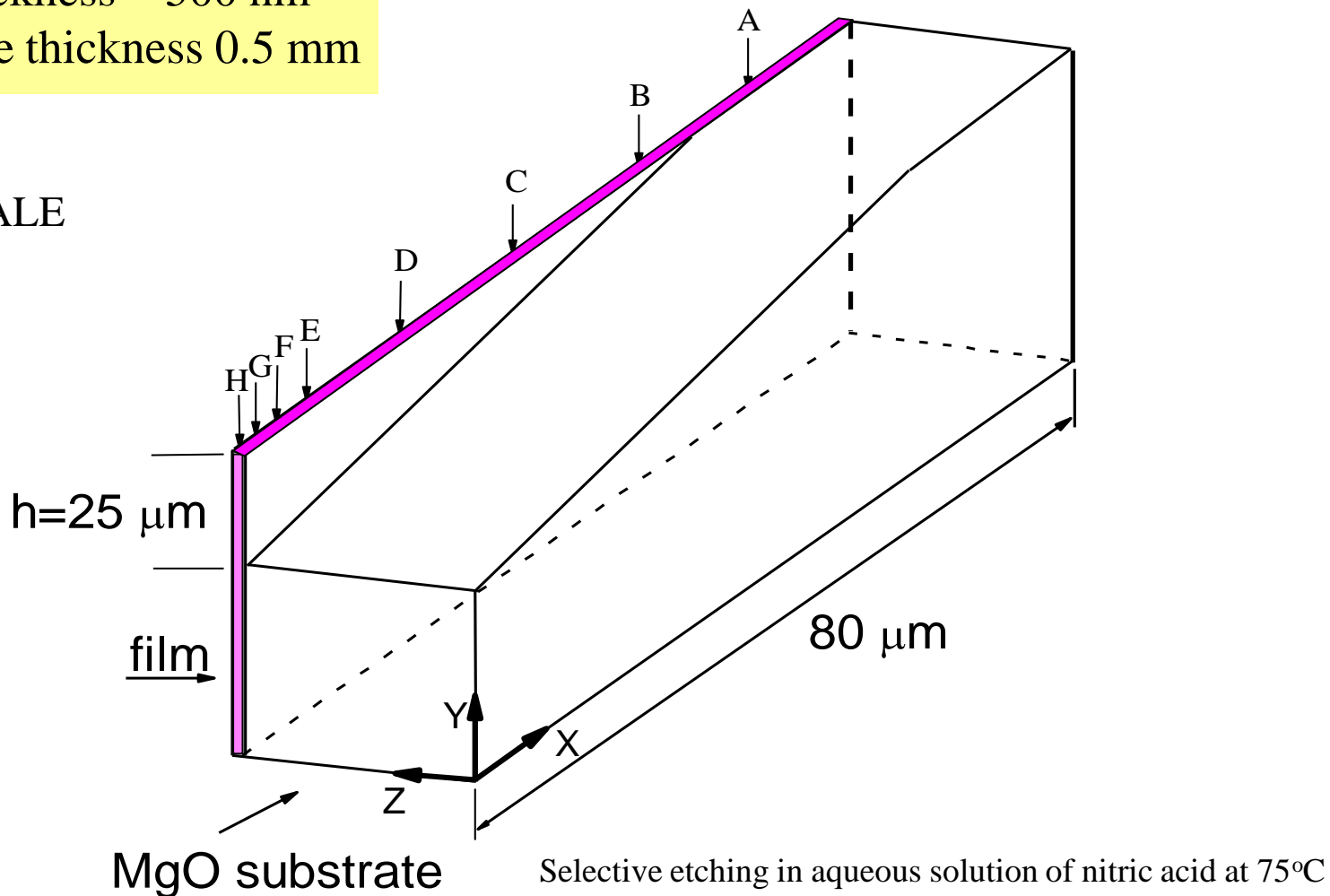
В пленке, освобожденной от подложки полностью или частично, эффекты двумерного напряжения должны исчезать



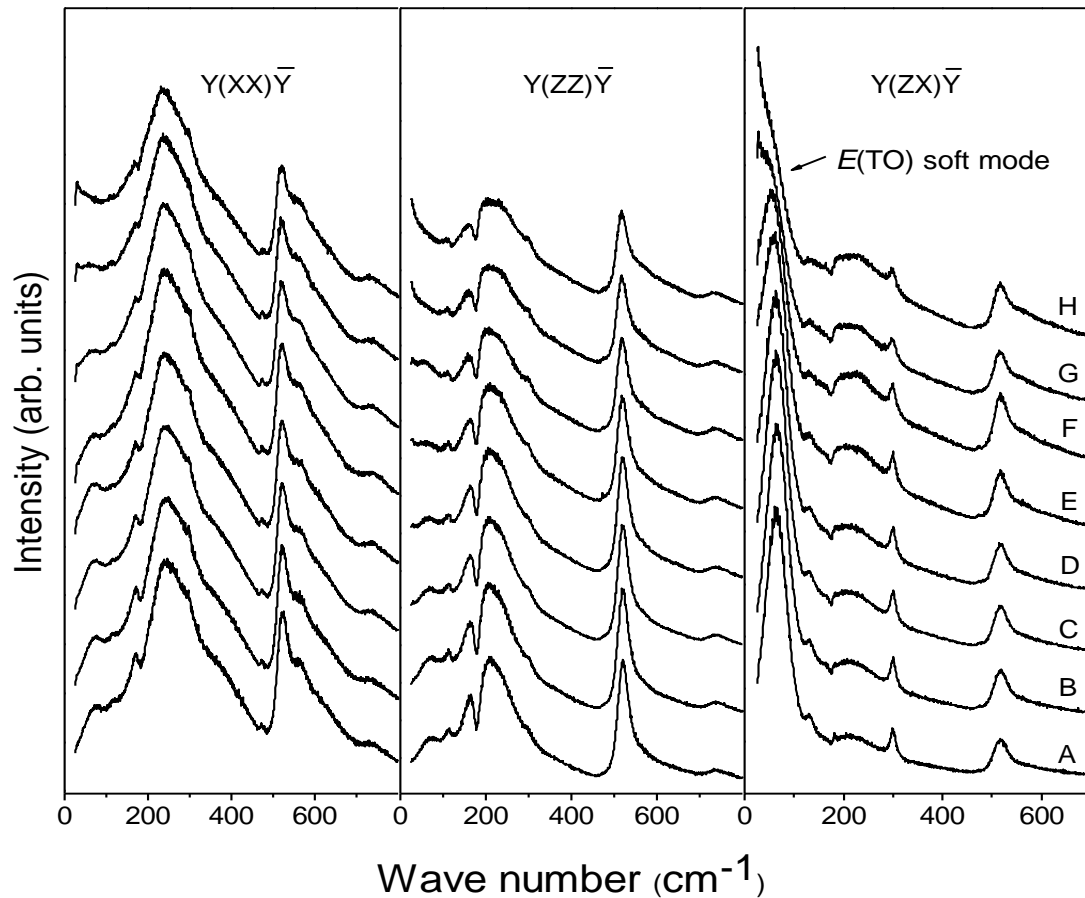
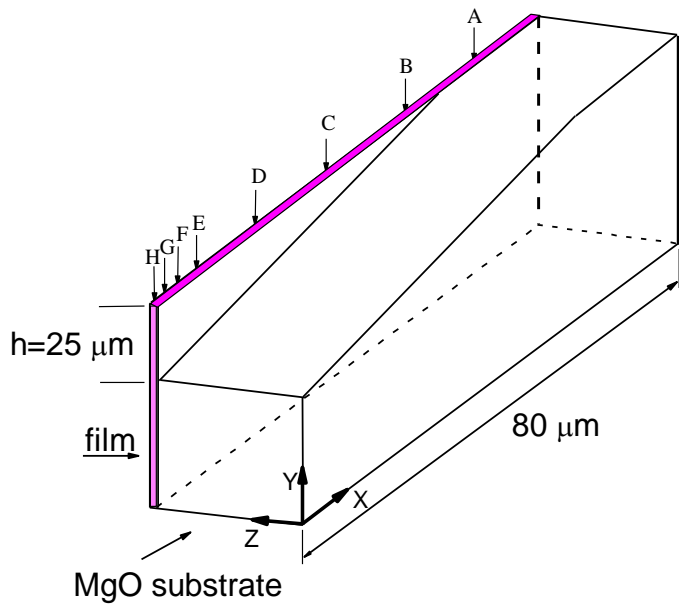
## Частично свободная пленка

Film thickness  $\sim 500$  nm  
Substrate thickness  $0.5$  mm

NOT TO SCALE

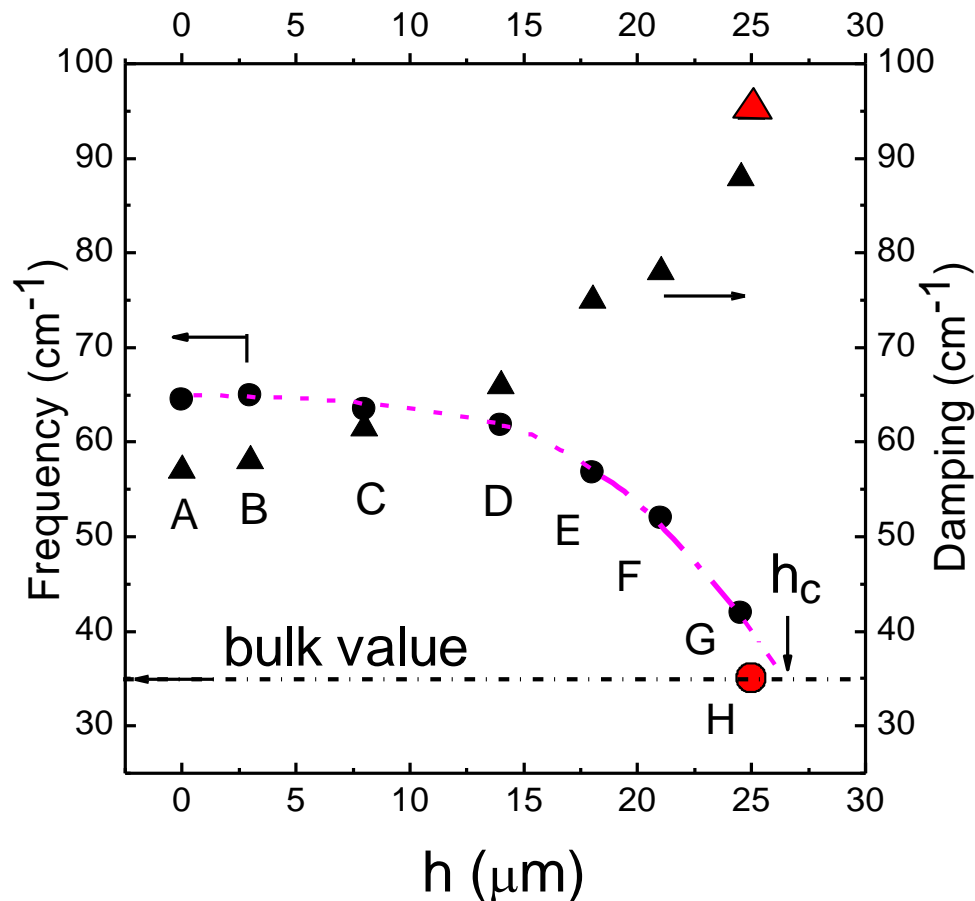
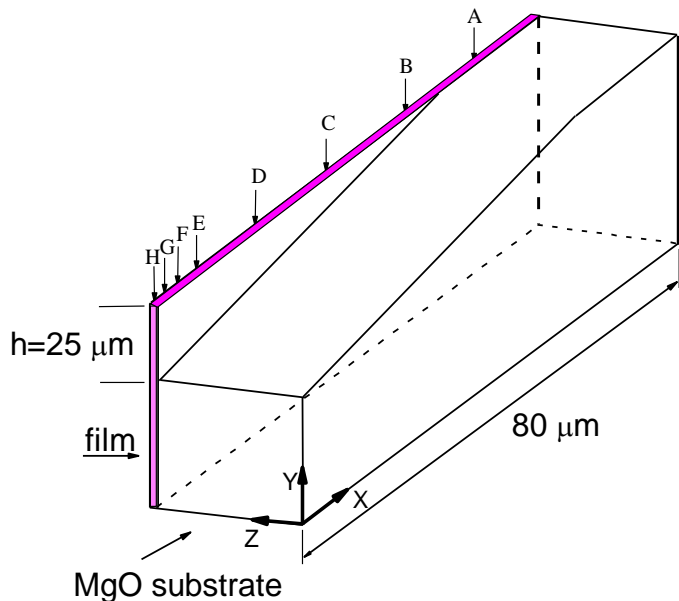


# Поляризованные спектры КРС частично свободной пленки



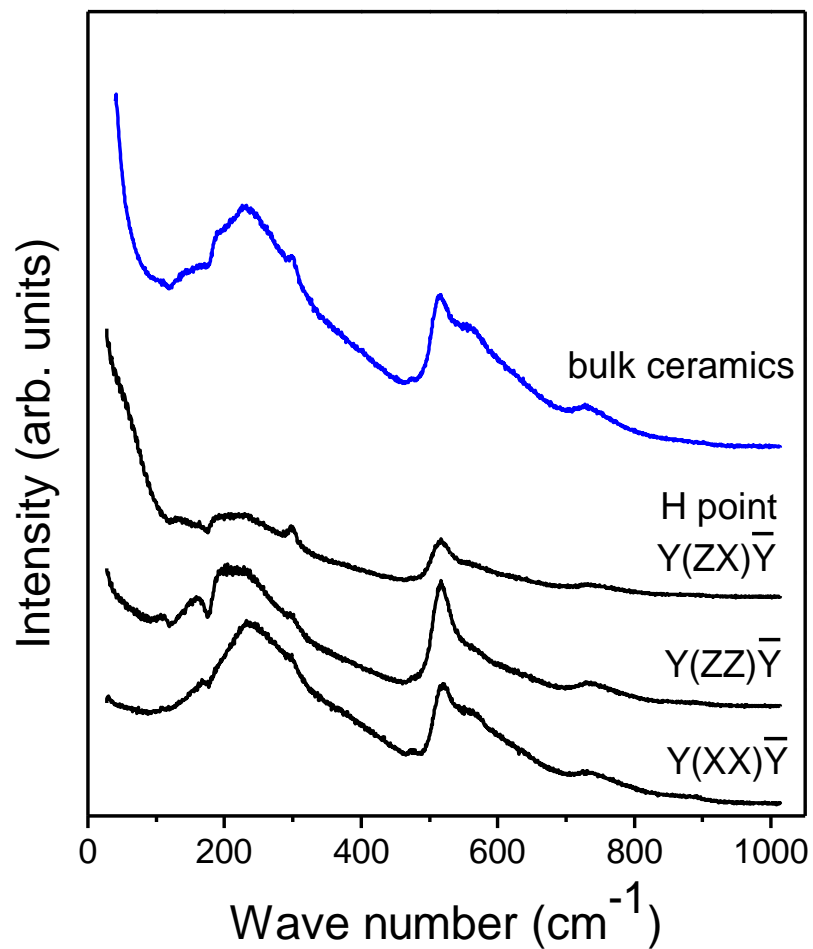
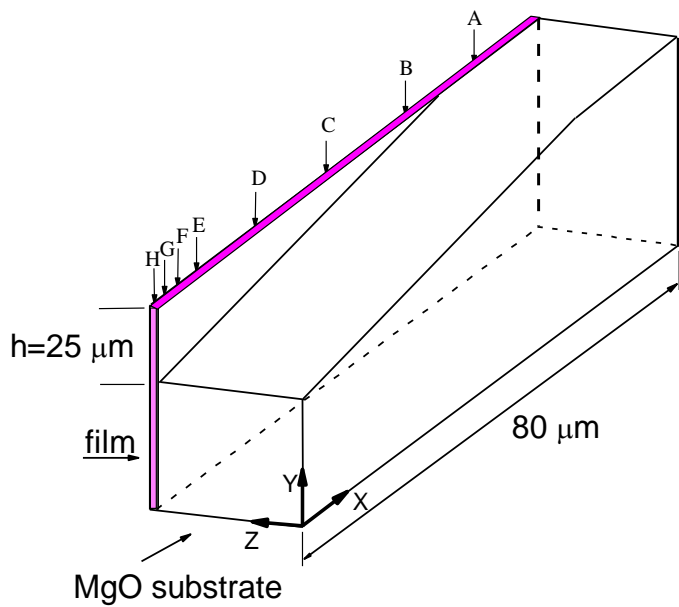
c-доменность сохраняется во всей свободной части пленки !

## Параметры E(TO) мягкой моды вдоль линии А-Н

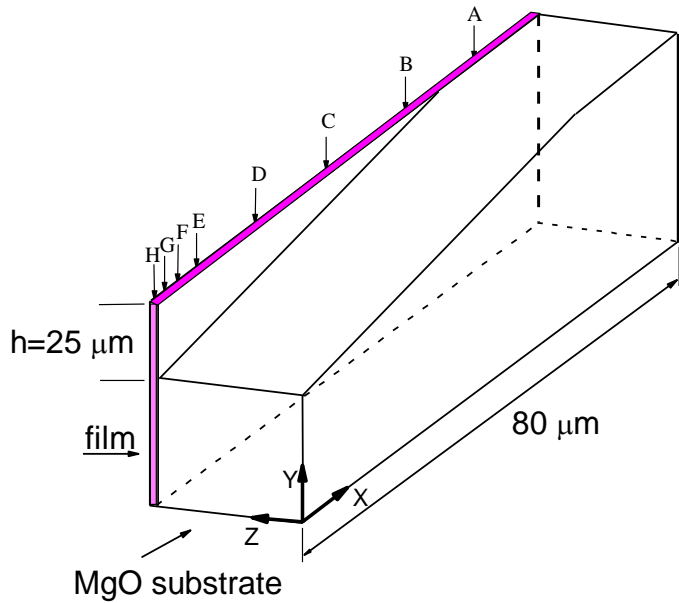


Двумерные напряжения в частично свободной пленке релаксируют на расстояниях порядка 25 мкм от края подложки, что в 50 раз превышает толщину пленки. Полная релаксация двумерных напряжений наблюдается только в угловой точке Н.

# Поляризованные спектры КРС с точки H



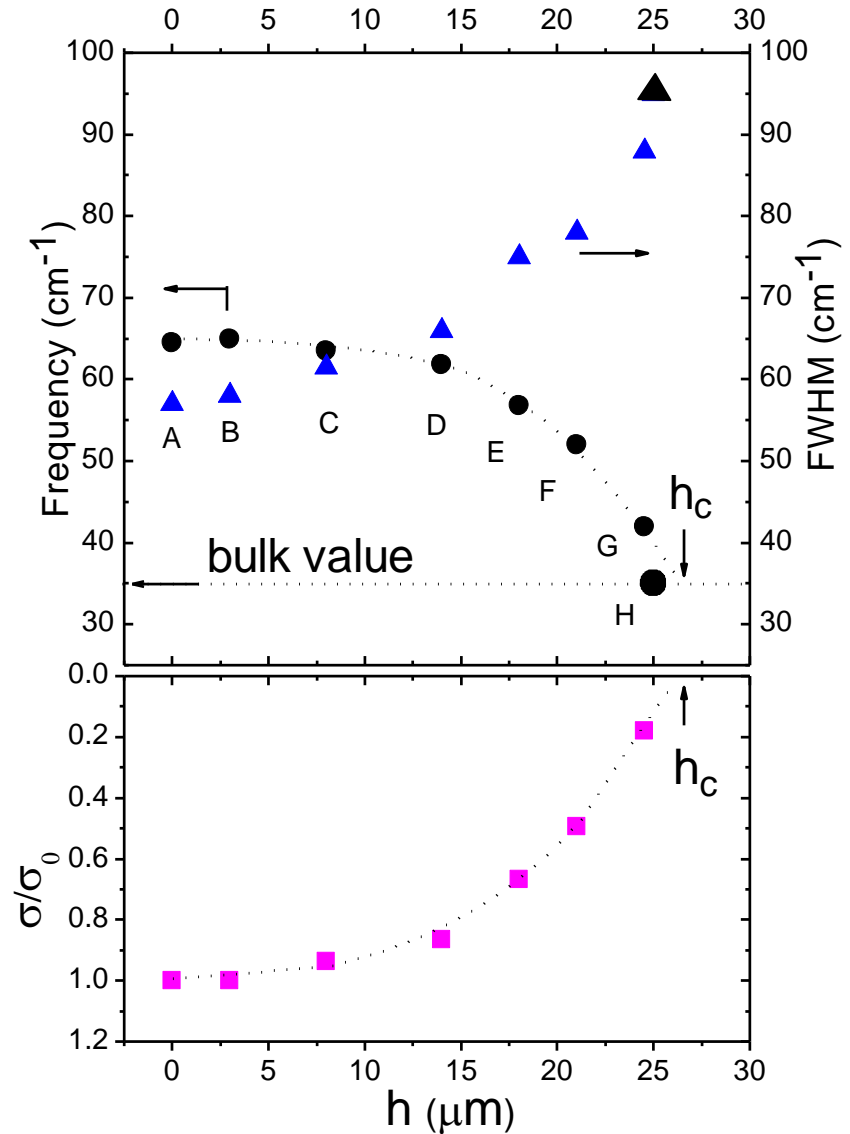
# Релаксация напряжений вдоль линии A-H



$$\sigma \sim \omega^2_{\text{film}} - \Omega^2_{\text{bulk}}$$

$$\sigma_0 = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}^2 / C_{33})\epsilon$$

$$\text{In-plane strain: } \epsilon = (a_f - a_0) / a_0$$

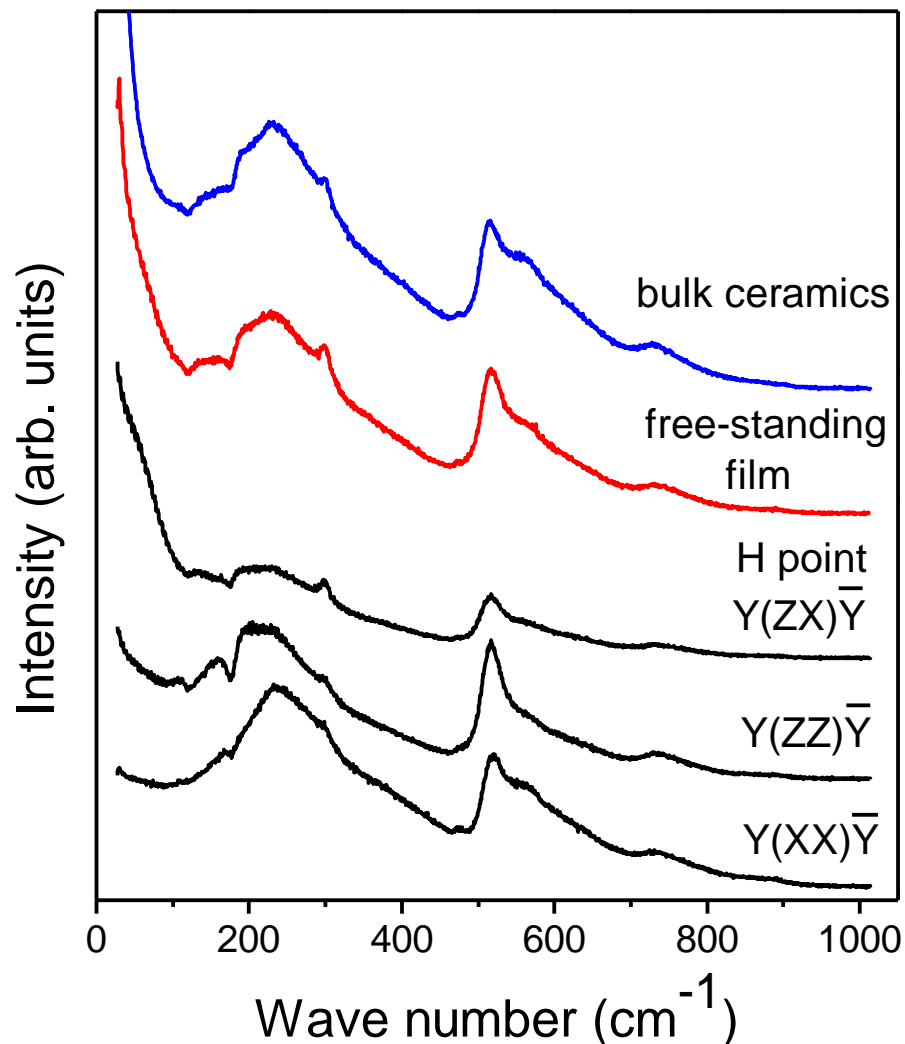


## Спектры КРС полностью свободной пленки

Полностью свободные фрагменты пленки получены путем химического травления при  $75^\circ\text{C}$  (т.е. выше  $T_c = 35^\circ\text{C}$  объемного материала).

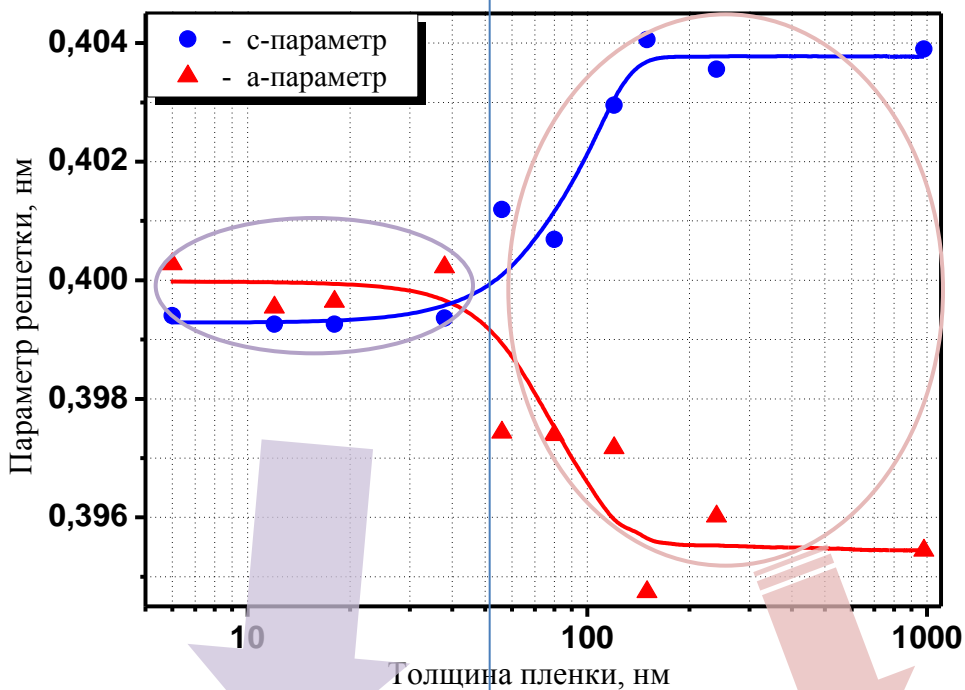
Спектры КРС таких фрагментов полностью совпадают со спектром керамики.

В свободной пленке появляются *a*- и *c*-домены.

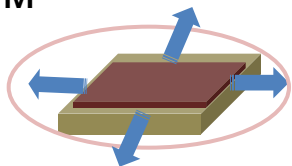


# Размерный эффект

Зависимость параметров элементарной ячейки пленок BST-0.8 от толщины в гетероструктуре BST-MgO



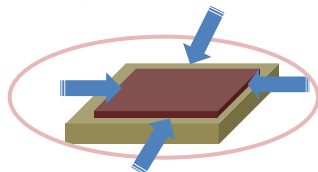
$L < 50$  нм



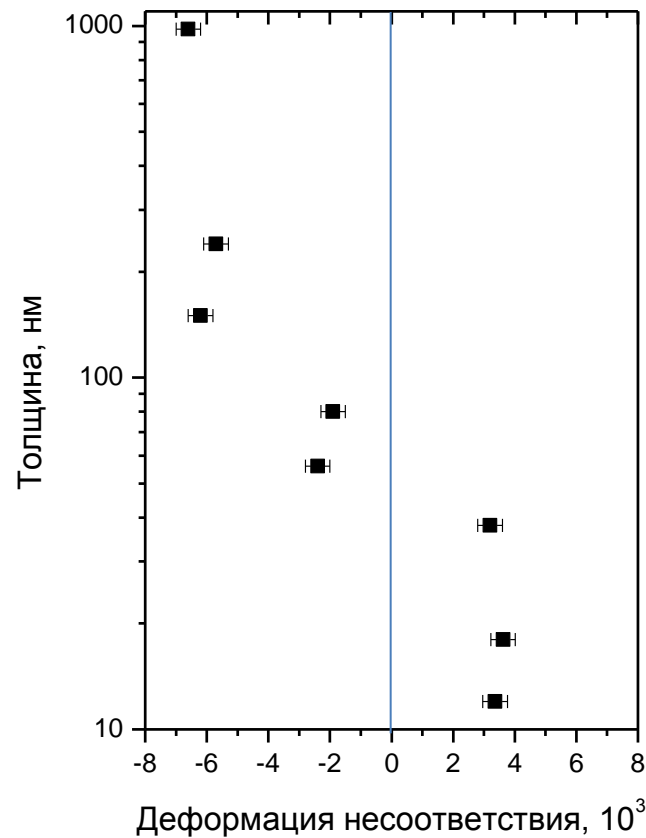
растягивающие напряжения

50 нм

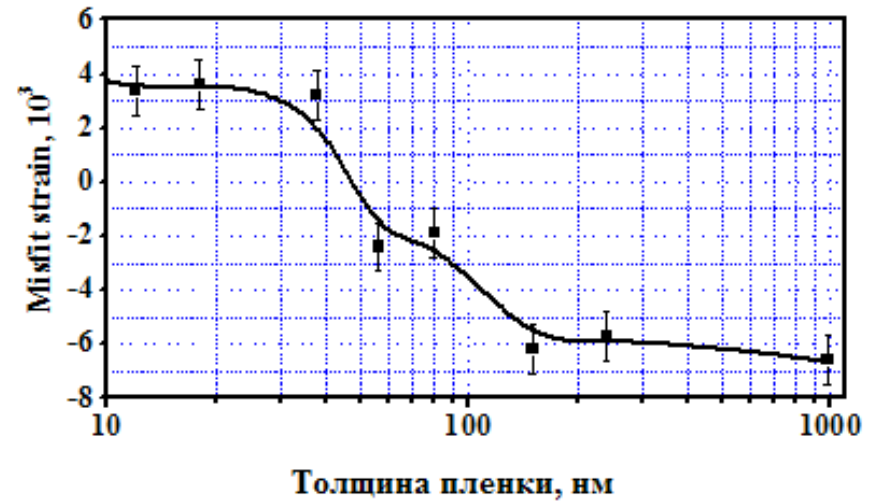
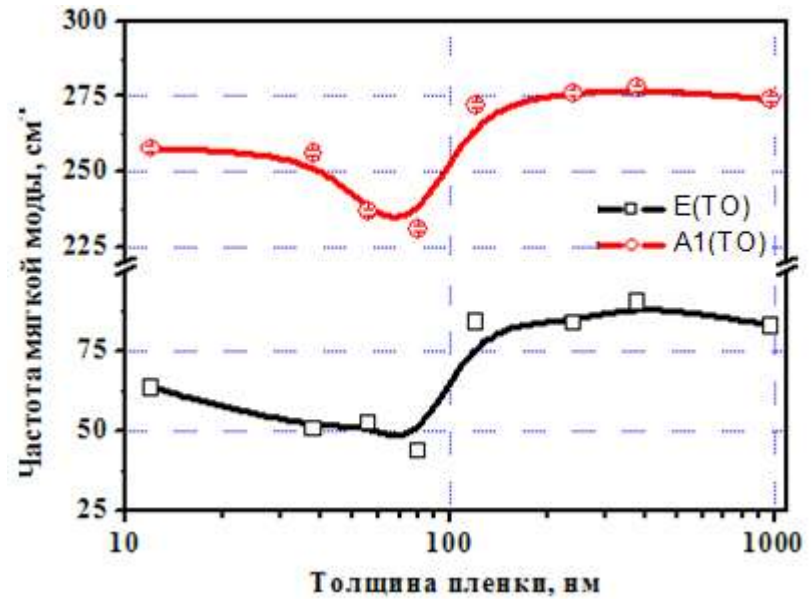
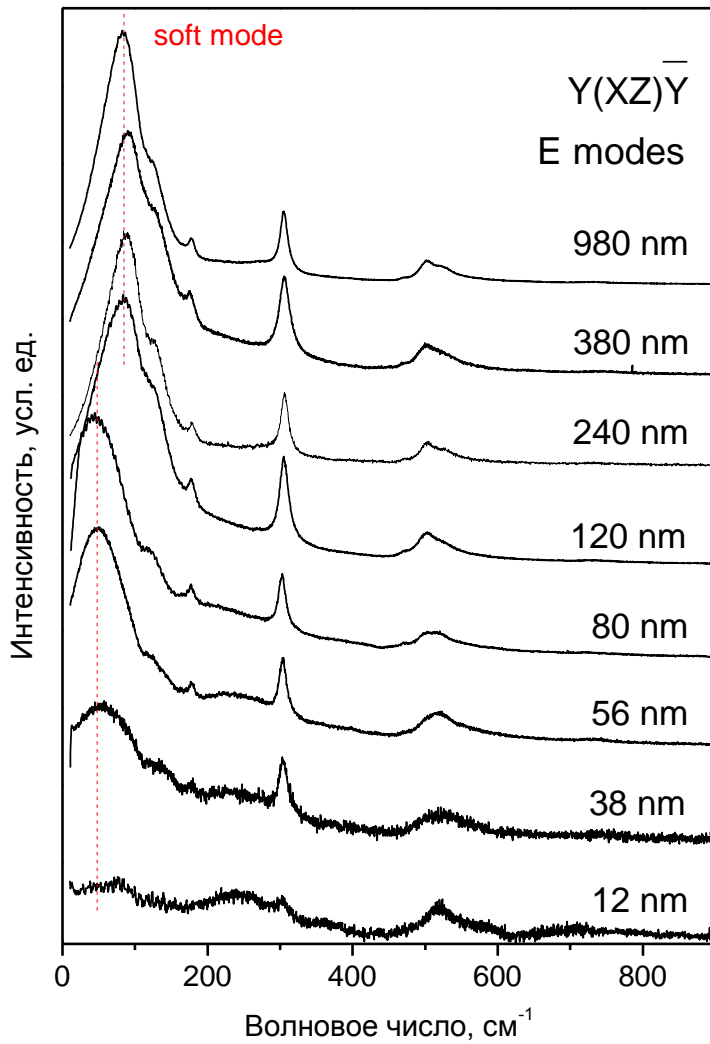
$L > 50$  нм



сжимающие напряжения



# Изменение частот компонент мягкой моды при изменении толщины пленки

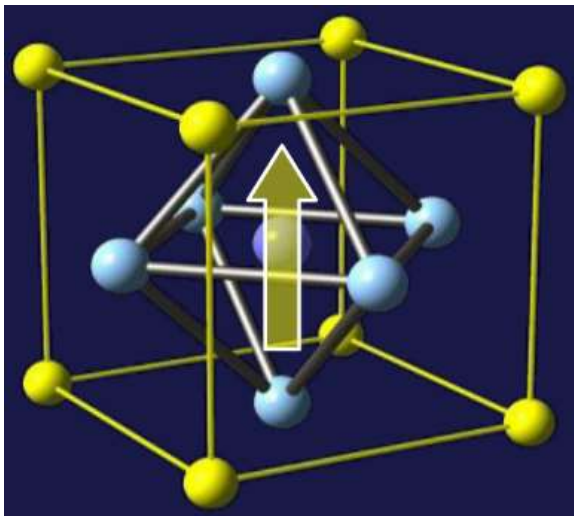


*Изменение частот мягкой моды согласуется с изменением деформации несоответствия в пленке*



*Переход тетрагональная – орторомбическая фаза при изменении  
толщины пленки*

пленки  $L > 50$  нм

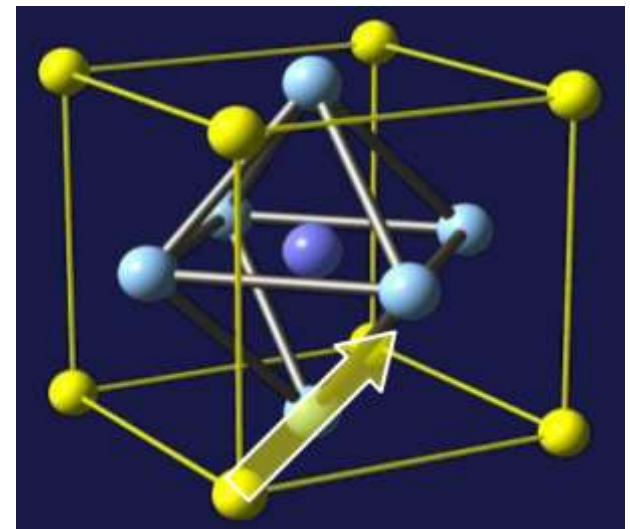


$$\mathbf{P}(P_1 = 0, P_2 = 0, P_3 \neq 0)$$

*c-фаза*

*базисные векторы*  $[100], [010], [001]$

пленки  $L < 50$  нм



$$\mathbf{P}(P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0)$$

*aa-фаза*

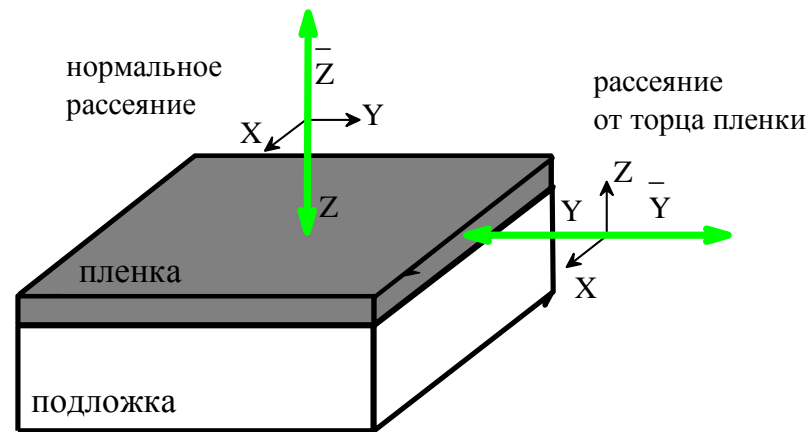
*базисные векторы*  $[110], [1-10], [001]$

# Правила отбора и геометрии рассеяния КРС

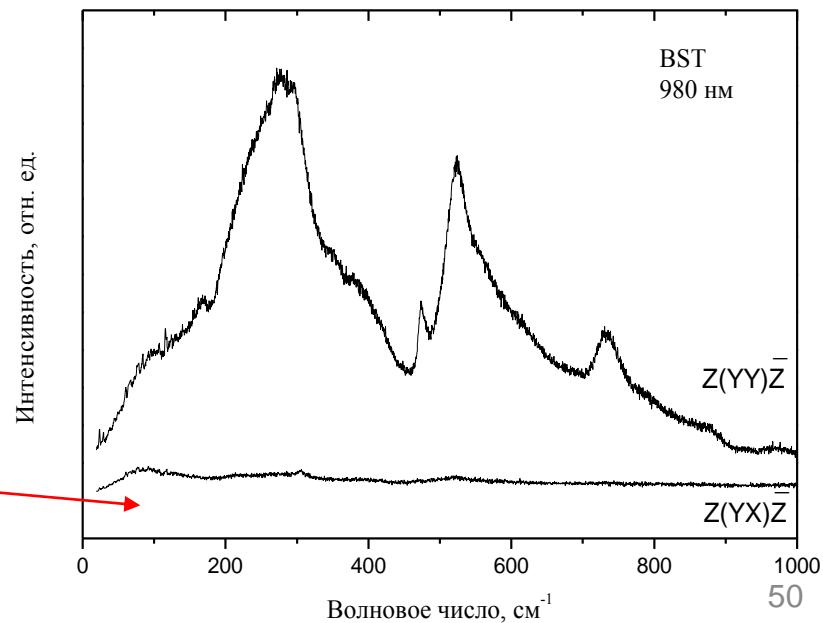
В тетрагональной фазе пленок BST в спектрах КРС активны  $3A_1 + B_1 + 4E$  фононы

$$\alpha[A_1(z)] = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \alpha[B_1] = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

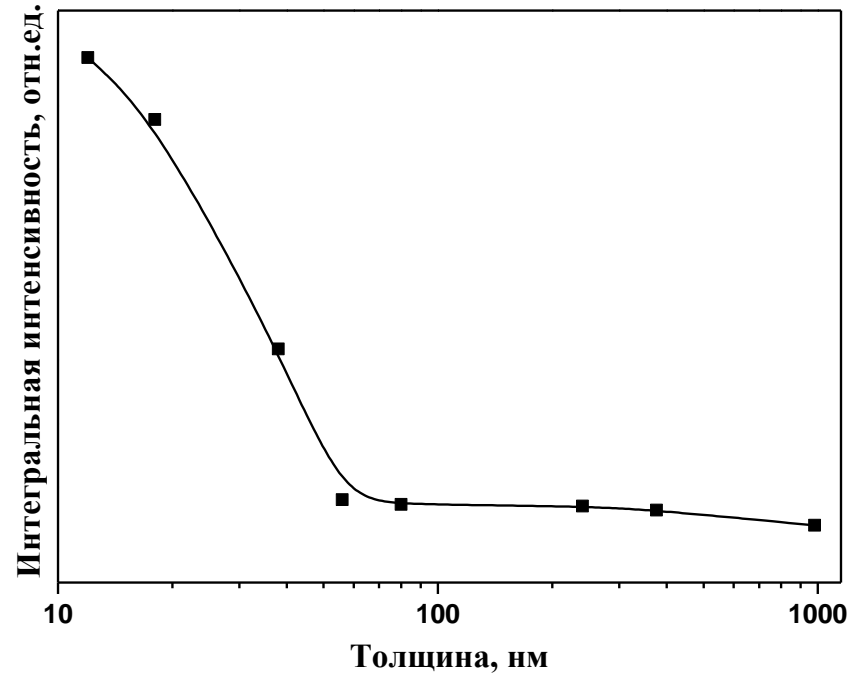
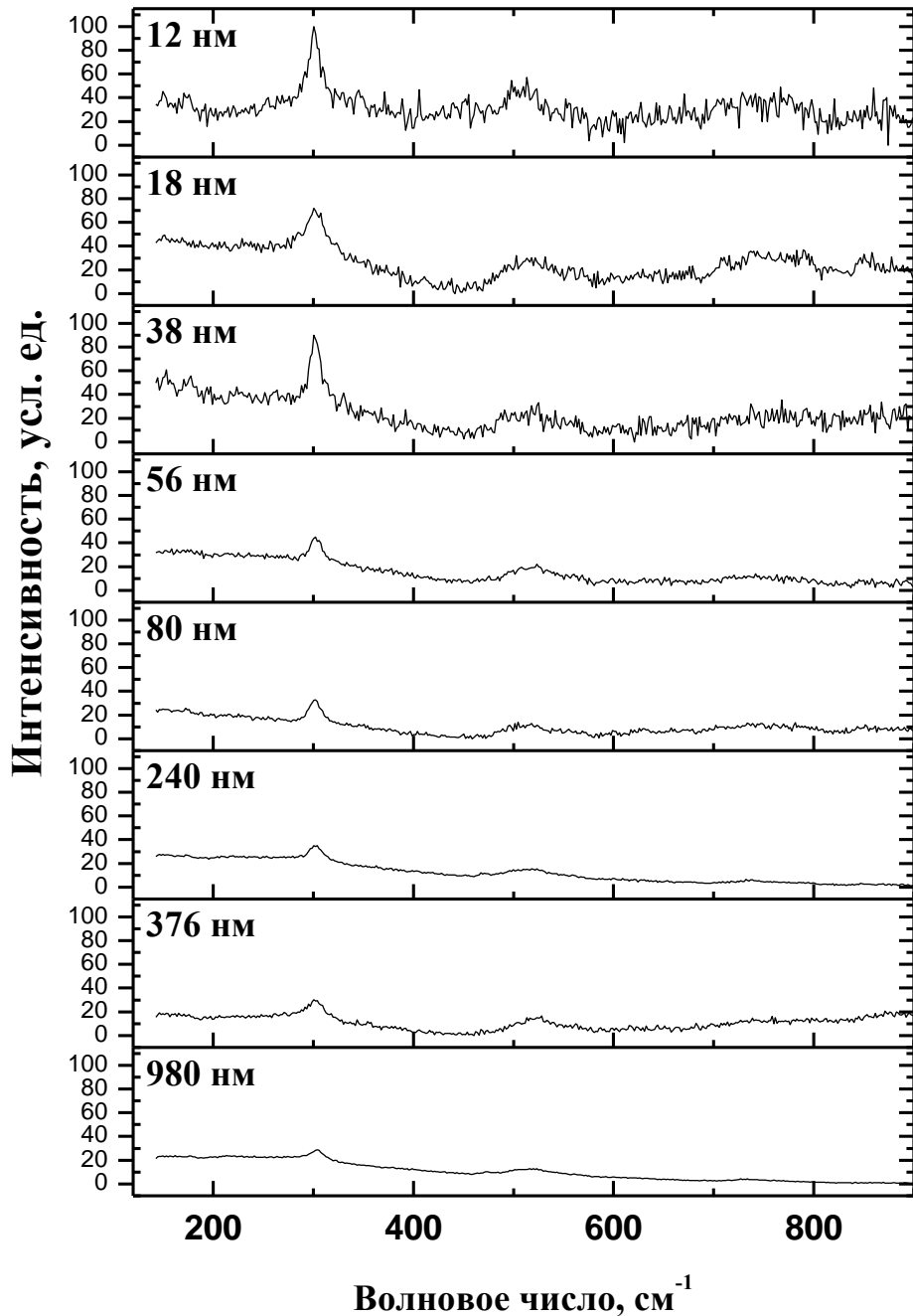
$$\alpha[E(y)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha[E(x)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



$\alpha(XX)$  –  $A_1, B_1$  моды  
 $\alpha(YY)$  –  $A_1, B_1$  моды  
 $\alpha(ZZ)$  –  $A_1$  моды  
 $\alpha(ZX)$  – E моды  
 $\alpha(YX)$  – нет активных мод

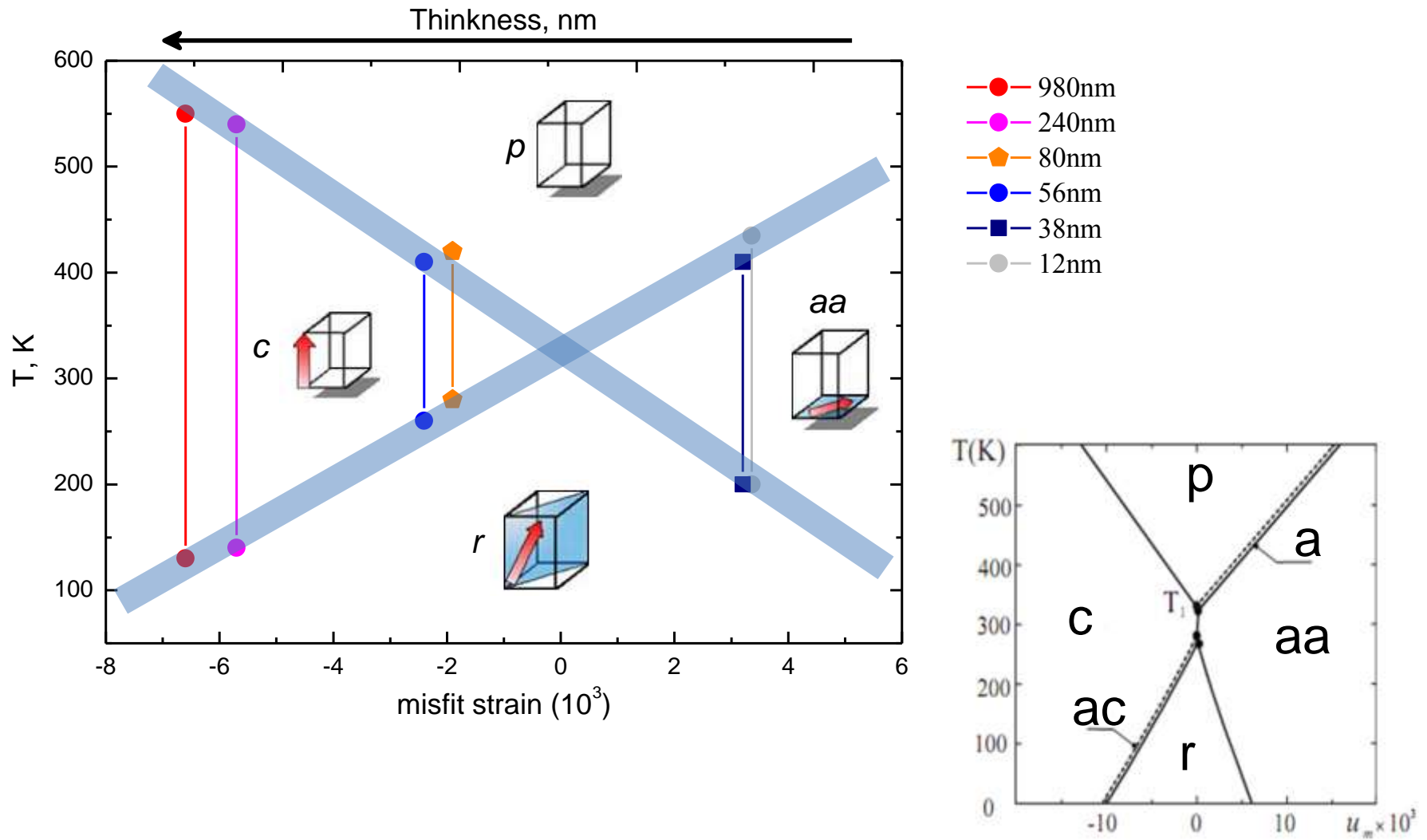


Z(YX)Z



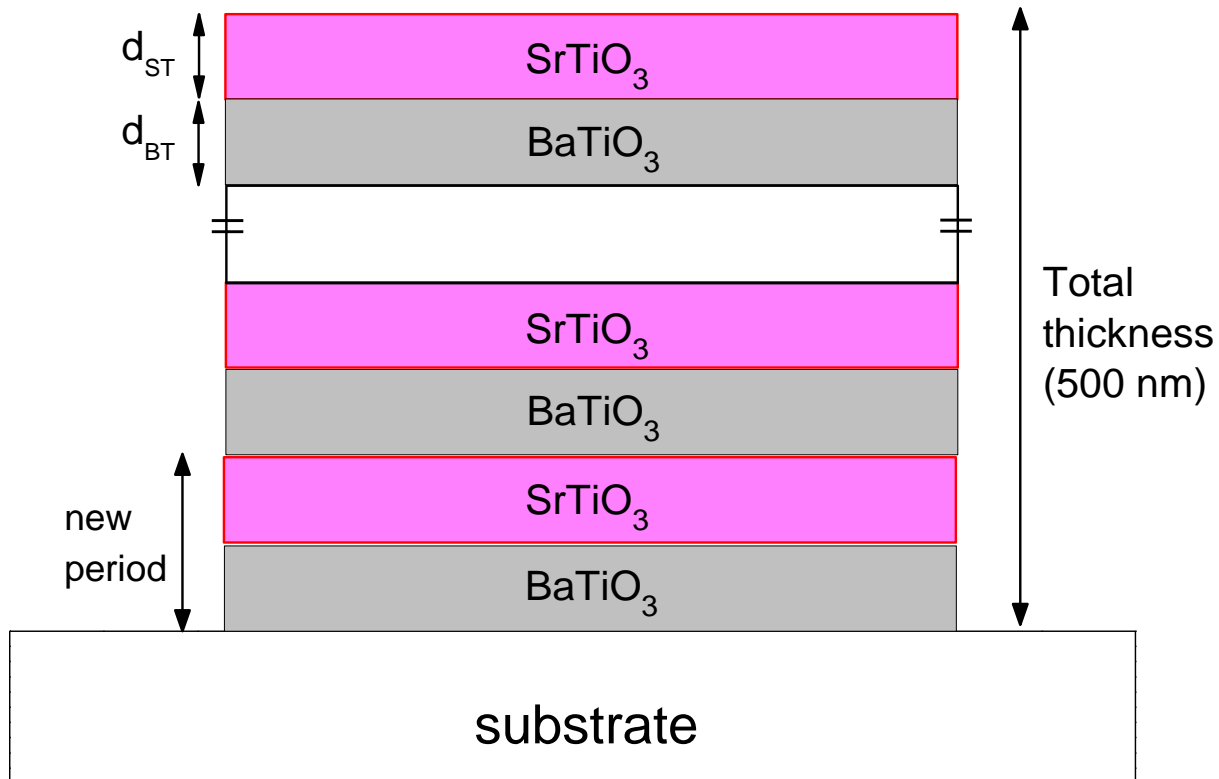
поляризационные характеристики спектров КРС пленок 38, 18 и 12 нм характерны для орторомбической фазы *aa*, которая реализуется в пленках в случае положительных деформаций несоответствия

# Фазовая диаграмма «деформация несоответствия - температура» для пленок BST-0.8



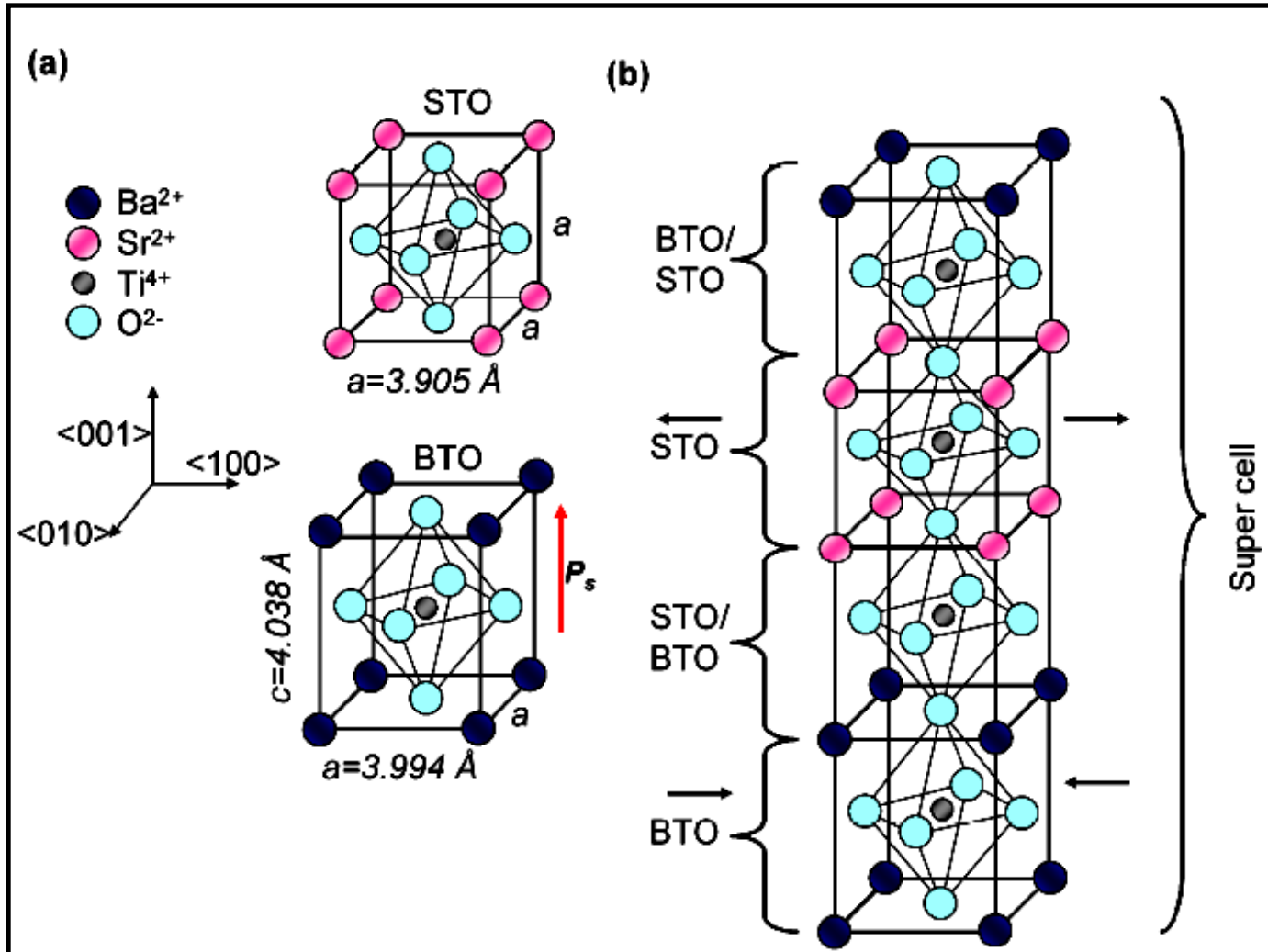
Фазовая диаграмма «деформация несоответствия - температура» по данным работы  
Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. // Physical Review B. **79**, 144118 (2009).

# Superlattices BaTiO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub>



**Both BT and ST layers forming the superlattice are strained due to the lattice mismatch**

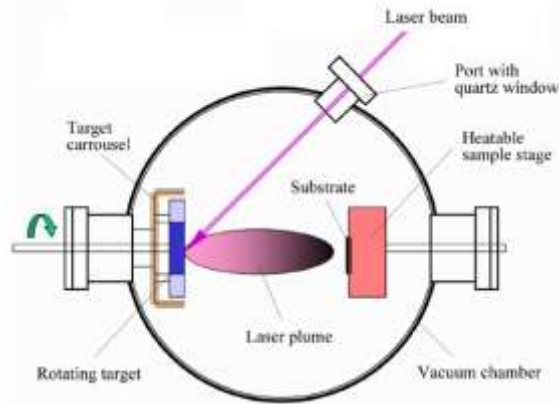
# Superlattices BaTiO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub>



Both BT and ST layers forming the superlattice are strained due to the lattice mismatch

# Pulsed laser deposition

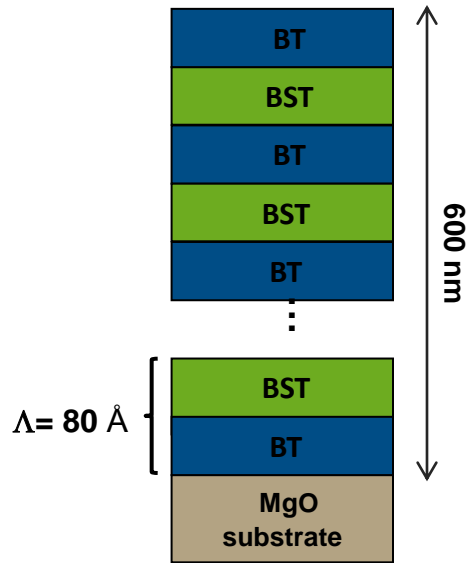
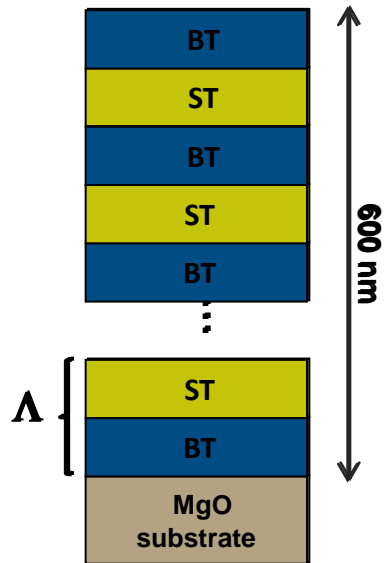
From targets:  
 $\text{BaTiO}_3$   
 $\text{SrTiO}_3$   
 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$



Parameters of SL film deposition:  
 $\text{O}_2 = 200 \text{ mT}$ ,  
 $T_s = 830^\circ \text{C}$   
 Laser:  
 $\lambda = 248 \text{ nm}$   $f = 10 \text{ Hz}$ ,  
 $E = 300 \text{ mJ}$

$\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  (BT/ST)

BT/ $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BT/BST)



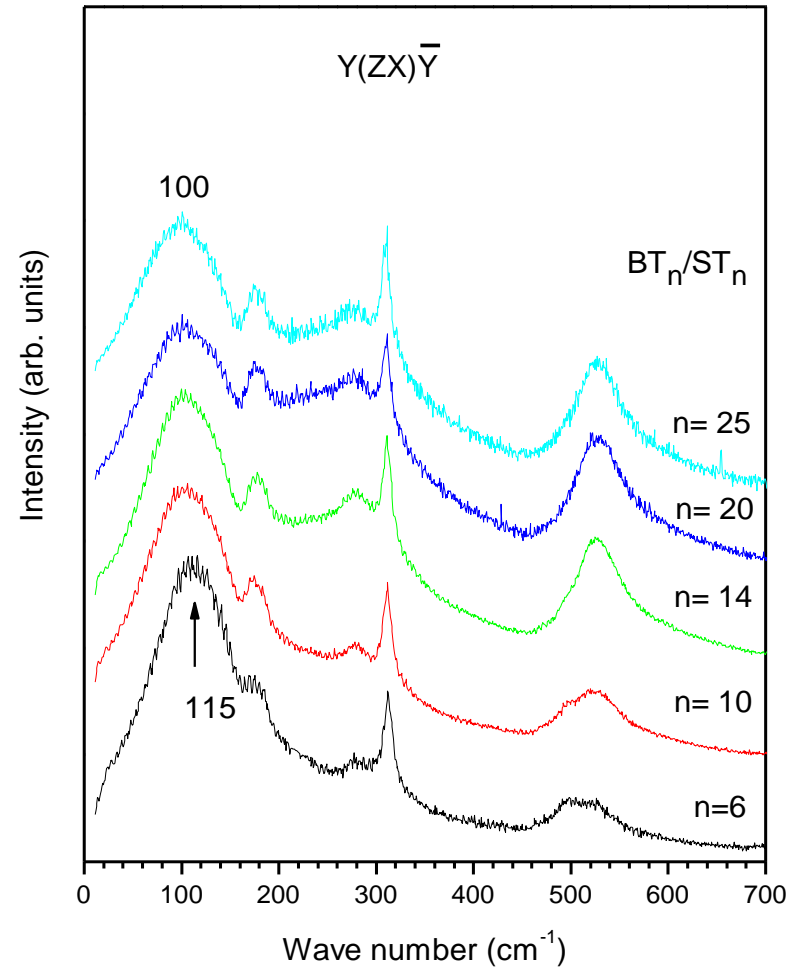
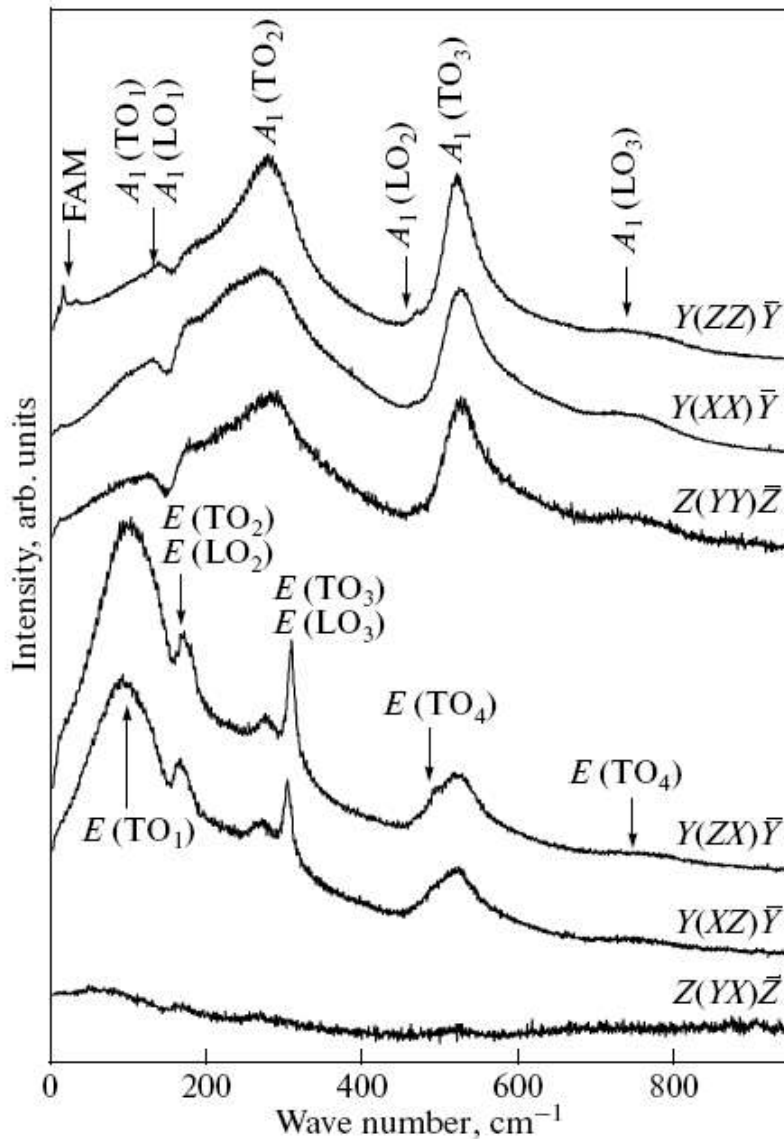
R. Das  
 N. Ortega  
 A. Kumar  
 R. S. Katiyar

University of Puerto Rico

$\sim 10 \text{ \AA} < \Lambda < 80 \text{ \AA}$

$x = (0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1)$

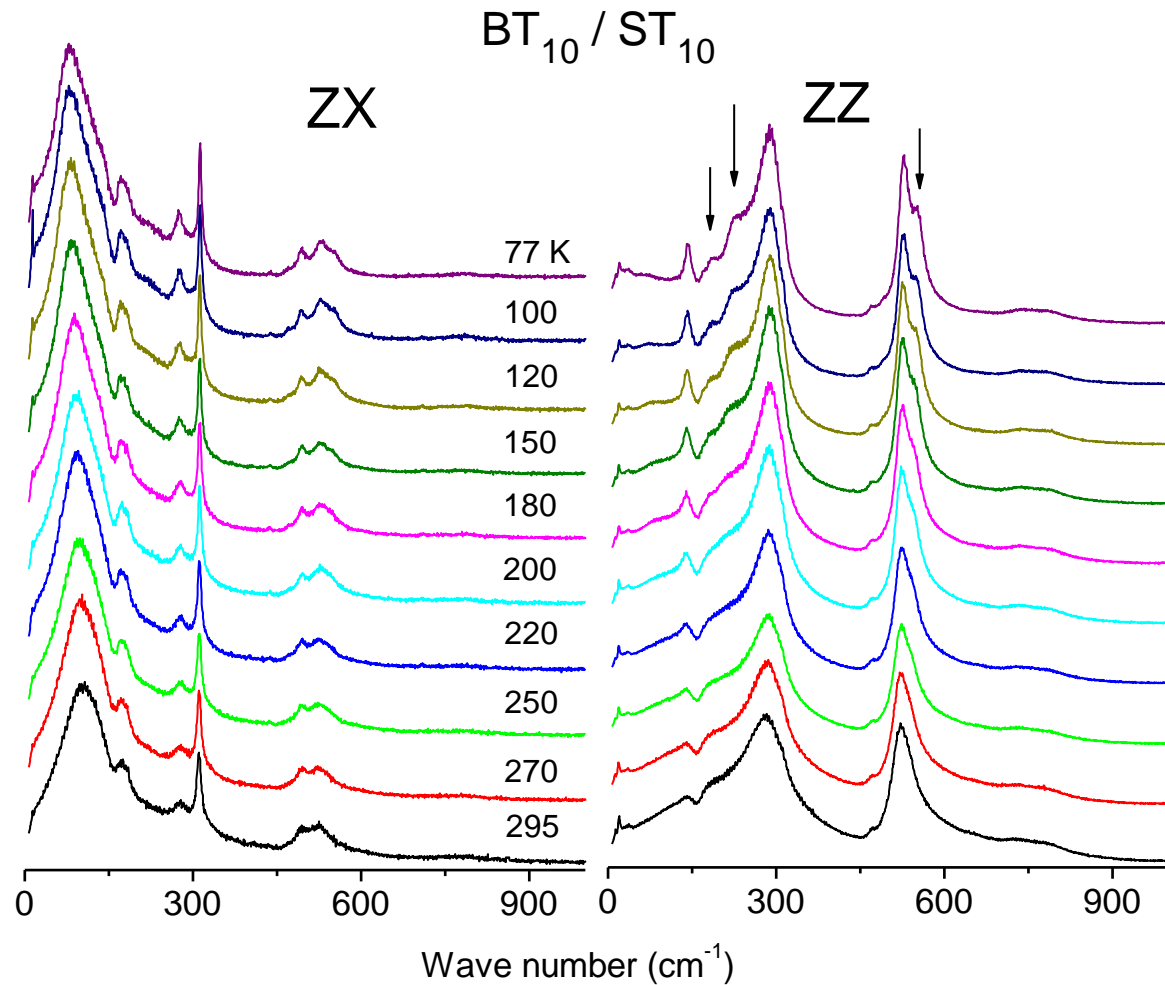
# Superlattices BaTiO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub>



R. R. Das, Yu. I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, and R. S. Katiyar, Phys. Rev. B **69**, 132302 (2004).

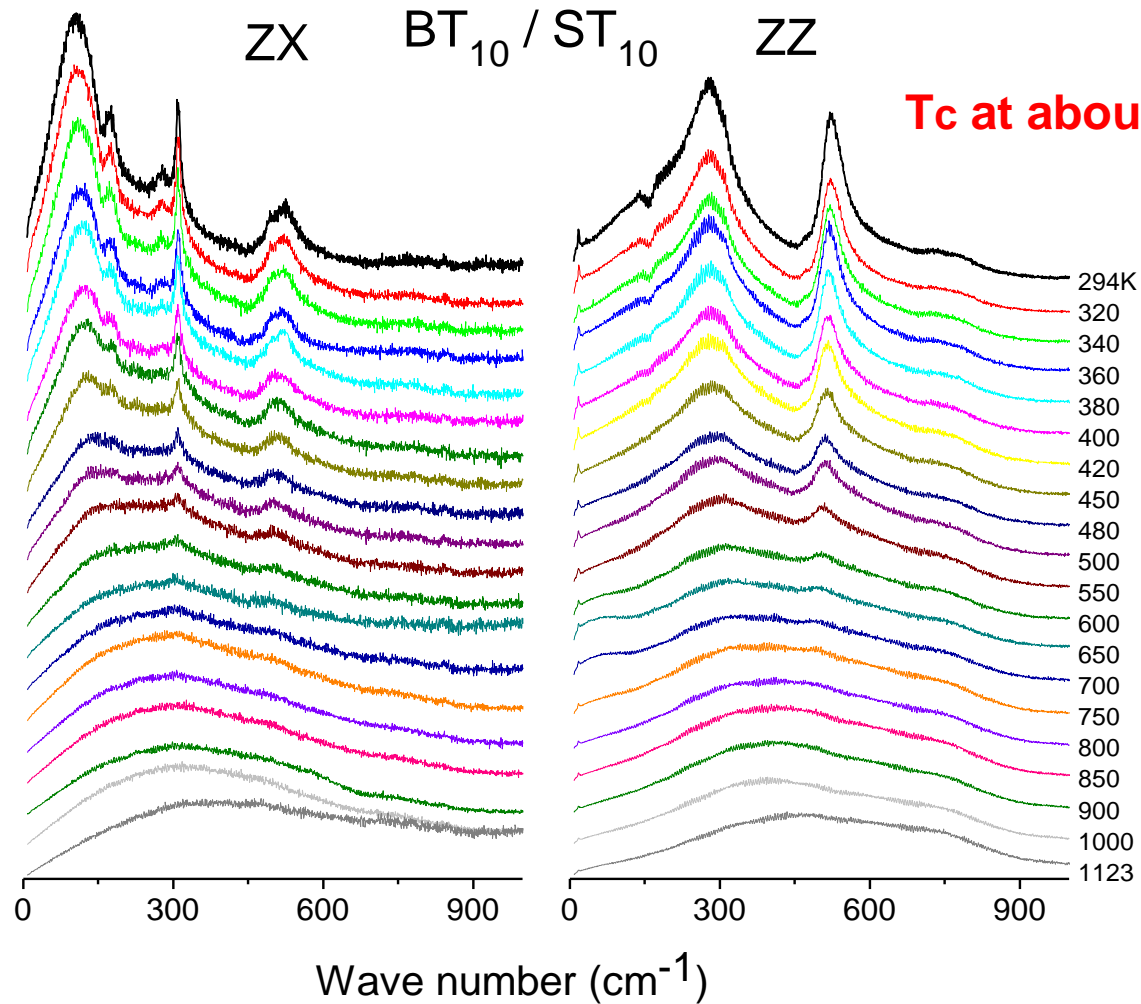


# Raman spectra of $\text{BT}_{10}/\text{ST}_{10}$ superlattice



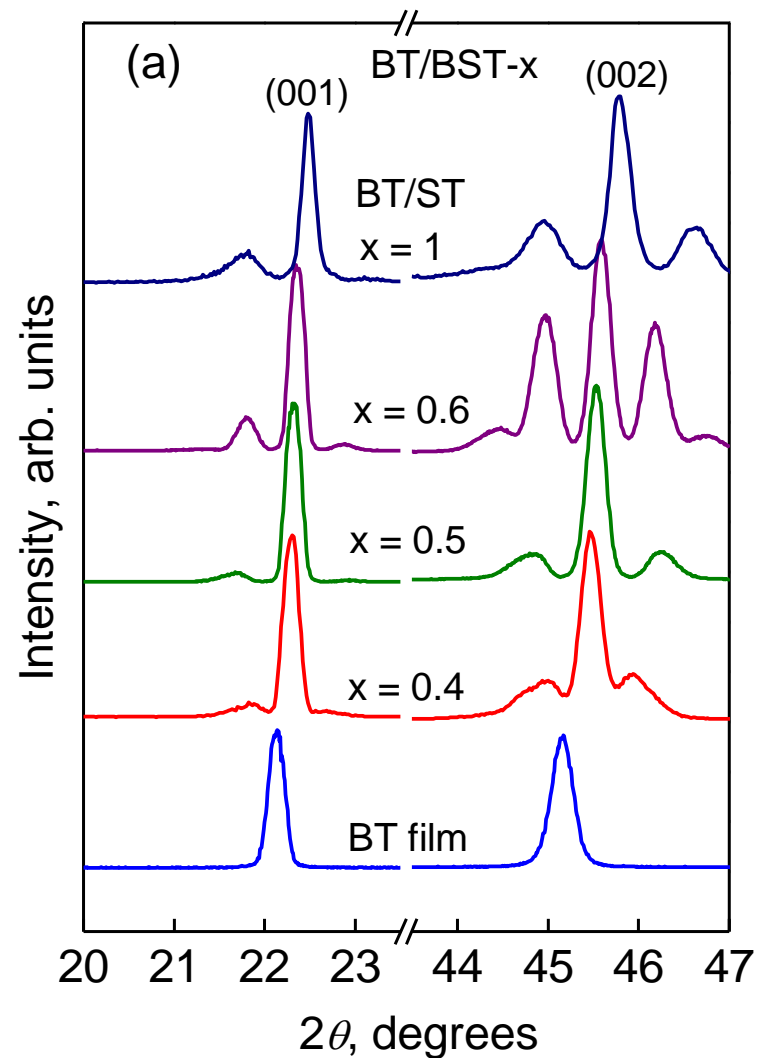
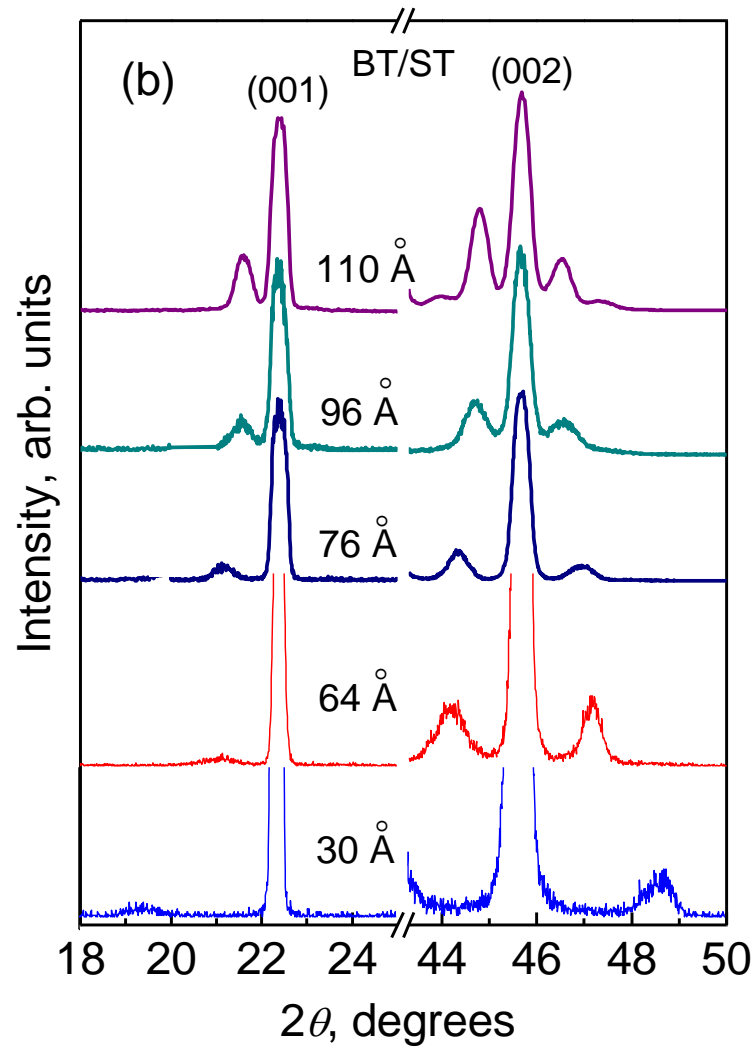
**Structural phase transition at 105 K in ST layers is missing**

# Raman spectra of BT<sub>10</sub>/ST<sub>10</sub> superlattice



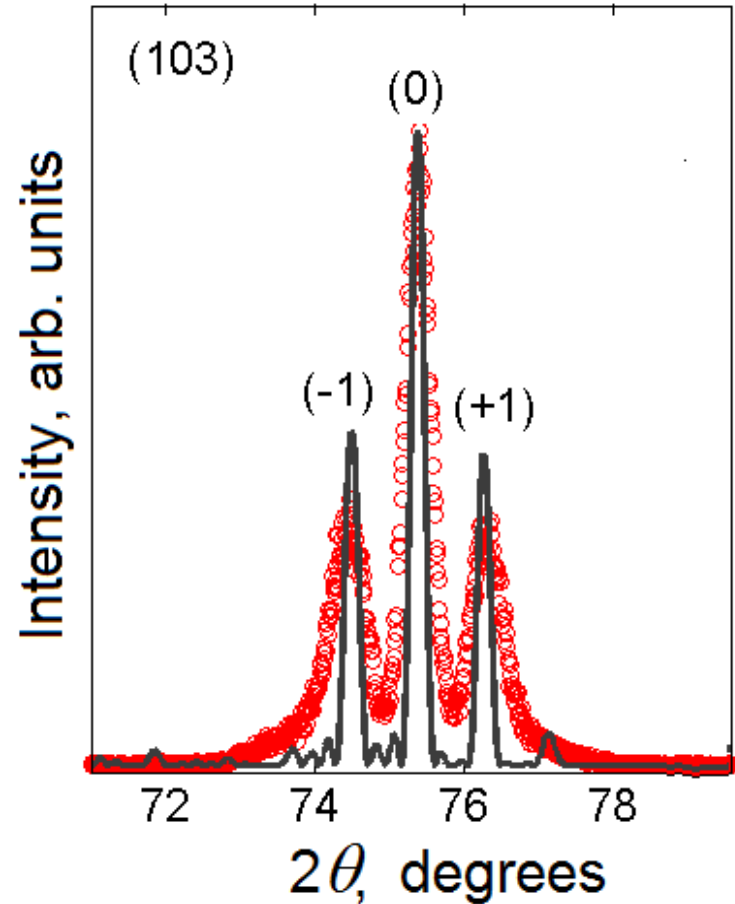
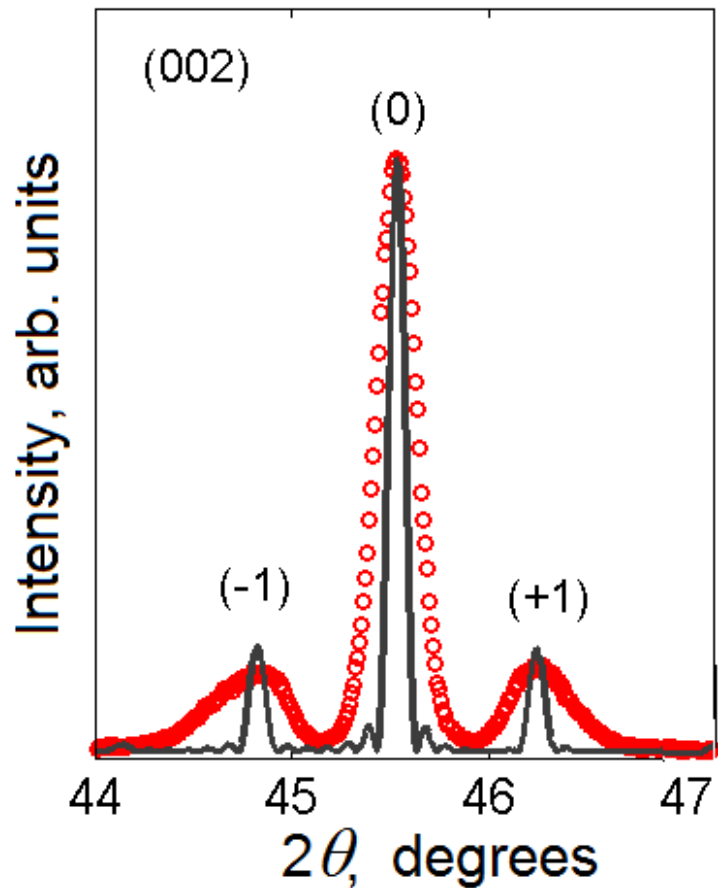
R.S. Katiyar, Yu.I. Yuzyuk. Stress relaxation effects in ferroelectric thin films and superlattices. **Ferroelectrics** 2006, v. 334, p. 211 – 222.

# X-ray diffraction study

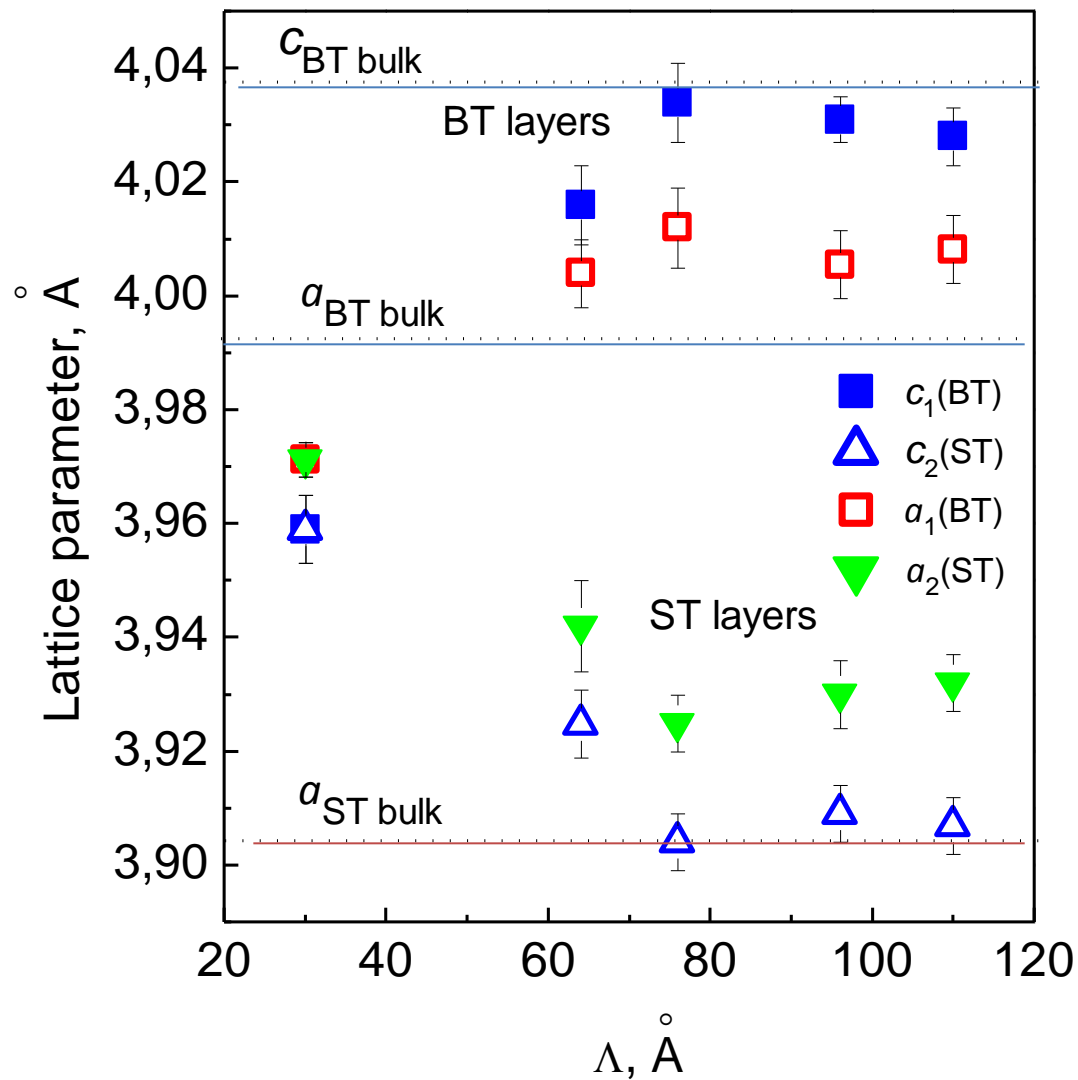
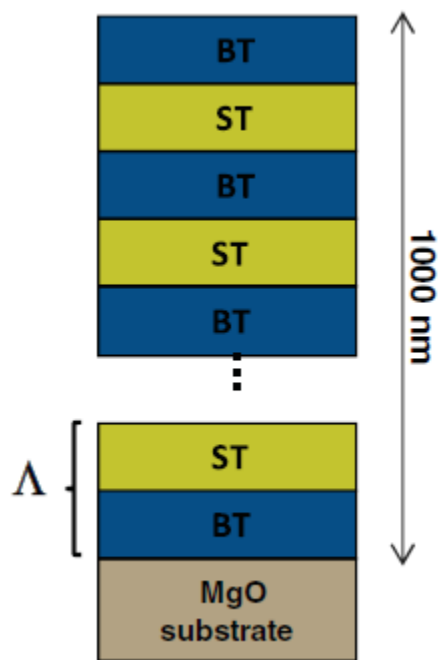


# XRD data treatment

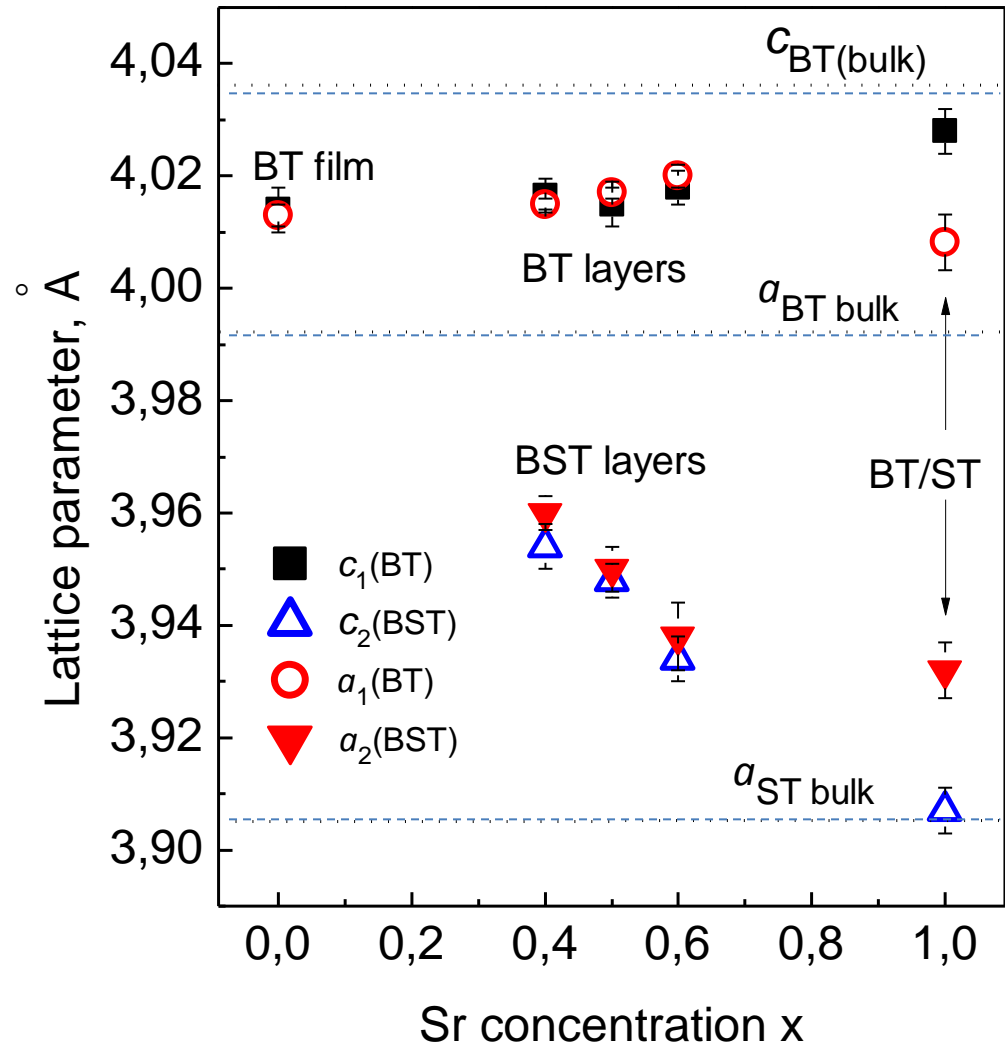
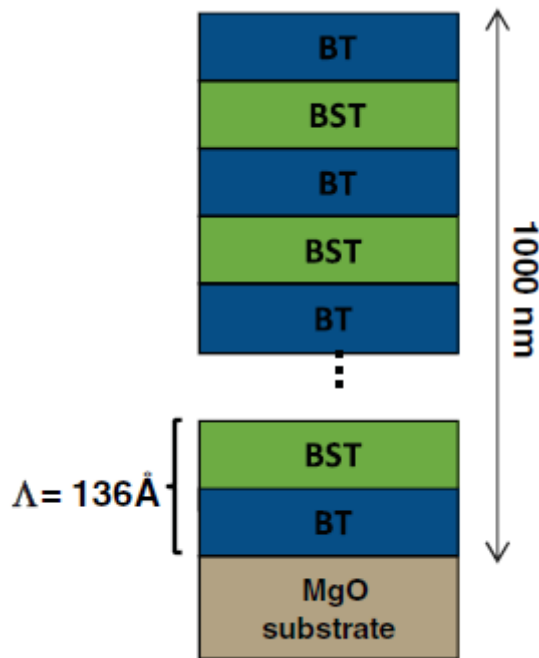
$$\Lambda = \lambda/2 (\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n)$$



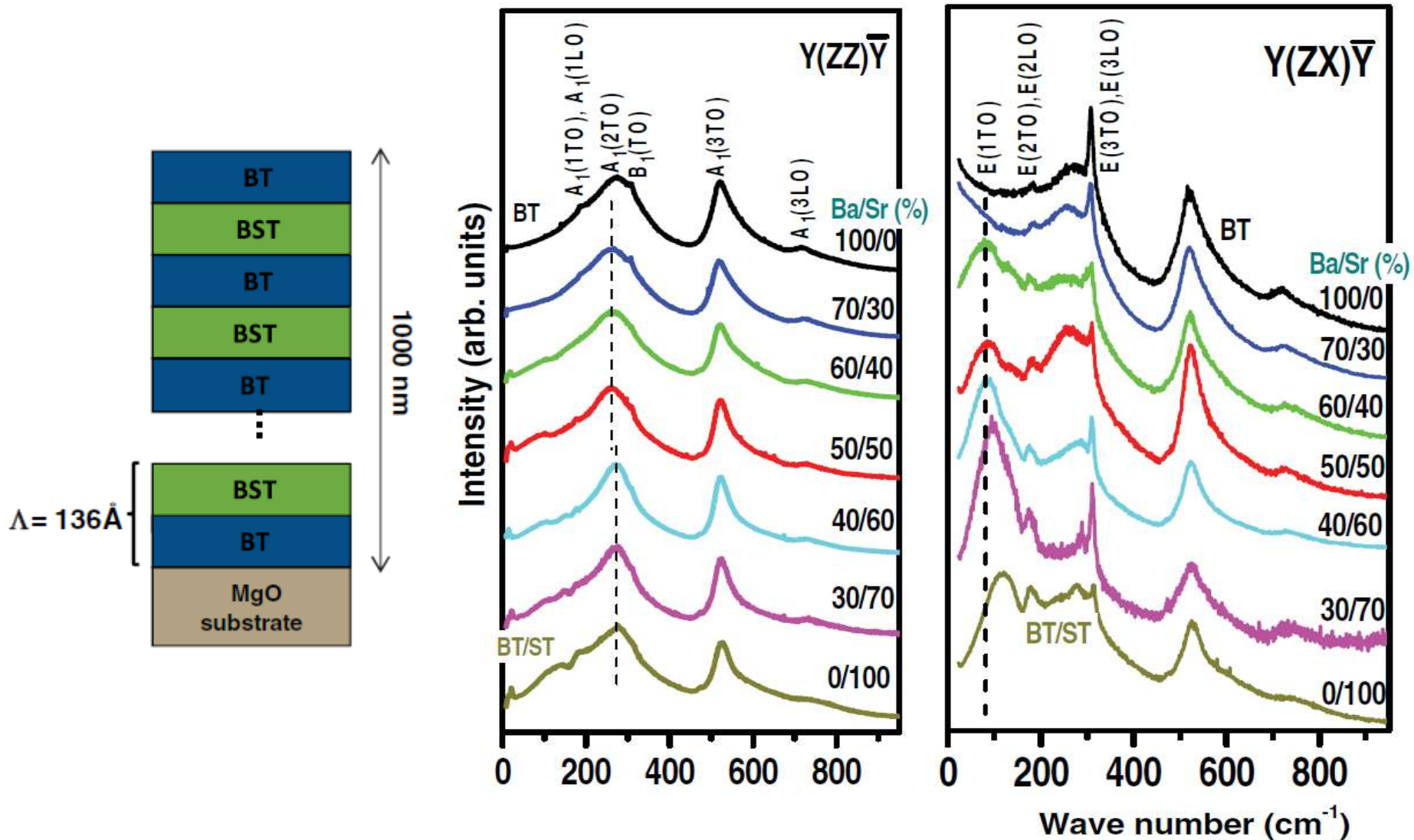
# XRD data treatment



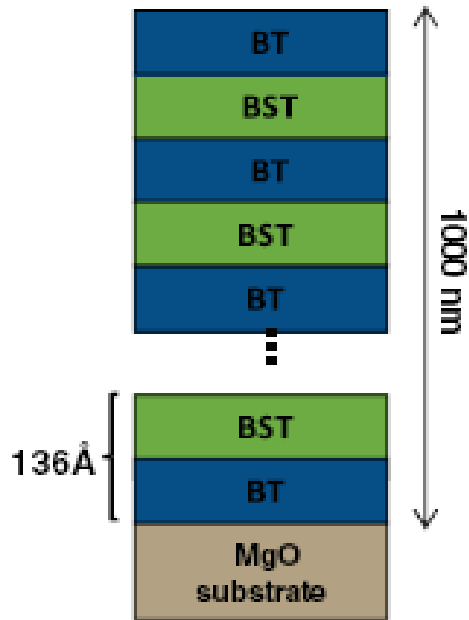
# XRD data treatment



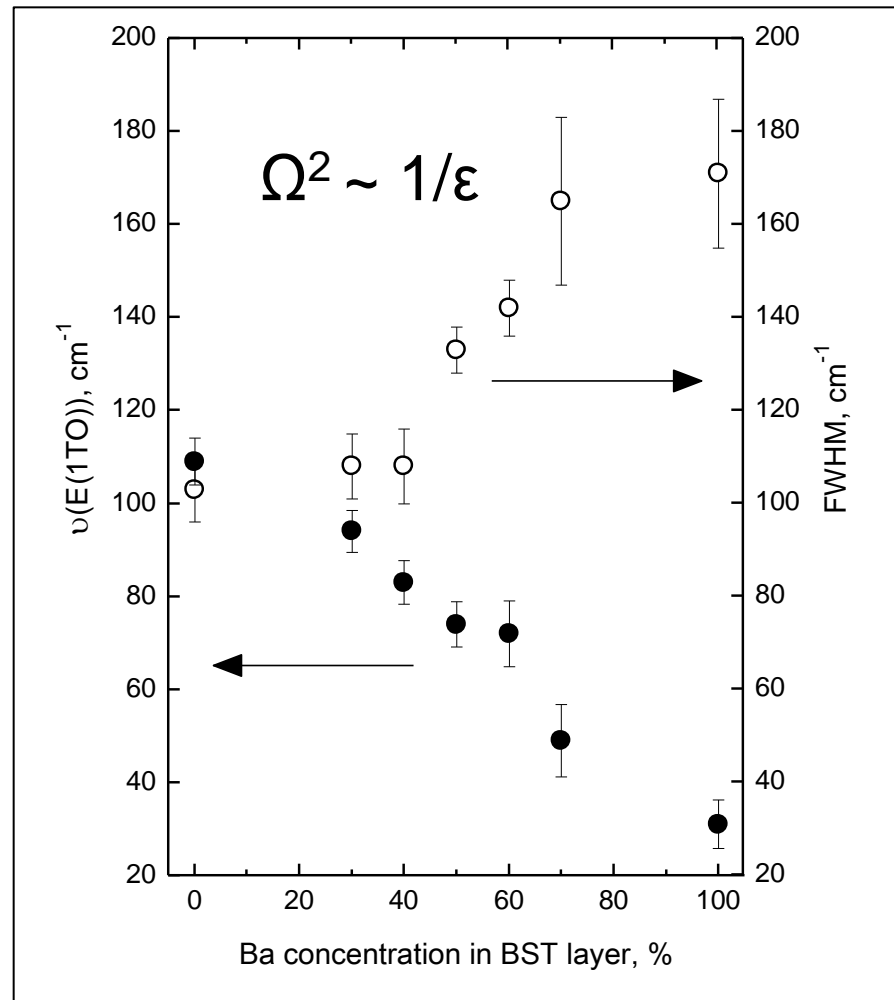
# Raman spectra of BT/BST superlattice



# Superlattices $\text{BaTiO}_3/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$



The soft mode parameters can be largely changed

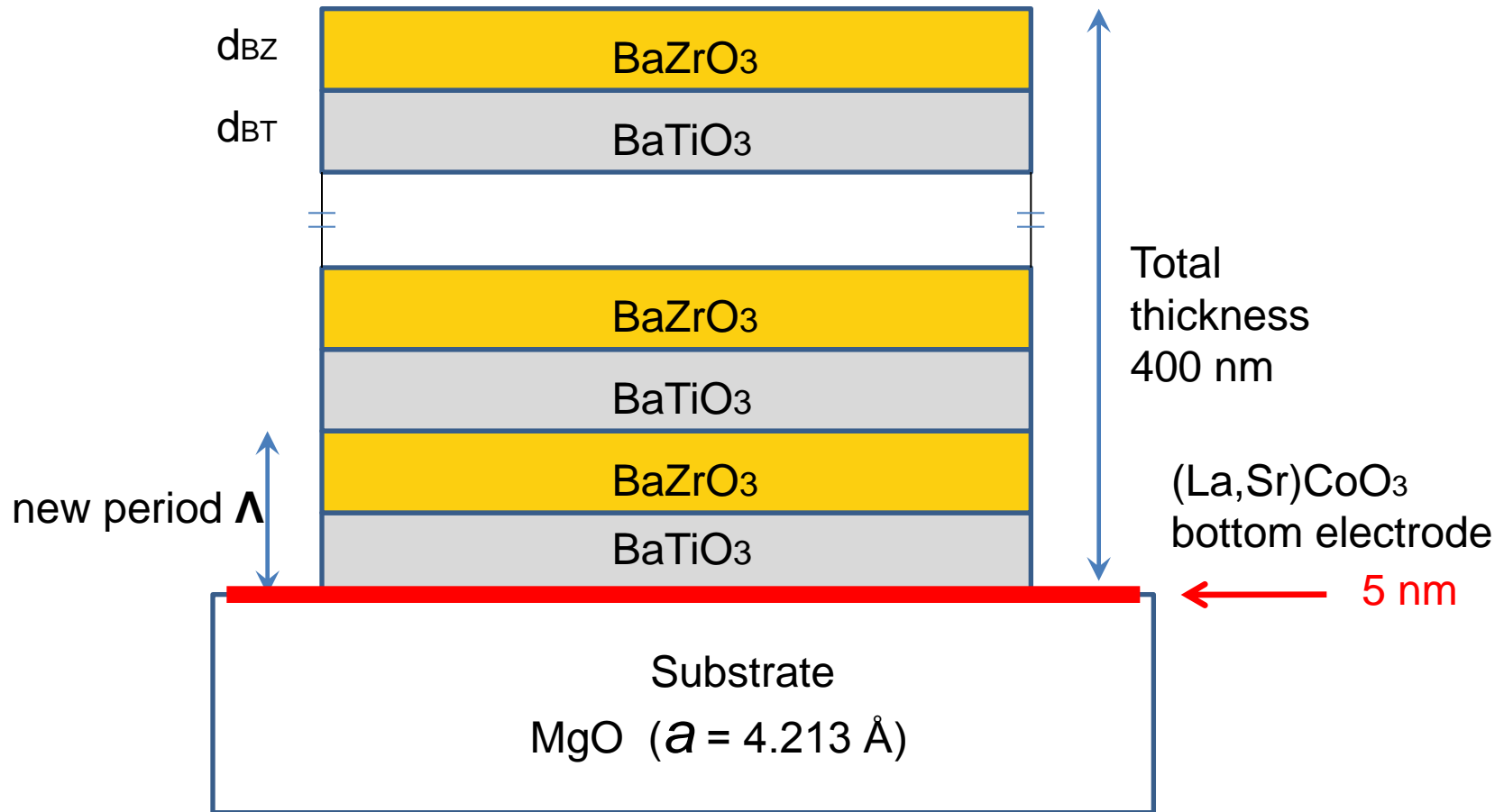


N. Ortega, A. Kumar, O.A. Maslova, Yu.I. Yuzyuk, J.F. Scott, R. S. Katiyar  
**Physical Review B.** – 2011. V.83, pp. 144108



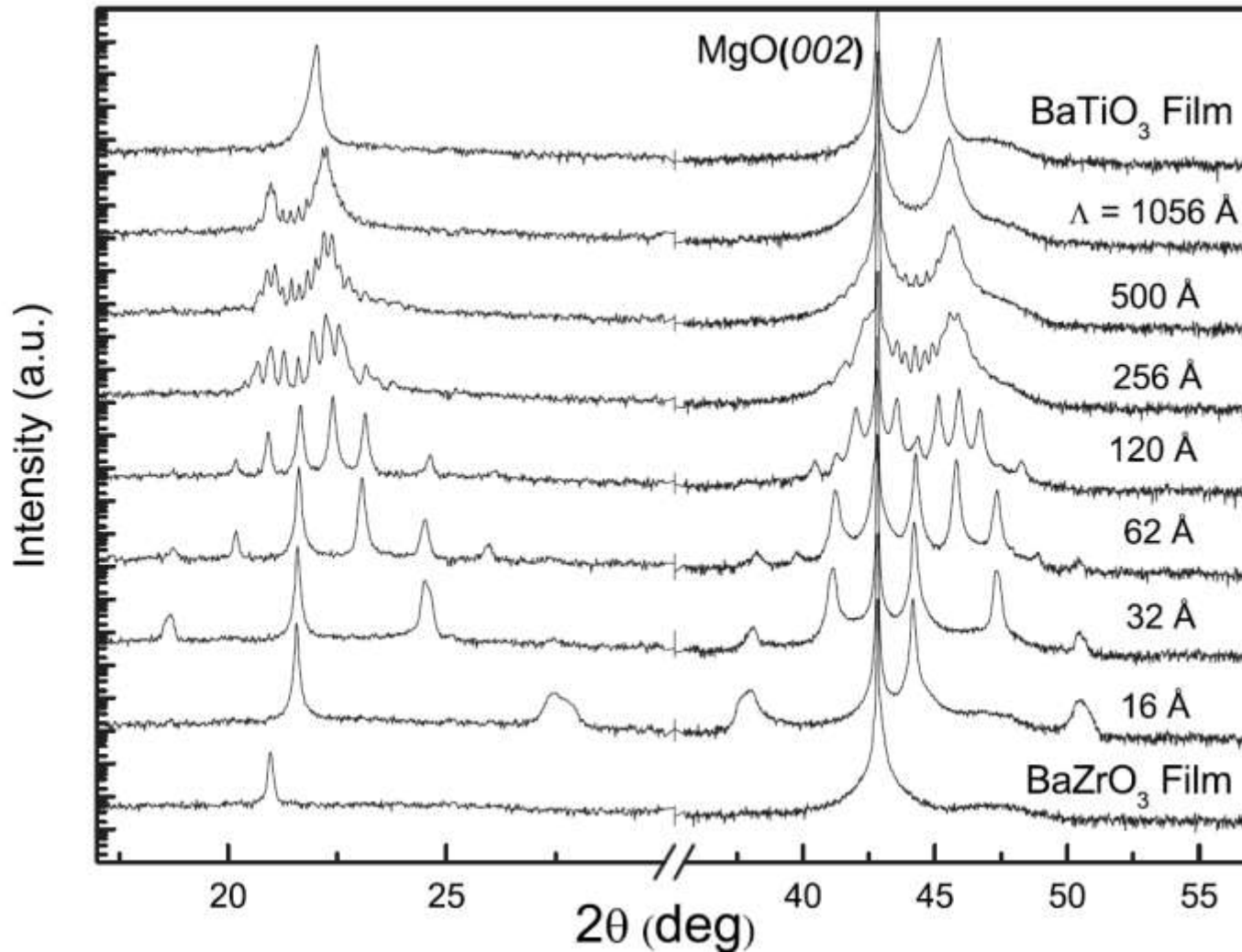
# Symmetrical $[\text{BaTiO}_3]_{N/2} / [\text{BaZrO}_3]_{N/2}$ superlattices

Modulation periods  $\Lambda = d_{\text{BT}} + d_{\text{BZ}} = 16 \text{ \AA}$ ,  $32 \text{ \AA}$ ,  $62 \text{ \AA}$ ,  $120 \text{ \AA}$ ,  $256 \text{ \AA}$ ,  $500 \text{ \AA}$ , and  $1056 \text{ \AA}$ .



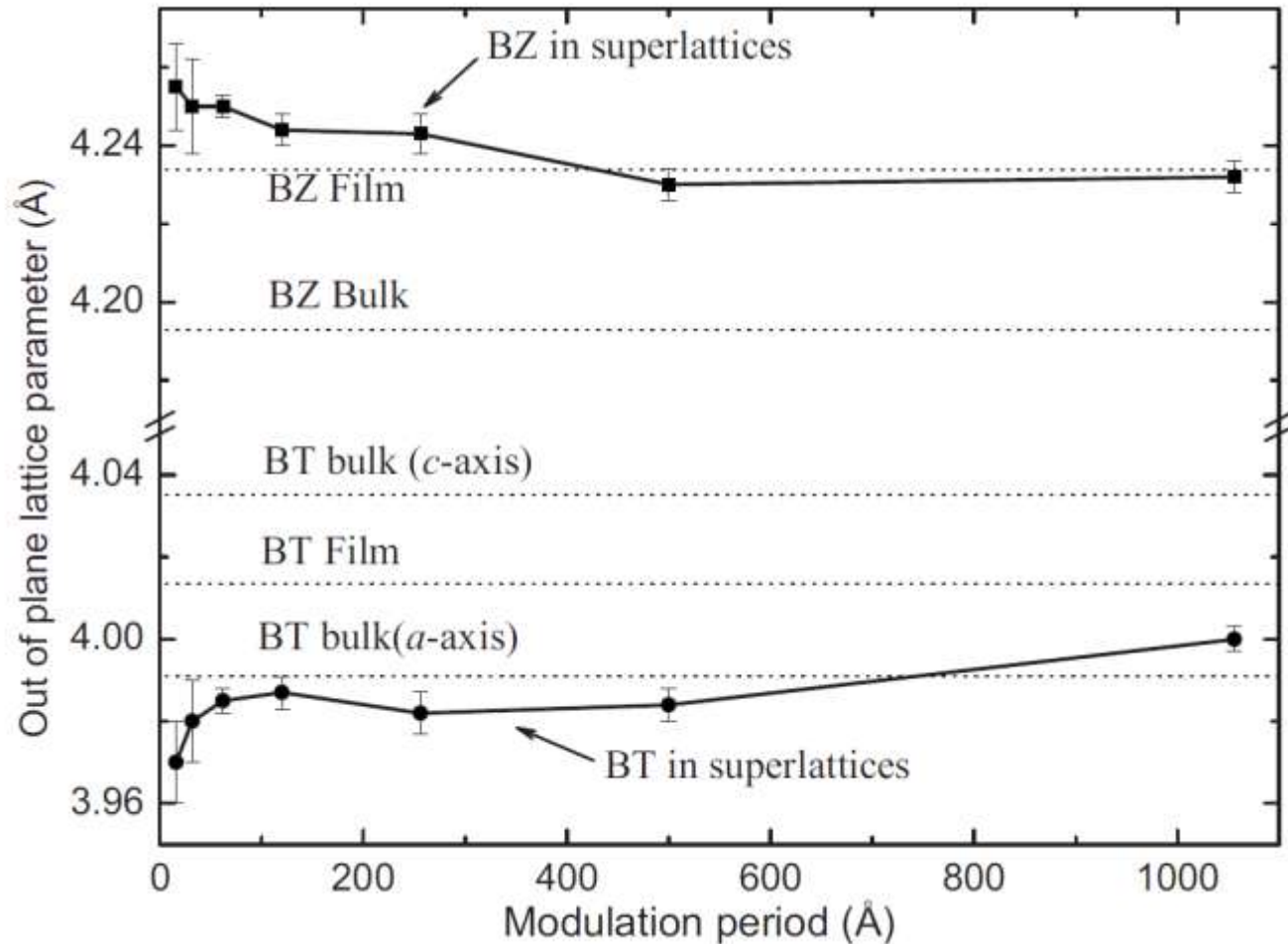
Bulk lattice parameters of cubic BaZrO<sub>3</sub>  $a_{\text{BZ}} = 4.192 \text{ \AA}$   
and tetragonal BaTiO<sub>3</sub>  $a_{\text{BT}} = 3.992 \text{ \AA}$  and  $c_{\text{BT}} = 4.036 \text{ \AA}$

# X-ray diffraction patterns



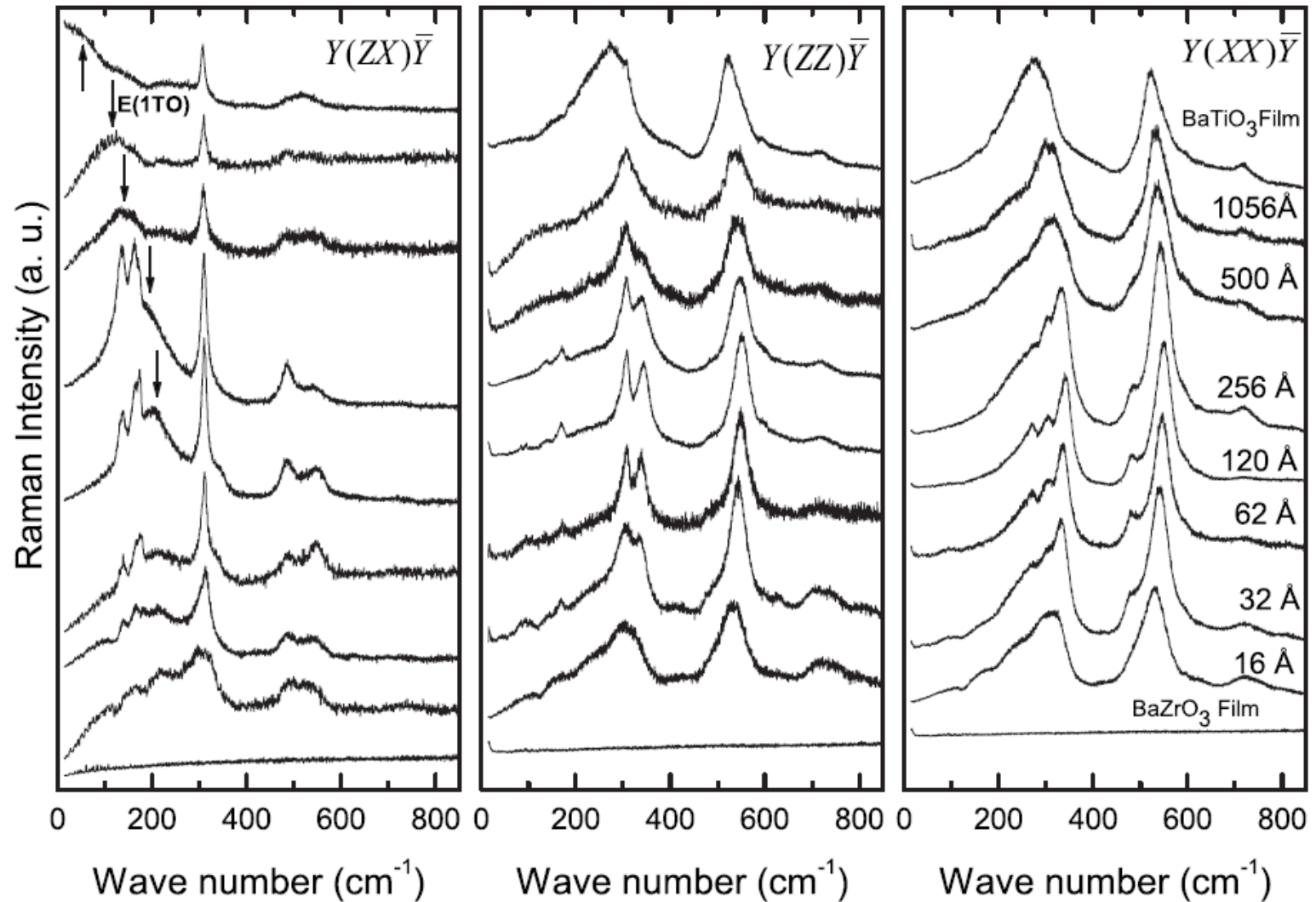
Satellite peaks, typical of modulated structures were observed for  $\Lambda \leq 256 \text{ \AA}$

# Lattice parameters of the layers



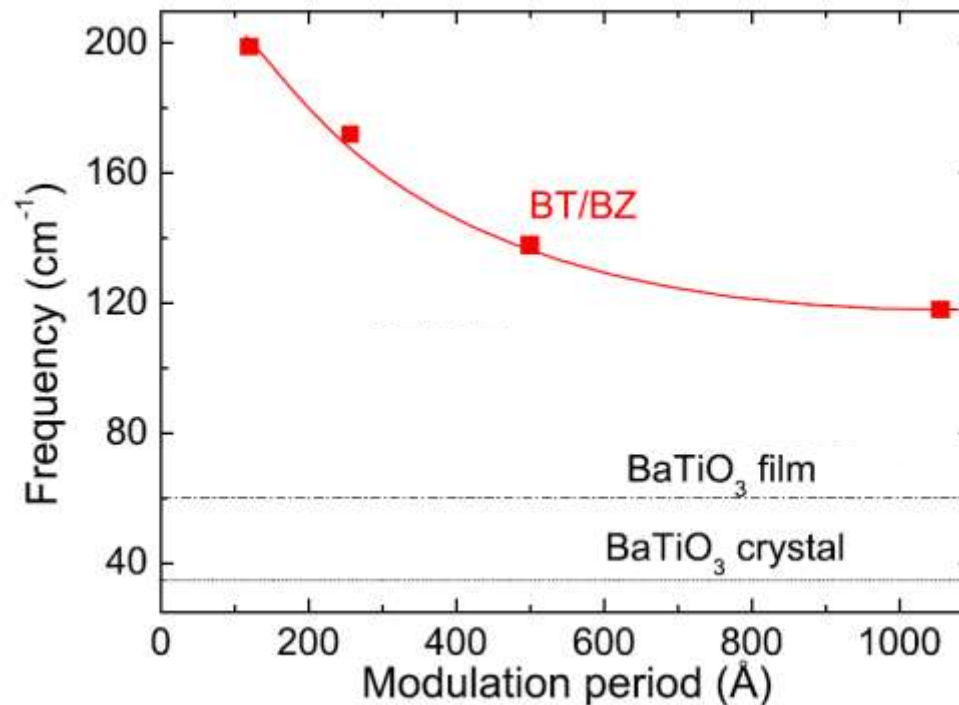
BZ layers are compressed in plane parallel to the substrate, while BT layers are under tensile stress with the polarization in the plane. Strains are partially relaxed for the large modulation periods.

# Room-temperature Raman spectra



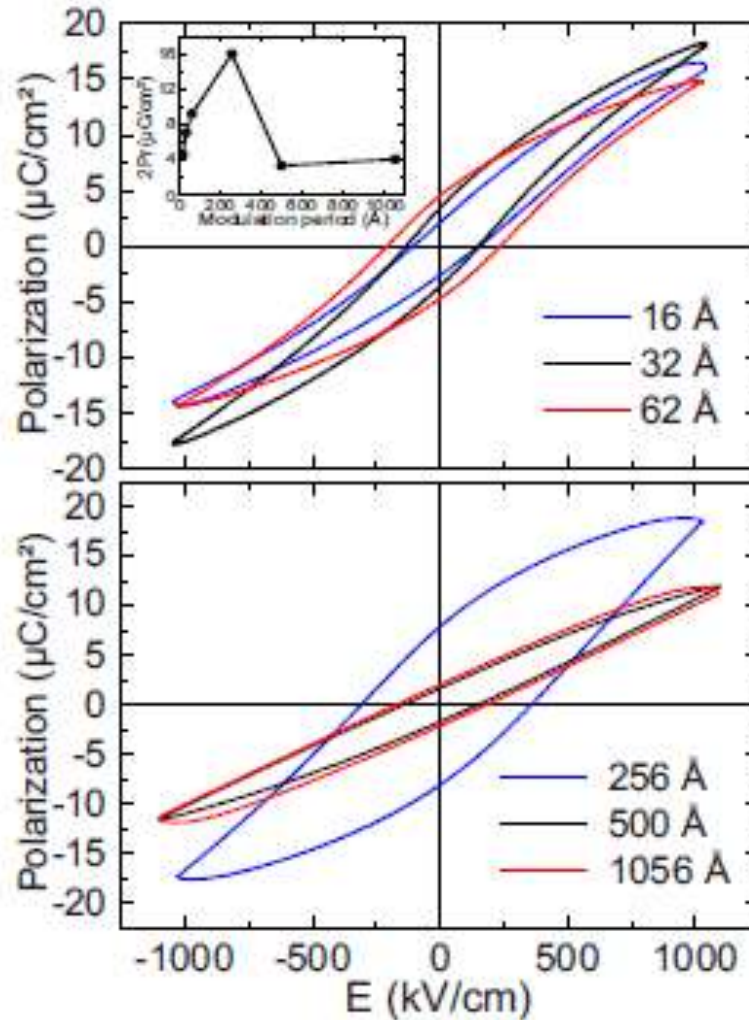
BZ film showed no Raman peaks, while BZ peaks appeared in superlattices with  $\Lambda \leq 256 \text{ \AA}$

# E(TO) soft mode in symmetrical BT/BZ superlattices



BT layers are either monoclinic ( $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3$ ) or orthorhombic ( $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_1, 0$ ) with in-plane polarization, while BZ layers are tetragonal ( $0, 0, \mathbf{P}_3$ )

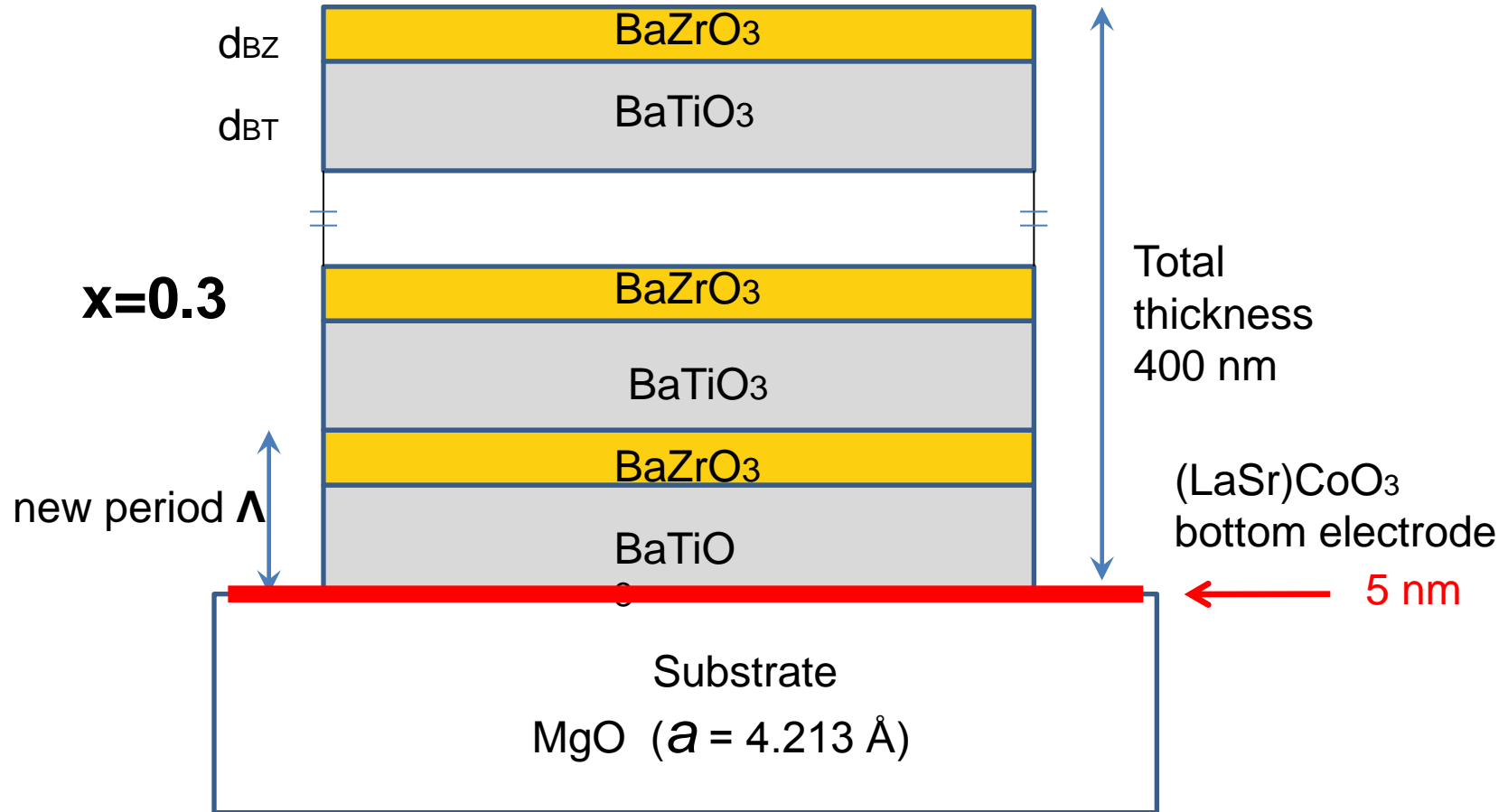
# *P-E* hysteresis loops



Remanent polarization exhibits a maximum of 16  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  at  $\Lambda=256 \text{ \AA}$

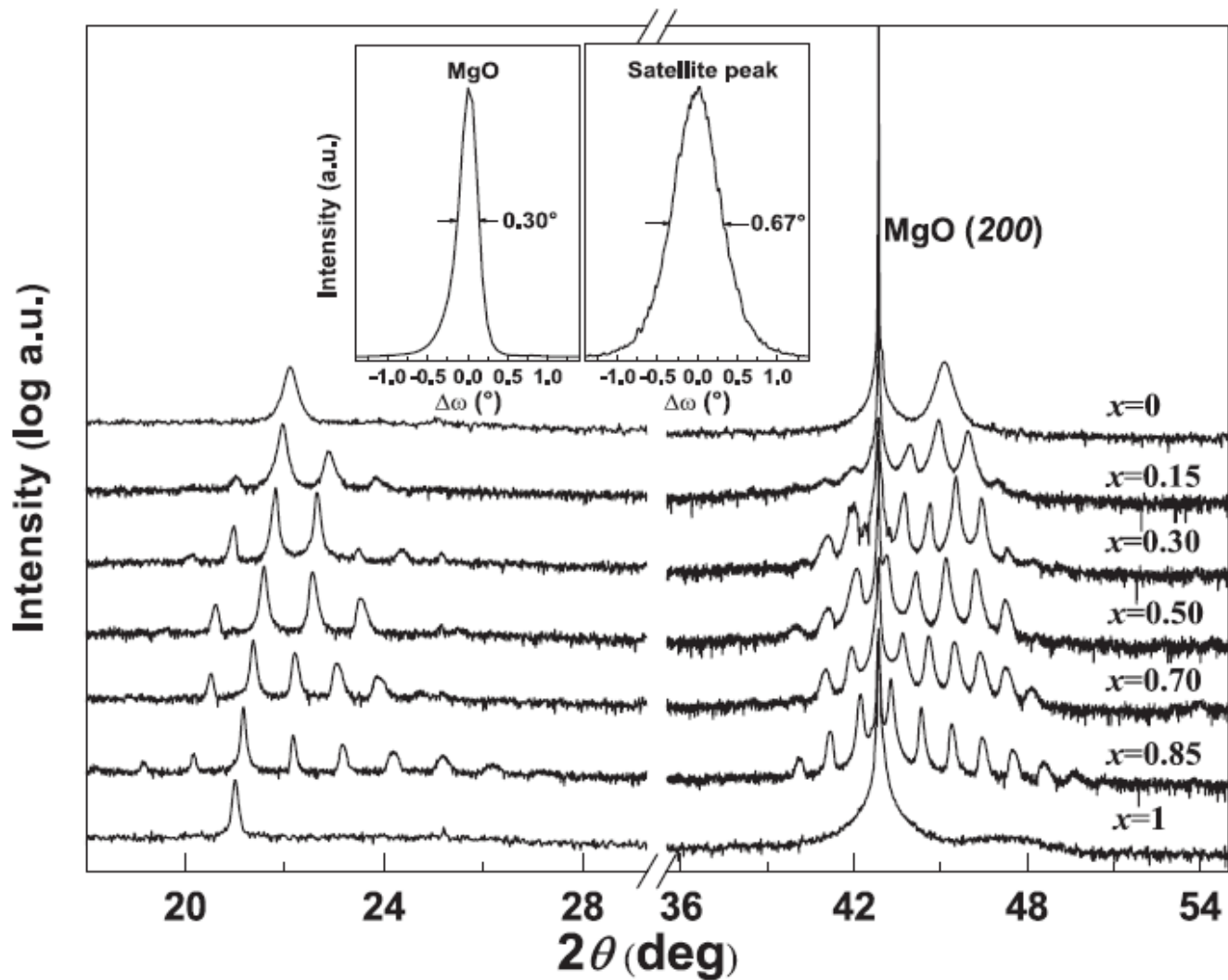
# Asymmetrical $[\text{BaTiO}_3]_{(1-x)} / [\text{BaZrO}_3]_x$ superlattices

Modulation period  $\Lambda$  fixed at = 100 Å, while  $x = 0, 0.15, 0.30, 0.50, 0.70, 0.85, 1.0$



Bulk lattice parameters of cubic BaZrO<sub>3</sub>  $a_{\text{BZ}}=4.192 \text{ \AA}$   
and tetragonal BaTiO<sub>3</sub>  $a_{\text{BT}}=3.992 \text{ \AA}$  and  $c_{\text{BT}}=4.036 \text{ \AA}$

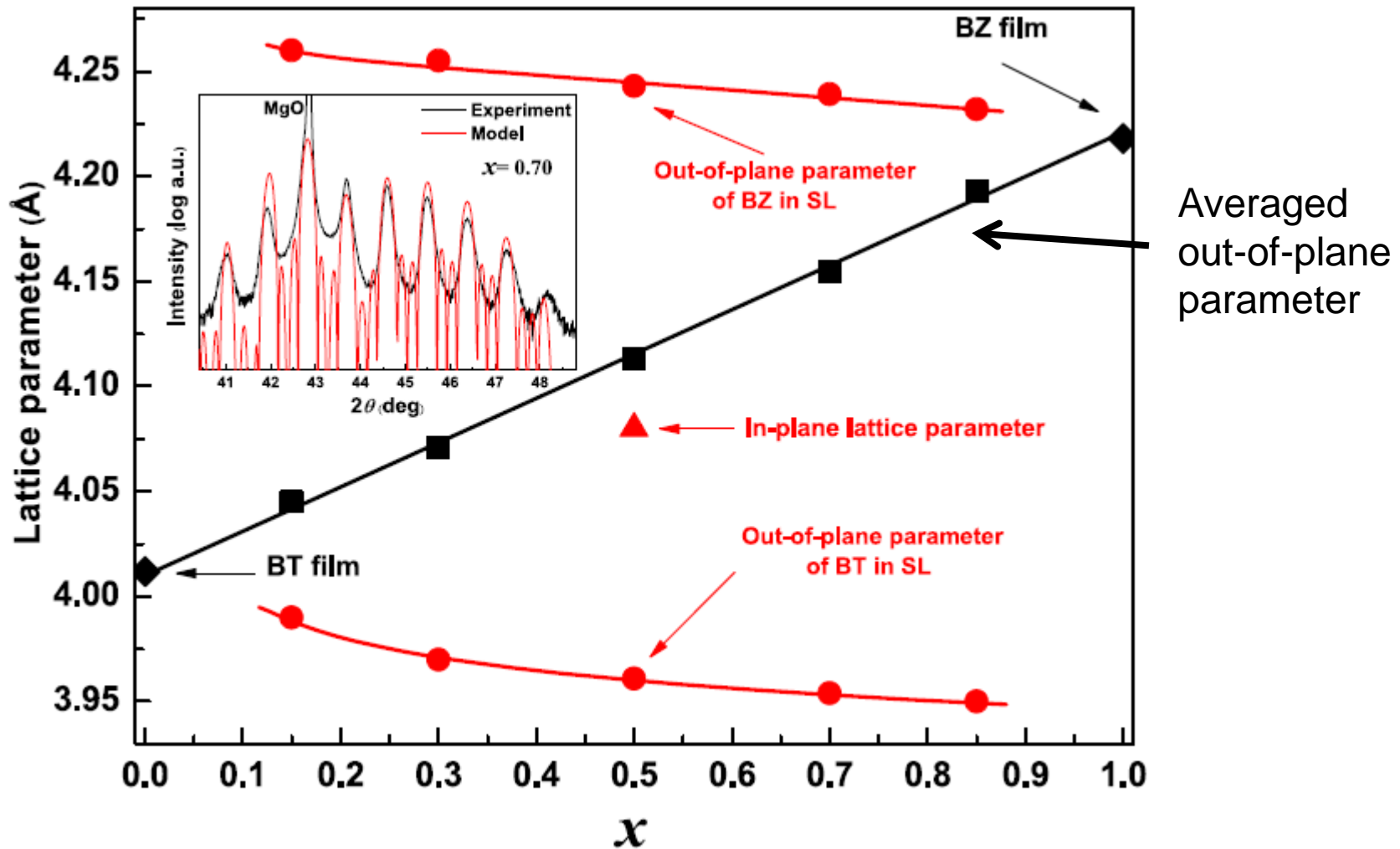
# X-ray diffraction patterns



$x$  – fraction of BZ layer within superlattice

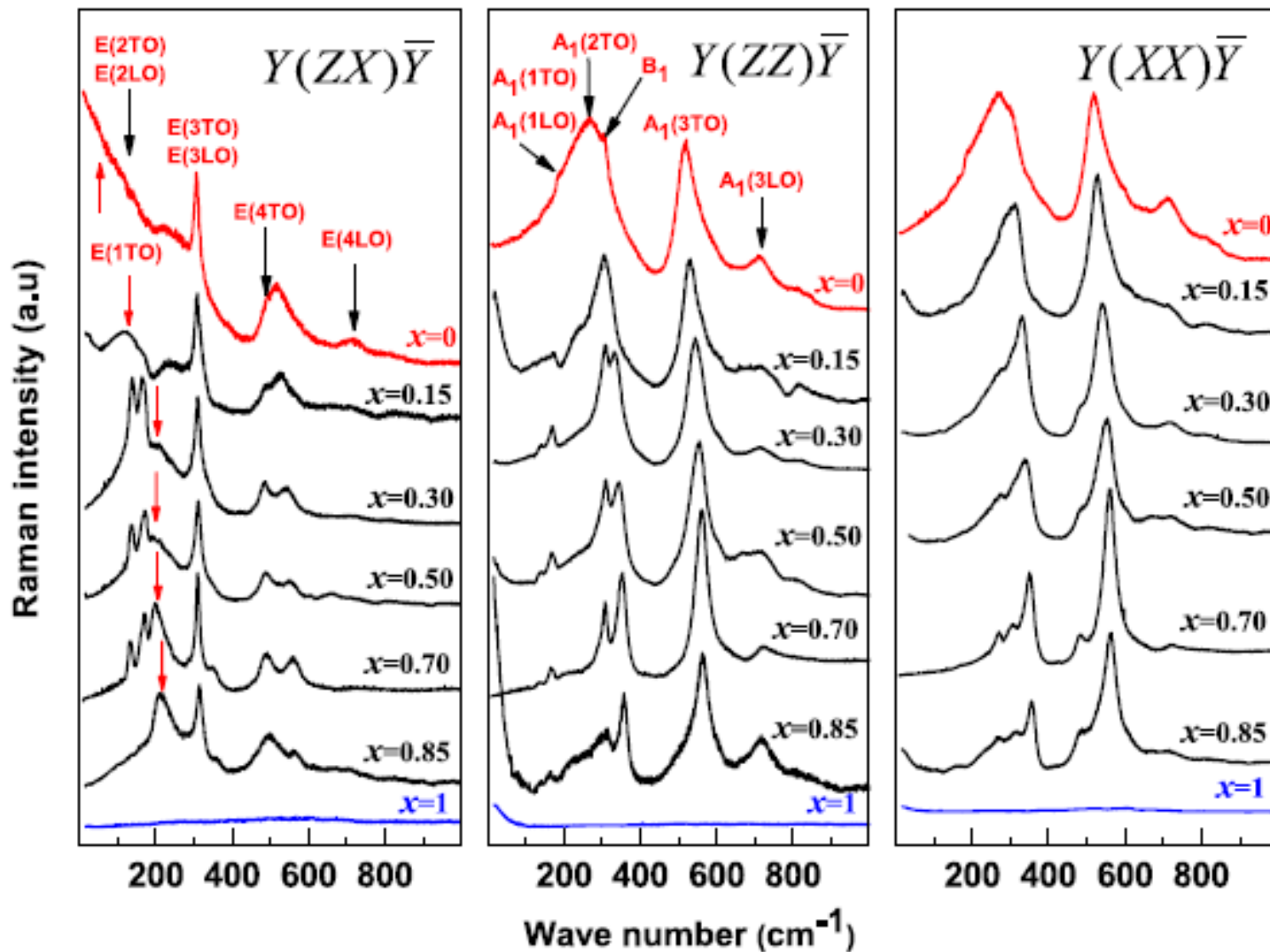


# Lattice parameters

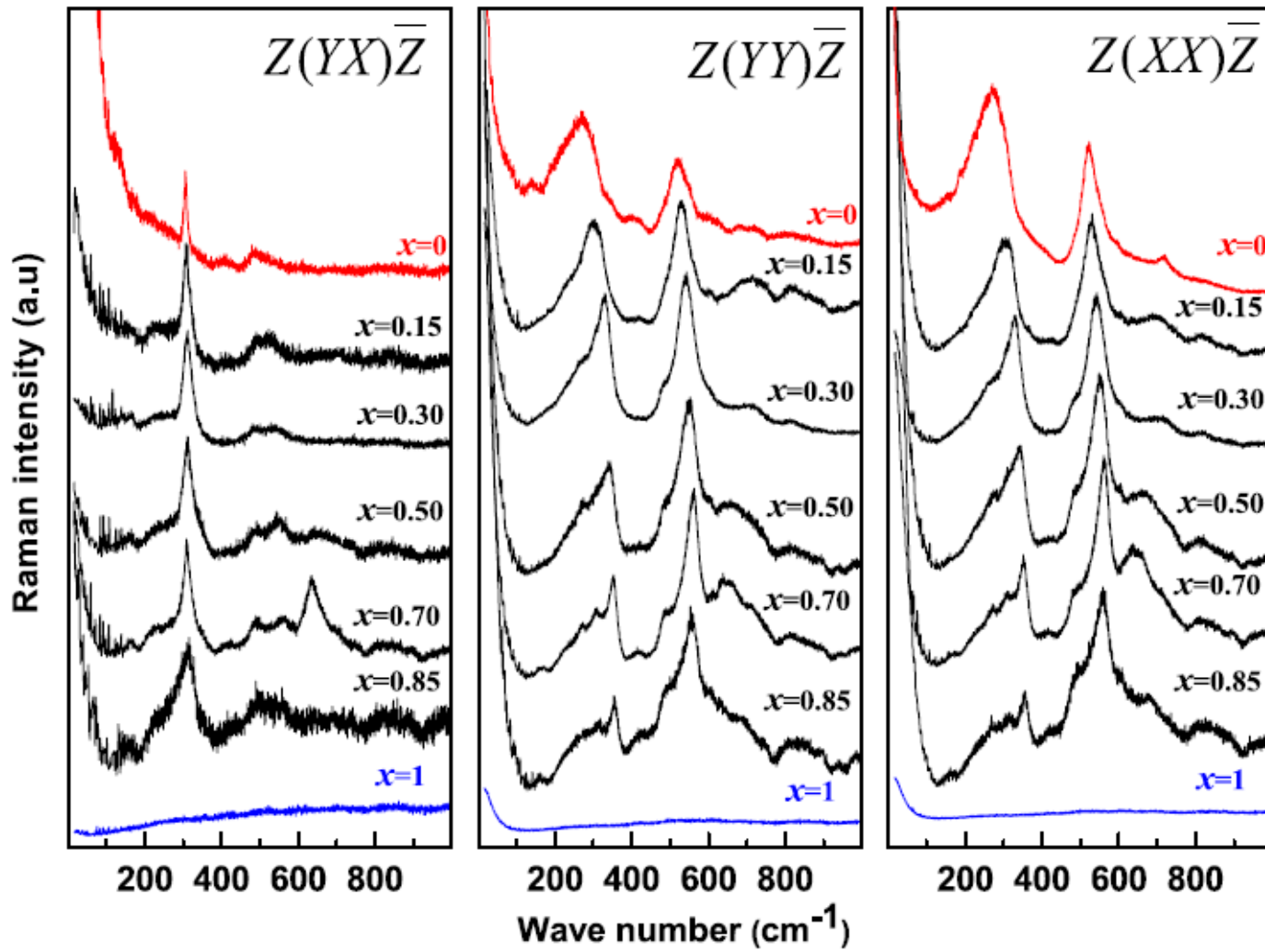


$x$  – fraction of BZ layer within superlattice

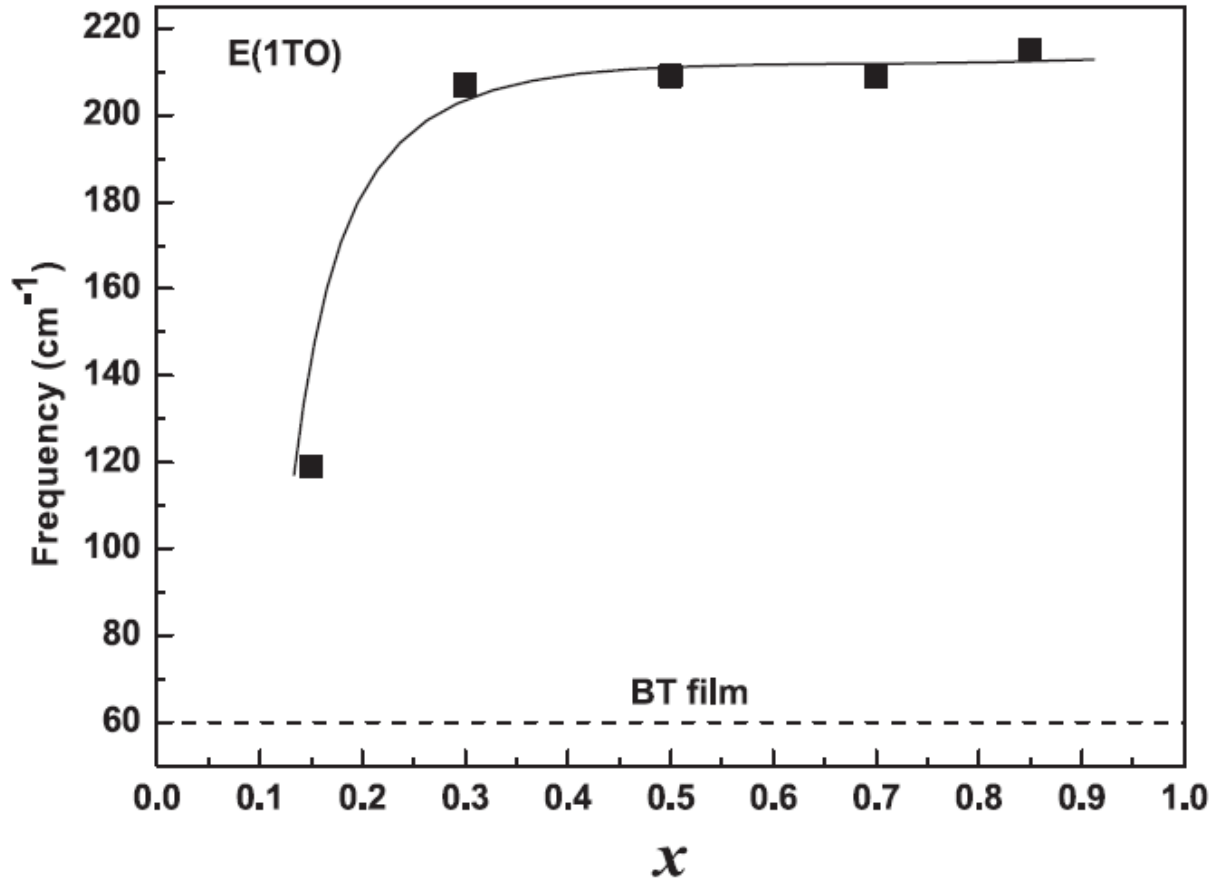
# Room-temperature Raman spectra



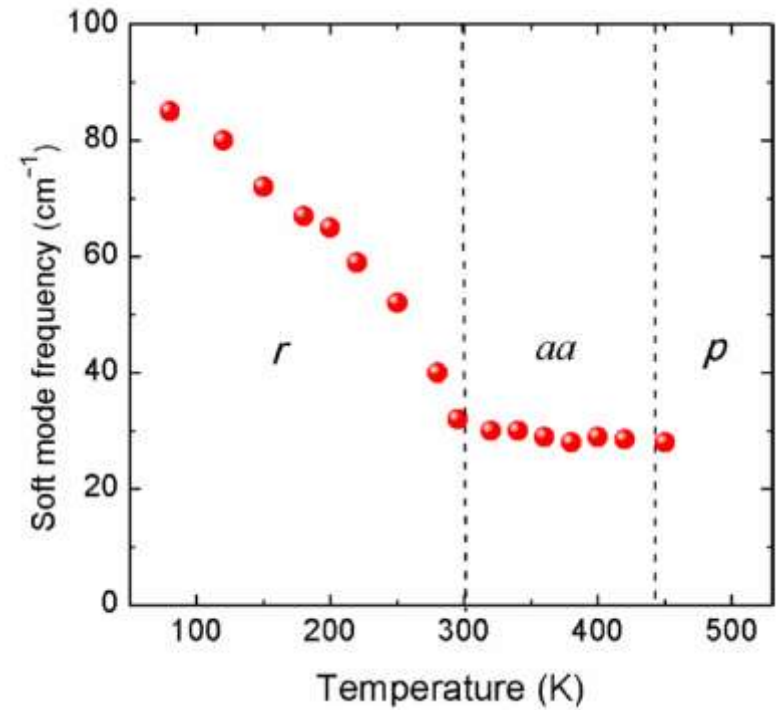
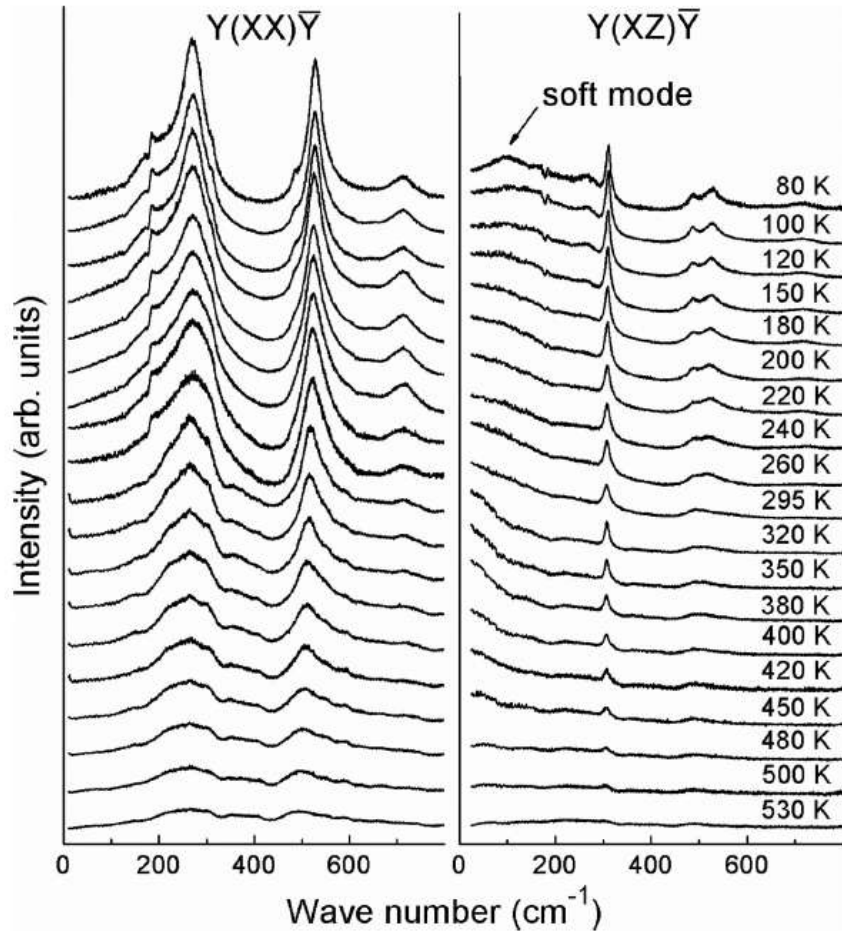
# Room-temperature Raman spectra



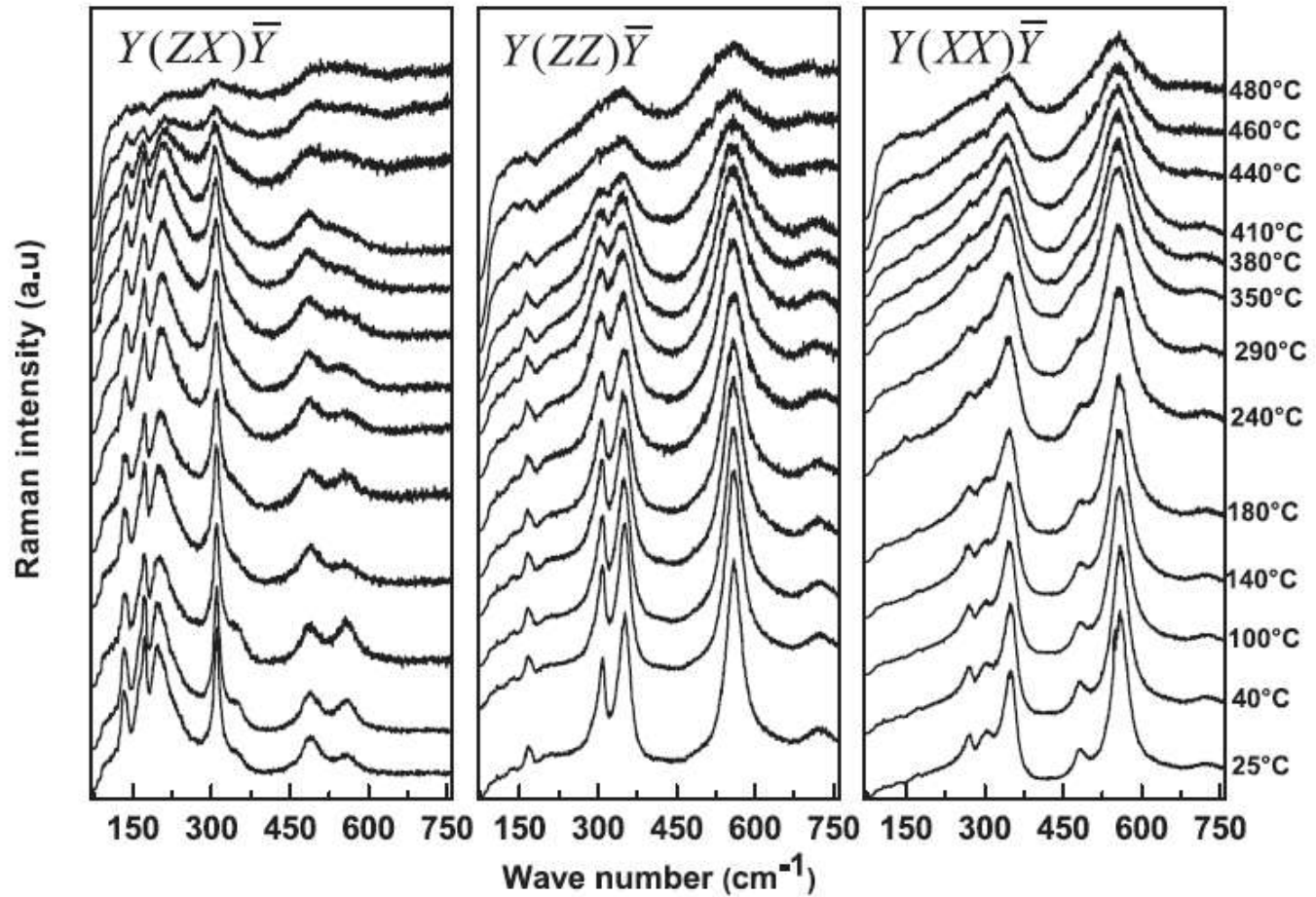
# E(TO) soft mode in asymmetrical $[\text{BaTiO}_3]_{(1-x)} / [\text{BaZrO}_3]_x$ superlattices



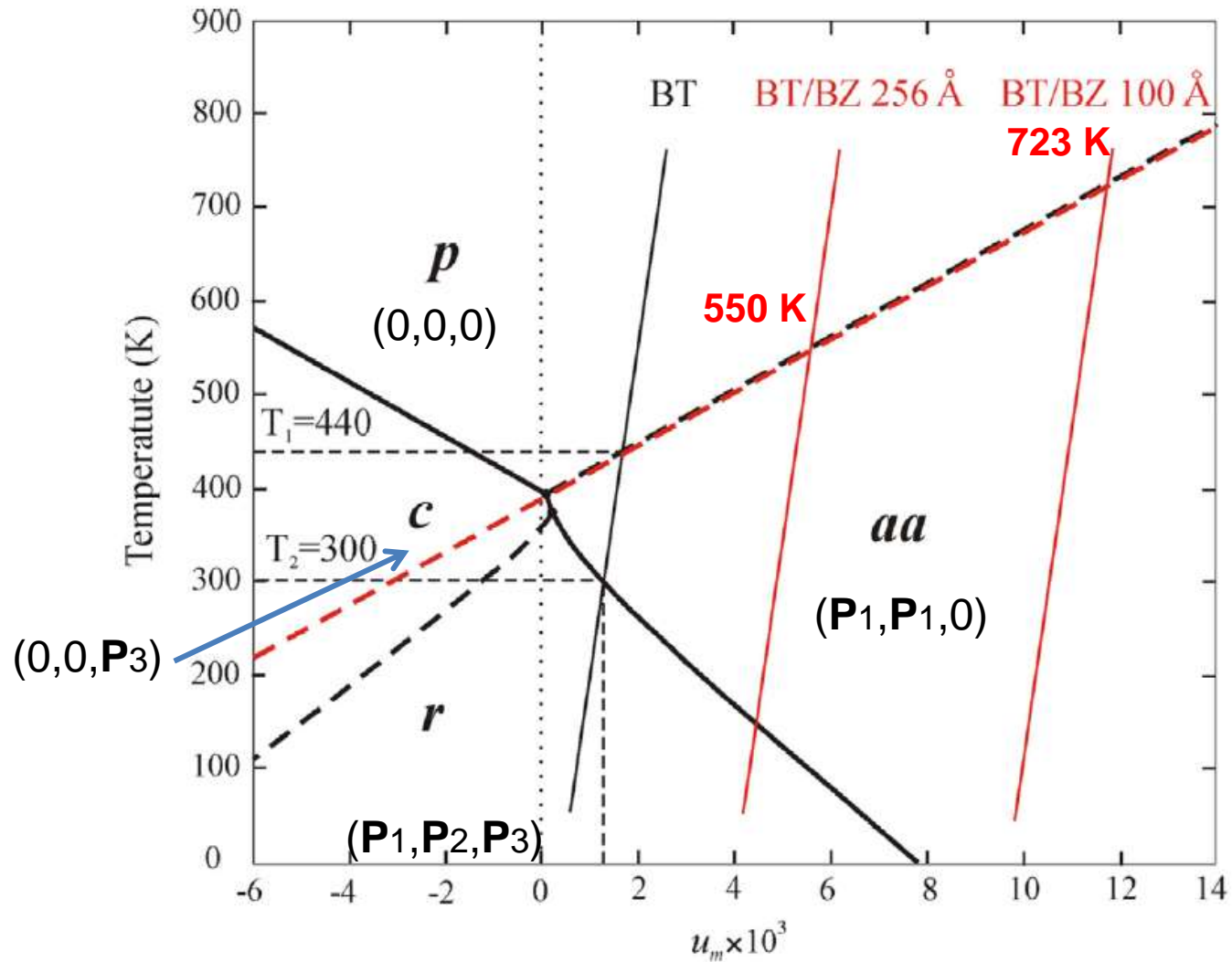
# Phase transitions in BaTiO<sub>3</sub> film on (001)MgO



# Raman spectra of $\text{BT}_{0.3}\text{A}/\text{BZ}_{0.7}\text{A}$ superlattice



# Temperature-misfit strain phase diagram



В пленке  $\text{BaTiO}_3/(001)\text{MgO}$  наблюдается фазовый переход из параэлектрической фазы  $p$  в сегнетоэлектрическую орторомбическую фазу  $aa$  при 450 К, а при 300 К в моноклинную фазу  $r$ .

В сверхрешетках ВТ/ВЗ на подложках (001) MgO наблюдается только один фазовый переход  $p$ -  $aa$ , температура которого зависит от искажений слоев ВТ, и может варьироваться периодичностью слоев сверхрешетки, либо изменением толщин слоев ВТ/ВЗ при фиксированной периодичности сверхрешетки.

Отсутствие низкотемпературных переходов в сверхрешетках делает их весьма перспективными для практических применений.



10,06

## **Спектры комбинационного рассеяния керамик, пленок и сверхрешеток сегнетоэлектрических перовскитов (Обзор)**

© Ю.И. Юзюк

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

*(Поступил в Редакцию 17 августа 2011 г.)*

Анализируются исследования динамики кристаллической решетки методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в классических сегнетоэлектрических перовскитах  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ . Описаны особенности поведения мягких мод при фазовых переходах в керамиках, порошках этих соединений и в нескольких твердых растворах на их основе. Особое внимание уделяется исследованиям сегнетоэлектрических тонких пленок и сверхрешеток, последовательности структурных искажений в которых могут кардинально отличаться от известных для исходных объемных материалов.