

Кускова Александра Николаевна

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДОМЕННОЙ СТРУКТУР И
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
BST/MgO

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2014 г.

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: **Жигалина Ольга Михайловна**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ИК РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Боргардт Николай Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский университет МИЭТ, факультет электроники и компьютерных технологий, кафедра общей физики.
2. **Гутаковский Антон Константинович**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, лаборатория нанодиагностики и нанолитографии.

Ведущая организация: Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов (ИПТМ) РАН.

Защита диссертации состоится «___» _____ 2014 года в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д.59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте (www.crys.ras.ru) ИК РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Сегнетоэлектрические свойства, характерные для объемных материалов, сохраняются в тонких пленках того же состава. Это делает их перспективными кандидатами на применение в электронно-управляемых устройствах сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторах и конденсаторах динамической памяти с произвольной выборкой (DRAM). В связи с этим, в последние 30 лет свойства тонких пленок активно исследовались различными научными коллективами, и к настоящему времени был опубликован ряд обзоров, охватывающих различные аспекты применения сегнетоэлектрических пленок. Согласно полученным теоретическим и экспериментальным данным, свойства тонких пленок сильно отличаются от свойств объемных материалов. Например, диэлектрическая постоянная тонких пленок титаната бария-стронция (BST), в отличие от объемного материала, остается достаточно высокой и неизменной в широком диапазоне температур, что дает возможность их применения в качестве диэлектриков для компонентов функциональной микроэлектроники [1]. В то же время происходит изменение фазовой диаграммы тонкопленочных сегнетоэлектриков, приводящее к аномальным зависимостям физических параметров (диэлектрической проницаемости, постоянных решетки и т.д.) от толщины пленок по сравнению с их объемными аналогами [2-4]. В связи с этим, наряду с исследованием свойств, для дальнейшего широкого использования сегнетоэлектрических тонких пленок, необходимы структурные исследования, позволяющие понять процессы, происходящие в пленках и приводящие к структурным изменениям с ростом их толщины, наличием механических напряжений на границе пленка-подложка, возникающих из-за несоответствия периодов решеток, присутствием дефектов типа дислокаций, вакансий и границ блоков с различной ориентировкой, влиянием условий роста пленки и т.д. Такие знания в дальнейшем позволят оптимизировать процессы получения тонких и ультратонких пленок высокого структурного совершенства с заданными свойствами.

Гетероструктуры BST/MgO представляются перспективными материалами для создания элементов функциональной микроэлектроники и поэтому исследуются различными группами ученых. Однако по данным опубликованным в [5-8] анализ

начальных стадий роста пленок BST на атомногладкой поверхности MgO показал, что пленки, в одном случае, растут как разориентированные островки вплоть до толщины 20 нм и имеют высокую плотность пронизывающих дислокаций, в другом случае, растут эпитаксиально, но с большой плотностью антифазных границ. В обоих случаях пленки не обладают какими-либо улучшенными характеристиками по сравнению с пленками, выращенными на других подложках. В Южном научном центре РАН был разработан модифицированный метод магнетронного распыления сложных оксидов, и были получены пленки, обладающие хорошими физическими характеристиками, на основе которых были сконструированы лабораторные макеты фазовращателей для фазированных антенных решеток [1]. Однако данные об атомной структуре этих пленок практически отсутствуют.

Все исследования показывают, что улучшение физических характеристик напрямую связано с изменением кристаллической структуры пленок, а значит, с пониманием физических процессов, происходящих в пленках при релаксации упругих напряжений. В литературе практически отсутствуют данные о структуре ультратонких пленок BST(80/20) на MgO и их границе раздела на атомарном уровне, поэтому, получение этих данных остается актуальной материаловедческой задачей, которую стало возможно решить лишь с появлением современного оборудования. В последние годы, благодаря бурному развитию приборной базы и созданию просвечивающих электронных микроскопов с коррекцией аберраций и субангстремным разрешением, а также специальных методов подготовки образцов с использованием фокусированного ионного пучка (ФИП), стало возможным получение изображений такого качества, которое позволяет провести компьютерное моделирование самих изображений, а также сравнивать данные теоретических расчетов с полученными экспериментальными изображениями структуры. Совокупность применения этих методов дает возможность получения новых данных о структуре как самих сегнетоэлектрических пленок, так и границы раздела пленка–подложка на атомарном уровне.

Цель работы: установить особенности структуры гетероэпитаксиальных пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST(80/20)) толщиной 2-1500 нм и их границ раздела на подложках MgO (100), выращенных модифицированным методом магнетронного напыления.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- 1) исследование начальных стадий роста при формировании ультратонких пленок методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ);
- 2) применение комплекса экспериментальных и теоретических методов (в том числе молекулярной статики) для исследования границы раздела пленка-подложка на атомном уровне и установления способов релаксации напряжений;
- 3) моделирование ВРЭМ-изображений, полученных в сканирующе-просвечивающем режиме с использованием широкоугольного детектора темного поля (HAADF STEM), и применение статистического количественного анализа к модельным и экспериментальным изображениям для определения относительного химического состава и диффузионных процессов на границе раздела;
- 4) установление влияния толщины и внутренних напряжений на эволюцию доменной структуры пленок методами атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Научная новизна работы

1. На основе данных ВРЭМ и метода анализа геометрической фазы показано, что пленки растут по слоевому механизму, а релаксация напряжений происходит путем движения дислокаций несоответствия к границе раздела при увеличении толщины пленки. Показано, что минимальная толщина пленок BST, полученных модифицированным методом магнетронного распыления, составляет 2 нм.
2. Впервые проведено моделирование HAADF STEM-изображений в сочетании со статистическим количественным анализом для характеристики структуры границы раздела BST(80/20)/MgO, в результате чего получены новые данные о ее атомном строении. Установлено, что в пленках BST плоскостями начала роста кристаллической решетки перовскитной фазы могут выступать как плоскости TiO₂, так и плоскости Ba(Sr)O. При этом диффузия ионов Ba(Sr) происходит в областях между дислокациями несоответствия (ДН) на глубину 1-2 монослоя.

3. Впервые проведено атомистическое моделирование и оптимизация структуры границы раздела BST/MgO при реализации начальной плоскости роста Ba(Sr)O.
4. Впервые методом АСМ визуализирована сегнетоэлектрическая доменная структура ультратонких пленок BST толщиной 6 и 12 нм. Полученные данные позволили установить связь эволюции доменной структуры в широком диапазоне толщин пленок (6-1500 нм) с атомной структурой границы раздела пленка-подложка и знаком внутренних напряжений в пленке.

Практическая значимость работы. Получение данных о структуре наноразмерных сегнетоэлектрических пленок является актуальной материаловедческой задачей, т.к. было показано, что электронно-управляемые устройства с хорошими характеристиками можно построить на наноразмерных пленках (толщиной менее 20 нм), находящихся в сегнетоэлектрической фазе [1]. Влияние методик и условий получения, а также качества и материала подложек на релаксацию напряжений в тонких сегнетоэлектрических пленках и, в конечном счете, на свойства гетероструктур, настолько существенно, что подробные исследования на атомарном уровне структуры как самих пленок, так и границы раздела пленка-подложка, а также выявление механизмов релаксации, необходимы в каждом конкретном случае.

Полученная новая информация о структурных особенностях эпитаксиальных пленок BST(80/20) и механизмах релаксации упругих напряжений в них имеет как прикладное, так и фундаментальное значение для понимания процессов, происходящих в напряженных наноразмерных пленках и совершенствования методик их получения для создания различных устройств функциональной микро- и наноэлектроники.

Личный вклад диссертанта. Автор изготавливал образцы для электронно-микроскопических исследований с применением методов ионного травления и фокусированного ионного пучка, выполнял экспериментальную работу на просвечивающем электронном микроскопе, проводил моделирование ВРЭМ-изображений. Для статистической обработки STEM-изображений автором была написана программа в среде программирования Matlab. Построение моделей границы раздела и расчеты методом молекулярной статики автор выполнял лично, а также

осуществлял обработку и анализ данных, полученных различными методами, участвовал в обсуждении и обобщении основных научных результатов, написании статей и в подготовке представления докладов на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Рост пленок BST на подложках MgO начинается с как плоскостей TiO₂, так и с плоскостей Ba(Sr)O. Диффузия ионов Ba(Sr) происходит в областях между дислокациями несоответствия (ДН) на глубину 1-2 монослоя.
2. Начальная плоскость роста Ba(Sr)O реализуется при наличии ступеней на поверхности подложки MgO.
3. Механизм роста пленок BST(80/20) на подложке MgO является слоевым, начинается с толщины 2 нм, при этом релаксация напряжений происходит путем движения дислокаций несоответствия к границе раздела при увеличении толщины пленки.
4. В ультратонких пленках (6 и 12 нм) присутствуют только сегнетоэлектрические *aa*-домены. Латеральные размеры положительных *aa*-доменов уменьшаются с увеличением толщины пленки. Эволюция доменной структуры пленок BST(80/20) на MgO свидетельствует о смене знака упругих напряжений с увеличением толщины пленки.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены 9 на российских и 5 международных конференциях: Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2007 (Москва, 2007, 2013). Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10 (Ростов-на-дону, п.Лоо, 2007), VI Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. РСНЭ-2007 (Москва, 2007), Российская конференция по электронной микроскопии. (Черноголовка, 2008, 2012, 2014), Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ (Черноголовка, 2011, 2013), 14-ый европейский конгресс по микроскопии ЕМС 2008 (Аахен, Германия, 2008), 11-ая европейская конференция по дефектам в непрводящих материалах EURODIM-2010 (Ресс, 2010), 12-ое европейское заседание по

сегнетоэлектричеству EMF-2011 (Бордо, Франция, 2011), 21-ый международный симпозиум по применению сегнетоэлектриков ISAF ESCAPD PFM 2012 (Авейро, Португалия, 2012), X Ежегодная российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013), PFM-2014 (Екатеринбург).

Доклад по результатам работы был удостоен второй премии на молодёжном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 2008г. Отдельные части работы были отмечены грамотой на конференции «Intermatic-2007».

Публикации

Результаты работы изложены в 20 публикациях (5 статей, из них 4 в реферируемых журналах ВАК, и 15 тезисов докладов). Список публикаций приведён в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав с выводами и списком литературы из 184 наименований. Общий объём диссертации – 153 страницы, включая 61 рисунок и 4 таблицы. В первой главе приведён обзор литературы, во второй главе описываются материалы и методы исследования, в третьей главе изложены экспериментальные результаты, полученные в работе.

Содержание работы

Во введении приводится общая характеристика работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, показана практическая и теоретическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведён обзор литературы по теме диссертационной работы. Описаны особенности структуры и свойств тонких сегнетоэлектрических плёнок по сравнению с их объемными аналогами. Рассмотрены различные механизмы роста эпитаксиальных пленок, а также различные методы исследования как теоретические, так и экспериментальные, применяемые в настоящее время для анализа структуры тонких пленок.

Во второй главе описаны особенности методики получения исследуемых плёнок и примененные в работе методы их исследования. Плёнки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на подложках MgO были получены в Южном федеральном научном центре РАН

группой профессора В.М. Мухортова. Особенности разработанного ими метода получения описаны в [8].

Исследование структуры плёнок различной толщины и границ раздела пленка-подложка проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) с применением широкоугольного детектора тёмного поля (HAADF), электронной дифракции, на микроскопах FEI Tecnai G²30ST (ИК РАН), FEI Titan 80-300 (CIC nanoGUNE, Сан Себастиан, Испания), FEI Titan 80-300 (НИЦ «Курчатовский институт»). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили в виде поперечных срезов и образцов «в плане» методами ионного травления на установке Gatan PIPS 691 (ИК РАН) и фокусированным ионным пучком (ФИП) на установке Helios NanoLab dual Beam (CIC nanoGUNE, Сан Себастиан, Испания; НИЦ «Курчатовский институт»). Для обработки и анализа полученных изображений использовали программу Gatan Digital Micrograph, в том числе с применением приложений для проведения анализа деформаций кристаллической решетки методом геометрической фазы, написанных к.ф.-м.н. А.Л. Чувилиным [9]. Моделирование ВРЭМ- и HAADF STEM-изображений проводилось при помощи программы «MUSLI» [10]. Для расчетов молекулярной статистики использовалась программа GULP [11], а для визуализации полученных с ее помощью результатов программа Gdis [12]. Статистический количественный анализ HAADF STEM-изображений и вычисления, связанные с подбором потенциалов взаимодействия для расчетов молекулярной статистики, проводился в среде программирования Matlab.

Визуализация топографии поверхности и сегнетоэлектрической доменной структуры пленок различных толщин проведена совместно с Р.В. Гайнутдиновым методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПЭО) на микроскопах SOLVER P47 и Ntegra Prima (ИК РАН).

В третьей главе представлены результаты исследований структуры пленок и границы раздела пленка-подложка совокупностью теоретических и экспериментальных методов, а также обсуждение полученных результатов.

В первой части приведены результаты экспериментальных электронно-микроскопических исследований, результаты моделирования ВРЭМ изображений, статистического количественного анализа относительного химического состава границы раздела и результаты атомистического моделирования.

Изучение начальных стадий роста и ультратонких пленок показали, что минимальная толщина пленок составляет 2 нм. Анализ ПЭМ-изображений поперечных срезов пленок различных толщин (рис. 1а), дифракционных картин (рис. 1б), а также картин муара, полученных на образцах «в плане» (рис. 2), показал, что пленки обладают хорошим структурным совершенством, угол разориентации пленки с подложкой не превышает 0.5° , антифазные границы в исследованных пленках обнаружены не были, а количество пронизывающих дислокаций обусловлено в основном рельефом подложки. Для пленок всех исследованных толщин наблюдался периодический контраст вдоль границы раздела (рис. 1а). Обнаруженные дислокации с векторами Бюргерса $b = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ и $b = \frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ являются типичными для перовскитной структуры и ограничивают области пленки с небольшой блочной разориентацией. Искажения муарового узора, связанные с наличием дислокаций, отмечены прямоугольниками на рис. 2а и цифрами I и II (по количеству дополнительных полос) на рис. 2б. Увеличенное изображение области с дислокацией после Фурье-фильтрации представлено на рис. 2в.

Применение метода анализа геометрической фазы к ВРЭМ-изображениям поперечных срезов пленок толщиной 2-1500 нм показало, что релаксация напряжений в исследуемых пленках происходит посредством образования дислокаций несоответствия (ДН) с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a_{\text{BST}}[100]$ (вставка на рис. 3а). На получаемых в результате применения анализа геометрической фазы картах распределения межплоскостных расстояний области появления экстраплоскостей выглядят как черно-белые розетки (рис. 3). Такое изменение контраста связано с тем, что в области ядра ДН решетка подложки растянута (светлая область), а область пленки, наоборот, сжата (темная область).

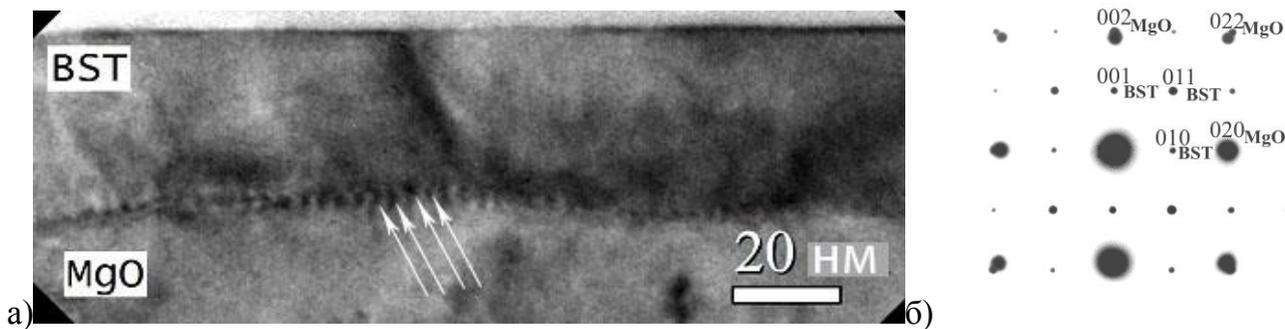


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза пленки толщиной 36 нм (а) (характерный для всех исследованных пленок периодический контраст на границе раздела указан стрелками); типичная дифракционная картина от гетероструктуры BST/MgO (б).

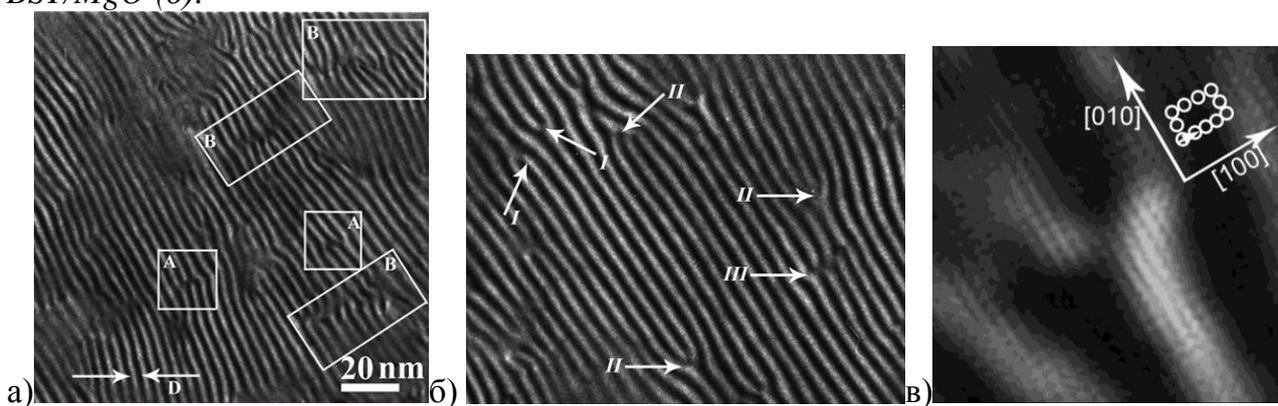


Рис. 2. Муаровый узор с периодом D , образованный наложением решеток подложки и пленки толщиной 120 нм. Области искажения муаровых полос, связанные с частичными дислокациями (а); одна (I) и две (II) дополнительные полосы на муаре, связанные с наличием дислокаций в одной из решеток (б); увеличенное изображение участка с дополнительной полосой после Фурье-фильтрации с обозначенным контуром и вектором Бюргера дислокации в пленке (в).

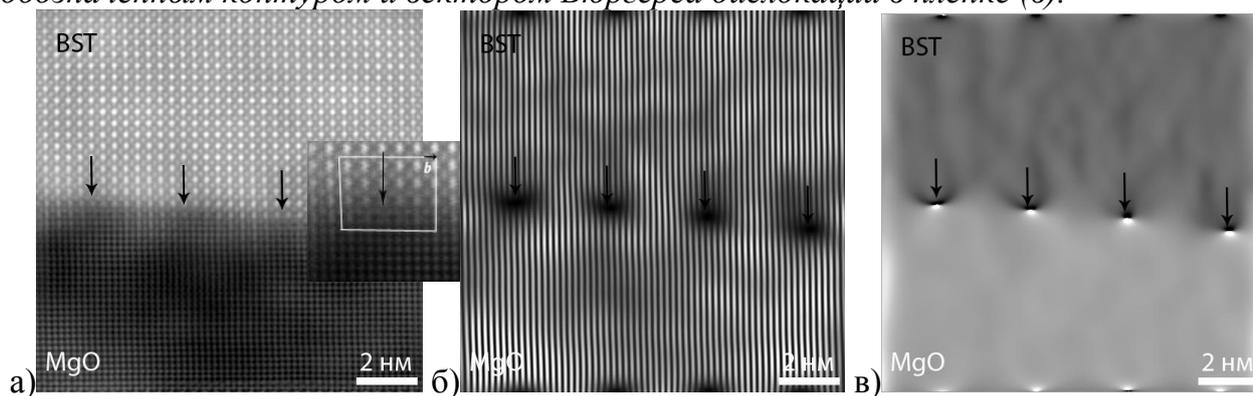


Рис. 3. Применение метода анализа геометрической фазы для визуализации напряжений на границе раздела. ВРЭМ-изображение границы раздела (а), стрелками показаны экстраплоскости в пленке, на вставке дано увеличенное изображение с контуром Бюргера дислокации несоответствия; изображение брегговских плоскостей анализируемого рефлекса 020 (б); соответствующая (а) карта распределения величины межплоскостных расстояний (чем светлее область, тем больше межплоскостное расстояние).

В ультратонких пленках, толщиной менее 12 нм, ДН располагаются выше границы раздела (рис. 4а,б) и опускаются на границу раздела, образуя достаточно регулярную сетку при толщинах, превышающих 12 нм (рис. 4в). Такой способ релаксации напряжений подтверждает слоевой механизм роста пленок [13]. Этот механизм не характерен для пленок BST на MgO, выращенных другими методами, но является наиболее предпочтительным с точки зрения получения пленок хорошего структурного совершенства для дальнейшего применения в устройствах функциональной микроэлектроники. На основе метода анализа геометрической фазы показано, что пленки толщиной 6÷12 нм на MgO испытывают растягивающие напряжения, а 60 и 120 – сжимающие.

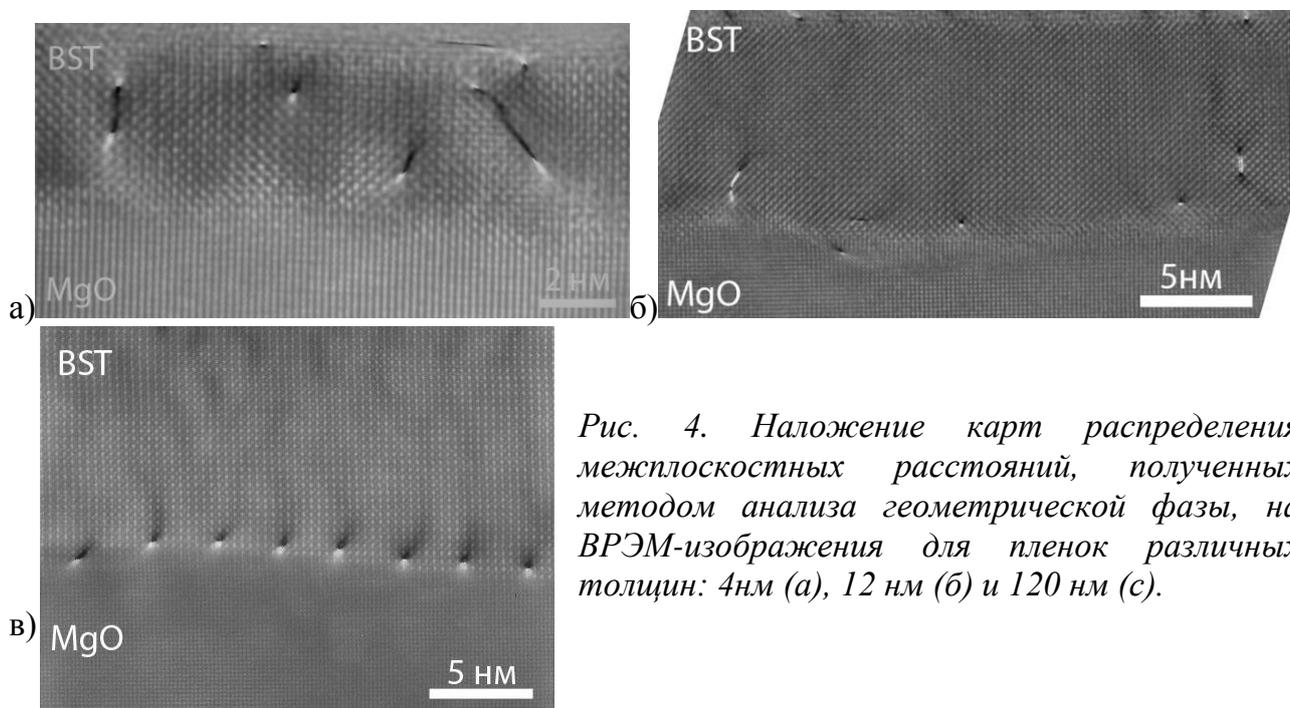


Рис. 4. Наложение карт распределения межплоскостных расстояний, полученных методом анализа геометрической фазы, на ВРЭМ-изображения для пленок различных толщин: 4 нм (а), 12 нм (б) и 120 нм (с).

Моделирование HAADF STEM ВРЭМ-изображений проводилось как многослоевым методом, учитывающим различные эффекты, дающие вклад в контраст HAADF STEM-изображений (динамическая дифракция, тепловое диффузное рассеяние и т.д.), но требующим значительных вычислительных мощностей, так и упрощенным, представляющим собой вычисление свертки предполагаемой функции рассеяния объекта и функции сканирующего зонда. Модельное изображение, рассчитанное многослоевым методом (рис. 5), использовалось для тестирования возможности применения статистического количественного анализа для определения относительного химического состава границы раздела. Тестовая модель представляла собой идеальную (недеформированную) кристаллическую структуру размером

56.7x54.6x273 Å, содержащую 79170 атомов. На поверхности подложки была создана ступень высотой 2,1 Å (половина параметра решетки подложки), которая обуславливает смену начальной плоскости роста с Ba(Sr)O на TiO₂. Затем был произведен расчет модельного HAADF STEM-изображения с помощью программы «MUSLI». Прерывистой линией на рисунке показана граница раздела. Стрелками показаны профили интенсивности для различных атомных колонок.

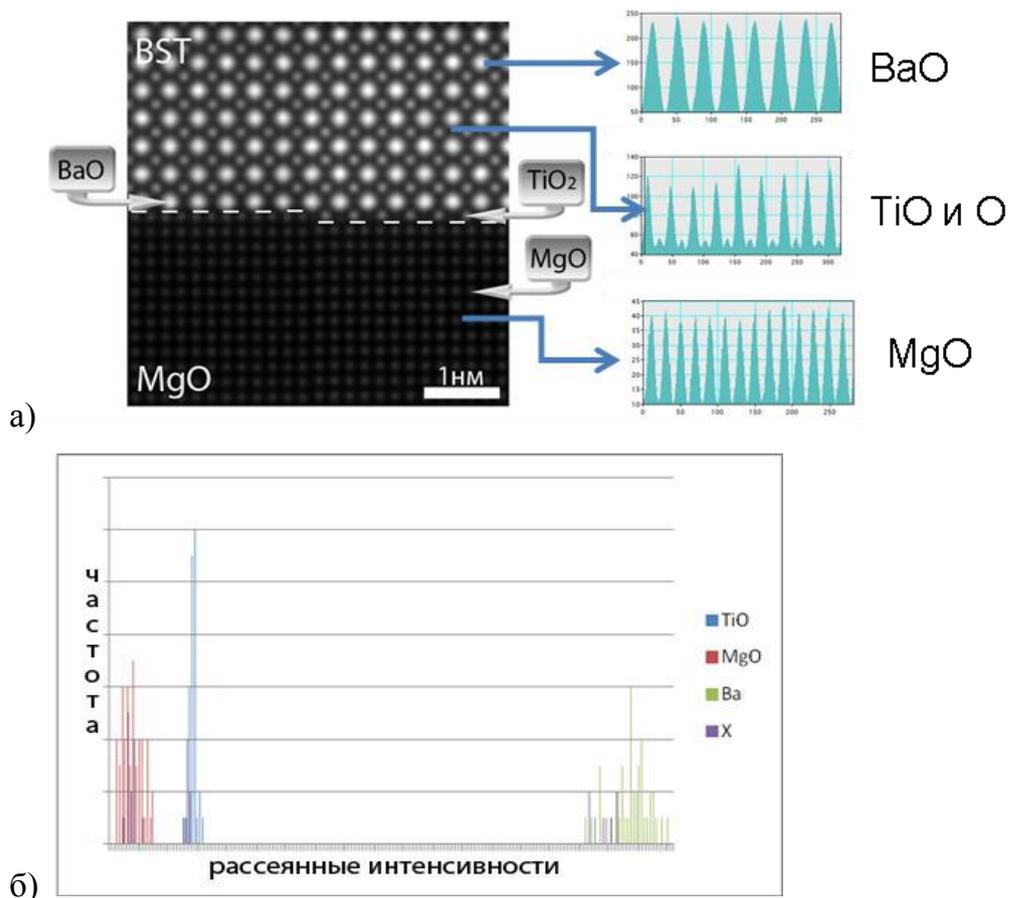


Рис. 5. Модельное HAADF STEM-изображение, полученное многослоевым методом и соответствующие профили интенсивностей для каждой атомной колонки разного химического состава (а); гистограмма оцененных рассеянных интенсивностей рассеяния для «известных» атомных колонок: Ba – зеленый, TiO – синий, MgO – красный, для «неизвестных» – фиолетовый (б).

Гистограмма распределения оценок интенсивностей, рассеянных каждой атомной колонкой, для модельного изображения представлена на рис. 5б. Такой анализ позволяет идентифицировать атомные колонки, содержащие титан (красные столбцы на рис. 5б) и магний (синие столбцы на рис. 5б). Расчет проводился сначала для атомных колонок вдали от границы раздела на «известных» атомных колонках, затем приграничные слои рассчитывались как «неизвестные» (показаны фиолетовым на рис. 5б) и их относительный химический состав определялся по попаданию в тот

или иной доверительный интервал. Как и следовало ожидать, для модельного изображения, где отсутствуют взаимная диффузия материалов, наложение атомных колонок, связанное с неровностями рельефа подложки, и искажения кристаллических решеток вблизи ядер дислокаций несоответствия, все «неизвестные» атомные колонки попали в доверительные интервалы, определенные по «известным» атомным колонкам.

После успешного тестирования на модельных изображениях метод статистического количественного анализа был применен к экспериментальным изображениям, что позволило провести подробный анализ строения границы раздела BST-MgO (рис. 4). Было обнаружено, что на участках пленки между дислокациями несоответствия имеет место диффузия тяжелых атомов Ba(Sr) в приповерхностные слои подложки на глубину до 2 монослоев (рис. 6). Гистограмма распределения оценок интенсивностей для экспериментального изображения представлена на рис. 7.

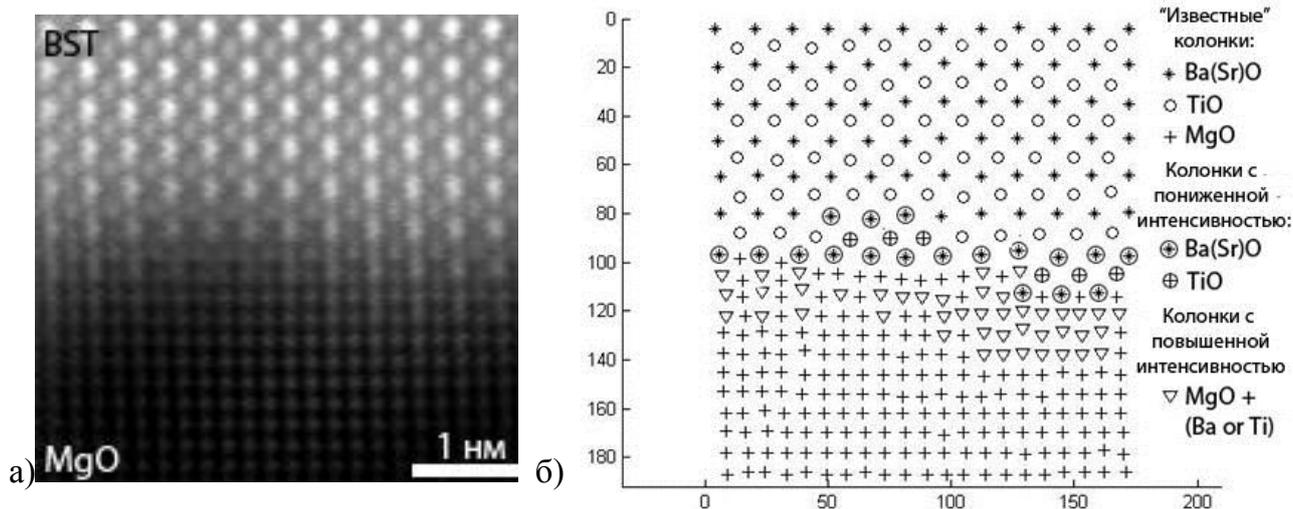


Рис. 6. Увеличенное изображение участка границы раздела после Фурье-фильтрации (а); соответствующая карта распределения оцененных рассеянных интенсивностей (б).

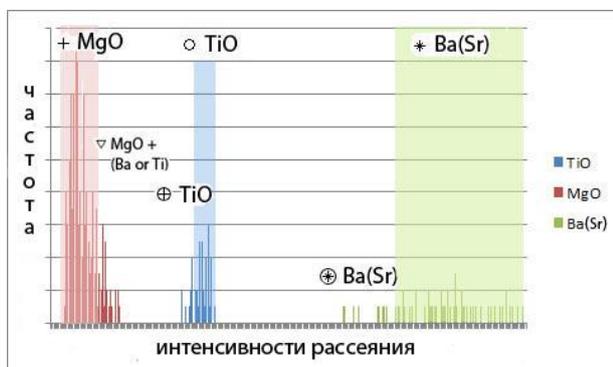


Рис. 7. Гистограмма рассеянных интенсивностей. Доверительные интервалы для «известных» атомных колонок выделены широкими полосами того же цвета. Надписи соответствуют обозначениям интенсивностей на рис. 6б.

Диффузия атомов, по-видимому, связана с периодическим полем напряжений, создаваемым сеткой дислокаций несоответствия на границе раздела (рис. 8). В нашем

случае подложка не является атомногладкой: высота ступеней несколько межплоскостных расстояний, что в сочетании с условиями получения (давление кислорода 0,5 Торр, температура подложки 650°C), приводит к появлению плоскости начала роста Ba(Sr)O за счет встраивающегося в решетку подложки Ba(Sr). Кроме того, «высокие» ступени на поверхности подложки (высотой более одного монослоя) также препятствуют образованию антифазных границ, появление которых связывают с предпочтительной для атомногладких поверхностей подложки плоскостью начала роста TiO₂ [14, 15].

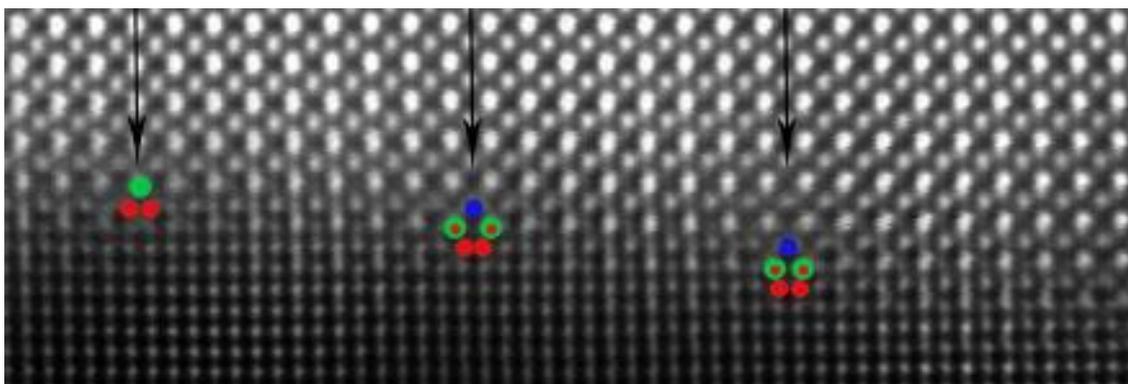


Рис. 8. Строение границы раздела. Стрелками отмечены экстраплоскости. Цветами отмечены атомные колонки различного химического состава: Ba – зеленый, TiO – синий, MgO – красный, смешанные (Ba(Sr)-Mg)O – зеленый с красным.

В работе было проведено атомистическое моделирование трех вариантов строения границы раздела: с плоскостями начала роста TiO₂, Ba(Sr)O и ступенькой на поверхности подложки, обуславливающей присутствие обеих плоскостей, и для каждого случая выполнены расчеты методом молекулярной статики.

Моделируемые ячейки для исследования дислокаций несоответствия и строения границы раздела были построены в 2D геометрии, т.е. сетка дислокаций генерировалась только в одном направлении (по оси X, а по оси Y пленка оставалась растянутой). Подложка для всех моделей состояла из 26x1x8 элементарных ячеек, пленка для когерентного интерфейса 26x1xN, где N – количество монослоев пленки, которое варьировалось. Для интерфейса с дислокациями несоответствия начальная модель являлась полукogerентной, содержащей 27x1xN ячеек, что моделировало наличие двух дислокаций несоответствия с вектором Бюргерса $\frac{1}{2} a_{\text{BST}}[100]$. В релаксации участвовали ионы пленки и два верхних монослоя подложки. Остальные слои подложки были жестко закреплены для моделирования объемного материала, под действием которого происходит релаксация.

Граница раздела с первым слоем пленки Ba(Sr)O в обоих вариантах в процессе релаксации отделилась от подложки. Однако при добавлении на поверхность подложки ступеньки высотой в один моноатомный слой так, чтобы граница раздела содержала и Ba(Sr)O и TiO₂, структура была успешно отрелаксирована. На рис. 9а,б представлены границы раздела после статической минимизации энергии с начальными плоскостями роста TiO₂ и Ba(Sr)O, соответственно.

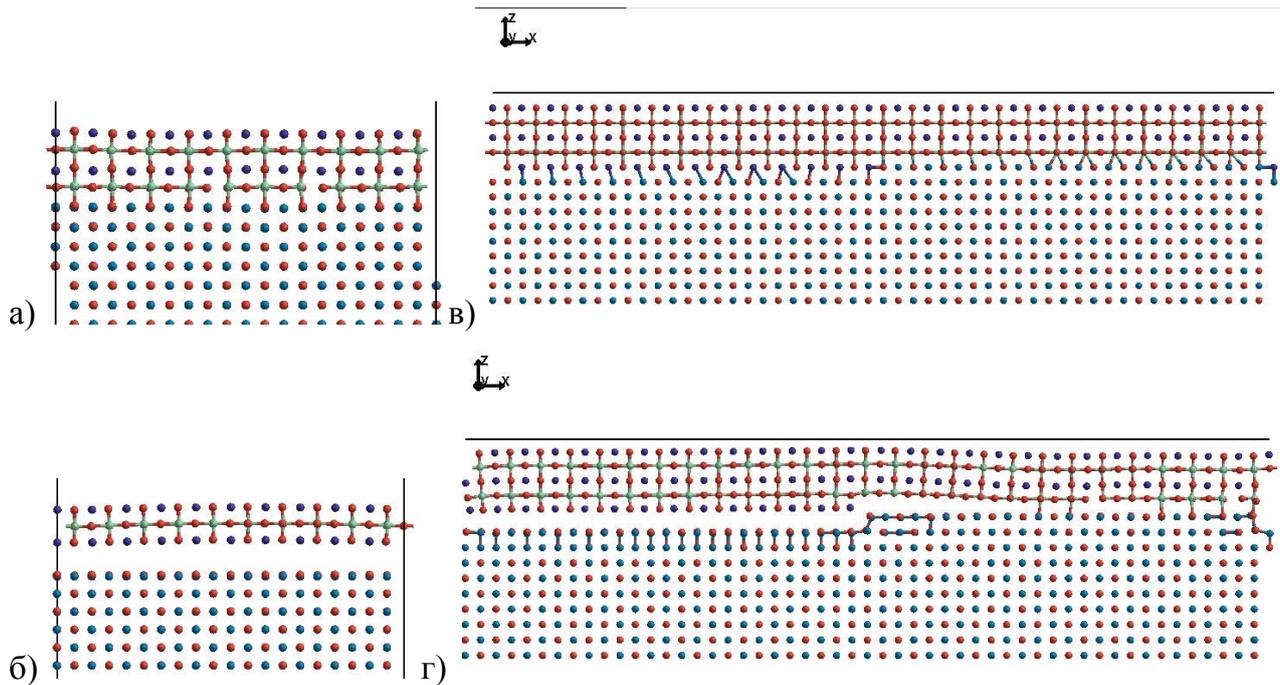


Рис. 9. Атомистические модели границы раздела, рассчитанные методом молекулярной статики: а – с плоскостью начала роста TiO₂; б – с плоскостью начала роста BaO; в – со ступенькой на поверхности подложки; в – до минимизации энергии; г – после минимизации.

На рис. 9в представлена полукогерентная граница, содержащая ступеньку на поверхности MgO и по одной дислокации несоответствия с каждой стороны ступени до проведения оптимизации. На рис. 9г представлена та же структура после релаксации. Видно, что правая часть, где на границе присутствует слой TiO₂, подстроилась под подложку, и дислокация несоответствия сместилась ближе к краю ступени. В левой части, где на границе присутствует слой BaO, дислокация несоответствия не так очевидно, но все же сместилась в сторону ступеньки. Кроме того, в этой области ионы Mg²⁺, оказавшиеся вблизи ионов бария, были сильнее «вдавлены» вглубь подложки. Это особенно хорошо видно в ближней к ступеньке области, где ионы Mg²⁺ и O²⁻ в первом и втором слое оказались «связаны». Эти связи

условны и автоматически расставляются программой для ионов, находящихся на расстоянии ближе, чем 2\AA друг от друга. На картинках эти связи оставлены для наглядной иллюстрации изменившихся расстояний: там, где произошла релаксация ионов поверхности на ступеньке и где различные начальные монослои растущей пленки влияют на приповерхностные слои подложки. Вариант границы раздела с плоскостью начала роста кристаллической решетки перовскита $\text{Ba}(\text{Sr})\text{O}$, невозможный при атомногладкой поверхности MgO , имеет право на существование на границе раздела со ступенькой. Кроме того, подложка по-разному реагирует на присутствие слоев TiO_2 и BaO на границе раздела: ионы бария сильнее «вдавливают» ионы магния вглубь подложки, что при определенных условиях вполне может приводить к вытеснению атомов Mg и диффузии атомов $\text{Ba}(\text{Sr})$ вглубь подложки, что мы наблюдали экспериментально.

Во второй части проведен анализ данных атомно-силовой микроскопии и получены зависимости сегнетоэлектрической структуры пленок от их толщины.

Методом АСМ было проведено исследование доменной структуры гетероэпитаксиальных пленок $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ толщиной 6, 12, 36, 64, 120, 330, 1500 нм. Показано, что сегнетоэлектрическая доменная структура пленок существенно зависит от их толщины. В ультратонких пленках (6 и 12 нм) присутствуют только *aa*-домены с вектором поляризации, ориентированным вдоль границы пленка-подложка, латеральные размеры положительных *aa*-доменов уменьшаются в среднем от 100×1000 нм до 30×100 нм с увеличением толщины пленки от 6 до 12 нм (рис. 10).

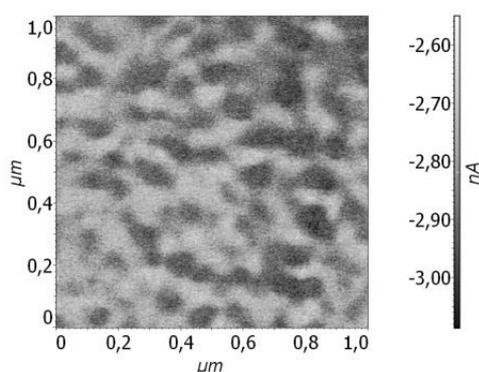


Рис. 10. МПЭО-изображение доменной структуры пленки толщиной 12 нм. Темные области – положительные *aa*-домены в матрице более светлых отрицательных *aa*-доменов.

В пленках толщиной более 36 нм присутствуют только 180-градусные *c*-домены с вектором поляризации, перпендикулярным границе раздела пленка – подложка. Размеры положительных *c*-доменов увеличиваются от нескольких нанометров до 200x1000 нм с увеличением толщины пленки от 36 до 1500 нм.

Полученная зависимость доменной структуры от толщины пленки определяется величиной и знаком внутренних напряжений. Общая картина эволюции доменной структуры с увеличением толщины пленок представлена на рис. 11. Анализ напряжений в пленках и подложке, проведенный нами ранее по данным просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствует о том, что в тонких пленках толщиной до 36 нм присутствуют растягивающие напряжения, а в случае толщин более 36 нм преобладают суммарные сжимающие напряжения.

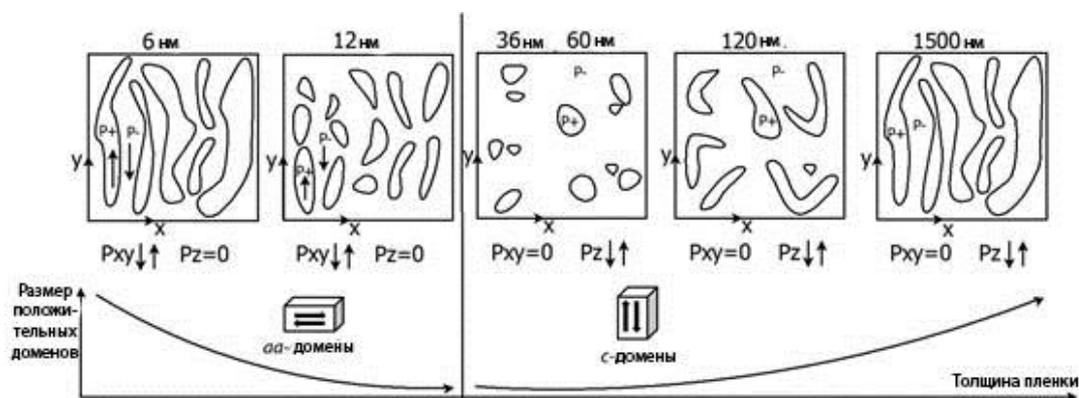


Рис. 11. Схематическое изображение эволюции доменной структуры с ростом толщины пленок.

Полученные данные позволяют установить связь между атомной структурой границы раздела и наблюдаемым изменением доменной структуры пленок различной толщины (толщинная зависимость доменной структуры ультратонких пленок). Показано (экспериментально и теоретически), что ступеньки на поверхности подложки MgO обуславливают отсутствие антифазных границ в структуре пленок BST, что в свою очередь, может способствовать (наряду с растягивающими напряжениями) увеличению размеров *aa*-доменов при снижении толщины пленки от 36 до 6 нм, так как наличие антифазных границ, является эффективным фактором пиннинга при движении доменных стенок и может приводить к измельчению доменной структуры. Влияние фактора отсутствия антифазных границ снижается при повышении толщины пленок.

Выводы

1. Методами ВРЭМ, моделирования и обработки ЭМ-изображений, молекулярной статики и АСМ проведено исследование сегнетоэлектрических гетероэпитаксиальных пленок BST(80/20) толщиной 2-1500 нм, выращенных на подложках (001) MgO. Показано, что пленки растут по слоевому механизму Франка-ван дер Мерве, начиная с минимальной толщины около 2 нм, не образуя разориентированных островков на поверхности подложки. Пленки являются монокристаллическими и имеют блочную структуру с углом разориентировки до 0.5° . На границах блоков располагаются дислокации с векторами Бюргерса $\langle 100 \rangle$ и $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$.
2. Установлено, что релаксация напряжений происходит посредством образования ДН с векторами Бюргерса типа $\frac{1}{2} a_{\text{BST}} \langle 100 \rangle$: в пленках до 12 нм ДН расположены выше границы раздела, с увеличением толщины расстояние между дислокациями уменьшается, они опускаются на границу раздела и образуют регулярную дислокационную сетку.
3. С помощью совокупности экспериментальных и теоретических методов определены особенности структуры границы раздела пленка-подложка:
 - на границе раздела BST-MgO реализуется два варианта стыковки кристаллических решеток – TiO₂-MgO и Ba(Sr)O-MgO, первый вариант наиболее энергетически выгоден в случае атомногладкой поверхности и ранее был подтвержден теоретическими расчетами; на основе ВРЭМ-изображений впервые показано, что плоскость начала роста Ba(Sr)O присутствует только при наличии ступеней и не реализуется на атомногладкой поверхности подложки;
 - ионы бария (стронция) диффундируют в приграничные слои подложки на расстояние нескольких моноатомных слоев, что подтверждается атомистическим моделированием и расчетами молекулярной статики структур границы раздела;
 - в качестве экстраплоскостей ДН выступают как плоскости Ba(Sr)O, так и плоскости TiO₂ независимо от плоскости начала роста кристаллической решетки перовскитной фазы BST.

4. Установлены особенности доменной структуры пленок BST(80/20), которые состоят в том, что: в ультратонких пленках (6 и 12 нм) присутствуют только сегнетоэлектрические аа-домены, размеры отрицательных аа-доменов уменьшаются с увеличением толщины пленки. В пленках толщиной более 36 нм существуют только с-домены, размеры отрицательных с-доменов увеличиваются с увеличением толщины пленки. Изменение типа доменной структуры определяется сменой знака внутренних напряжений с растягивающих на сжимающие.

Список цитируемой литературы

1. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Монография / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. — Москва : Энергоатомиздат, 2011. — 175 с.
2. 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. — Vol. 80. — P. 1988-1991.
3. Ban Z.-G., Alpay S. P. Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis. // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 91, 11. — P. 9288-9296.
4. Давитадзе С. Т., Струков Б. А., Высоцкий Д. В., Леманов В. В., Шульман С. Г., Uesu Y., Asanuma S. Фазовый переход в сегнетоэлектрических эпитаксиальных тонких пленках по данным тепловых измерений // *ФТТ.* — 2008. — Т. 50, 12. — С. 2206-2209.
5. Miranda F. A., Mueller C. H., Van Keuls F. W., Romanofsky R. R. 2000 MRS Fall Meeting - Symposium DD – Materials Issues for Tunable RF and Microwave Devices II // *Evaluation of Ferroelectric $BaxSr_{1-x}TiO_3$ Thin Films Driven by Phase Shifters for Reflectarray Applications.* — Boston, 2000. — Т. 656.
6. Jain M., Majumder S. B., Katiyar R. S., Bhalla A. S., Miranda F. A., Van Keuls F. W. Tailoring of BST and MgO layers for phase shifter applications // *Integrated Ferroelectrics.* — 2004. — Т. 60, 1. — С. 59-68.
7. Zhu X., Zhu J., Zhou S., Liu Z., Ming N., Chan H. L.-W., Choy Ch.-L., Wong K.-H., Hesse D. Microstructure and dielectric properties of compositionally-graded

(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films // Materials Science and Engineering B. — 2005. — Т. 118. — С. 219–224.

8. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И. Механизм высокочастотного распыления сложных оксидов // ЖТФ. — 1998. — Т. 68, 9. — С. 99-103.

9. Гутаковский А.К., Чувилин А.Л., Song S.A. Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для визуализации и количественного анализа полей деформации в гетеросистемах // Известия РАН серия физическая. — 2007. — Т. 71, 10. — С. 1464–1470.

10. Чувилин А.Л. // Разработка и применение программ для моделирования электронномикроскопических изображений высокого разрешения. дисс. к.ф.-м.н.:01.07.14/Чувилин Андрей Леонидович. — Новосибирск, 1998.

11. URL: <http://projects.ivec.org/gulp/>.

12. URL: <http://gdis.seul.org/>.

13. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations // J. Cryst. Growth. — 1974. — Т. 27. — С. 118-125.

14. McKee R.A., Walker F.J., Specht E.D., Jellison G.E., Boatner L.A., Harding J.H. Interface stability and the growth of optical quality perovskites on MgO // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Т. 72, 17. — С. 2741.

15. Li H., Zheng H., Salamanca-Riba L., Ramesh R., Naumov I., Rabe K. Origin of antiphase domain boundaries and their effect on the dielectric constant of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films grown on MgO substrates // Appl. Phys. Lett. — 2002. — Т. 81, 23. — С. 4398-4400.

Список публикаций по теме диссертации.

1. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Юзюк Ю.И., Латуш Л.Т., Жигалина О.М., Кускова А.Н. Внутренние напряжения и деформационный фазовый переход в наноразмерных пленках титаната бария-стронция // Кристаллография. — 2008. — Т. 3. — С. 536-542.

2. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Kaiser U., Гайнутдинов Р.В. Электронная микроскопия высокого разрешения гетероэпитаксиальных пленок титаната бария-стронция на подложках MgO //

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2009. — Т. 7. — С. 55-60.

3. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Маматов А.А., Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л. Влияние внутренних деформационных полей на управляемость наноразмерных сегнетоэлектрических пленок в планарном конденсаторе // Журнал технической физики. — 2010. — Т. 80, 3. — С. 77-82.

4. Жигалина О.М., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Чувилин А.Л., Кускова А.Н. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на подложках MgO // Наноматериалы и наноструктуры. — 2011. — Т. 2, 1. — С. 23-25.

5. Кускова А.Н., Гайнутдинов Р.В., Жигалина О.М. Влияние толщины на доменную структуру титаната бария-стронция на подложках MgO // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2014. — Т. 8. — С. 32-37.

Список тезисов конференций:

1. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Маматов А.А., Жигалина О.М., Кускова А.Н. INTERMATIC-2007 // Особенности структуры в наноразмерных эпитаксиальных пленках титаната бария-стронция. — Москва, 2007. — Т. 1. — С. 24-29.

2. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Юзюк Ю.И., Латуш Л.Т. Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10 // Электронная микроскопия высокого разрешения гетероэпитаксиальных пленок титаната бария-стронция на подложках MgO. — Ростов-на-дону, п.Лоо, 2007. — Т. II. — С. 123.

3. Кускова А.Н., Жигалина О.М., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Kaiser U. VI Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. РСНЭ-2007 // Электронная микроскопия и моделирование структуры границ ТБС-MgO. — Москва, 2007. — С. 298.

4. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головки Ю.И., Kaiser U. XXII Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2008 // Применение электронной микроскопии высокого разрешения для

- исследования границы раздела эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция, выращенных на подложках MgO. — Черногоровка, 2008. — С. 23.
5. Zhigalina O.M., Kuskova A.N., Chuvilin A.L., Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Kaiser U. 14-ый европейский конгресс по микроскопии EMC-2008 // HREM characterization of BST-MgO interface. — Аахен, Германия, 2008. — С. 381.
6. Жигалина О.М., Гайнутдинов Р.В., Кускова А.Н., Хмеленин Д.Н., Мухортов В.М. XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2011) // Доменная структура пленок титаната бария-стронция на подложках MgO. — Черногоровка. — С. 86.
7. Кускова А.Н., Жигалина О.М., Мухортов В.М. Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2012 // Анализ дислокационной структуры эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция, выращенных на подложках MgO, с помощью картин Муара. — Черногоровка, 2012. — С. 36.
8. Кускова А.Н., Жигалина О.М., Чувилин А.Л., Мухортов В.М. Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2012 // Анализ дислокационной структуры ультратонких эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция, выращенных на подложках MgO. — Черногоровка, 2012. — С. 38.
9. Kuskova A.N., Zhigalina O.M., Gaynutdinov R.V., Chuvilin A.L., Mukhortov V.M. ISAF ECAPD PFM 2012 // Ba(Sr)TiO₃ Film structure thickness effect. — Aveiro, Portugal, 2012. — С. 345.
10. Кускова А.Н., Гайнутдинов Р.В., Жигалина О.М., Мухортов В.М. XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013) // Влияние толщины на доменную структуру пленок Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ на подложках MgO. — Черногоровка, 2013. — С. 384.
11. Кускова А.Н., Жигалина О.М. XXV Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2014 // Исследование границы раздела гетероструктуры Ba(Sr)TiO₃/MgO методом HAADF STEM. — Черногоровка, 2014. — Т. 1. — С. 30-31.

12. Zhigalina O., Kuskova A., Chuvilin A., Mukhortov V., Kaiser U. EURODIM-2010 // Visualization and modelling of BST-MgO interface. — Печ, Венгрия, 2010. — С. A19.
13. Zhigalina O.M., Gaynutdinov R.V., Kuskova A.N., Khmelenin D.N., Mukhortov V.M. EMF 12 th European meeting on ferroelectricity // Visualization of domain structure in BST films with different thickness grown on MgO substrates. — Бордо, Франция, 2011. — С. 103.
14. Кускова А.Н. X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" // Комплексное исследование пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на подложках MgO. — Москва, 2013. — С. 399-400.
15. Kuskova A.N., Gainutdinov R.V., Zhigalina O.M. PFM-2014 // Evaluation of the domain structure in ultrathin BST films. — Екатеринбург, 2014 — С. 124.