На правах рукописи

Кускова Александра Николаевна

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. Жигалина О.М.

Содержание

Введение	4
Глава I. Обзор литературы 1	4
1.1. Сегнетоэлектрики как класс материалов. Общие понятия 1	4
1.1.1. Структура и свойства 1	14
1.1.2. Применение сегнетоэлектриков 1	9
1.2. Методы получения тонких пленок 2	24
1.3. Механизмы эпитаксиального роста 2	26
1.4. Структурные особенности тонких пленок и их влияние на свойства 3	30
1.5. Методы исследования тонких пленок 3	35
1.5.1. Рентгеноструктурный анализ 3	35
1.5.2. Современные методы прямого наблюдения структуры наноматериалов	c
атомным разрешением 3	38
1.5.3. Моделирование электронно-микроскопических изображений 4	15
1.5.4. Теоретические методы исследования 4	17
Глава II. Получение образцов и методы исследования 5	56
2.1. Материалы 5	56
2.2. Методы исследования и оборудование 5	57
2.2.1. Атомно-силовая микроскопия 5	57
2.2.2. Электронная микроскопия 5	59
Глава III. Результаты экспериментов и их обсуждение 7	79
3.1. Электронно-микроскопические исследования 7	79
3.1.1. Начальные стадии роста – ультратонкие пленки 8	30
3.1.2. Дислокационная структура 8	32
3.1.3. Исследование границы раздела на атомарном уровне 9) 1

3.2. Влияние толщины на доменную структуру пленок BST(80/2	20)115
Выводы	
Список используемых сокращений	
Список литературы	

Введение

Сегнетоэлектрические свойства, характерные для объемных материалов, сохраняются в тонких пленках того же состава. Это делает их перспективными кандидатами применение В электронно-управляемых устройствах на 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 возможности применения сегнетоэлектрических пленок. Согласно полученным теоретическим и экспериментальным данным, свойства тонких пленок сильно отличаются от свойств объемных материалов и толстых пленок. 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 СВЧ-микроэлектроники [1]. В то же время происходит изменение фазовой диаграммы тонкопленочных зависимостям сегнетоэлектриков, приводящее к аномальным физических параметров (диэлектрической проницаемости, постоянных решетки и т.д.) от толщины пленок по сравнению с их объемными аналогами [2, 3, 4]. Все эти изменения связывают с наличием механических напряжений на границе пленкаподложка, возникающих из-за несоответствия периодов решеток, присутствием дефектов типа дислокаций, вакансий и границ блоков с различной ориентировкой, влиянием условий роста пленки и т.д. 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. 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 электронно-управляемых устройств СВЧ-диапазона и, поэтому, исследуются различными группами ученых. Экспериментальные данные о свойствах таких структур, полученных золь-гель методом, представлены, например, в [5, 6]. Структура и свойства пленок, выращенных методом лазерного распыления, обсуждалась, например, в [7]. В работе [8] был проведен анализ начальных стадий роста пленок BST и показано, что в случае метода получения, использованного в этой работе, пленки растут как разориентированные островки вплоть ДО толщины 20 НМ И не обладают какими-либо улучшенными характеристиками по сравнению с пленками, выращенными на других подложках, т.к. имеют очень высокую плотность пронизывающих дислокаций (ПД).

Все исследования показывают, что улучшение физических характеристик напрямую связано с изменениями 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 и границе раздела на атомарном уровне для гетероструктур BST/MgO, получение поэтому, 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 электронно-микроскопических изображений, а также сравнивать данные теоретических расчетов с полученными экспериментальными изображениями структуры. Совокупность этих методов дает возможность получения новых данных 0 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:

- Исследование начальных стадий роста при формировании ультратонких пленок методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ);
- Применение комплекса экспериментальных и теоретических методов (в том числе молекулярной статики) для исследования границы раздела пленка-подложка на атомарном уровне и установления способов релаксации напряжений;
- 3. Моделирование ВРЭМ-изображений, полученных В сканирующепросвечивающем режиме с использованием широкоуглового детектора (HAADF STEM) темного поля И применение статистического количественного анализа К модельным И экспериментальным изображениям для определения относительного химического состава и диффузионных процессов на границе раздела;
- Установление влияния толщины и внутренних напряжений на эволюцию сегнетоэлектрической доменной структуры пленок методами атомносиловой микроскопии (ACM).

Научная новизна работы

 На основе данных ВРЭМ и метода анализа геометрической фазы (АГΦ) показано, что пленки растут по слоевому механизму, а релаксация напряжений происходит путем движения дислокаций несоответствия (ДН) 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 ВРЭМ-изображений в сочетании со статистическим количественным анализом для характеризации 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 ДН на глубину 1-2 монослоя.
- 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.

Теоретическая и практическая значимость. 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]. В то же время 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 упругих напряжений, необходимы в каждом конкретном случае.

Полученная новая информация на атомарном уровне 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 улучшения методик их получения для создания различных устройств функциональной микро- и наноэлектроники.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Рост пленок BST на подложке 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.
- 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 работы докладывались на следующих научных конференциях: Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного (Москва, 2007. приборостроения» INTERMATIC-2007 2013). Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОDPO-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-2013 (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 (Pecs, 2010), 12-ое европейское заседание по сегнетоэлектричеству EMF-2011 (Бордо, Франция, 2011), 21-вый международный симпозиум по применению сегнетоэлектриков ISAF ECAPD 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, 2014).

Основные публикации

Статьи:

1. Мухортов В.М., Головко 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.

Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головко 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., Головко 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., Головко Ю.И., Чувилин А.Л., Кускова А.Н. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки Ba0.8Sr0.2TiO3 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.

Тезисы конференций:

1. Мухортов В.М., Головко 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., Головко Ю.И., Юзюк Ю.И., Латуш Л.Т. Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОDPO-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., Головко 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-МgO. — Москва, 2007. — С. 298.

4. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головко 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. — Черноголовка, 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. — Черноголовка. — 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. — Черноголовка, 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. — Черноголовка, 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. — C. 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 Ba0.8Sr0.2TiO3 на подложках MgO. — Черноголовка, 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. — Черноголовка, 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. — C. A19.

13. Zhigalina O.M., Gaynutdinov R.V., Kuskova A.N., Khmelenin D.N., Mukhortov V.M. EMF 12 th European meeting on ferroelectricity // Vizualization of domain structure in BST films with different thickness grown on MgO substrates. — Бордо, Франция, 2011. — С. 103.

14. Кускова А.Н. Х Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических

материалов" // Комплексное исследование пленок Ba0.8Sr0.2TiO3 на подложках MgO. — Москва, 2013. — C. 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.

Структура и объем работы. 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.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы, задачи, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы содержит основные понятия о сегнетоэлектриках и их свойствах, информацию об отличиях свойств тонких пленок от их объемных аналогов, методиках получения тонких пленок и механизмах их роста. Уделено внимание развитию в последние годы приборной базы, в частности, появлению просвечивающих электронных микроскопов с субангстремным разрешением и методам анализа электронно-микроскопических изображений.

Во второй главе описана методика получения исследуемых объектов, а также используемые в диссертации экспериментальные и теоретические методы исследования.

В третьей главе содержатся результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), проведен общий анализ структуры пленок, дислокаций несоответствия, их векторов Бюргерса. Проведен анализ зависимости структурных изменений от толщины пленки, содержатся исследования начальных стадий роста пленки и результаты структуры ультратонких пленок, определен механизм их роста. Проведен сравнительный анализ доменной структуры пленок различной толщины. Приведены результаты исследования на атомарном уровне границы раздела, полученные методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в режиме HAADF

STEM, их интерпретация и анализ на основе моделирования STEM-изображений, количественного статистического анализа и оптимизации структуры границы раздела методом молекулярной статики. В выводах приводится обобщение полученных результатов.

Личный вклад диссертанта. Автор изготавливал образцы для электронномикроскопических исследований с применением методов ионного травления и фокусированного ионного пучка, выполнял экспериментальную работу на просвечивающем электронном микроскопе, проводил моделирование ВРЭМизображений. 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 обобщении основных И научных результатов, написании статей и в подготовке представления докладов на конференциях.

Автор выражает искреннюю благодарность:

Научному руководителю д.ф.-м.н. Жигалиной Ольге Михайловне; к.ф.-м.н. А.Л. Чувилину (СІС nanoGUNE, Испания), за предоставление программ для анализа методом геометрической фазы и моделирования ЭМ изображений многслоевым методом, а так же плодотворное сотрудничество и обсуждение; к.ф.м.н. Р.В. Гайнутдинову (ИК РАН), за визуализацию доменной структуры методом АСМ; проф. В.М. Мухортову (Южный научный центр РАН) за предоставление образцов для исследования; М.Ю. Преснякову (НБИК КИ) за помощь в получении HAADF STEM ВРЭМ-изображений; к.ф.-м.н. М.В. Горкунову за помощь в освоении среды программирования Matlab; а так же всем сотрудникам лаборатории электронной микроскопии ИК РАН за участие в обсуждении полученных результатов.

Глава I. Обзор литературы

1.1. Сегнетоэлектрики как класс материалов. Общие понятия

Явление, названное в последствии сегнетоэлектричеством, было открыто в 1921г. Валашеком [9]. Им были обнаружены аномальные диэлектрические свойства сегнетовой соли, которые затем, в начале 30-х годов, подробно исследовали И.В. Курчатов и П.П. Кобеко. В сегнетоэлектрических кристаллах электрический дипольный момент существует даже в отсутствие внешнего Первыми были открыты три электрического поля. сегнетоэлектрических соединения: сегнетова соль, дигидрофосфат калия и титанат бария. В настоящее время известно уже более 700 веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Сегнетоэлектрики отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса, интересными электрооптическими свойствами и поэтому широко многих областях современной техники: радиотехнике, применяются BO электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике.

1.1.1. Структура и свойства

Важным признаком сегнетоэлектричества является возможность переключения между различными поляризационными состояниями при приложении импульсов электрического поля [10]. На рис. 1.1 приведены характерные петли гистерезиса для сегнетоэлектрического материала.



Рис. 1.1. Петли гистерезиса для образцов сверхрешеток PbTiO₃/SrTiO₃ с различной поляризацией [10].

Во всех известных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация создается ионами и возникает в результате их смещения либо в результате упорядочения зарядов на ионах, которые могут находиться в нескольких зарядовых состояниях [10]. Перовскитные оксиды с общей формулой АВО₃ – самый существенный класс сегнетоэлектриков типа «смещения», у которых переход в сегнетоэлектрическую фазу обусловлен смещением ионов. А и В являются катионами или смесью двух и более катионов или вакансий. $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, и PbTiO₃ и их твердые растворы BaTiO₃-SrTiO₃ (BST) PbTiO₃-PbZrO₃ (PZT) являются И классическими представителями перовскитов типа «смещения», принадлежащих совокупности АВО₃. Они демонстрируют совершенно различное физическое поведение, что делает ИХ весьма притягательными как с технологической, так И С вычислительной точек зрения. Особый интерес представляют твердые растворы, позволяющие создавать керамики с заданными свойствами [11, 12, 13, 14].

Структура перовскита полностью определяется размером кислородного октаэдра, содержащего атом B, а атомы A располагаются в пустотах между октаэдрами. Критерий стабильности перовскитной структуры был предложен Гольдшмидтом [10], который ввел толеранц-фактор, характеризующий отклонение перовскитной структуры от идеальной:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_A + r_B)}$$
(1.1),

где *r_A*, *r_B*, *r_O*– ионные радиусы катионов А и В и кислорода, соответственно.

При $t \approx 1$ структура перовскита является идеальной кубической. При t > 1 структура определяется расстоянием A-O, а атом B, имеющий меньший ионный радиус, чем A, смещается внутри кислородного октаэдра, создавая полярное искажение. Так происходит, например, в BaTiO₃. Если t < 1, ионный радиус атома A слишком велик для поры между октаэдрами, что вызывает повороты и наклоны кислородных октаэдров (например, в SrTiO₃ и CaTiO₃). При t << 1 структура становится очень сильно искаженной (LiNbO₃).



Рис. 1.2. Перовскитная структура титаната бария. В вершинах куба в позиции A – ионы Ba^{2+} , в центрах граней – ионы O^{2-} , ион Ti^{4+} – в центре куба в позиции B; выше точки Кюри структура кубическая (а), ниже точки Кюри структура слегка деформируется: ионы Ba^{2+} и Ti^{4+} смещаются относительно ионов O^{2-} , создавая дипольный момент (б).

На рис. 1.2 показано характерное поведение сегнетоэлектриков на примере титаната бария. На рис. 1.2а представлена кристаллическая структура BaTiO₃ в параэлектрической фазе и ее переход в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу (рис. 1.2б). В неполярной параэлектрической фазе BaTiO₃ имеет кубическую структуру (*Pm3m*), и в виду наличия центра симметрии, не обладает сегнетоэлектрическими свойствами (рис. 1.2а). При понижении температуры ниже точки Кюри кристаллы BaTiO₃ имеют тетрагональную симметрию (*P4mm*) и становятся сегнетоэлектрическими. При дальнейшем понижении температуры происходит еще один переход в орторомбическую (*Amm2*) сегнетоэлектрическую фазу, а при понижении температуры ниже 183К образуется низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза, обладающая ромбоэдрической симметрией (*R3m*) [15].

Обычно спонтанно поляризованное состояние реализуется в объемных сегнетоэлектриках и толстых пленках в виде доменной структуры, т.е. макроскопических областей в кристалле, где в пределах одной области все элементарные ячейки поляризованы одинаково. Для этого существует много причин: неоднородные деформации, микроскопические дефекты, понижение энергии, связанное с электростатикой. Макроскопическая объемная поляризация связана со смещением положительных зарядов относительно отрицательных. При этом на противоположных поверхностях образца должны возникать заряды противоположных знаков. Отдельные домены отделены друг от друга доменными границами или доменными стенками [16]. Доменная конфигурация зависит от размеров и формы образца, наличия неоднородностей и дефектов в кристалле и т.п., а также от симметрии кристалла, которая определяет число возможных направлений спонтанной поляризации. Например, у сегнетовой соли – 2 возможных антипараллельных направления, у BST – 6 направлений. Под воздействием внешнего электрического поля увеличиваются размеры доменов, направленных по полю и уменьшаются размеры доменов, направленных против поля. Также возникают новые домены, они вместе с температурой и дефектами влияют на петлю гистерезиса.

Для пленок, выращенных на подложках, доменная структура может определяться влиянием подложки (чем меньше толщина пленки, тем существеннее влияние), поэтому, ориентацию ЭТО вектора спонтанной поляризации в пленках определяют относительно границы раздела пленкаподложка. В зависимости от присутствующей в пленке фазы вектор спонтанной поляризации ориентируется одним из представленных на рис. 1.3 способов, и в соответствии с этим домены делят на *a*-, *aa*-, *ac*-, *c*- и *r*-домены.



Рис. 1.3. Возможные ориентации вектора поляризации относительно границы раздела пленка-подложка в пленке со структурой перовскита: а – сфаза, вектор поляризации направлен вдоль оси z, перпендикулярно границе раздела пленка–подложка; б – а-фаза, вектор поляризации лежит вдоль одного из направлений (x или y) в плоскости границы раздела; в – ас-фаза, вектор поляризации имеет компоненту как в плоскости границы раздела, так и в перпендикулярном ей направлении; г – аа-фаза, вектор поляризации имеет компонентях в плоскости границы раздела; д – г-фаза, вектор поляризации имеет компоненты в двух направлениях в плоскости границы раздела; д – г-фаза, вектор поляризации имеет компоненты во всех трех направлениях.

В сегнетоэлектрических пленках релаксация внутренних напряжений происходит не только посредством развития дислокационной структуры, но и путем формирования в них доменной структуры [17]. Кроме того, большинство отличительных признаков сегнетоэлектриков, их нелинейные свойства и процессы переключения, во многом зависят от доменной структуры.

Особый интерес представляют твердые растворы, такие как BST и PZT, позволяющие при помощи изменения концентрационных соотношений смеси Ba/Sr и Zr/Ti менять температуру фазовых переходов и саму фазовую диаграмму. Другими словами, создание твердых растворов позволяет создавать керамики с заданными свойствами. Постоянная решетки твердого раствора BST, согласно правилу Вегарда, должна изменяться линейно от 0,3905 нм в чистом SrTiO₃ (концентрация бария x=0) до 0,4040 нм в чистом BaTiO₃ (концентрация бария x=1) [18, 19]. Однако из-за разницы упругих констант чистых BaTiO₃ и SrTiO₃, существует небольшое отклонение от этого правила (величину отклонения определяет соотношение упругих констант) [20]. Кроме того, многие авторы отмечают, что параметры решетки тонких пленок оказываются гораздо больше, чем для объемных материалов при аналогичных концентрациях (рис. 1.4а) [21]. Зависимость Кюри изменений симметрии температуры И решетки OT концентрации бария х представлена на рис. 1.46.



Рис. 1.4. а – изменение параметра решетки твердых растворов BST в зависимости от концентрации стронция 1-х: для объемных материалов (нижняя линия) и для тонких пленок (верхняя линия) [21]; б – данные по изменению температуры Кюри и фазовым переходам [22].

1.1.2. Применение сегнетоэлектриков

Как уже говорилось, помимо непосредственно сегнетоэлектрических свойств обладает данный класс материалов пироэлектрическими И пьезоэлектрическими свойствами. Пироэлектрики используются в различных изображения. Пьезоэлектрические детекторах И приемниках свойства используются в различных электромеханических устройствах, в частности, в (MEMS) [23]. Благодаря высокой диэлектрической микроэлектромеханике проницаемости на основе перовскитных оксидов возможно создание энегргонезависимой памяти высокой емкости [11, 12, 14]. Опубликован ряд обзоров, охватывающих возможности применения сегнетоэлектрических пленок в СВЧ-технике [11, 24, 25].

Однако в последние десятилетия техника движется в сторону уменьшения линейных размеров устройств и, в связи с этим, особый интерес представляют наноразмерные сегнетоэлектрики: ультратонкие пленки и наночастицы. До конца 1990-х считалось, что сегнетоэлектричество должно исчезать ниже критического размера порядка 10 нм. Но благодаря развитию приборной базы и методик исследования было показано, что сегнетоэлектрические свойства (переключаемость поляризации) сохраняются в перовскитах толщиной всего

несколько нанометров [26, 27], а в изготовленных из них наночастицах по крайней мере до 20 нм [28]. В связи с этим, открываются новые возможности применения наноразмерных сегнетоэлектриков: получение матриц сегнетоэлектрических запоминающих наноконденсаторов с высокой плотностью упаковки может служить для создания запоминающих устройств высокой емкости [29], сегнетоэлектрические нанотрубки предоставляют широкий спектр применения – от конденсаторов с большим возможного отношением длина/диаметр для полупроводниковых динамических запоминающих устройств до микросистем подачи жидкости в струйных принтерах и установках для литографии [30, 10].

Тонкие сегнетоэлектрические пленки BST являются перспективными кандидатами на создание устройств функциональной микроэлектроники [24, 31, 32]. Это направление микроэлектроники ориентировано на замену электрических цепей, состоящих из отельных элементов и на использование динамических неоднородностей в континуальных средах для хранения и обработки информации. Большой интерес вызывает применение тонких пленок титаната бария-стронция, выращенных на диэлектрических подложках для создания дискретных СВЧустройств, таких как электрически перестраиваемые фильтры И К фазовращательные элементы антенн с электронным сканированием. преимуществам фазовращателей на основе сегнетоэлектриков по сравнению с аналогичными, используемыми в настоящее время устройствами на основе *p-i-n* диодов, можно отнести малое время переключения (десятки наносекунд), малое потребление энергии в цепях управления (единицы мВт), низкие фазовые шумы, меньшую себестоимость, а также возможность интегрального исполнения устройств [33, 1]. Важнейшей характеристикой использования резонансных элементов на основе сегнетоэлектрических пленок является тонких ИХ собственная добротность, которая не должна существенно уменьшаться при изменении диэлектрической проницаемости, а по величине должна быть не ниже добротности той линии передачи, в которой применяется. Например, повышение добротности микрополосковых резонансных элементов, сопряженных С

варакторами до значений выше 100 позволит уменьшить вносимые потери сегнетоэлектрического фазовращателя до уровня 2дБ [24], что позволит сократить наполовину число последних в фазированной антенной решетке (ФАР) [34]. Таким образом, использование сегнетоэлектрических пленок позволяет расширить возможности приборов и устройств, построенных на иных материалах и физических явлениях.

СВЧ-устройств, обладающих Обычно создания необходимыми ДЛЯ характеристиками, считается целесообразным использование пленок толщиной более 100 нм и состава, подобранного таким образом, чтобы рабочая область температур приходилась на параэлектрическую фазу сегнетоэлектрика [1]. Вывод относительно толщины вытекает из того факта, что дислокации несоответствия создают сегнетоэлектрически мертвый слой порядка 5-10 нм у границы раздела, что значительно ухудшает переключаемость поляризации, диэлектрические и прьезоэлектрические характеристики тонких пленок [35]. В связи с этим, с увеличением толщины пленки уменьшается относительный размер мертвого слоя и улучшаются характеристики. Необходимость же подбора состава вызвана различием механизмов управления диэлектрической проницаемостью для пленок в сегнето- и параэлектрической фазах. Для уменьшения внутренних напряжений в процессе охлаждения от температуры роста до комнатной температуры в пленках, находящихся в сегнетоэлектричесокй фазе, формируется доменная В случае управление диэлектрической проницаемостью структура. ЭТОМ осуществляется за счет воздействия на механизм ориентации доменов, в то время как для пленок в параэлектрической фазе, не обладающих доменной структурой, управление емкостью осуществляется наложением дополнительного внешнего поля. Первый механизм переключения обладает большими диэлектрическими потерями при повышенных амплитудах приложенного поля и считается не перспективным для создания устройств СВЧ-диапазона.

Однако недавно было показано [1], что для создания электронноуправляемых компонентов функциональной СВЧ-электроники (фазовращателей, фильтров, ФАР и т.д.) удобной является планарная геометрия, когда

переключение поляризации в сегнетоэлектрической пленке происходит не перпендикулярно, как в большинстве устройств, а в плоскости границы раздела. Электронно-управляемые устройства С такой геометрией И хорошими электрофизическими характеристиками можно построить на наноразмерных пленках (толщиной менее 20 нм), находящихся в сегнетоэлектрической фазе. На приведена конструкция фазосдвигающей линии, 1.5 состоящей рис. ИЗ конденсаторов с планарной структурой (рис. 1.5а) и с вертикальными электродами (рис. 1.5б). На рис. 1.5в представлена микрофотография планарной структуры на основе наноразмерной пленки BST(70/30), выращенной на подложке MgO, фотография лабораторного макета фазовращателя дана на рис. 1.5г. К недостаткам такой планарной структуры фазовращателей можно отнести их сравнительно большие размеры (17.5х60 мм) для обеспечения фазового сдвига 240 градусов при частоте 10 ГГц [1]. И хотя характеристики этих фазовращателей еще окончательно не оптимизированы, достигнутые результаты позволяют перспективности применения наноразмерных сделать вывод 0 пленок, находящихся в сегнетоэлектрической фазе для создания устройств СВЧдиапазона.

Ha BST(80/20) 18 основе пленки толщиной HM был создан Принципиальная устройства микрополосковый резонатор. схема И его характеристики представлены на рис. 1.6. Величина нагруженной добротности резонатора составляет 118 и 115 при напряжении смещения 0 и 12.6 В, соответственно.



Рис. 1.5. Конструкция фазосдвигающей линии и управляемых конденсаторов, созданных на основе тонких пленок BST: с планарной структурой электродов (а), с вертикальными электродами (б), в – микрофотография планарного фазовращателя на основе пленки BST(70/30) [1], г – фотография лабораторного макета фазовращателя.



Рис. 1.6. Конструкция электронно-перестраиваемого микрополоскового резонатора на 18-ти нанометровой пленке BST(80/20) [1].

Эти данные показывают, что технические характеристики устройств могут быть улучшены путем улучшения конструкции самих устройств и качества

применяемых в них наноразмерных пленок. Однако массовое применение наноразмерных сегнетоэлектриков пока не налажено. Это связано с тем, что сегнетоэлектрические свойства наноразмерных сегнетоэлектриков и тонких пленок существенно отличаются от свойств их объемных аналогов. Этот вопрос все еще требует дополнительных исследований, т.к. на свойства существенное влияние оказывает структура наноматериала, которая в свою очередь, определяется многими факторами: остаточными механическими напряжениями и связанными с ними деформациями, формированием доменной структуры, дефектами типа дислокаций и вакансий и т.д. В связи с этим, важным этапом является методика получения тонких пленок.

1.2. Методы получения тонких пленок

Методы получения тонких пленок можно условно разделить на две категории: химические и физические. К химическим относятся метод осаждения из газовой фазы и золь-гель метод. Физические методы основаны на распылении мишени, представляющей собой смесь оксидов или сложное оксидное соединение. К ним относятся магнетронное, ионное, электронное распыления и лазерная абляция. Каждая технология изготовления имеет свои достоинства и недостатки. Однако независимо от метода, процесс изготовления должен быть экономичен, и полученная в результате тонкая пленка должна обладать следующими характеристиками: высокой степенью структурного совершенства, хорошими электрофизическими свойствами, хорошей однородностью толщины, отсутствием примесей, контролируемой стехиометрией. Остановимся подробнее на методе получения пленок высокочастотным магнетронным распылением, т.к. он имеет непосредственное отношение к данной работе.

Метод высокочастотного распыления. В общем случае пленки получаются распылением, посредством бомбардировки ионами, керамических мишеней диаметром около 76 мм. Осаждение пленок проводится в атмосфере чистого кислорода или в смеси газов (50% O₂ /50% Ar). Общее давление рабочего

газа составляет порядка 8 Па. Температура синтеза пленок – от 700 до 900°С, мощность высокочастотного (ВЧ) разряда варьируется от 120 до 360 Вт. Пленка растет довольно медленно, и для больших площадей подложки может иметь значительные вариации микроструктуры и состава. К настоящему времени разработаны многочисленные способы преодоления этих трудностей, в результате чего качество пленок постоянно улучшается [36].

В работах [37, 8] пленки осаждались высокочастотным распылением на различные подложки, в том числе и на MgO. Отмечено, что важным отличием осаждения на эту подложку является характерный для слабой межфазной связи островковый тип роста, который приводит к неполному покрытию подложки. Этот тип роста сохраняется вплоть до 20 нм. Особенностью межфазного взаимодействия между MgO и BST является электростатическое взаимодействие на интерфейсе, которое затрудняет осаждение слоя Ba(Sr)O на MgO и приводит к образованию трехмерных неориентированных зародышей. Началом эпитаксиального роста BaTiO₃ (SrTiO₃) может стать слой TiO_2 , однако формирование этого слоя возможно, только если на часть кислородных атомов подложки не надстраиваются атомы титана, иначе это приводит к образованию антифазных гранциц в растущей пленке [38]. Также в [8] показано, что помимо основной фазы, возможен эпитаксиальный рост посторонней фазы окисла титана TiO₂, который имеет период решетки близкий к периоду MgO. Эта фаза образует самостоятельные островки на поверхности подложки.

Улучшенный способ получения пленок сложных оксидов был разработан в Южном научном центре РАН профессором В.М. Мухортовым и коллегами [39, 40]. Согласно данным [41, 42, 43], сегнетоэлектрические пленки, в том числе и BST на MgO, при определенных условиях роста обладают зеркально-гладкой поверхностью, что предполагает слоевой механизм роста без образования трехмерных зародышей. Атомарная гладкость поверхности подтверждалась данными растровой электронной микроскопии (РЭМ).

1.3. Механизмы эпитаксиального роста

Существует несколько механизмов эпитаксиального роста пленок на массивных подложках.

Механизм Франка-ван дер Мерве. Осуществляется в случае, когда энергия связи пленка-подложка больше энергии связи между атомами пленки. Для реализации данного механизма очень важна близость параметров решетки пленки и подложки. Франк и ван дер Мерве [44] первыми провели теоретический анализ, показавший, что на начальной стадии роста решеточно-несоответствующей эпитаксиальной пленке энергетически выгоднее находиться в псевдоморфном состоянии, когда атомы пленки надстраивают решетку подложки. В этом случае пленка полностью упруго деформирована, причем, эта деформация определяется первом приближении уравнениями теории величиной В упругости И коэффициента Пуассона [45]. Однако после достижения пленкой критической толщины, внутренние напряжения релаксируют, путем образования на границе раздела дефектов, аналогичных краевым дислокациям в однородном кристалле. Эти дефекты состоят из двух частей: ДН, расположенной на границе раздела и ПД, связывающей ДН со свободной поверхностью пленки.

Механизм Фольмера-Вебера. Пленка начинает свое образование трехмерными зародышами на поверхности подложки, которые срастаются в процессе роста. Большую роль в зародышеобразовании играют неоднородности подложки, т.к. они снижают энергетический барьер зарождения. Слабая адгезия ведет к менее выраженной связи ориентаций кристалл-пленка, что может проявляться в наличии нескольких эпитаксиальных соотношений. За реализацию данного механизма роста несет ответственность соответствие плотноупакованных плоскостей и направлений в них, а также немаловажную роль начинают играть условия осаждения (температура, интенсивность падающего пучка, дефектность подложки) [45].

Для осажденных слоев, которые изначально зарождаются трехмерными островками в режиме Фольмера-Вебера, ДН могут быть представлены более просто на краю ядер островков и ПД формируются, когда ДН отталкиваются от поверхности раздела в процессе сращивания островков [46]. В работе [47] такой механизм роста был определен для эпитаксиальных пленок BST(60/40), выращенных на подложках (001) LaAlO₃.

Механизм Странского-Крастанова. Этот случай является промежуточным для описанных выше. Для первого монослоя справедливо условие хорошей адгезии, но адгезия трехмерных агрегатов становится гораздо слабее [45].

Остановимся более подробно на особенностях роста пленок в режиме Франка-ван дер Мерве. Механизмы образования ПД в таких пленках являются предметом активного изучения. В основном, авторы исходят из предположения, что релаксация напряжений начинается путем зарождения дислокационных полупетель на поверхности растущей пленки. Эти кольца расширяются к поверхности раздела пленка-подложка в ответ на внутренние напряжения, и заключительная конфигурация состоит из фрагментов, лежащих в плоскости границы раздела пленка-подложка, представляющих собой ДН, и наклонных сегментов, выходящих на поверхность пленки – ПД [46, 48]. Кроме того, дислокации, выходящие на поверхность подложки, продолжаются в нарастающей пленке вплоть до достижения ею критической толщины. После этого, дислокации, имеющие векторы Бюргерса, параллельные границе раздела изгибаются, образуя отрезки дислокаций несоответствия, а затем продолжаются в нарастающем слое. В этом случае вместо сетки дислокаций (в некоторых случаях вместе с нею) будут наблюдаться лишь отдельные отрезки дислокаций. В слоевом росте важную роль также играют винтовые дислокации, выходящие на поверхность пленки, т.к. ступень, исходящая из точки выхода на поверхность винтовой дислокации не может исчезнуть в процессе роста, такая дислокация является непрерывно действующим необходимость источником слоев и снимает образования двумерных зародышей [45].

В 1974 году Метьюз и Блексли вывели критерий для предсказания этой критической толщины в многослойных эпитаксиальных системах [49]. Они предположили, что критическая толщина будет достигаться, когда напряжения

решеточного несоответствия приведут в действие силы, которые превысят линейную напряженность и начнется процесс образования дислокаций несоответствия. Эти дислокации начнут скользить вдоль границы раздела между подложкой и пленкой. Критическая толщина зарождения дислокаций h_c в неявном виде задается формулой:

$$h_{c} = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^{2} \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} (ln \frac{h_{c}}{b} + 1),$$
(1.2),

где *b* – вектор Бюргерса ДН, $f = \frac{a_f - a_s}{a_s}$ – напряжение несоответствия для пленки и подложки с параметрами решетки a_f и a_s , соответственно, α – угол между линией ДН и ее вектором Бюргерса, λ – угол между скользящей дислокацией и направлением, лежащим в плоскости границы раздела нормально к линии пересечения плоскости скольжения и границы раздела, ν – коэффициент Пуассона.

Однако, в той же работе [49] Метьюз и Блексли отмечают, что величина h_c , предсказываемая формулой (1.2), приблизительно в четыре раза больше, чем критическая толщина, предполагаемая в системах, состоящих из одной эпитаксиальной пленки на подложке условно бесконечной толщины. В настоящее время существует большое количество модификаций модели релаксации напряжений, предложенной Метьюзом в применении к различным конкретным гетеростистемам [48, 50, 51]. В качестве очевидного условия было принято, что в процессе охлаждения пленки от температуры роста до комнатной, дислокации несоответствия скользят вдоль границы раздела между подложкой и пленкой, образуя дислокационную сетку. В идеале, пластическая релаксация завершится, когда плотность этих дислокаций станет предельной. При этом среднее расстояние между соседними дислокациями вычисляется как $D_{min} = \frac{b \cdot cos\alpha}{f}$. Это выражение не является строгим, так как получено с допущениями об абсолютной упругости материала растущей пленки и как предельное для бесконечной ее толщины [17], что не выполняется для реальных материалов, и тем более, для тонких пленок. Кроме того, более поздние исследования показали, что плотность

дефектов в напряженных эпитаксиальных пленках уменьшается с уменьшением монокристаллической площади поверхности подложки. Соответственно, критическая толщина возрастает на фигурных подложках, где линейные размеры активной площади составляют несколько микрон. Возрастание критической толщины не может быть объяснено просто снижением мест зарождения пропорционально уменьшению площади. Предполагается, что сжимающие напряжения меньше у краев активной площади, и некоторые напряжения несоответствия ослабляются упругой релаксацией на этих краях [52, 53, 54]. Для представляющих практический интерес (<4%), напряжений, гомогенное образование ядер не может происходить в лабораторных временных рамках [55], но их образование может происходить на дефектах [56, 57] или размножением уже существующих дислокаций [57, 58, 59]. Терсоф и Ле Гуес [60] показали, что поверхностное огрубление является термически активированным с барьером, который соотносится с несоответствием f как f^4 , в противоположность другим ядрообразования дислокаций. механизмам которые обычно задаются зависимостью для барьера f^{1} . Таким образом, зарождение дислокаций через поверхностное огрубление должно быть кинетически предпочтительно при большом несоответствии, в то время как при меньших несоответствиях должны доминировать другие механизмы, такие как размножение. Это предположение подкреплено исследованиями слоев SiGe, выращенных на Si при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Было показано, что пленки с несоответствием f < 0.01, релаксируют посредством измененного механизма размножения Франка-Рида [57] и поверхность остается гладкой на протяжении роста и релаксации. Пленки с несоответствием *f* < 0,012 сначала становятся неровными, а затем релаксируют, и в этом случае это не механизм Франка. В этой работе было показано, что образцы с большим несоответствием релаксируют путем зарождения дислокаций на поверхностных шероховатостях. Так как поверхностные шероховатости могут приводить к большим напряжениям и, отсюда, фактически уменьшать барьер образования дислокаций [59, 61], следует

отметить, что процесс огрубления является стадией ограничения скорости роста при этом способе релаксации.

В работе [62] показано, что релаксация напряжений в пленках BaTiO₃ происходит путем формирования дислокационных полупетель, состоящих из двух пронизывающих дислокаций и сегмента краевой дислокации. Полупетли обычно зарождаются на поверхности пленки и затем распространяются к границе раздела. Две и более полупетли могут встречаться и объединяться для формирования прямых краевых дислокационных линий на границе раздела для снижения напряжений несоответствия. Пронизывающие дислокации не дают вклада в релаксацию напряжений, но сильно ухудшают свойства пленок. В этой работе показано, как проникающие дислокации могут быть убраны путем отжига.

Таким образом, очевидно, что структура тонких пленок напрямую зависит от механизмов релаксации в них упругих напряжений, связанных с выбором подложки и метода получения.

1.4. Структурные особенности тонких пленок и их влияние на свойства

В зависимости от условий получения тонкие пленки могут быть как поликристаллическими, так и монокристаллическими. В поликристаллических сегнетоэлектрических пленках границы зерен оказывают негативное влияние на электрофизические свойства, поэтому для улучшения пьезоэлектрических, пироэлектрических электрооптических свойств, И пленки должны быть ориентированы [63, 64]. Выбор подходящей комбинации подложки и условий получения позволяет выращивать монокристаллические эпитаксиальные тонкие сегнетоэлектрические пленки с достаточно хорошо предсказуемыми физическими свойствами [65]. В таких пленках не содержится межзеренных границ, однако, обнаруживают сложную дефектную микроструктуру, они которая может включать такие особенности, как двойники (или полидомены), антифазные границы, граничные дислокации несоответствия и пронизывающие дислокации.

Развитие такой сложной микроструктуры напрямую зависит от внутренних напряжений, которые появляются в процессе роста пленки и последующего ее охлаждения. Эти внутренние объемные напряжения возникают благодаря решеточному несоответствию и/или различию коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, а также благодаря спонтанным деформациям, связанным с любыми фазовыми переходами, происходящими в процессе охлаждения (если осаждение пленки происходит при температуре выше точки Кюри). Кроме того, в пленке пристутствуют микронапряжения, связанные с дефектами типа дислокаций и вакансий [46, 66].

Сегнетоэлектрические свойства, характерные для объемных материалов (сильная зависимость диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля, надежная работа СВЧ-приборов на основе BST при напряженности поля ~40 В/мкм и выше и относительно низкий тангенс диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне), сохраняются и в наноразмерных пленках того же состава [67, 68, 69].





Однако, согласно исследованиям последних лет [1, 71, 72, 73, 74, 75] свойства (в том числе характер фазовых переходов) наноразмерных пленок отличаются от свойств как объемных материалов, так и толстых пленок. Для примера на рис. 1.8 приведены графики зависимости диэлектрической

проницаемости от температуры для объемного BST (70/30) и для тонкой пленки (53 нм) того же состава, демонстрирующие их различное поведение.

Большой интерес представляет также нелинейность поляризации В зависимости от приложенного к тонкопленочному BST поля, в качестве настраиваемой напряжением диэлектрической проницаемости, и, следовательно, изменяемой приложенным напряжением емкости. Такое изменение сегнетоэлектрического состояния связано с тем, что в тонких пленках условия их получения и взаимодействие пленки с подложкой приобретают особое значение. В сегнетоэлектрических тонких пленках вид гистерезиса поляризации зависит от комбинации свойств монокристаллического объемного материала, доменных стенок и конфигурации дислокаций. Доменные стенки имеют ограниченную подвижность и существенно замедляют скорость переключения поляризации [76]. А краевые дислокации, часто встречающиеся на границе раздела между сегнетоэлектрическим слоем и материалом подложки, закрепляют доменные стенки, таким образом, снижая их подвижность. Кроме того, в напряженном слое взаимодействие между напряжением и электрической поляризацией является весьма важным фактором, который можно контролировать выбором подложки [77]. Градиенты напряжений взаимодействуют с поляризацией BO всех направлениях через флексоэлектрический эффект и имеют гораздо большее влияние в наноматериалах, чем в толстых пленках, т.к. величины градиентов обратно пропорциональны длительности релаксации, а, значит, и размеру образца [76].

В работе [66] были проведены количественные исследования толщинной зависимости поляризации и пьезоэлектрических свойств в эпитаксиальных (001) PZT(52/48) на подложках (001) $SrRuO_3$ буферным слоем (001) $SrTiO_3$, показавшие сильное снижение диэлектрической константы и переключаемости поляризации с уменьшением толщины пленок, с полностью релаксировавшими напряжениями несоответствия (полная релаксация напряжений для этих пленок происходит уже при толщине ~8 нм с плотностью дислокаций ~ 10^{12} см⁻²). В то время как ультратонкие решеточно-согласованные пленки PZT(20/80), имевшие очень

низкую плотность дислокаций демонстрировали превосходные сегнетоэлектрические свойства. Авторы объясняют это тем, что изменение полей деформации вокруг ядер дислокаций приводит к сильным локализованным градиентам поляризации и, соответственно, сильным деполяризационным полям, подавляющим сегнетоэлектричество вблизи дислокаций.

Экспериментально значительное улучшение диэлектрических свойств наблюдалось для тонких эпитаксиальных пленок BST(60/40) после отжига [78]. Для этого изменения было характерно существенное уменьшение плотности пронизывающих дислокаций. Подавление сегнетоэлектричества B 9-ти нанометровых островках PZT(52/48) было приписано полям напряжения дислокаций несоответствия [79]. Теоретически было показано, что дислокации в сегнетоэлектрических кристаллах могут приводить к снижению диэлектрического отклика. сопровождающегося расширением зависимости диэлектрической константы от температуры [80], и могут вызывать формирование структурных доменов [81].

В работе [82] показано, что тонкие пленки, полученные ВЧ магнетронным распылением керамической мишени состава BaSrTiO₃ (80/20) на подложки Al₂O₃ (сапфир и поликор) проявляя управляемость до 2,5, демонстрируют высокие потери (tg δ = 0,04 при U = 0 и выше), что делает их неэффективными при использовании в CBЧ-диапазоне. Данные образцы являлись многофазными, содержащими блоки ориентаций (111), (110) и (100), что и определяло высокий уровень их потерь.

В связи с тем, что в тонких пленках даже очень маленькие локальные изменения атомных позиций (порядка нескольких пикометров) могут оказывать большое воздействие на электрическую поляризацию и конечные внутренние напряжения, для детального изучения влияния микроструктуры на свойства тонких пленок необходимо подробное исследование на атомарном уровне структуры как самих пленок, так и границы раздела пленка -подложка.

В работе [83] А. Ohtomo и Н. Ү. Hwang показали, что неоднородность полярности на границе раздела между кристаллическими материалами может

приводить к нетривиальной локальной электронной и атомной структуре, благодаря присутствию «повисших» связей и неполного атомного согласования. Эти неоднородности часто возникают в природных слоистых оксидных структурах, сверхпроводниковые таких как медные оксиды И сегнетоэлектрические титанаты, также как в искусственных тонкопленочных оксидных гетероструктурах, таких как манганитные туннельные соединения. Если неоднородность полярности может атомарно контролироваться, необычные конфигурации заряда, которые недоступны в объемных материалах, могли бы быть реализованы. А. Ohtomo и Н. Ү. Hwang исследовали модель границы раздела между двумя изолирующими перовскитными оксидами LaAlO₃ и SrTiO₃, в которых контролировался завершающий слой на границе на атомарном уровне. В простом ионном приближении эта граница раздела представляет дополнительную электрона или дырки на двумерную элементарную ячейку в половину зависимости от структуры границы раздела. Интерфейс с дополнительными дырками оказался изолирующим, в то время как интерфейс с дополнительными электронами является проводящим с чрезвычайно высокой подвижностью носителей заряда, более 10 000 см²B⁻¹c⁻¹. При низких температурах наблюдается существенное периодическое колебание магнитосопротивления при изменении магнитного поля, указывающее на квантовый переход. Эти результаты предоставляют широкие возможности ДЛЯ построения низко-размерных состояний зарядов атомарно-спроектированной оксидной гетероэпитаксии.

Методами атомно-силовой микроскопии Тибелл и др. [84] показали стабильность поляризации в ультратонких пленках РZT(20/80) толщиной 10 элементарных ячеек при комнатной температуре. Эти экспериментальные результаты обсуждались в терминах существования критической толщины выбором величин коэффициентов феноменологической теории Ландау. В работе [85] проводились рентгеноструктурные исследования титаната свинца в зависимости от температуры и толщины пленки для пленок толщиной в одну элементарную ячейку. При комнатной температуре сегнетоэлектрическая фаза стабильна для толщин менее 3 элементарных ячеек (1,2 нм). Эти результаты

предполагают, что свойственные сегнетоэлектрикам размерные эффекты не накладывают никакого толщинного предела на практические устройства.

Все исследователи сходятся во мнении, что важной особенностью тонких сегнетоэлектрических пленок является их высокая чувствительность к влиянию упругих напряжений. От них зависит формирование дислокационной и сегнетоэлектрической доменной структуры, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на свойства тонких пленок. Для понимания влияния внутренних механических напряжений на структуру и свойства тонкопленочных сегнетоэлектриков необходимы детальные структурные исследования.

1.5. Методы исследования тонких пленок

Исследование тонких пленок требует комплексного подхода, так как каждый метод в отдельности дает ответы только на часть вопросов о структуре исследуемых объектов. Только совокупность экспериментальных и теоретических методов позволяет извлечь максимум информации из экспериментальных данных и получить наиболее полную картину связи структуры и свойств исследуемых объектов.

1.5.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ – это метод исследования строения тел, использующий явление дифракции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов исследуемого вещества. Получаемая дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры необходимо излучение с длиной волны порядка размера атома, т.е. ~1Å. Поэтому для исследований кристаллов необходимо рентгеновское излучение с энергией квантов 10-50 кэВ [86].

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ является основным методом определения структуры кристаллов. Эти методы позволяют исследовать

большие области сегнетоэлектрических пленок и судить об их структуре в целом. Отвечать на вопросы, является ли данный объект моно- или поликристаллическим, а также определять параметр решетки пленки. В связи с тем, что пленки BST могут иметь как кубическую, так и тетрагональную структуру, от чего сильно зависят их свойства, метод рентгеноструктурного анализа является важной частью структурных исследований.

Рентгендифракционный анализ гетероструктур, о которых пойдет речь в настоящей работе, приведен в работе [42]. Методом рентгенографии исследованы не только структурное совершенство пленок, но и параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой (ось *с* перпендикулярна границе раздела пленка-подложка).

Для более точного определения параметра элементарной ячейки пленки в направлении нормали к пленке (*c*) рентгенодифракционным методом использовались отражения типа (001). Для определения параметров ячейки пленки в плоскости подложки *a* и *b* использовали, по крайней мере, четыре отражения (204), (-204), (304), (-304) для параметра *a* и эквивалентный набор отражений (c перестановками между индексами *h* и *k*) для параметра *b*. Параметры решетки *a* и *b* рассчитывались в орторомбическом приближении.

Шероховатость поверхности пленок в среднем по пленке составляла ~ 0.4 нм. Толщина пленок L при L > 100 нм определялась на микроинтерферометре МИИ-4, а при L < 100 нм — по времени напыления, с учетом того, что скорость напыления более толстых пленок составляла 10,5 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 (CuK α -излучение, 29 метод, съемка симметричных и асимметричных брэгтовских отражений, гониометрическая приставка для исследования текстур ГП-14).
В Южном научном центре РАН группой профессора В.М. Мухротова методом рентгенографии исследованы структурное совершенство пленок и параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой (ось *с* перпендикулярна границе раздела пленка-подложка), рис. 1.9.

Рентгенодифракционное исследование показало, что интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов ОТ пленок, толщина которых превышает 5 нм, достаточна для надежного определения как параметров элементарной ячейки пленки, так и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой. Для всех исследованных пленок наблюдалось параллельное расположение осей пленки И подложки В плоскости сопряжения, т.е. [100]BST||[100]MgO, [010]BST||[010]MgO и [001]BST||[001]MgO.



Рис. 1.9. Данные о структуре пленок BST на подложках MgO. а -Характерная дифрактограмма тонкой пленки BST; б – зависимость параметров решетки тонкой пленки от ее толщины. На вставке отражения 024 от пленки (φ-метод) [87].

Это свидетельствует о жесткой связи пленки с подложкой. Такая связь предполагает, что в плоскости подложки параметры ячейки пленки равны, т.е. a = b, и угол между этими осями составляет 90°. Мозаичность (вертикальная разориентировка) пленок составляла ~0.6°. Анализ полуширин асимметричных отражений от пленки, записанных при неподвижных счетчике и образце при вращении структуры вокруг нормали к плоскости роста (φ -метод), показал, что

азимутальная разориентировка пленок составляет менее 0,5° (см.вставку к рис. 1.96).

Рентгендифракционное исследование пленок выявило, что даже для очень толстых пленок (более 1500 нм) отсутствует релаксация параметров элементарной ячейки к объемному состоянию. Кроме того, существует критическая толщина пленок (~50 нм), ниже которой в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки, а выше наблюдаются сжимающие напряжения в плоскости подложки [42, 88].

Этот метод подходит для исследования массивных образцов, толстых и тонких пленок, однако, для ультратонких пленок (толщиной в несколько нанометров) необходимы другие методы исследования, т.к. интенсивность дифракционных максимумов от пленок менее 10 нм слишком мала.

1.5.2. Современные методы прямого наблюдения структуры наноматериалов с атомным разрешением

Метод просвечивающей электронной микроскопии является наиболее эффективным для исследования структурных особенностей наноматериалов в том числе с атомным разрешением. При взаимодействии электронов с исследуемым материалом помимо изображения, формируемого на экране или CCD-камере, возникает большое количество различных сигналов, которые можно регистрировать и анализировать для получения дополнительной информации. На рис. 1.10 схематически представлено взаимодействие электронов с веществом и генерируемые при этом сигналы, используемые в аналитической просвечивающей электронной микроскопии.



Рис. 1.10. Взаимодействие электронов с исследуемым материалом в просвечивающем электронным микроскопе [89].

В последнее десятилетие эти методы существенно продвинулись вперед и позволяют получать не только изображения кристаллической решетки с субангстремным разрешением, но и получать сведения о химическом составе практически поатомно.

Длина волны электрона, связанная с ускоряющим напряжением микроскопа вычисляется как:

$$\lambda = \frac{1,22}{\sqrt{E}} \tag{1.3},$$

где E – ускоряющее напряжение в вольтах, λ – длина волны электрона в нанометрах, почти на два порядка меньше характерных межатомных расстояний в веществе. При ускоряющем напряжении 100 кВ $\lambda \approx 4$ пкм, в то время как характерные межатомные расстояния ~ 1Å, т.е. просвечивающий электронный микроскоп теоретически позволяет получать изображения структуры с субангстремным разрешением. Однако разрешение получаемых изображений оказывается ниже теоретически возможного из-за аберраций магнитных линз прибора, размытия по энергиям электронов (хроматическая аберрация) и т.д. Две основных аберрации, вносящие ошибки в получаемое изображение – сферическая аберрация и дефокус. Они представляют собой оптическую разницу длины хода и

соответствующий фазовый сдвиг, которые возрастают с увеличением отклонения от оптической оси. Фазовый сдвиг из-за аберраций:

$$\chi(q,\Delta f) = \frac{1}{4} (2\Delta f \lambda q^2 + C_3 \lambda^3 q^4 + \cdots)$$
(1.4),

где q – волновой вектор, Δf – дефокус, C_3 – коэффициент третьего порядка сферической аберрации. Точки означают, что далее следуют коэффициенты более высокого порядка сферической аберрации. В 1949 году Шерцер вывел формулу для вычисления оптимального дефокуса для тонких образцов:

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{2}{3}C_3\lambda} \tag{1.5}.$$

Таким образом, сферическая аберрация компенсировалась небольшим отрицательным дефокусом, и разрешение по точкам теперь зависело только от длины волны электрона и константы сферической аберрации. Улучшение разрешения может быть достигнуто либо через уменьшение длины волны, т.е. увеличение ускоряющего напряжения, либо понижением сферической аберрации магнитных линз прибора. Многолетние улучшения качества линз, вакуума и источников электронов просвечивающих микроскопов привели к максимально достигнутому к 2001 году субангстремному пределу разрешения ~0.8Å для 300 кВ [90]. Дальнейшее улучшение было невозможно без коррекции аберраций, которую, как долгое время считалось, невозможно применить на практике из-за сложностей технической реализации и строгих требований к электрической стабильности, хотя теоретическая возможность такой коррекции была показана еще Шерцером. Проекты по реализации корректоров сферической аберрации при помощи двойных гексапольных корректоров стали появляться только в начале 90х годов [91, 92]. В конце 90-х было проведено тестирование такого корректора [93].

Методика наблюдения доменных стенок в сегнетоэлектрических пленках РZT методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с применением Cs-корректора была предложена в [94]. Авторами было показано, что при небольших отрицательных значениях коэффициента сферической аберрации объективной линзы возможна визуализация смещений атомов Zr и Ti относительно их идеальных позиций и, проанализировав величину и направление этого смещения, определить форму и толщину доменной стенки между 180-ти градусными доменами.

Появление корректоров, позволяющих компенсировать аберрации всей системы формирования изображения, в совокупности с использованием источников холодной эмиссии электронов (катоды с полевой эмиссией (FEG)), дающими очень маленькое размытие электронов по энергиям (0,3 eB), существенно улучшило характеристики современных просвечивающих электронных микроскопов и привело к появлению нового направления: сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM), открывающей новые перспективы исследования наноматериалов.

Перспектива возможности формирования субангстремных зондов в STEM и использование их для атомночувствительного наноанализа мотивировала исследователей более 12 лет для совершенствования корректоров аберрации для STEM. Работы в этом направлении велись параллельно в Америке и Германии [95, 96].

Наноанализ при помощи сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией аберрации (STEM). Принцип этого метода заключается в том, что яркий источник электронов проецируется в очень маленький зонд на образце, пятно является растрово-сканирующим и различные сигналы, которые выявляют химическую идентичность атомов в образце, получаются в синхронизации с перемещением образца. На рис. 1.11 представлены схема формирования изображения в микроскопе с корректором в режиме STEM. STEM оперирует с просвечивающим через тонкие образцы электронным лучом, и рассеяние луча в этом случае гораздо меньше, чем в объемных образцах, используемых обычным растровым микроскопом. В наиболее предпочтительных случаях, таких как изображение тяжелых атомов на подложке из легких элементов, рассеяние в образце может быть исключено совершенно.



Рис. 1.11. Принципиальная схема устройства микроскопа, работающего в растрово-просвечивающем режиме [97].

Разрешение STEM в основном определяется размерами зонда. Благодаря коррекции аберрации, размер электронного зонда в настоящее время уменьшен до менее, чем 1Å [98]. Технология STEМ в совокупности со спектроскопией энергетических потерь электронов (EELS) является мощным инструментом для изучения границы раздела. С современными технологиями, реализующими коррекцию аберрации третьего, и даже пятого порядка, можно в 100 раз увеличить сигнал от некогерентной системы, и таким образом записывать 2Dсостава И связей интерфейсах оксидных материалов карты С атомным разрешением [83, 99].

Коррекция аберрации в просвечивающей электронной микроскопии дает возможность перевести сферическую аберрацию Cs в область отрицательных значений. Изображения, полученные при помощи техники отрицательных Cs превосходят изображения с положительным Cs по контрастности и величине интенсивности изображений колонок атомов. Высокая контрастность изображения позволяет ясно обнаружить слабо рассеивающие колонки атомов кислорода одновременно с соседними сильно рассеивающими колонками катионов в оксидах. Также эти изображения гораздо более устойчивы к шуму, связанному с загрязнением поверхности образца, что позволяет сделать более точное измерение атомных позиций [94]. Когда образцы состоят из тяжелых атомов в небольшой концентрации или из кристаллических материалов, в которых различные виды атомов находятся в разных атомных колонках, основные свойства таких материалов могут быть исследованы простым изображением, которое использует упругое рассеяние электронов как принимаемый сигнал. STEM предлагает две подобных методики получения изображений (светло- и темнопольная), которые могут быть выполнены одновременно.

Режим HAADF STEM. Для визуализации элементов, значительно различающихся ПО своему атомному номеру, применяется получение изображений с высоким разрешением в сканирующе-просвечивающем режиме с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM). Чтобы получить разрешение, собираемый высокое пространственное сигнал, кольцевым детектором, суммируется по значительной области углов рассеяния и является, таким образом, некогерентным, то есть, по существу, является суммой атомных вкладов с интерференционными эффектами между индивидуальных различными атомами [100]. Схема получения изображения в режиме HAADF STEM дана на рис. 1.12. Получаемые таким образом изображения оказываются намного менее чувствительными к дефокусу. В этом режиме, главным образом, определяются позиции атомных ядер. Согласно [101] для тонких образцов $I \sim Z^n$, где I – интенсивность рассеянных электронов, Z – атомный номер, а n – параметр, сильно зависящий от геометриии темнопольного детектора [102]. Такие изображения часто называются Z-контрастом. В этом случае изображение формируется только с помощью электронов, некогерентно рассеянных на очень большие углы, что дает возможность различить позиции тяжелых элементов в кристаллической решетке: чем больше Z рассевающего элемента, тем более ярким он будет на получаемом изображении [103]. Светлопольное изображение с использованием STEM регистрирует сигнал, возникающий при интерференции не рассеянного и рассеянного электронных лучей. Его главное достоинство в том, изображение особенностей структуры обусловлено что распределением

валентных электронов, что позволяет отображать легкие атомы с маленьким Z [94].



Рис. 1.12. Схема получения изображения в режиме HAADF STEM [104].

Наноанализ с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) и энего-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS). Эти методы позволяют более прямую идентификацию атомов, т.к. используют специфические для каждого элемента сигналы. EELS имеет более высокое поперечное сечение, которое может быть представлено с более 50% эффективностью определения в хорошо сделанном STEM, и она не накладывает никаких дополнительных требований на критическую область полюсного наконечника объективной линзы около образца. Недавно была представлена возможность экстремальной чувствительности: химическое определение единичного атома [105]. Однако экспериментальный контраст EELS оказался меньше предсказанного теоретически. Это явление присутствует абсолютно во всех сравнениях наблюдаемого и предсказанного контраста и называется «фактором Стоббса» [106].

Даже не смотря на ограничения, связанные с такими факторами как низкое флуоресцентное поле для рентгеновских лучей с низкими энергиями и гораздо меньшими возможностями, чем EELS, EDXS имеет одно большое преимущество: характеристики, присущие каждому элементу в спектре являются серией пиков в отличие от контуров, получаемых EELS. Второе важное преимущество в том, что чувствительность EDXS к различным элементам не изменяется значительно, в то время как возможности EELS определять различные элементы может изменяться почти в 100 раз в зависимости от точности поперечного сечения и формы границ элемента.

1.5.3. Моделирование электронно-микроскопических изображений

Разрешение просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения ограничено не только аберрациями линз в микроскопе, о которых шла речь выше, но и многократным рассеянием в образце. Даже для очень тонких образцов электроны, формирующие изображение достаточно сильно взаимодействуют с веществом, что приводит к многократному (динамическому) рассеянию, которое может влиять на изображение совершенно непредсказуемым образом. Чтобы правильно изображения, интерпретировать полученные необходимо проводить моделирование электронно-микроскопических изображений. Существует два метода моделирования прохождения электронов через толстый (достаточно нескольких ангстрем, чтобы считать его «толстым») образец: метод блоховских волн и многослоевой метод. В первом случае электронная волна распространяется в кристалле как блоховсие волны, имеющие период кристаллической решетки образца удовлетворяющие уравнению Шредингера. Требуется найти И собственные вектора и значения большой матрицы. Такое приближение хорошо работает в маленьких идеальных кристаллах, но расчетное время возрастает как N³, где N – число блоховских волн или Фурье-компонент. Метод подробно описан, например, в [107]. В многослоевом методе толщина образца делится на большое количество тонких слоев и, проникая и распространяясь в каждом слое, функция немного изменяется (рис. 1.13). электронная волновая Такое приближение будет хорошо работать для кристаллических и почти аморфных

образцов. Так как тут используется быстрое преобразование Фурье, компьютерное время возрастает как Nlog(N), где N-число Фурье-компонент. В обоих методах число N увеличивается с увеличением разрешения [108].



Рис. 1.13. Схематическое изображение моделирования прохождения электронной волны многослоевым методом [108].

Существует некоторое количество программ, как коммерческих, так и находящихся в свободном доступе, для моделирования электронномикроскопических изображений, использующих как метод блоховских волн, так и многослоевой метод. В табл.1 приведены некоторые из них. Буквами «М» и «Б» отмечены методы расчета: многослоевой или блоховских волн, соответственно.

Программа	автор	Тип	комментарии
MacTEMPAS	Kilaas	Μ	URL: www.totalresolution.com
jEMS	Stadelmann	М,Б	URL:
			cimewww.epfl.ch/people/stadelmann
TEMSIM	Kirkland	М	[109]
MUSLI	Chuvilin	М	[110]

Таблица 1. Программы для моделирования ВРЭМ изображений.

Для моделирования эпитаксиальных пленок, как правило, применяется многослоевой метод, т.к. модель может содержать несколько тысяч атомов и расчет методом блоховских волн становится не рациональным. Принципиальных отличий В этих программах нет, за исключением, как правило, более интерфейса реализованного в коммерческих дружественного пользователю пакетах. Для расчетов необходимо обладать предварительной информацией об исследуемом образце и параметрах микроскопа, при которых было получено моделируемое изображение. Кроме требует того, каждая программа

определенным образом сформированного файла с данными о структуре, что тоже не всегда просто сделать даже для коммерческих пакетов. Как правило, параметры микроскопа: коэффициент сферической аберрации, размер апертуры объективной линзы и т.д. известны, также как параметры кристаллической решетки исследуемой структуры и ее стехиометрия. Дефокус определяют через так называемые «фокальные серии», т.е. получение набора изображений с различной дефокусировкой, близкой к Шерцеровской, и сравнение полученных изображений с экспериментальными. Однако, существует некоторое количество параметров, таких как размытие фокуса, угол освещения, толщина образца и др., которые очень трудно определить, но которые могут влиять на полученное в изображение. эксперименте Поэтому к моделированию изображений И полученным на его основе выводам, следует подходить очень аккуратно и стараться учесть все факторы, вносящие вклад в полученное изображение.

1.5.4. Теоретические методы исследования

Теоретические методы играют важную роль в исследовании сегнетоэлектриков и особенно тонких пленок, так как они позволяют учитывать влияние подложки на формирование пленок и предсказывать ее поведение и свойства.

Теория Ландау. Интерес к сегнетоэлектрикам как с научной точки зрения, так и в плане практического применения, неразрывно связан с существованием в них поляризации и связанных с нею свойств: наличием диэлектрического и Следует пьезоэлектричского откликов. отметить, что экспериментально измеряется не сама величина поляризации, как равновесная характеристика кристалла в заданном состоянии, а разница поляризаций двух различных переключаемых состояний. Т.е. если гистерезисная петля (см. рис. 1.1) является результатом перехода между двумя сегнетоэлектрическими состояниями, то величину поляризации **P**_s в вертикальном направлении будет определять [10]. Экспериментальные значения спонтанной половина разницы $P_A - P_B$

поляризации для объемных кристаллов со структурой перовскита известны уже достаточно давно. Однако теоретический подход, корректно описывающий присутствие поляризации в сегнетоэлектриках и позволяющий сделать расчет ее величины, был разработан только в 1993 году [111]. В рамках этого подхода поляризация тесно связана с фазой Берри блоховских волновых функций в случае, когда волновой вектор пересекает зону Бриллюэна, и с центрами зарядов функций Ванье, которые могут быть построены из блоховских волновых функций [10]. В настоящее время существует возможность теоретического расчета множества различных свойств, включая спонтанную поляризацию, борновские эффективные коэффициенты, линейные пьезоэлектрические нелинейный заряды, диэлектрический и пьезоэлектрический отклики, связанных с поляризацией Феноменологический Ландау, сегнетоэлектриков. подход основанный на симметрии системы, позволяет сопоставлять друг с другом измеряемые величины, выражая их через минимальный набор параметров, которые могут быть определены из сравнения теории с экспериментом, либо найдены из расчетов из первых принципов. Этот подход, модифицированный для различных систем (объемных материалов и тонких пленок), позволяет описывать поведение системы в области фазового перехода: теория Ландау-Девоншира для однородной поляризации объемной системы, теория Ландау-Гинзбурга для поляризации с пространственным градиентом в объемной системе, и теория Ландау-Гинзбурга с граничными условиями для пленок. Важной особенностью поляризации в сегнетоэлектриках является ее чувствительность к упругим напряжениям, теория Ландау позволяет учитывать внутренние напряжения системы, что делает ее незаменимой при исследовании фазовых переходов, происходящих в тонких пленках, в которых напряжения несоответствия играют важную роль [10].

В работе [35] был осуществлен термодинамический анализ роли дислокаций в сегнетоэлектрических материалах. Термодинамическая модель была основана на формализме Ландау-Девоншира и связи между полями напряжений дислокаций и поляризацией. Благодаря этой связи существует сильная вариация поляризации вблизи дислокаций. Эти поляризационные градиенты приводят к

сильным деполяризационным полям, которые подавляют поляризацию в области размером несколько нанометров. В эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках эти поляризационные градиенты должны приводить к формированию мертвых слоев, которые сильно ухудшают сегнетоэлектрические свойства. Нежелательное влияние таких областей усиливается в утльтратонких сегнетоэлектрических пленках и, следовательно, играет критическую роль в размерных эффектах, изучаемых в сегнетоэлектриках.

В работе [112] были исследованы фазовые диаграммы для однодоменных эпитаксиальных пленок титаната бария-стронция на кубических подложках, как функция напряжений несоответствия на основе феноменологической модели Ландау-Девоншира аналогично тому, как это было сделано Перцевым и др. [2]. Двуосные вводимые эпитаксией внутренние напряжения делают возможными фазовые переходы к необычным сегнетоэлектрическим фазам, которые невозможны в одиночных кристаллах и объемных керамиках. Диэлектрический отклик пленок вычислялся как функция напряжений несоответствия с учетом формирования дислокаций несоответствия, которые уменьшают эпитаксиальные Показано, напряжения В процессе роста. что подгонкой напряжений несоответствия выбором подложки и толщины пленки может быть получен диэлектрический отклик, особенно окрестности высокий В структурных неустойчивостей. Осуществлены теоретические оценки диэлектрической константы для пленок (001) BST(70/30) и BST(60/40) на подложках (001) Si, MgO, LaAlO₃ и SrTiO₃ как функции напряжений несоответствия и толщины пленки. Возрастание по порядку величины диэлектрической константы с увеличением толщины пленки предполагалось для пленок на подложках LaAlO₃ и SrTiO₃. Структурная неустойчивость вокруг 40 нм предсказывается в пленках на подложках MgO, сопровождаемая значительным возрастанием диэлектрической константы. Для пленок толще 40 нм на подложках MgO анализ показал, что диэлектрическая константа существенно убывает. Было также показано, что теоретическое приближение не только предсказывает основные тенденции, но

также находится в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными, представленными в литературе.

В работе [113] было теоретически показано, что напряжения имеют большое влияние на стабильность и различные сегнетоэлектрические свойства. В работе [2] Перцев и др. исследовали, двумерные сжатия в эпитаксиальных пленках BaTiO₃ и PbTiO₃ и показали, что они приводят к изменению фазового порядка и фазовой диаграммы «напряжение несоответствия – температура». В результате появляется пять низкотемпературных фаз по сравнению с трехфазным объемным материалом. Фазовая диаграмма «напряжение несоответствия – температура» исследована для пленок РZT различных составов и представлена также Перцевым и др. в работе [114] с учетом влияния двумерного растяжения и сжатия в «интервале моноклинности». Емельянов и др. [115] исследовали фазовые диаграммы «напряжение несоответствия – температура» и рассмотрели влияние внешних напряжений на диэлектрическую и пьезоэлектрическую константы. Экспериментально Тейлор и др. [116] отметили, что температура Кюри-Вейса уменьшается с возрастанием растягивающих тепловых напряжений относительно пяти различных массивных подложек. Яно и др. в работе [117] отметили, что диэлектрическая константа приближается к максимальному значению при небольших напряжениях, следовательно, механизм напряжений подходит для объяснения корреляции между структурой и диэлектрическими свойствами.

В работе [118] на основе феноменологической термодинамической теории Ландау-Девоншира были теоретически исследованы зависимости диэлектрических свойств от электрического поля тетрагональных однодоменных пленок BST на кубических подложках. При комнатной температуре нелинейные диэлектрические отклики эпитаксиальных пленок BST(60/40) обеспечивались регулировкой толщины пленки и температуры роста. Сильная нелинейность зависимости диэлектрической константы и пироэлектрического коэффициента достигались вокруг критической толщины пленки – 69 нм для подложки MgO и 132 нм для подложки LaAlO₃ или при критической температуре роста 337°C для

подложки MgO с учетом вводимого эпитаксией решеточного несоответствия и тепловых напряжений в процессе получения. Небольшие сжимающие напряжения эффективны для поддержания высокой нелинейности диэлектрической константы и пироэлектрического коэффициента для пленок BST(60/40) независимо от того, растягивающей сжимаюшей или на подложке ОНИ растут. Также на достигнута ЧТО большая переключаемость может быть предсказывается, изменением условий получения, таких как толщина пленки и температура роста для различных подложек.

В последние годы в связи с резким увеличением вычислительных мощностей компьютеров стало появляться много работ по расчетам из первых принципов. Расчеты структуры и свойств сегнетоэлектриков из первых принципов позволяют получить информацию о природе поведения как объемных сегнетоэлектриков, так и их твердых растворов и тонких пленок.

Расчеты из первых принципов. Для поиска оптимальной атомной структуры используется два метода, основанные на основном критерии критерии минимума энергии. Первый метод квантовомеханический, — Шредингера. основанный на решении уравнения Для предсказания кристаллической структуры в основном состоянии (при Т=0) существует хорошо зарекомендовавший себя подход, базирующийся на приближении Борна-Оппенгеймера. Исходная структура задается решеткой Бравэ и пространственной группой, дальнейшее вычисление сил, действующих на атомы решетки и тензора напряжений позволяет перемещать атомы внутри ячейки, пока не будет достигнут минимум энергии [10]. Существует большое количество методов расчета из использующих первых принципов различные схемы расчета (теорию функционала плотности (DFT), метод Хартри-Фока, гибридные) с применением различных приближений (локальной плотности (LDA), обобщенной градиентной аппроксимации (GGA), взвешенной аппроксимации плотности (WDA) и др.), схем реализации (полный потенциал (FP) или псевдопотенциалы (PP)) и наборов базисных функций (плоские волны (PW), линеаризованные присоединенные плоские волны (LAPW), функции гауссова типа (GTF) и др.). Эти методы

реализованы в большом количестве различных программ, наиболее известные из которых: ABINIT [119htt], VASP [120htt2], CRYSTAL [121htt3] активно используются для расчета структуры и предсказания поведения широкого класса сегнетоэлектриков и их твердых растворов.

Существует большое количество работ, посвященных ab initio исследованиям стабильности и атомной структуре сегнетоэлектрических доменов в тонких пленках [122, 123]. Исследования с использованием ab initio вычислений [124, 125] предсказали существование стабильной сегнетоэлектрической фазы в пленках PbTiO₃ и BaTiO₃ толщиной всего в одну элементарную ячейку.

Достоинством расчетов из первых принципов является то, что они не основываются на экспериментальных данных, при этом позволяют анализировать и интерпретировать результаты экспериментов и предсказывать новые материалы. К недостаткам относится достаточно большое количество расчетов, требующее использование мощных компьютерных кластеров и, с другой стороны, не позволяющее расчет достаточно больших ячеек, которые требуются для описания особенностей строения тонких пленок на подложках, например, сеток дислокаций несоответствия.

Молекулярная статика и динамика. Второй способ поиска оптимальной структуры, основанный на минимизации энергии решетки – атомистическое В приближении моделирование. ЭТОМ взаимодействия между атомами описываются потенциалами взаимодействия. Этот метод не рассматривает никаких взаимодействий внутри самих атомов, что существенно облегчает вычисления, расчеты И уменьшает время И, следовательно, позволяет рассчитывать гораздо большие (по количеству атомов) структуры.

Энергия решетки определяется суммой взаимодействий составляющих ее ионов [126]:

$$E_{L} = \sum_{i} U_{i} + \sum_{i,j} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{i,j}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{i,j} (r_{i,j}) + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \Phi_{i,j,k} (r_{i,j,k}) + \cdots$$
(1.6),

где U_i – собственные энергии атомов, q_i и q_j – заряды *i*-ого и *j*-ого ионов, соответственно, r_{ij} – расстояние между *i*-ым и *j*-тым ионами, r_{ijk} -включает

расстояния между тремя ионами i, j и k, Φ_{ij} и Φ_{ijk} – потенциалы, описывающие взаимодействия двух и трех ионов, соответственно. Далее идут члены, описывающие взаимодействие четырех и шести ионов. Для ионных кристаллов, как правило, ограничиваются рассмотрением двухчастичного потенциала, т.к. в них основной вклад дает кулоновское взаимодействие.

Таким образом, потенциал взаимодействия состоит из двух частей: близкодействующей отталкивающей и дальнодействующей кулоновской, для ковалентных связей также учитывается Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (рис. 1.14). Для расчета дальнодействующей кулоновской составляющей, как правило, используется метод Эвальда, суммирующий взаимодействия атомов в обратном Для близкодействующего пространстве [126]. описания взаимодействия существует целый ряд математических приближений, которые подбираются в Для каждом конкретном случае индивидуально. ионных систем. где близкодействующее отталкивающее взаимодействие монотонно и достаточно быстро убывает с расстоянием, как правило, используются потенциалы Букингема и Леннарда-Джонса:

$$\Phi_{ij}^{Buckingham} = Aexp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{c_6}{r_{ij}^6} \quad (1.7), \quad \Phi_{ij}^{Lennard-Jones} = \frac{c_m}{r_{ij}^m} - \frac{c_n}{r_{ij}^n} \quad (1.8),$$

где *A*, *ρ*, *C*₆, *C*_{*m*} и *C*_{*n*} – константы, подбор которых является отдельной сложной задачей, и выполняется, обычно на основе экспериментальных данных и квантово-механических расчетов.

Для лучшего описания диэлектрических и упругих свойств материалов используется оболочечная модель атома. В этом случае атом разбивается на две части: ядро, которое моделирует ядро атома и ближайшие к нему электроны и, таким образом, обладает всей массой описываемого атома и оболочка, которая моделирует валентные электроны и массой не обладает (рис. 1.15). Суммарный заряд ядра и оболочки равен заряду иона. Между собой ядро и оболочка взаимодействуют только при помощи гармонической пружины (кулоновское взаимодействии экранируется), что позволяет имитировать поляризуемость и несферичность атома. Поляризуемость вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{q_s^2}{k} \tag{1.9},$$

где q_s – заряд оболочки, а k – константа гармонического взаимодействия. Взаимодействие между атомами описывается в рамках этой модели как взаимодействие их оболочек.



Рис. 1.14. Суммарная энергия парного близкодействующего и кулоновского взаимодействий [127].



Рис. 1.15 Оболочечная модель представления межатомного взаимодействия [128].

Моделирование начинается с минимизации статической составляющей энергии взаимодействия без учета колебательного вклада (молекулярная статики). Соответственно, моделирование происходит при 0К. Об этом стоит помнить, так как не факт, что фаза, которая будет иметь минимальную энергию при 0К будет

термодинамически стабильна при нужных нам температуре и давлении. Стабильность найденных после статической минимизации конфигураций в ходе дальнейших расчетов проверяется моделированием динамики, в процессе которого последовательно решаются уравнения движения для каждого атома с учетом действия межатомных потенциалов. В процессе моделирования молекулярной динамики возможно преодоление потенциальных барьеров и «попадание» во множество локальных энергетических минимумов [127], которые могут оказаться более стабильными, чем минимум, найденный в процессе минимизации энергии.

Для проведения расчетов статической минимизации энергии и молекулярной динамики существует большое количество программ: DL_POLY [129], GULP (General Utility Lattice Program) [130], MARVIN (Minimisation And Relaxation of Vacancies and Interstitials Near Surfaces Program) [131], Metadise [132] и др. В принципе, они все позволяют проводить рассчеты как для трехмерных ячеек, так и для двумерной геометрии, т.е. поверхностей. В последнее время, в GULP также появилась возможность расчета, так называемых одномерных структур, таких как винтовые дислокации или нанотрубки.

Для моделирования границ раздела и тонких пленок на поверхностях объемных подложек существует три основных метода: напыление атомов пленки одного за другим, моделируя процесс получения (лазерное напыление, магнетронное распыление, молекулярно-лучевую эпитаксию), осаждение пленки на поверхность слой за слоем, и метод аморфизации и рекристаллизации [127].

Таким образом, совокупность экспериментальных и теоретических методов исследования позволяет получить разносторонние данные о структуре и свойствах эпитаксиальных пленок.

Глава II. Получение образцов и методы исследования

2.1. Материалы

Эпитаксиальные $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ MgO (001),пленки на подложках высокочастотного выращивались распыления стехиометрических методом мишеней того же состава в Южном научном центре РАН группой профессора В.М. Мухортова. Схема распылительной установки и методы оптического контроля процессов роста приведены в [41, 43, 39]. В этих работах показано, что сильноточный ВЧ-разряд (подводимая мощность 70 В/см²), специальная геометрия электродов и высокое давление кислорода (0,5 Торр) позволяют создать условия для послойного роста сложных оксидов (рис. 2.1).



*Рис. 2.1. Зависимость морфологии поверхности гетероэпитаксиальных пленок Ва*_{0.85}*Sr*_{0.15}*TiO*₃ от возбуждения частиц в плазме разряда при различных давлениях *кислорода* [40].

Согласно данным [41, 42, 39] вышеописанные условия позволяют создавать в плазме микрочастицы исходного оксида (рис. 2.2а), которые затем служат паровой фазой для растущей пленки (рис. 2.2б). При флуктуации заряда, как на поверхности подложки, так и в слое наночастиц возникает некоторая неустойчивость и весь слой из наночастиц падает на подложку. Температура подложки в процессе осаждения пленок поддерживалась постоянной 650°C. Толщина исследуемых пленок изменялась от 2 до 1500 нм.



Рис. 2.2. Схема основных процессов, сопутствующих распылению и транспорту компонент мишени через область отрицательного свечения ВЧ разряда с повышенным давлением кислорода. Образование частиц (a); рост пленок из фазы наночастица + "облако" при флуктуации заряда (б) [39].

2.2. Методы исследования и оборудование

2.2.1. Атомно-силовая микроскопия.

Исследование сегнетоэлектрических пленок методами атомно-силовой микроскопии играет важную роль в развитии практических применений сегнетоэлектриков [133, 134, 135]. Зонд в АСМ (кантилевер) представляет собой плоскую пружину длиною от 100 до 400 микрометров, один конец которой жестко закреплен. На свободном конце пружины располагается игла, длина которой составляет несколько микромеров, а радиус закругления обычно ниже 100 ангстрем. При достижении определенного расстояния, между острием кантилевера и поверхностью образца возникает взаимодействие, сила которого в общем случае складывается из трех составляющих: силы Ван-дер-Ваальса, электростатических и капиллярных сил. Диагностика свойств поверхности в АСМ различных взаимодействия основана на использовании видов силового Степень действующих кантилевера поверхностью. вклада С сил

(классифицируемых либо по величине, либо по природе) в величину силового взаимодействия неодинакова и зависит от многих параметров. В первую очередь, силовое взаимодействие определяется расстоянием между кончиком острия и поверхностью образца. В зависимости от расстояния между острием и поверхностью образца и преобладающего характера силового взаимодействия различают три дистанционных режима АСМ: контактный, бесконтактный и прерывисто-контактный.

Для визуализации доменной структуры используется режим микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПЭО). В основе этого метода лежит регистрация локального пьезоотклика исследуемого образца, получаемого при приложении переменного электрического поля к зонду. При этом измеряется сигнал электромеханического отклика, который пропорционален величине пьезоэлектрического коэффициента d₃₃ и, следовательно, остаточной поляризации Р. При прохождении зондом доменов разного знака происходит изменение знака пьезоэлектрического коэффициента И, следовательно, изменение знака электромеханического отклика, который фиксируется прибором. Такой метод позволяет не только регистрировать существующие домены, но и проводить переполяризацию выбранных областей пленки (в том числе и наноразмерных).

Таким образом, атомно-силовая микроскопия позволяет выявлять и анализировать доменную структуру сегнетоэлектрических пленок. Кроме того, этот метод позволяет исследовать рельеф поверхности подложки до нанесения на нее сегнетоэлектрической пленки, что немало важно, для понимания механизмов взаимодействия на границе раздела пленка-подложка.

Исследование топографии поверхности проводилось методом ACM в контактном и прерывисто-контактном режимах с использованием приборов SOLVER P47 и Ntegra Prima (HT-MДТ, Mockba). Доменную структуру изучали методом микроскопии пьезоэлектрического отклика в нормальном и латеральном режимах. Для исследования топографии поверхности использовались Si-зонды TL01 (радиус закругления острия R ~ 10 нм, жесткость балки k ~ 2 H/м), а для исследования доменной структуры использовались Si-зонды CSC21 с

проводящим покрытием Pt/Ti (балка B) (радиус закругления острия R~40 нм, жесткость балки k ~ 2 H/м) (Mikroscience, Чехия). Все исследования выполняли при комнатной температуре, на воздухе, в условиях чистого помещения TRACKPORE ROOM 05 (ИЦПЯФ Минатома) с поддержанием влажности и температуры с точностью ±1 % и - ±0,05 °C соответственно.

2.2.2. Электронная микроскопия

Подготовка образцов. Приготовление образцов является важным этапом для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, особенно, для высокоразрешающей электронной микроскопии. От качества приготовления образца зависит достоверность получаемой в результате исследования информации. Для исследования тонких пленок обычно используется два вида приготовления: поперечные срезы и образцы «в плане».

На первом этапе производится механическое утонение образцов при помощи алмазных паст. На втором этапе – ионное травление.

Ионное травление. Утонение в этом методе происходит за счет бомбардировки ионами и нейтральными атомами. Схема установки показана на рис. 2.3. Условия могут задаваться ускоряющим напряжением, типом и током ионов, геометрией (углом падения ионов на образец), температурой образца (охлаждением азота).



Рис. 2.3. Внешний вид установки PIPS (Gatan)(a); схема методики ионного травления (б) [89].

В установке Gatan PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan) не

предусмотрено охлаждение образца жидким азотом. В какой-то мере температуру можно контролировать только режимами ионных пушек и режимом вращения образца во время процесса. Ускоряющее напряжение варьируется в пределах от 3 до 10 кэВ, оптимальное напряжение – около 5 кэВ, угол падения в пределах $\pm 10^{\circ}$, оптимальный угол падения - около 5-8°. При этом скорость распыления не самая высокая. Однако, чем круче угол падения, тем больше глубина проникновения, и тем больше возникающая шероховатость и, кроме того, большие углы падения селективному (композиционному) могут приводить К распылению И, соответственно, к селективному утонению. Ионное травление – один из наиболее универсальных методов утонения образцов. Он применим практически к любым материалам, в том числе к керамикам, компаундам, волокнам и порошкам.

Ионное травление сопровождается радиационными повреждениями. Особенно страдают приповерхностные слои. Дефектообразование существенно снижается, если используется реактивное ионное распыление. Более низкие энергии, скажем 3 кэВ, приводят к меньшим радиационным повреждениям, к меньшему разогреву образцов, однако время подготовки увеличивается.

Другой недостаток ионного травления – переосаждение распыленного материала. Т.е. материал, удаленный с одной части образца, может осаждаться где-то в другом месте. Это нужно иметь в виду. В установках обычно распыляемая мишень вращается (несколько об/мин) для того, чтобы избежать бороздок, формирующихся вдоль направления пучка. В PIPS пучок может блокироваться, когда сектор с лапками держателя образца при вращении пересекается с направлением пучка. При этом скорость вращения в этом секторе резко возрастает, так что лапки держателя быстро проскакивают зону пучка, и пучок вновь включается. Режим секторного распыления позволяет уменьшить вероятность распыления деталей крепления образца и очень полезен для препарирования образцов в поперечном сечении [89].

Методика приготовления образцов при помощи ФИП. Более современным методом является приготовление образцов для ПЭМ при помощи фокусированного ионного пучка (ФИП). Прибор устроен как растровый

электронный микроскоп, снабженный дополнительно источником ионов. На рис. 2.4 представлено схематически расположение электронной и ионной пушек относительно образца.



Рис. 2.4. Схема расположения электронной (СЭМ) и ионной (ФИП) пушкек в приборе с ФИП [89].



Рис. 2.5 Приготовление образца для ПЭМ при помощи ФИП: ламелла, вырезанная при помощи ионного пучка из выбранного места в объемном образце [89] (a); ламелла, приваренная на сеточку для дальнейшего утонения и перенесения в просвечивающий электронный микроскоп (б).

Методика заключается в вырезании тонкой ламеллы (образца для ПЭМ, см. рис. 2.5а) непосредственно в заданном месте из объема. Поверхность будущего образца защищается от повреждения ионным пучком в процессе вырезания при помощи напыления тонкого слоя металла, например, вольфрама или платины. Дальнейшее утонение ламеллы происходит после перенесения ее при помощи манипулятора на специальную сетку (рис. 2.5б). Утонение происходит под скользящим углом 1.5-2° ионами галлия при постепенном понижении

ускоряющего напряжения вплоть до 1-2 кВ. При этом весь процесс контролируется при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Образцы для ПЭМ, полученные данным методом, как правило, отличаются лучшим качеством, чем приготовленные традиционным способом в PIPS, благодаря возможности непосредственно контролировать и корректировать процесс утонения образца. Однако данная методика не так проста для реализации, особенно, если речь идет об ультратонких пленках и границах раздела, которые требуют очень аккуратного приготовления. Для приготовления образцов этим методом использовался прибор FEI Helios NanoLab DualBeam.

Просвечивающая электронная микроскопия. ПЭМ является основным инструментом исследования наноразмерных структур, т.к. позволяет напрямую визуализировать кристаллическую структуру и возможные дефекты. В этом разделе речь пойдет о классической электронной микроскопии и методике исследования дислокационной структуры эпитаксиальных пленок без применения высокого разрешения и дополнительного анализа.

Контраст муара. Трансляционный и ротационный муар. Контраст муара возникает за счет интерференции структур с близкими периодами решеток. Имеются два типа муара, трансляционный и ротационный, природа которых иллюстрируется рис. 2.6 [136]. В трансляционном или параллельном муаре (рис. 2.6а) плоскости с близкими периодами параллельны, значит g_1 и g_2 , тоже параллельны. Наложение двух векторов в обратном пространстве дает результирующий вектор (рис. 2.6а):

$$\mathbf{g}_{\rm tm} = \Delta \mathbf{g} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 \tag{2.1}$$

В реальном пространстве этому вектору \mathbf{g}_{tm} будут соответствовать биения с периодом:

$$d_{tm} = d_2/(1 - d_2/d_1)$$
(2.2),

где d₁ и d₂ – периоды накладываемых решеток.

Аналогично, в ротационном муаре, рис. 2.66

$$d_{\rm rm} = d/[2\sin(\beta/2)]$$
 (2.3).

И в общем случае:

$$d_{gm} = d_1 d_2 / \left[(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \beta^2 \right] 1/2.$$
(2.4).



Рис. 2.6. Схематическое изображение трансляционного (а) и ротационного (б) муара и связь **g**-векторов в трансляционном (а) и ротационном (б) муаре [136].

Картины муара часто воспринимаются как увеличенное изображение структуры материала. Они, в частности, используются для исследования дислокационной структуры (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Выявление дислокаций с помощью контраста муара [136].

Можно сформировать изображение, содержащее информацию о дислокациях, связанных с краями плоскостей, например, на интерфейсах, и содержащихся только одном из сопряженных на интерфейсе материалов. При этом, сами дислокации, также как и плоскости не видны, виден лишь узор муара, увеличивающий реальную картину. Рис. 2.7 иллюстрирует это на примере пленки CoCa, выращенной на подложке GaAs [136].

Оптическая аналогия для формирования муара дислокациями приведена на рис. 2.8 и рис. 2.9 [136, 137]. Получаемые таким способом изображения свойственны только дислокациям, линии которых перпендикулярны поверхности образца (и параллельны электронному пучку). Если наблюдается параллельный муаровый узор и дислокация находится в решетке с меньшим периодом, то лишняя муаровая полоса направлена так же, как и лишняя полуплоскость в кристаллической решетке. Если дислокация находится в решетке с большим периодом, то лишняя полоса на муаре будет ориентирована противоположно реальной полуплоскости. Ha муаре вращения отрезок лишней полосы перпендикулярен дополнительной плоскости в реальном кристалле, т.к. полосы муара вращения идут перпендикулярно отражающим плоскостям.



Рис. 2.8. Оптическая аналогия выявления дислокаций с помощью контраста муара. Верхний ряд – параллельный муар, нижний – муар вращения [136].



Рис. 2.9. Оптическая аналогия появления искажений параллельного муара, связанного с наличием дислокаций в обеих решетках а – дислокации одного знака, б – дислокации противоположных знаков [136].

В общем случае изображение дислокации может состоять не только из одной оборванной полосы, но и из нескольких и даже из дробного их числа. Число дополнительных полос N, возникающих при наличии дислокации в одной из решеток определяется таким образом:

$$N = |\vec{g}\vec{b}| \tag{2.5},$$

где *b* – вектор Бюргерса. Если это произведение равно нулю, это будет означать, что при таких отражениях дислокация не видна [136, 137].

Оптическая аналогия для случая, когда дислокации присутствуют сразу в двух накладывающихся решетках представлена на рис. 2.9. Число обрывающихся полос равно разности между значениями *N* для каждой дислокации, когда они имеют один и тот же знак, и сумме двух значений *N* когда они имеют противоположные знаки. Такие же правила применимы и к муарам вращения.

Таким образом, картины муара дают ценную информацию о структуре как внутризеренных областей, так межзеренных границ в эпитаксиальных пленках.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ВРЭМ) дает возможность исследования на атомарном уровне структуры, как самих пленок, так и границы раздела пленка-подложка. В настоящее время благодаря аналитической электронной микроскопии, стало возможно исследование и анализ крайне маленьких объемов веществ, вплоть до одиночных атомов. Это позволяет напрямую визуализировать дефекты решетки типа вакансий, дислокаций, границ раздела, блоков и зерен присутствующих в пленках, и исследовать тонкие пленки на начальных стадиях их зарождения. С помощью ВРЭМ была исследована структура тонких пленок BST толщинами от 2 нм.

Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с применением широкоуглового детектора темного поля (HAADF STEM). Атомы Ті и Ва сильно отличаются по своему атомному номеру (22 и 56, соответственно), что позволяет нам легко визуально различить атомные колонки Ва и ТіО на изображениях, полученных в режиме HAADF STEM. Этот факт был использован для исследования строения границы раздела между пленкой (BST) и подложкой (MgO).

В связи с тем, что суммарная интенсивность на детекторе зависит от среднего атомного номера Z атомных колонок, высвечиваемых электронным пучком, эта интенсивность демонстрирует нетривиальную зависимость от толщины образца и ориентации из-за динамической дифракции электронов. Поэтому количественная интерпретация Z-контрастных изображений требует сравнения с модельными изображениями.

ПЭМ- и ВРЭМ-исследования были выполнены с помощью электронных микроскопов Tecnai G^2 30ST с энергодисперсионным анализом и HAADF детектором (разрешение по точкам 2,0 Å, размер пучка в режиме STEM 2 нм) и FEI Titan 80–300 с «probe correction» и использованием широкоуглового детектора темного поля в просвечивающе-растровом режиме (HAADF STEM) при ускоряющем напряжении 300 кэВ. Для получения электронно-микроскопических изображений структуры пленок титаната бария–стронция и границы раздела BST–MgO были изготовлены поперечные срезы и образцы в "плане" методами механической шлифовки и ионного утонения на установке Gatan PIPS model 691 с энергией ионов аргона 4,5–5 keV.

Моделирование ВРЭМ-изображений. Как было показано выше, ВРЭМ дает широкие возможности для исследования атомной структуры материалов. Однако лишь в узком диапазоне экспериментальных условий можно получить ВРЕМ изображение, точно соответствующее проекции структуры. Эти условия включают точную установку кристалла по оси зоны, малую толщину образца, использование Шерцеровской дефокуссировки [138]. В общем случае получаемые изображения не соответствует проекции структуры и для их корректной интерпретации требуются дополнительные критерии. Современные способы коррекции аберрации и методики получения изображения с небольшой отрицательной сферической аберрацией и положительным дефокусом позволяют значительно улучшить контраст получаемых В электронном микроскопе изображений. Однако, по-прежнему необходимо удалять остаточные приборные артефакты. В настоящее время для оценки правильности интерпретации используется компьютерное моделирование ВРЭМ изображений [110]. Моделирование помогает в первую очередь понять, что на изображении относится непосредственно

В данной работе применялся пакет программ «MUSLI» для расчета ВРЭМ изображений, разработанный к.ф.-м.н. А.Л. Чувилиным [110]. В этом пакете реализован слоевой метод расчета многолучевой динамической дифракции. А для сокращения времени расчетов больших моделей применено быстрое преобразование Фурье. Пакет программ функционально состоит из трех частей: программа разбиения модельной структуры на слои и расчета оператора прохождения для каждого слоя; программа генерации оператора распространения для каждой толщины слоя и расчета динамической дифракции для заданной толщины; программа визуализации.

Исходные данные задаются в виде текстового файла, содержащего параметры кристаллической ячейки, а также координаты, факторы Дебая-Веллера и коэффициенты поглощения для каждого атома ячейки. Программа оптимизирует размерность матрицы и толщину слоя и производит расчет функции прохождения для каждого слоя. Результат сохраняется в двоичных

файлах. Далее строится модель кристалла в виде последовательности слоев, при этом слои не обязательно должны быть одной толщины и принадлежать одной структуре. Это позволяет моделировать дифракцию слоистых структур, дефектов, наложений кристаллов. Программа а также различных визуализации предназначена для отображения результатов расчета на экране дисплея в виде изображений. Возможно отображение проекции потенциала слоев и волновых функций в прямом и обратном (дифракция) пространстве. Программа также позволяет в интерактивном режиме задавать оптические параметры инструмента (коэффициент сферической аберрации, размытие фокуса из-за нестабильности, дефокусировку, сходимость пучка, увеличение, положение и размер апертуры, наклон пучка) и рассчитывать ВРЭМ-изображение как на основе функции передачи контраста, так и с учетом частичной взаимной некогерентности пучков с использованием кросс-коэффициентов [110].

Программа реализует все опции, стандартные для программ моделирования ВРЭМ изображений: автоматическая оптимизация параметров расчета; возможность наклона кристалла в пределах приближения $\cos(\alpha) \approx 1$; выбор оптических параметров: ускоряющего напряжения, коэффициента сферической аберрации, дефокусировки, размытия фокуса, размера апертуры, сходимости пучка, наклона пучка, амплитуды механических вибраций; визуализация изображений и сохранение их в стандартном графическом формате; расчет структур, содержащих до 100 тысяч атомов.

моделировании изображений не учитывается При ряд физических процессов, вносящих вклад в реальные изображения. К ним относятся процессы неупругого рассеяния, эффект дробового шума электронов, передаточные характеристики и шум фотоэмульсий. Поэтому результаты расчетов носят полуколичественный характер, т.е. хорошо описывают соотношения контраста на изображениях, но не позволяют напрямую интерпретировать абсолютные значения интенсивностей. При количественном сравнении модельных И экспериментальных изображений на основе критерия, подобного R-фактору, необходимо проводить специальную калибровку интенсивностей [139], при этом,

такое сравнение возможно только для кристаллических объектов, для которых структура известна точно. В связи с недостаточной разработанностью методов количественного сравнения экспериментальных данных и расчетных изображений, общепринятым в настоящее время считается визуальное сравнение расчета и эксперимента. Для подбора параметров съемки, которые невозможно точно померить в эксперименте, как правило, это толщина кристалла и величина дефокусировки, строят таблицы модельных изображений (фокальные серии), варьируя величины неизвестных параметров.

Так как количество атомов, требующихся для моделирования ВРЭМизображения бикристалла пленка-подложка, превышает несколько тысяч, задавать в текстовом файле все выше описанные параметры для каждого атома вручную не представляется возможным. Для построения и визуализации моделей кристаллических структур различных существует много программ как коммерческих, так и условно бесплатных для академических институтов. Мы использовали программы Diamond [140Dia], Hyperchem [141Hyp], а также jEMS для построения и визуализации модельных структур. Однако каждая программа генерирует свой собственный формат файлов, которые в дальнейшем надо вручную преобразовывать в формат, читаемый программой MUSLI ДЛЯ моделирования ВРЭМ-изображений. Для преобразования файлов, генерируемых программой Hyperchem, конвертер был написан А.Л. Чувилиным. Однако эта программа не рассчитана на работу с большими кристаллическими структурами, а ориентирована на биологические объекты, и построение в ней бикристаллов большого размера и границ раздела – возможно, но очень трудоемко. В процессе моделирования границы раздела также потребовалось моделирование ступеней на поверхности подложки, антифазных границ, различных кристаллографических плоскостей которых начинается различных С рост пленки, вариантов расположения ядер дислокаций несоответствия и прочие специфические задачи, решение которых в стандартных программах потребовало бы много усилий: изменения файлов вручную и конвертации из одного формата в другой.

Для решения этой задачи был написан макрос на языке программирования

visual basic для Microsoft Excel. Данное приложение позволяло задавать и легко варьировать необходимые параметры нашей конкретной гетероструктуры, такие как количество атомов, их названия, связи между атомами в кристаллической решетке, вводить в структуру дислокации, задавать фактор Дебая-Веллера, моделировать ступени на поверхности подложки и т.д., а также позволяет записывать все необходимые данные в различных форматах, читаемых программами, используемыми для визуализации структуры и дальнейшей ее обработки. Визуализация модельных структур производилась при помощи программы вышеперечисленных программ, а также при помощи программы GDIS [142GDI], являющейся одновременно графическим интерфейсом для программы GULP [130, моделирования молекулярной динамики 143GUL], которую предполагается в дальнейшем использовать для исследования дислокаций несоответствия и строения границы раздела.

Методы анализа ВРЭМ-изображений. Пленки BST чувствительны к радиационным повреждениям электронным лучом во время исследований в микроскопе, а также ионными пучками, используемыми на последней стадии приготовления образцов. В результате этого образцы часто покрыты аморфным поверхностным слоем, вносящим шум в контраст изображений. Чтобы удалить эффекты этого шума, получаемые изображения подвергались фильтрации. Для этого изображения подвергались Фурье преобразованию и при обратном Фурье преобразовании применялись непрозрачные маски. Области наложения масок выбирались так, чтобы Фурье компоненты в направлении с-и а- осей, т.е. перпендикулярно и параллельно плоскости границы раздела, не затрагивались. Заметим, что это достигается частичной формой примененной (численной) фильтрующей маски. Полосы через фундаментальные рефлексы параллельные направлениям [100] и [010] должны быть полностью сохранены (и поэтому они не затрагиваются нашей фильтрацией), т.к. они появляются из-за того, что мы имеем непрерывное повторение элементарной ячейки И также непрерывное перемещение атомов внутри ячейки. На рис. 2.10 представлено Фурьепреобразование реального изображения (а) и Фурье-преобразование после

наложения масок.



Рис. 2.10. Фурье-преобразования реального изображения (а). Фурьепреобразование после применения непрозрачных масок (б). Маски не затрагивают пятна рефлексов и связанные с ними полосы.

Эффект такой фильтрации был внимательно изучен. На рис. 2.11 показаны реальное (а) и отфильтрованное (б) изображения, а также их разница (с). Динамика может быть охарактеризована следующими пунктами: среднее значение распределения интенсивности на (а) имеет значение (в условных единицах) 668 и стандартное отклонение (взятое как величина разброса интенсивности) – 105. Соответствующие величины для отфильтрованного изображения – 668 и 102, в то время как для разницы – 0 и 17 (значения вычислены при помощи Digital Micrograph и округлены до целых). Это говорит о том, что контраст на (с) незначительный. Более того, контраст очень близок к контрасту, наблюдаемому, когда изображение берется на краях образца, где наблюдается только аморфная структура.



Рис.2.11 Сравнение экспериментального изображения (а) с фильтрованным изображением (б). Разница между реальным и фильтрованным изображением (в).

Для анализа искажений кристаллической решетки и полей напряжений, связанных с ними, используется, как правило, два метода: метод прямого поиска экстремумов и метод анализа геометрической фазы.

А. Метод поиска экстремумов

Данный метод основан на прямом измерении локальных смещений внутри кристаллической решетки при помощи ВРЭМ-изображений. Основной идей этого является формирование муаровой структуры, образующейся при метода наложении двух двумерных кристаллических решеток. Первая решетка задается экспериментальным ВРЭМ-изображением, а вторая вычисляется из идеальной (ненарушенной) области первой. Из анализа полученной муаровой структуры локальные смещения кристаллической решетки в отношении к вычисленной решетке вычитаются. Таким образом, мы независимо измеряем напряжения (которые являются характерными для каждого элемента, составляющих в совокупности решетку) толщину напряженного Одновременно И слоя. устанавливается расположение границ раздела без расчета на разницу контраста между составляющими материалами.

Б. Метод анализа геометрической фазы

Теория классического метода геометрической фазы. Метод геометрической фазы представляет измерения искажений решетки, используя арифметику комплексных изображений в реальном и Фурье-пространствах [144]. ВРЭМ изображение идеального кристалла для каждого набора синусоид, описывающих контраст от системы плоскостей **g** можно описать формулой:

$$I_{g}(\vec{r}) = 2A_{g}(\vec{r})\cos(2\pi g\vec{r} + P_{g}(\vec{r}))$$
(2.6),

где $I_g(\mathbf{r})$ – интенсивность изображения в точке \mathbf{r} , g – пространственные частоты, соответствующие Брэгговским рефлексам. Модули $A_g(\mathbf{r})$ дают амплитуду набора синусоид, соответствующих системе плоскостей g, фазы P_g определяют сдвиг позиций плоскостей относительно исходного изображения.

Эта формула является изображением, которое может быть представлено брегговской фильтрацией реального изображения при помощи наложения маски
на позицию $\pm \mathbf{g}$ в преобразовании Фурье.

Фазовые изображения P_g(**r**) могут быть представлены двумя способами: как поле смещений для различных наборов плоскостей решетки:

$$\mathbf{P}_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_0 - 2\pi \mathbf{g}^* \Delta \mathbf{r}(\mathbf{r}) \tag{2.7},$$

или как локальная вариация параметра решетки:

$$P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = P_0 + 2\pi \Delta \mathbf{g}(\mathbf{r})^* \mathbf{r}$$
(2.8).

Таким образом, если мы имеем фазовое изображение $P_g(\mathbf{r})$, мы можем напрямую определить поля деформаций для различных наборов плоскостей решетки как

$$\Delta \mathbf{r}(\mathbf{r}) = -\mathbf{P}_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})/2\pi \mathbf{g},\tag{2.9},$$

и поле вариаций вектора обратной решетки

$$\Delta \mathbf{g}(\mathbf{r}) = \nabla \mathbf{P}_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})/2\pi, \qquad (2.10),$$

предполагая, что градиент в изменяющемся векторе обратной решетки ($\nabla \Delta \mathbf{g}(\mathbf{r})$) медленный. Коэффициенты $H_g(\mathbf{r})$ могут интерпретироваться как локальные величины Фурье компонент H_g на изображении. Фурье-преобразование области \mathbf{g} из уравнения (2.6) для величин \mathbf{k} внутри зоны Бриллюэна может быть получено как:

$$I_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = H_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) \otimes (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \tag{2.11},$$

Метод анализа геометрической фазы состоит из Фурье-фильтрации изображения с помощью ассиметричного фильтра, помещенного в центре Брэгговского пятна, которое дает комплексное изображение, фаза которого содержит позицию максимумов интенсивности. В результате деления этого комплексного изображения на соответствующее комплексное изображение, содержащее частоты идеальной решетки, мы получаем комплексное изображение, содержащее разницу фаз в каждом пикселе, который является величиной локального смещения вдоль направления, определяемого выбранным Брэгговским пятном (направлением вектора обратной решетки **g**).

Последовательность операций для обработки ВРЭМ-изображения в процессе применения метода анализа геометрической фазы следующая:

1. Фурье преобразование цифрового экспериментального ВРЭМ изображения (создание энергетического спектра).

2. Наложение подходящей маски на пики энергетического спектра, которые выбираются в качестве вектора обратной решетки g.

3. Применение специального приложения для математических вычислений с использованием выражений (2.8-2.11)

Важно отметить, что правильные количественные измерения деформаций решетки нуждаются в калибровке данного метода с использованием специальных тестовых моделей. Эти модели должны обладать всеми свойствами реальных образцов, такими как поверхностная релаксация, поверхностные аморфные слои и т.д.

Усовершенствованный метод геометрической фазы для визуализации искажений решетки на ВРЭМ изображениях гетеросистем. Вышеописанный классический метод геометрической фазы [144] имеет неопределенность в выборе пары векторов g_1 , g_2 . В работе [145] отмечено, что смещающие и деформационные поля, вычисленные по какой-нибудь паре неколлинеарных векторов, должны соответствовать друг другу и степень этого соответствия может быть использована в качестве проверки надежности метода. Более «правильным» подходом в данном случае будет использование доступных векторов g и последующего взвешивания усреднения полученных полей напряжений с использованием соответствующих весов.

Взвешенное определение полей напряжений чрезвычайно важно для анализа гетеростистем и многослойных систем, когда каждая из нескольких решеток, представленных на изображении, имеет «собственную реперную решетку». Использование «масок доверия» позволяет определить область достоверности для каждой решетки и проанализировать поля напряжений в зависимости от средних параметров в данной области.

Учитывая, что \mathbf{g}_i имеют разную интенсивность и соотношение сигнал/шум, правильным будет «взвешивать» каждый \mathbf{g}_i на его интенсивность. Тогда для любых величин \mathbf{g}_i уравнение для вычисления поля искажений (2.10) в конечном

74

итоге примет вид:

$$\begin{pmatrix} \Delta r_{x}(\mathbf{r}) \\ \Delta r_{y}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} A_{g1}^{2}(\mathbf{r}) * g_{1x} & A_{g1}^{2}(\mathbf{r}) * g_{1y} \\ A_{g2}^{2}(\mathbf{r}) * g_{2x} & A_{g2}^{2}(\mathbf{r}) * g_{2y} \\ \dots & \dots \\ A_{gn}^{2}(\mathbf{r}) * g_{nx} & A_{gn}^{2}(\mathbf{r}) * g_{ny} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} A_{g1}^{2}(\mathbf{r}) * P_{g1}(\mathbf{r}) \\ A_{g2}^{2}(\mathbf{r}) * P_{g2}(\mathbf{r}) \\ \dots \\ A_{g3}^{2}(\mathbf{r}) * P_{gn}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$
(2.12).

Уравнение (2.12) полностью верно, когда Брэгговские пятна разнесены. Это условие хорошо выполняется для однокомпонентных систем И гомоэпитаксиальных слоев. Однако при исследовании гетеросистем обычно наблюдаются близко расположенные Брэгговские пятна от различных ячеек. В этом случае при использовании классического метода геометрической фазы реперной решеткой будет являться усредненная решетка и абсолютные значения напряжений не могут быть правильно вычислены. Для решения этой проблемы доверия» которые возможно использование «масок являются суммами интенсивностей всех Брэгговских пятен (gi) для каждой решетки (физический аналог – темное поле по всем Брэгговским пятнам). В математической форме «маски доверия» могут быть записаны так:

$$M^{k}(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{i} A_{gi}^{2}(\mathbf{r})$$

$$lattice_k$$
(2.13).

Вычисление средних \mathbf{g}_i только в областях, где значения M^k (**r**) превышают определенный порог доверия дает возможность построения карт напряжений для каждой решетки отдельно.

Для анализа искажений кристаллических решеток в данной работе использовался набор приложений к стандартному пакету Digital Micrograph, основанный как на классическом методе анализа геометрической фазы, так и на усовершенствованном, написанный к.ф.-м.н. А.Л. Чувилиным [145].

Анализ HAADF STEM изображений. В связи с тем, что для толстых образцов зависимость интенсивности HAADF STEM изображений от среднего атомного номера Z не является такой простой, как для тонких, а имеет сложную зависимость от толщины образца, атомного номера, кристаллической ориентации и геометрии детектора, абсолютная идентификация химического состава каждой

атомной колонки невозможна. Однако метод оценки статистических параметров, разработанный в лаборатории ван Танделоо в Антверпене и подробно описанный в [146, 147], позволяет определить относительный химический состав. Это метод количественного картирования при атомном разрешении, основанный на сравнении полной интенсивности электронов, рассеянных на атомных колонках неизвестного состава, расположенных на границе раздела пленка-подложка с интенсивностью известных атомных колонок, расположенных далеко от границы. Для использования этого метода необходимо аккуратное и точное измерение полной интенсивности рассеянных электронов при атомном разрешении, а также параметрическая модель, описывающая ожидаемые величины интенсивностей в каждом пикселе HAADF STEM-изображения.

Модель строится, исходя из предположения, что интенсивность электронного пучка в точке **r** (лежащей в плоскости изображения) можно получить интегрированием частичных волн с учетом всех аберраций по всей объективной апертуре. Профиль интенсивности электронного пучка тогда:

$$P^{2}(\mathbf{r}) = \left| \int e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i \chi(k)} dk \right|^{2}$$
(2.14),

$$\chi(k) = \pi \lambda \Delta f k^2 + \frac{\pi}{2} \lambda^3 C_s k^4 + \dots \qquad (2.15),$$

где $|\vec{k}| = 1/\lambda$, $\chi(k)$ - сдвиг фазы, связанный с аберрациями, λ - длина волны электрона, Δf - дефокус, C_s - сферическая аберрация.

Объектная функция, описывающая рассеяние образца, зависящая от вектора неизвестных структурных параметров *9*, может быть задана суперпозицией гауссиан:

$$O(\vec{r}, \vartheta) = \zeta + \sum_{i=1}^{I} \sum_{m=1}^{M} \alpha_{mi} \exp(\frac{-(x - \beta_{xmi})^2 - (y - \beta_{ymi})^2}{2\rho_i^2})$$
(2.16),

где ζ - постоянный фон, ρ_i - ширина пика гауссианы для атомной колонки *i*-ого типа, α_{mi} - высота, β_{xmi} и β_{ymi} - x и y координаты m_i -ой атомной колонки, соответственно. Неизвестные параметры модели, таким образом, задаются вектором параметров $\mathcal{G} = (\beta_{x11}...\beta_{xM_II}, \beta_{y11}...\beta_{yM_II}, \alpha_{11}...\alpha_{M_II}, \rho_1...\rho_I, \zeta)^T$. Тогда получаемое HAADF STEM изображение может быть представлено как свертка функции электронного пучка и объектной функции (рис. 2.12). На рис. 2.12 видно, что разрешение на конечном изображении зависит от функции пучка: чем он более сфокусирован (в микроскопе с коррекцией аберраций), тем лучше разрешаются расположенные поблизости атомные колонки.



Рис. 2.12. Схематическое представление получения STEM-изображения [148].

Тогда площади под пиками интенсивности можно вычислить следующим образом:

$$V_{mi} = 2\pi \alpha_{mi} \rho_i^{\ 2} \tag{2.17}.$$

Эти числа пропорциональны полной интенсивности электронов, зарегистрированных детектором темного поля для каждой атомной колонки. Модель, описывающая ожидаемую интенсивность изображения в пикселе (k, l), соответствующем STEM-пучку в позиции $\vec{r}_{k,l} = (x_k y_l)^T$, теперь описывается сверткой объектной функции и функции профиля интенсивности электронного пучка:

$$f_{k,l}(\vartheta) = \mathcal{O}(\vec{r}_{k,l},\vartheta) * P(\vec{r}_{k,l})$$
(2.18).

Параметр *9*, как правило, неизвестен заранее и должен быть оценен на основе эксперимента. Для этого используется метод наименьших квадратов:

$$\hat{\mathcal{G}} = \min_{t} \sum_{k=1}^{K} \sum_{l=1}^{L} (w_{kl} - f_{kl}(t))^2$$
(2.19),

где w_{kl} - величина, записанная на HAADF STEM изображении в пикселе (k, l), а функция f_{kl} задается уравнением (2.18). Используя свойство инвариантности алгоритма оценки максимального подобия, оценить полную интенсивность рассеянных электронов можно, используя уравнение (2.17):

$$\hat{V}_{mi} = 2\pi \hat{\alpha}_{mi} \hat{\rho}_i^2 \qquad (2.20).$$

Величины V_{mi} пропорциональны полной интенсивности электронов, зарегистрированных детектором темного поля для каждой атомной колонки, однако они не могут быть измерены непосредственно в процессе эксперимента. Эти величины могут быть оценены из наблюдаемых значений пикселей записанных в процессе получения экспериментального изображения. Оценка может быть произведена, например, методом наименьших квадратов используя выражения (2.19) и (2.20). Однако из-за условий съемки, несовершенств образца, тепловых шумов и т.д. даже идентичные по химическому составу атомные колонки могут иметь неодинаковые оценочные величины V_{mi}. Поэтому необходим статистический подход и вычисление доверительных интервалов для совокупности оценочных параметров \hat{V}_{mi} для атомных колонок, чей состав известен из предварительных данных об образце и чья толщина предполагается одинаковой. Предполагая, что эти наборы имеют нормальное распределение, что обычно и бывает для параметров, оцененных методом наименьших квадратов, доверительные интервалы могут быть вычислены стандартными методами статистического анализа. Анализ химического состава «неизвестных» атомных колонок, находящихся, например, на границе раздела или вблизи ядер дислокаций, может быть проведен путем сравнения ИХ оценочных интенсивностей с оцененными интенсивностями «известных» атомных колонок, расположенных далеко от границы раздела.

Глава III. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Электронно-микроскопические исследования

Метод просвечивающей электронной микроскопии применялся в настоящей работе для исследования структуры как самих пленок BST различной толщины, так и для определения строения границы раздела на атомарном уровне. На рис. 3.1 представлены ПЭМ-изображения поперечных срезов пленок различных толщин. Видно, что пленки обладают однородной толщиной и не обнаруживают большого числа пронизывающих дислокаций [149, 150, 151].



Рис.3.1. ПЭМ-изображения поперечных срезов различных толщин: *a* – 18 нм, *б* – 36 нм, *в* – 120 нм, *г* – 216 нм, *д* – 280 нм, *е* – 980 нм с характерной дифракцией от гетероструктуры BST/MgO.

3.1.1. Начальные стадии роста – ультратонкие пленки

Для понимания процессов релаксации упругих напряжений в тонких сегнетоэлектрических пленках с увеличением их толщины необходимо исследование начальных стадий роста пленок. В связи с тем, что методом рентгеноструктурного анализа невозможно определить наличие на подложке пленки толщиной менее 6 нм (расчётное время напыления по результатам рентгенографических исследований около 60 секунд), образцы, после напыления в течение 5, 15, 30 секунд, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На образцах после напыления в течение 5 секунд пленку обнаружить не удалось.



Рис. 3.2. ВРЭМ-изображение пленки толщиной 2 нм.

На образцах, после напыления в течение 15 секунд, была обнаружена пленка толщиной около 2 нм (рис. 3.2). Из-за наличия рельефа подложки, покрытие нельзя назвать сплошным, однако толщина пленки на ровных участках однородная. Не выявлено зарождающихся островков различной высоты или ориентации. После напыления в течение 30 секунд, образцы покрыты равномерной монокристаллической пленкой, толщиной ~ 5 нм. На рис. 3.2 представлено изображение такой пленки [152, 153].



Рис. 3.2. ВРЭМ-изображение пленки BST, время напыления 30 секунд.

Таким образом, исследование пленок на ранних стадиях зарождения показало, что при правильно подобранных условиях роста [39], пленки не осаждаются на подложку разориентированными островками, а являются монокристаллическими и растут по слоевому механизму, чему способствует наличие рельефа подложки. Так как слоевой механизм роста обуславливается подстраиванием атомов растущего слоя к верхнему ряду атомов подложки, то очевидно, присоединение дополнительного атома к ступени более энергетически выгодно, чем к атомногладкой поверхности [45], следовательно, пленка растет, достраивая ступени подложки, а атомногладкая поверхность способствует зарождению островкового роста, т.к. на ней не существует энергетически более выгодных положений и растущий слой с одинаковой вероятностью начинает рост в разных областях.

На рис. 3.3 представлено ВРЭМ-изображение пленки толщиной 3 нм. На Фурье-дифрактограмме этого изображения видны рефлексы 020 как от пленки, так и от подложки. Это свидетельствует о том, что при такой толщине пленки уже не являются псевдоморфными. Теоретически предсказанная толщина псевдоморфного слоя для BST(80/20) составляет 1.5 нм [47]. Однако самые тонкие пленки, которые мы наблюдали, были уже большей толщины (от 2 нм). Это подтверждает предположение о том, что при данных условиях пленки растут не за счет присоединения отдельных атомов (в противном случае после напыления в течение 5 секунд мы бы видели, если не псевдоморфный тонкий слой, то хотя бы отдельные островки зарождения), а за счет образующихся в плазме наночастиц исходного оксида, которые служат паровой фазой для растущей пленки и осаждаются на поверхность слоями при превышении некоторой критической концентрации либо при флуктуации заряда [39].

Рис. 3.3. ВРЭМ-изображение пленки толщиной 3 нм (а) и его Фурьедифрактограмма (б).

При слоевом механизме роста релаксация упругих напряжений в тонких пленках происходит за счет образования дислокаций несоответствия на границе пленка-подложка. Силовая модель, описывающая формирование раздела дислокаций несоответствия посредством полупетель, образующихся на поверхности растущей пленки и скользящих затем по наклонным плоскостям к границе раздела, была предложена Метьюзом [49]. Изначально эта модель была разработана для полупроводниковых систем, однако в дальнейшем получила широкое распространение и стала применяться для описания процессов релаксации и в других эпитаксиальных системах, в том числе гетероструктурах перовскитная пленка-кубическая подложка [62, 17]. В настоящей работе дислокационная структура пленок различной толщины исследовалась методами ПЭМ и ВРЭМ [154, 155, 156, 157, 158].

3.1.2. Дислокационная структура

На образцах «в плане» дислокационная структура пленок различных толщин исследовалась посредством получения параллельного муарового узора в рефлексе 002. В общем случае изображение дислокации состоит из одной или

нескольких оборванных полос. Если произведение gb=0, то в данном рефлексе дислокация не видна [136, 137], т.е. мы видим только дислокации, линии которых параллельны падающему пучку. Следовательно, часть дислокаций несоответствия, лежащая в плоскости границы раздела, остается «невидимой» и не вносит никаких искажений в изображение структуры. Дополнительные полосы появляются от пронизывающих дислокаций, являющихся частью дислокаций несоответствия, связывающей границу раздела и свободную поверхность пленки. Определив, в каком рефлексе получена картина муара, и число дополнительных полос, образованных изображением дислокации, можно судить о ее векторе Бюргерса и месте расположения (в пленке или подложке). Однако это не определить тип дислокации (краевая, винтовая или смешанная) и позволяет оценить общую плотность дислокаций, т.к. часть из них будет не видна в данном рефлексе.

Изображения областей, ограниченных дислокациями, для пленок различной толщины, представлены на рис. 3.4.

На всех изображениях присутствуют области приблизительно одинаковых размеров (30÷50)х(100÷150) нм, ограниченные местами выхода дислокаций на поверхность. Можно предположить, что эти области связаны с рельефом подложки. В тонких пленках они разбиваются на более мелкие, ограниченные выходом пронизывающих дислокаций. С увеличением толщины пронизывающие дислокации скользят и скапливаются на уже существующих границах, связанных с рельефом подложки, образуя сетку дислокаций несоответствия в плоскости границы раздела. Поэтому в пленке толщиной 120 нм большие области уже не разбиты на более мелкие, а представляют собой области ровного узора муаровых полос [159, 154, 149].



Рис. 3.4. ПЭМ-изображения картин муара с областями, ограниченными дислокациями, для пленок различной толщины, вид «в плане»: а) пленка 120 нм; б) пленка 60 нм; в) пленка 36 нм; г) пленка 12 нм.



Рис. 3.5. Муаровый узор, образованный наложением решеток подложки и пленки толщиной 120 нм.

На рис. 3.5а представлен муаровый узор, наблюдавшийся при наложении решеток двух кристаллов MgO и BST (толщиной 120 нм). Отчетливо видны межзеренные границы эпитаксиальной пленки, ограниченные дислокациями. Период муарового узора, рассчитанный по формуле (2.2) для параллельного муарового узора, равен 3,8 нм, что приблизительно соответствует значению, измеренному по электронно-микроскопическому изображению (рис. 3.5а, подробнее это будет обсуждаться ниже). Исходя из этого, мы считаем муаровый узор параллельным и образованным рефлексом [020].

Период муарового узора на ЭМ-изображении не является величиной постоянной. Измеренный в разных частях изображения, он равен D=3,85, 3,65, 3,7 нм. Это может свидетельствовать о наличии малоугловых границ [137]. В областях, обозначенных буквой «А» наблюдается контраст, характерный для двух дислокаций, лежащих в разных слоях (одна в пленке, другая в подложке). Причем расстояние между ними $l \approx D$.

В областях, обозначенных буквой «**В**», видны изображения дислокаций, которые соединены зонами с искривленными муаровыми полосами, что характерно для дефектов упаковки, примыкающих к частичным дислокациям [136].

В структуре перовскитов наиболее распространенной системой скольжения является $\{101\} < 10\overline{1} > .$ Вектор Бюргерса таких дислокаций лежит под углом 45^{0} к границе раздела пленка-подложка. Для частичных дислокаций в этой плоскости $b = \frac{a}{2} [10\overline{1}]$ число дополнительных полос на картине параллельного муара 200 для таких дислокаций N = 1 (обозначены стрелочками с цифрой I на рис. 3.56), для полных дислокаций – N = 2 (обозначены стрелочками с цифрой II на рис. 3.56). Для дислокаций с b = [001] N также равно двум (обозначены стрелочками с цифрой II на рис. 3.56), а для частичных дислокаций Франка с вектором Бюргерса $b = \frac{a}{3} [111]$, $N = \frac{2}{3}$ (обозначены стрелочками с цифрой III на рис.3.56). Для структуры MgO при комнатной температуре основными плоскостями скольжения являются плоскости из совокупности {110}, а при повышенных температурах к ней подключаются {100} и {111} [160].

На фильтрованном изображении (рис. 3.6б) кристаллической решетки с высоким разрешением на фоне муарового узора видна дислокация с вектором Бюргерса *b*=[100], находящаяся в пленке.



Рис. 3.6. Параллельный муаровый узор, наблюдаемый при наложении двух кристаллических решеток (MgO и BST) (а); фильтрованное изображение кристаллической решетки с высоким разрешением на фоне муарового узора, дислокация с вектором Бюргерса [100] (б).

Исследование дислокационной структуры проводилось также на поперечных срезах образцов с пленками различной толщины с применением методов ПЭМ, ВРЭМ, HAADF STEM и анализа полученных изображений методом геометрической фазы.

На рис. 3.7 приведены ЭМ-изображения пленки толщиной 36 нм. На обоих изображениях как в светлом (рис. 3.7а), так и в темном поле (рис. 3.7б) видны пронизывающие дислокации. Блочная структура пленки видна на темнопольном изображении в виде изменения контраста. Кроме того, на границе раздела в обоих случаях четко виден периодический контраст (период составляет приблизительно 3,4 нм). Этот контраст не является свидетельством присутствия пронизывающих дислокаций (по крайней мере, не прослеживается однозначной связи) и наблюдается во всех исследованных нами пленках независимо от их толщины и

методики приготовления. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что это не привнесенные в процессе приготовления артефакты, а особенности строения границы раздела исследуемых гетеструктур: дислокации несоответствия и микрорельеф на поверхности подложки.



Рис. 3.7. ПЭМ-изображение поперечного среза пленки толщниой 36 нм: а – в светлом поле; б – в темном поле. В обоих случаях наблюдается характерный периодический контраст на границе раздела (показано стрелками).

Более подробный анализ дислокационного строения границы раздела проводился методом анализа геометрической фазы (АГФ), который позволяет визуализировать дополнительные полуплоскости в эпитаксиальных гетероструктурах. На рис. 3.8 представлены изображения, иллюстрирующие последовательность этапов проведенного АГФ для пленки толщиной 4 нм.



Рис. 3.8. Анализ искажений решетки при помощи коммерческого пакета Digital Micrograph и специально разработанных к.ф.-м.н. А.Л. Чувилиным скриптов: а – ВРЭМ-изображение с атомным разрешением пленки толщиной 4 нм; б – Фурье-дифрактограмма изображения (а); в – карта распределения межплоскостных расстояний, полученная методом геометрической фазы; г – изображение совокупности плоскостей {020}. Видно, что периодический контраст возникает в местах появления новых плоскостей или искажений решетки пленки.

Первый этап (рис. 3.8а) – получение светлопольного изображения границы раздела с высоким разрешением и соотвествующего Фурье-преобразования (рис. 3.86) с помощью стандартного пакета программ Digital Micrograph. При наличии коэффициенты периодов решетки Фурье являются функцией вариаций координаты. Эта функция в обратном пространстве представлена распределением интенсивности вокруг соответствующего рефлекса и может быть получена обратным преобразованием Фурье области вокруг соответствующего рефлекса. Таким образом, мы имеем возможность получить поле фазовых сдвигов, которое можно интерпретировать как поле смещений для данной системы плоскостей, либо как локальную вариацию параметра решетки. На рис.3.8в представлена карта распределения межплоскостных расстояний, полученная для рефлекса 020. Контраст в виде черно-белых розеток обусловлен наличием областей сжатия (темная область) и растяжения (светлая область) кристаллической решетки. Такой

вид искажений соответствует деформациям кристалла в окрестности ядер дислокаций.

Так как интенсивность каждой точки соответствует локальной величине межплоскостного расстояния d для плоскостей {020}, можно заметить, что величина d имеет постоянное значение в области подложки. Величина d для пленки толщиной 4 нм почти не изменяется по сравнению с d подложки, что говорит о растяжении пленки в плоскости границы раздела.

На рис. 3.8г представлено изображение совокупности плоскостей {020}. Видно, что периодический черно-белый контраст возникает в местах появления экстраплоскостей или искажений кристаллической решетки пленки BST.

Анализ геометрической фазы, проведенный для пленок различных толщин, показал, что для ультратонких пленок (толщиной менее 12 нм) дислокации несоответствия находятся выше границы раздела. С увеличением толщины пленки они становятся более упорядоченными и расположены на границе раздела. На рис. 3.9 представлено наложение карт распределения межплоскостных расстояний на ВРЭМ-изображения для пленок различных толщин. Видно, что с увеличением толщины дислокации несоответствия опускаются на границу раздела и в более толстых пленках образуют достаточно регулярную сетку. Это подтверждает, что релаксация внутренних напряжений происходит посредством образования дислокационных полупетель и с последующим скольжением их к границе раздела. Период следования дислокаций для тонких пленок определить затруднительно, однако можно сделать это для пленки толщиной 120 нм. В этом случае период следования дислокаций составляет приблизительно 3,6 нм. Расчетный период следования дислокаций несоответствия с учетом параметров решеток для объемных материалов BST И MgO составляет 3,75 HM. Следовательно, пленка толщиной 120 нм имеет меньший период решетки, чем объемный материал, т.е. подвержена напряжениям сжатия [149, 161].



Рис. 3.9. Наложение карт распределения межплоскостных расстояний на ВРЭМ-изображения для пленок различных толщин: 4нм (а), 12 нм (б) и 120 нм (с). Видно, что с увеличением толщины пленки дислокации опускаются на границу раздела и сетка дислокаций становится более упорядоченной.

Заключение

Электронно-микроскопические исследования начальных стадий роста и ультратонких пленок показали, что минимальная толщина пленок составляет 2

нм. Применение метода анализа геометрической фазы к ЭМ-изображениям поперечных срезов пленок толщиной 2-1500 нм показало, что релаксация напряжений в данных пленках происходит посредством образования дислокаций несоответствия с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a_{BST}$ [100]. В тонких пленках, толщиной менее 12 нм, ДН располагаются выше границы раздела и опускаются на границу раздела, образуя достаточно регулярную сетку, при толщинах, превышающих 12 нм. Анализ картин муара, полученных на образцах «в плане», показал, что пленки обладают хорошим структурным совершенством, угол разориентации пленки с подложкой не превышает 0,5°, а количество пронизывающих дислокаций обусловлено в основном рельефом подложки. На основе метода анализа геометрической фазы показано, что пленки толщиной 6÷12 нм на MgO испытывают растягивающие напряжения, а 60 и 120 – сжимающие.

3.1.3. Исследование границы раздела на атомарном уровне

Граница раздела является важной и неотъемлемой составляющей любой гетероструктуры. Она играет важную роль в формировании структуры растущей пленки. На ней скапливаются дислокации несоответствия, которые оказывают влияние на свойства.

3.1.3.1. Исследование методом HAADF STEM с атомным разрешением и применением статистического количественного анализа изображений

Строение границы раздела на атомарном уровне исследовалось методом HAADF STEM. Перовскитная структура BST на срезе (001) может иметь два типа окончания: плоскостью Ba(Sr)O или плоскостью TiO₂. Следовательно, эпитаксиальный рост на (001) MgO может начинаться с какой-либо из этих двух плоскостей. Схематически это представлено на рис. 3.10.

91



Рис. 3.10. Возможные способы начала эпитаксиального роста BST на (100) MgO: с плоскости TiO₂ (a), с плоскости BaO (б и в).

С точки зрения электростатического взаимодействия, которое на границе раздела двух ионных кристаллов должно иметь решающее значение, начало эпитаксиального роста с плоскости TiO_2 является энергетически более выгодным. Эти представления были высказаны в работе [8] и в дальнейшем развиты [38, 162, 163]. В этом случае положительные ионы титана растущей пленки располагаются над отрицательными ионами кислорода подложки, а ионы кислорода пленки над ионами магния подложки. В случае начала роста с плоскости ВаО ионы кислорода растущей пленки вынуждены занимать невыгодное положение над ионами кислорода подложки (рис. 3.10б), либо ионы бария – над ионами магния (рис. 3.10в). Однако, как было показано в [38, 162, 164], начало роста пленки только с плоскости TiO₂ провоцирует образование антифазных границ в пленке (рис. 3.11), т.к. с точки зрения энергии присоединения начало роста может иметь сдвиг на R=a(1/2,1/2,0) в плоскости границы раздела. Кроме того, наличие моноатомных ступеней на поверхности подложки при единообразном начале

роста также приводит к появлению антифазных границ со сдвигом *a*(0,1/2,1/2) [162].



Рис. 3.11. Модель антифазной границы, образованной сдвигом плоскости TiO_2 на вектор R=a(1/2, 1/2, 0) в плоскости границы раздела [38].

Наши исследования структуры поперечных срезов (рис. 3.9) не выявили наличия антифазных границ. Метод HAADF STEM с атомным разрешением позволяет получать изображения, контраст которых зависит от рассеивающей способности атомов: чем тяжелее атомы в атомной колонке, тем ярче ее изображение. Контраст на изображении не чувствителен к дефокусировке, зато чувствителен к толщине образца и химическому составу атомных колонок. Таким образом, этот метод позволяет различить атомные колонки, различные по своему элементному составу: содержащие атомы титана и кислорода и содержащие атомы бария (стронция) и кислорода и получить сведения о строении границы раздела, в том числе плоскости, с которой начинается рост пленки, дислокациях несоответствия и взаимной диффузии гетероэпитаксиальной системы с атомным разрешением. На рис. 3.12 представлено HAADF STEM изображение с высоким разрешением границы раздела MgO и пленки толщиной 120 нм, полученное на микроскопе Titan 80-300. Наиболее яркими на изображении выглядят атомные колонки Ba(Sr), имеющие средний атомный номер Z = 52.4, меньшей интенсивностью обладают колонки TiO с Z = 15 и самой маленькой – MgO с Z = 10. Колонки, содержащие только атомы O, имеющие атомный номер Z = 8, но

расположенные в структуре BST между очень яркими колонками Ba(Sr), на изображении не видны, однако их можно визуализировать с помощью профилей интенсивности (рис. 3.12).



Рис. 3.12. НААDF STEM изображение с атомным разрешением границы раздела BST/MgO и соответствующие профили интенсивностей атомных колонок.

ΑΓΦ Метол позволяет выявить дополнительные полуплоскости, расположенные в одном из материалов (они показаны стрелками на рис. 3.13). Цифрами указано количество полуплоскостей В пленке И подложке, расположенное между дислокациями несоответствия. На изображении также видно, что в областях, где расположены дислокации несоответствия, подложка выглядит более темной по сравнению с областями когерентного сопряжения пленки и подложки. Этот факт будет обсуждаться позже. На рис. 3.136. показано увеличенное изображение дислокации несоответствия и соответствующий контур Бюргерса, демонстрирующий, что дислокация является чисто краевой с вектором Бюргерса ½*а*_{вст}[010]. На изображении видно, что в качестве дополнительных плоскостей могут появляться как плоскости ВаО (первые две стрелки на рис. 3.13а), так и плоскости TiO_2 (последние две стрелки на рис.3.13а). На рис. 3.13 представлены изображения, полученные методом АГФ по рефлексу 020: изображение плоскостей 020, на котором видны дополнительные полуплоскости в пленке (рис. 3.13в) и карта распределения межплоскостных расстояний (рис.

3.13г), где видны характерные области сжатия кристаллической решетки пленки в области ядер дислокаций [165, 154].



Рис. 3.13. Анализ дислокаций несоответствия методом геометрической фазы: HAADF STEM-изображение с высоким разрешением границы раздела MgO и пленки 120 нм (а); увеличенное изображение дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a_{BST}[010]$ с дополнительной полуплоскостью BaO и слоем BaO на границе раздела; изображение плоскостей 020 (в), карта распределения межплоскостных расстояний 020 (г).

Снижение контраста на HAADF STEM-изображении, наблюдаемое нами в области ядер дислокаций несоответствия [166, 153, 154], наблюдалось и другими исследователями при изучении дислокаций в объемных сегнетоэлетриках SrTiO₃ и BaTiO₃ [167, 168, 99]. При помощи EELS-анализа в этих работах было показано, что в ядрах дислокаций в перовскитных структурах наблюдается снижение

концентрации тяжелых элементов: Ва и Sr. В работе [169] при помощи моделирования ВРЭМ-изображений было также показано и снижение концентрации Ti в области ядер краевых дислокаций в SrTiO₃.

Процесс визуализации границы раздела и присутствующих на ней ядер дислокаций затруднен ввиду наличия искажений кристаллических решеток в этой области, возможной диффузии атомов пленки в подложку, а также присутствия неровностей на поверхности подложки, возможной локальной вариации толщины образца и условий съемки в микроскопе.

Чтобы правильно интерпретировать HAADF **STEM-изображения** необходимо проводить моделирование. В общем случае модель для расчета должна аккуратно описывать все эффекты, которые дают вклад в интенсивность HAADF STEM изображения: диффузное рассеяние, эффекты тепловое динамической электронной дифракции и т.д. Существуют методы, позволяющие все это учесть, они достаточно точны, но в то же время, требуют длительного времени расчета на специальных компьютерных кластерах. Одним из таких методов является многослоевой метод с использованием «каркаса ИЗ замороженных фононов», реализованный в программе «MUSLI». Моделирование было проведено с использованием параметров, близких к параметрам микроскопа в реальном эксперименте (табл. 2) для микроскопа FEI Titan 80-300.

Таблица 2. Параметры, применяемые для моделирования HAADF STEMизображений.

Толщина образца, нм	27
Ускоряющее напряжение, кВ	300
Сферическая аберрация (Cs), мм	1.2
Дефокус, нм	-54
Кол-во используемых фононов	10
Угол HAADF-детектора, мрад	60-100

На основе экспериментальных HAADF STEM-изображений была создана компьютерная модель гетероструктуры BST-MgO. Тестовая модель представляла собой идеальную (недеформированную) кристаллическую структуру размером

96

56.7х54.6х273 Å, содержащую 79170 атомов. На поверхности подложки была создана ступень высотой 2,1 Å (половина параметра решетки подложки). Из экспериментальных данных видно (рис. 3.13), что такие ступени не создают антифазных границ в объеме пленки [164], а обуславливают смену начальной плоскости роста с Ba(Sr)O на TiO₂, что и было реализовано в модельной структуре. Затем был произведен расчет модельного HAADF STEM-изображения с помощью программы «MUSLI» [110]. Прерывистой линией на рисунке показана граница раздела со ступенькой на поверхности подложки, обуславливающей наличие различных типов кристаллографических плоскостей пленки, присутствующих на границе: ВаО и ТіО₂. Стрелками показаны профили интенсивности ДЛЯ различных атомных колонок. Видно, ЧТО профили интенсивности экспериментального изображения (рис. 3.12) соответствуют по интенсивности профилям модельного (рис. 3.14), что говорит о величине правильно подобранных параметрах расчета модельного изображения.



Рис. 3.14. Модельное HAADF STEM-изображение и соответствующие профили интенсивности.

На модельных изображениях видно, что при наших условиях съемки присутствующие на границе раздела колонки TiO визуально сложно отличить от колонок MgO даже на идеальной границе раздела, где нет дополнительных искажений, присутствующих в реальных структурах. Их идентификация усложняется еще тем, что присутствующие на границе раздела атомные колонки, содержащие тяжелые атомы бария, дают дополнительный вклад в интенсивность расположенных рядом колонок MgO, так что они становятся визуально более светлыми, чем колонки MgO вдали от границы раздела [155, 154].

Расчет модельных HAADF STEM изображений в таком приближении занимает достаточно много времени, и просчитать таким образом все возможные варианты причин искажения изображений на границе раздела и вблизи ядер дислокаций несоответствия не представляется возможным.

С другой стороны, в первом приближении HAADF STEM изображение можно представить как свертку профиля интенсивности сканирующего зонда P(r) и функции, описывающей сечение рассеяния на исследуемом объекте $O(r, \vartheta)$. Суть этого метода изложена в главе «методика».

Для оценки параметров модели, созданной по формуле (2.16), была написана программа в среде Matlab. Для функции P(r), описывающей сканирующий пучок, были использованы те же параметры, что и для расчета модельного изображения в программе MUSLI (табл. 2). При построении параметрической модели по формуле (2.16) координаты максимумов гауссиан задавались с использованием параметров кристаллических решеток BST и MgO, измеренных по конкретному изображению. Оценка вектора параметров 9 путем минимизации экспериментальным проводилась разности между изображением и функцией $f(\vartheta)$ в каждой точке изображения (т.е. в каждом пикселе) методом наименьших квадратов с использованием функции lsqnonlin и формулы (2.19). Наилучшее приближение определялось путем поиска минимума разности квадратов от различных начальных векторов параметров 9.

Сначала программа тестировалась на модельном изображении, полученном в программе MUSLI. Гистограмма распределения, найденных по формуле (2.20) оценок интенсивностей, рассеянных каждой атомной колонкой, для модельного изображения представлена на рис. 3.15. Видно, что такой анализ позволяет однозначно идентифицировать атомные колонки, содержащие титан (красные столбцы на рис. 3.15) и магний (синие столбцы на рис. 3.15), т.к. их доверительные интервалы, хотя, и расположены близко, но не перекрываются.

Расчет проводился сначала для атомных колонок вдали от границы раздела на «известных» атомных колонках, затем приграничные слои рассчитывались как «неизвестные» и их химический состав определялся по попаданию в тот или иной доверительный интервал. Как и следовало ожидать, для модельного изображения, на котором отсутствует взаимная диффузия материалов, наложения атомных неровностями рельефа связанные С подложки колонок, И искажения вблизи ядер дислокаций кристаллических решеток несоответствия, все «неизвестные» атомные колонки попали В доверительные интервалы, определенные по «известным» атомным колонкам. Влияние условий съемки (визуально более яркие колонки MgO вблизи более тяжелых атомов Ва на границе раздела) не вывело эти атомные колонки за пределы доверительных интервалов для MgO.



Рис. 3.15. Гистограмма оцененных рассеянных интенсивностей для модельного изображения.

Такой же анализ был применен к экспериментальному изображению. На рис. 3.16а представлена увеличенная область границы раздела с рис. 3.13а с присутствующей на ней дислокацией несоответствия после Фурье-фильтрации (применяемый метод Фурье-фильтрации описан в главе II). Рис.3.16,6 представляет собой карту распределения оцененных рассеянных интенсивностей, соответствующую рис. 3.16а. Известные атомные колонки Ba(Sr), TiO и MgO, расположенные не на границе раздела обозначены «*», «о» и «+» соответственно.

Звездочками внутри кружков обозначены «неизвестные» атомные колонки, имеющие величины оцененных рассеянных интенсивностей в промежутке между Ba(Sr) и TiO. Они присутствуют в первом ряду на границе раздела, где, вероятно, являются смесью атомных колонок Ba(Sr) и MgO, а также в области ядра дислокации, где снижение контраста, как отмечалось ранее, возможно в связи с пониженным содержанием тяжелых элементов. Знаком плюса внутри круга отмечены атомные колонок TiO, однако оказавшиеся очень близко к нему. Такие колонки присутствуют вблизи границы раздела и внутри ядра дислокации. Треугольниками отмечены оцененные интенсивности, находящиеся между доверительными интервалами MgO и TiO, ближе к MgO.

Гистограмма распределения рассеянных интенсивностей для «известных» атомных колонок для экспериментального изображения представлена на рис. 3.17. Как и для модельной картинки, колонки, содержащие титан и магний, рассеивают по-разному. Теперь, зная интервалы распределения интенсивностей, рассеянных атомными колонками, известным составом, С химическим можно проанализировать строение границы раздела и ядер дислокаций несоответствия. Доверительные интервалы для «известных» атомных колонок выделены «Неизвестные» широкими полосами того же цвета. атомные колонки, оказавшиеся близко к какому-либо доверительному интервалу, показаны тем же цветом, надписи соответствуют обозначениям данных интенсивностей на рис. 3.16б.



б)

a)

Рис. 3.16. Увеличенное изображение участка границы раздела (рис. 3.14) после Фурье-фильтрации (а); соответствующая карта распределения оцененных рассеянных интенсивностей (б).



Рис. 3.17. Гистограмма оцененных рассеянных интенсивностей для экспериментального изображения. Доверительные интервалы для «известных» атомных колонок выделены широкими полосами того же цвета. «Неизвестные» атомные колонки, оказавшиеся близко к какому-либо доверительному интервалу, показаны тем же цветом, надписи соответствуют обозначениям данных интенсивностей на рис. 3.166.

Таким образом, приграничный атомный слой пленки является смесью Ba(Sr) и MgO. Это, по-видимому, является результатом того, что первый атомный слой пленки не ложится сверху на подложку, а встраивается в верхний слой MgO. Это может происходить из-за наличия микрорельефа на поверхности подложки, однако, пики интенсивности «чистого» MgO между пиками смеси двух материалов говорят, что имеет место встраивание первого слоя пленки в верхний слой подложки. Видно также, что в окрестности ядра дислокации имеет место снижение интенсивности первого слоя TiO₂ и смешанного ряда Ba(Sr)/MgO. В подложке же диффузные пики интенсивности обнаруживаются в промежутках между ядрами дислокаций, а вблизи также наблюдается спад интенсивности.

Оценки рассеянных интенсивностей для модельных атомных колонок Ba(Sr) и MgO близки по значению к оценкам экспериментальных оцененных интенсивностей. Однако для колонок TiO оценки рассеивающей интенсивности оказались больше, чем для модельных изображений. Учитывая то, что визуально на экспериментальных изображениях атомные колонки TiO обладают большим радиусом по сравнению с модельными, можно предположить, что этот эффект связан с неоднозначностью положения атомов Ті и О в кристаллической решетке BST.

Снижение интенсивности пиков TiO в окрестности ядер дислокаций может быть связано как с искажениями решетки, приводящими к деканалированию части атомов из напряженной области, так и с уменьшением толщины образца в области ядра дислокации по сравнению с неискаженными областями кристаллических решеток, что тоже является существенной характеристикой ядер. Уменьшение толщины образца в этой области может говорить, например, о более слабой атомной связи в этой области.

Наш анализ HAADF STEM-изображений показал, что на границе раздела могут присутствовать как атомные плоскости Ba(Sr)O, так и TiO₂, что идет в теоретическими 38, 162] [8, разрез С некоторыми расчетами И экспериментальными наблюдениями [164]. Однако в работе [163] было проведено атомистическое моделирование эпитаксиального роста тонкой пленки MgO на поверхности SrTiO₃ методом аморфизации и рекристаллизации. Срез SrTiO₃ заканчивался в одном случае плоскостью SrO, в другом – плоскостью TiO₂. Было показано, что в первом случае в приграничном слое SrO и лежащем под ними слое TiO₂ присутствует множество изолированных кислородных и стронциевых вакансий. Кроме того, происходит перераспределение катионов вдоль границы раздела: ионы стронция мигрируют и располагаются в позициях магния в приграничном слое MgO, а ионы магния замещают стронций в приграничном слое SrO, в то время как во втором случае первый слой MgO ложится когерентно на приграничный слой TiO₂: ионы кислорода решетки MgO располагаются над ионами титана, а ионы магния над атомами кислорода. Эти теоретические расчеты согласуются с нашими наблюдениями: на нашей границе раздела присутствует в основном плоскость Ba(Sr)O и наблюдается смешивание первого слоя растущей пленки с поверхностным слоем подложки [165].

На рис. 3.18 представлено увеличенное изображение границы раздела после Фурье-фильтрации. Стрелками отмечены экстраплоскости, присутствующие в пленке. Цветами отмечены атомные колонки бария (зеленый), титана-кислорода (синие), магния-кислорода (красные) и смешанные бария-магния-кислорода (зеленые с красным), вычисленные описанным выше методом. Видно, что строение ядер дислокаций несоответствия определяется присутствием рельефа подложки, а на границе раздела в большинстве случаев встречается смешанный слой BaO-MgO.



Рис. 3.18. Строение границы раздела. Стрелками отмечены экстраплоскости. Цветами отмечены атомные колонки различного химического состава: Ва – зеленый, ТіО – синий, MgO – красный, смешанные (Ba-Mg)O – зеленый с красным.

В пользу присутствия на границе раздела именно слоя BaO свидетельствуют также HAAFD STEM-изображения с высоким разрешением, полученные на поперечном срезе пленки в ориентации [110] (рис. 3.19).



Рис.3.19. НААDF STEM изображение с атомным разрешением поперечного среза пленки толщиной 36 нм на подложке MgO сделанного в ориентировке 110.

Несмотря на теоретические предсказания предпочтительного начала роста BST на MgO с плоскости TiO_2 [8], в пленках BST(80/20), выращенных магнетронным распылением при повышенном давлении кислорода наблюдается предпочтительное начало роста с плоскости Ba(Sr)O, причем атомы Ba(Sr)

встраиваются в верхний слой подложки. Наличие ступеней на поверхности подложки определяет смену начальной плоскости роста пленки. Ядра дислокаций несоответствия имеют различное строение: в качестве экстраплоскости может присутствовать как атомная колонка TiO, так и Ba(Sr)O, независимо от начальной плоскости роста пленки на границе раздела. В области ядер дислокаций способности наблюдается снижение рассеивающей атомных колонок, содержащих как Ba(Sr), так и Ti, что может свидетельствовать об изменении стехиометрического состава атомных колонок в искаженной области, а также о меньшей толщине образца, что может быть связано с ослаблением связи пленки с подложкой в этой области. Диффузия атомов пленки в подложку происходит в промежуточных областях, между дислокациями несоответствия.

Заключение

В случае пленок BST(80/20), выращенных на подложках MgO методом высокочастотного распыления стехиометрических мишеней, плоскость TiO₂ не является единственной возможной плоскостью начала роста пленок, в связи с чем в них не наблюдаются антифазные границы, в отличие, например, от пленок BST(50/50), выращенных методом пульсирующего лазерного напыления на подложках MgO [38, 162] и теоретических моделей, где основным фактором, определяющим эпитаксиальный рост пленок является электростатическое взаимодействие ионов на границе раздела [8]. Таким образом, в исследованных образцах, электростатическое взаимодействие, по-видимому, не является основным фактором, влияющим на слоевой эпитаксиальный рост. В нашем случае важную роль играет рельеф подложки (ступени на поверхности) и условия получения (повышенное давление кислорода).

В данной работе применено моделирование HAADF STEM-изображений многослоевым методом, учитывающим различные эффекты, дающие вклад в интенсивность изображений, такие как тепловое диффузное рассеяние и динамическое рассеяние электронов. Этот метод является наиболее точным,

содержащих большое количество однако, моделей, расчет атомов, ДЛЯ эпитаксиальных гетеростистем, требует слишком больших моделирования вычислительных мощностей. Поэтому модельное изображение, рассчитанное методом, использовалось тестирования возможности многослоевым для применения статистического количественного анализа для наших структур. В этом случае применяется более простой метод расчета, в котором HAADF STEM изображение моделируется просто сверткой функции сканирующего зонда и функции рассеяния объекта. После получения положительного результата на модельных изображениях статистический количественный анализ был применен к экспериментальным изображениям, что позволило провести подробный анализ строения границы раздела BST-MgO. Было обнаружено, что:

1. Происходит диффузия тяжелых атомов Ba(Sr) пленки в приповерхностные слои подложки на глубину (приблизительно) 2-х монослоев;

2. Диффузия происходит на участках, расположенных между дислокациями несоответствия.

Такая диффузия, по-видимому, связана с периодическим полем напряжений, создаваемым сеткой дислокаций несоответствия на границе раздела.

Рельеф подложки (присутствие на ней ступеней различной высоты) влияет на формирование доменной структуры растущей пленки. Результаты электронноисследований, представленные [38, 1621. микроскопических В работах показывают, что атомногладкая поверхность MgO, на которой присутствуют лишь моноатомные ступени, способствует формированию в исследуемых пленках BST(50/50) большого количества антифазных границ, связанных со сдвигом решетки пленки либо на величину R=a(1/2,1/2,0), чему способствует наличие моноатомной ступени, либо на величину R=a(1/2,1/2,0) в плоскости границы раздела, чему способствует сращивание островков растущей пленки, начинающей свой рост с плоскости TiO₂ в двух различных положениях (см. рис. 3.11). Теоретические работы [8, 38, 162] подтверждают эти исследования, показывая, что наиболее энергетически выгодным с точки зрения термодинамики является начало эпитаксиального роста пленки BST со слоя TiO₂. В нашем случае

атомногладкой: ступеней подложка не является высота несколько межплоскостных расстояний. Электронно-микроскопические исследования показали, что граница раздела в этом случае является смешанной: тяжелые атомы пленки занимают позиции магния в приграничных слоях, в связи с чем на границе присутствует в основном слой Ba(Sr)O, который способствует раздела образованию антифазных границ, лежащих в плоскости границы раздела. Кроме того, "высокие" ступени на поверхности подложки, более одного монослоя высотой также не приводят к образованию антифазных границ лежащих в плоскости, перпендикулярной границе раздела, a обуславливают смену Проведенное при росте пленки. нами атомистическое начального слоя моделирование показало возможность существования таких структур.

3.1.3.2. Применение метода молекулярной статики для исследования границы раздела BST/MgO

Методика получения потенциалов взаимодействия через границу раздела. Для исследования строения границы раздела пленок титаната бариястронция и подложки MgO использовалось приближение парных потенциалов. Потенциалы Букингема для описания близкодействующего взаимодействия объемных материалов BST и MgO были выбраны из литературных данных [170, 171]. Расчеты молекулярной статики проводились при помощи программы GULP [92, 130]. Визуализация результатов проводилась в программе Gdis [172].

Как правило, парные потенциалы подбираются таким образом, чтобы хорошо описывать свойства объемного материала для которого они рассчитаны: параметр кристаллической решетки, диэлектрические константы, оптические свойства и т.д. Однако когда речь идет о границах раздела, возникают трудности с выбором парных потенциалов, описывающих взаимодействие через границу раздела, т.к. подобранные для двух отдельных веществ потенциалы не обязательно будут подходить для их взаимодействия. Для описания структурных особенностей границы раздела, константы близкодействующих потенциалов,

107

описывающие различные эффекты в хорошо объемных материалах, не применимы. В работе [163] моделирование границы раздела MgO/SrTiO₃ проводилось на основе потенциалов, полученных В работе [173]. Использовавшийся в этой работе метод аморфизации и рекристаллизации требует моделирования очень больших кристаллических ячеек, поэтому для уменьшения расчетного времени использовалась упрощенная атомистическая модель без учета поляризуемости атомов. И даже при таком упрощении, модель, содержащая более полумиллиона ионов, требует больших ресурсов компьютерного времени. Других примеров моделирования границы раздела BST/MgO в литературе нами обнаружено не было. Поэтому за основу была взята методика расчета потенциалов взаимодействия через границу раздела металл-оксид [174]. Этот метод позволяет исследовать границу раздела на упрощенной модели в 2D геометрии, что должно существенно уменьшить время расчетов. В основе метода лежит предположение, что энергию адгезии можно вычислить двумя способами. Во-первых, как разницу между полной энергией системы пленка-подложка и энергиями отдельных ее частей, вычисленными квантово-химическими методами из первых принципов. Во-вторых, как сумму парных взаимодействий всех атомов вдоль границы раздела. Это достаточно грубое приближение, однако было показано, что оно дает хорошие результаты для описания границы раздела металл-керамика, которая имеет более сложные химические связи, чем граница раздела двух ионных кристаллов. Идея этого метода заключается в том, чтобы найти потенциалы взаимодействия, точно описывающие кривые зависимости энергии адгезии слоя металла на оксидной подложке от расстояния между ними, вычисленные квантовохимическими методами. Для получения этих потенциалов используется инверсный метод Чена-Мёбиуса [175, 176]. Вид получаемых в данном случае в литературе потенциалов ионный кристалл-металл не подходит для описания взаимодействия на границе раздела двух ионных материалов, энергетические поэтому кривые В нашем случае аппроксимировались потенциалами Букингема, константы для которых рассчитаны в среде программирования Matlab.
Для получения зависимостей энергии адгезии от расстояния между пленкой И подложкой на границе раздела были построены слоистые структуры (представленные на рис. 3.10), разделенные вакуумными промежутками не менее 20Å для исключения нежелательных взаимодействий. Для получения когерентной границы раздела пленка BST была растянута так, чтобы ее параметр решетки совпадал с параметром решетки подложки. Расстояние между пленкой и подложкой (d) менялось от 1,7 до 6 Å, и в каждом случае вычислялась общая энергия системы. Квантовохимические расчеты проводились с использованием ультрамягких псевдопотенциалов В рамках обобщенного градиентного приближения (GGA), для обменно-корреляционной энергии. Энергия обрезания для плоских волн составляла 340 эВ. k-точки генерировались с использованием схемы Монхорста-Пака с параметрами (5 5 1). Внутри зоны Бриллюэна бралось 13 k-точек. Параметры расчетов выбирались на основе литературных данных по ab initio расчетам кристаллов и их границ раздела [174, 177], а также по результатам расчетов на сходимость по энергии и межплоскостным расстояниям для объемных кристаллов MgO и BST.

Пример расчета взаимодействия через границу раздела приведен для границы раздела, представленной на рис. 3.10а. Энергия адгезии представляется суммой всех парных взаимодействий вдоль границы раздела:

$$\begin{split} E_{atTiO} &:= \sum_{k,l=0}^{\infty} \sum_{k,l=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + \frac{a}{2} + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \right] \right. \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + \frac{a}{2} + k1a + k2a \right)^{2} + \left(ma \right)^{2} + \left(ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Bad} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left[\left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} \right] \dots \\ &+ \Phi_{Ocd} \left\{ \left(\frac{d_{TiO} + a + k1a + k2a \right)^{2} + \left(\frac{a}{2} + ma \right)^{2} + \left(\frac{$$

Здесь Φ_{BaO} , Φ_{TiO} , Φ_{OO} , и Φ_{OMg} – потенциалы взаимодействия между ионами Ba^{2+} , Ti^{4+} и O^{2-} пленки с ионами O^{2-} подложки и ионами O^{2-} пленки с ионами Mg подложки, соответственно, d_{TiO} – расстояние между пленкой и подложкой для границы раздела с первым монослоем TiO (рис. 3.10а), *a* – период решетки (в нашем случае MgO). В общем случае потенциалы взаимодействия состоят из двух частей: близкодействующей, описываемой потенциалами Букингема, и дальнодействующей кулоновской:

$$\Phi_{ij} = A_{ij} \cdot \exp(\frac{-r}{\rho_{ij}}) - \frac{C_i}{r^6} + \frac{z_i z_j}{4\pi\varepsilon_0 r}$$
(3.2),

где индексы i и j обозначают ионы Ba^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} и Mg^{2+} . Кулоновская составляющая была рассчитана для каждой структуры для каждого d как разница между полной энергией структуры, без учета близкодействующего взаимодействия на границе раздела, и энергиями ее отдельных частей. Вычитая полученную величину из полной энергии адгезии, получаем энергию близкодействующего взаимодействия (обозначим их как Eshort_{Tio}, Eshort_{Bao1} Eshort_{BaO2}, для структур на рис.3.10а,б,в, соответственно). В результате мы получаем систему уравнений вида (приведена для структуры на рис. 3.10,а, остальные по аналогии):

$$E_{short(TiO)} = A_{Ba-O} \cdot \sum_{k1,k2,m,n} \Phi(d_{TiO}, \rho_{Ba-O}) + A_{Ti-O} \cdot \sum_{k1,k2,m,n} \Phi(d_{TiO}, \rho_{Ti-O}) + A_{O-Mg} \cdot \sum_{k1,k2,m,n} \Phi(d_{TiO}, \rho_{O-Mg}) + A_{O-O} \cdot \sum_{k1,k2,m,n} \Phi(d_{TiO}, \rho_{O-O}) - C_{O-O} \cdot \sum_{k1,k2,m,n} \Phi(d_{TiO})$$

$$(3.3)$$

Константы A и C вынесены за знаки сумм. Система содержит столько уравнений, сколько имеем различных d. Полученную систему нелинейных уравнений решаем в Матлаб методом наименьших квадратов при помощи встроенной функции lsqnonlin с граничными условиями, такими, чтобы полученные в результате решения системы коэффициенты A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} для близкодействующих взаимодействий не только аппроксимировали кривые, полученные

квантовомеханическими И правильные методами, но давали кривые, описывающие близкодействующее взаимодействие. Аппроксимация методом наименьших квадратов проводилась OT различных начальных точек, соответствующих различным потенциалам взаимодействия для объемных BST и MgO, взятых из литературы [171, 170, 173, 128]. Найденное наилучшее оптимальное решение приведено в табл. 3.

Таблица 3. Константы потенциалов Букингема для взаимодействия через границу раздела BST-MgO.

Взаимодействующие ионы	А, эВ	ρ, Å	C, eV [.] Å ⁶
Ba-O	500.052	0.4516	0.00
Ti-O	1032.0979	0.3599	0.00
Mg-O	1269.157	0.2826	0.00
0-0	22773.9989	0.005470	-56.91

На рис. 3.20 представлены зависимости энергии адгезии от расстояния между пленкой и подложкой, рассчитанные квантовохимическим методом (звездочки и кружки) и их аппроксимация при помощи вычисленных потенциалов.

Для дальнейшего атомистического моделирования в качестве потенциалов взаимодействия внутри объема BST были взяты потенциалы из [170], для MgO из [171]. 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 полукогерентной, содержащей 27x1xN ячеек, что моделировало наличие двух дислокаций несоответствия с вектором Бюргерса $\frac{1}{2} a_{BST}$ [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.



Рис.3.20. Зависимости энергии адгезии (только близкодействующая часть, без учета кулоновского взаимодействия) от расстояния между пленкой и подложкой буквенное обозначение соответствует структурам на рис. 3.10.

Граница раздела, с первым слоем пленки ВаО при условии атомногладкой подложки (рис. 3.21а) в процессе релаксации отделилась от подложки, а поверхность с начальной плоскостью роста TiO₂ – успешно оптимизировалась (рис. 3.21б), как и предсказано в теоретической работе [8]. Однако при добавлении на поверхность подложки ступеньки высотой в один моноатомный слой так, чтобы граница раздела содержала и ВаО и ТіО₂, структура была успешно отрелаксирована. На рис. 3.20в представлена полукогерентная граница, ступеньку поверхности MgO одной содержащая на И ПО дислокации несоответствия с каждой стороны ступени. Рис.3.21г представляет собой ту же структуру после релаксации. Видно, что правая часть, где на границе TiO_2 , присутствует слой подстроилась под подложку, дислокация И

несоответствия сместилась ближе к краю ступени. В левой части, где на границе присутствует слой ВаО, дислокация несоответствия не так очевидно, но все же сместилась в сторону ступеньки. Кроме того, видно, что 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 Mg^{2+} и О²⁻ в первом и втором слое оказались «связаны». a) б) Ĩ_{v_x} B) г)

Рис. 3.21. Атомистическая модель подложки со ступенькой и тонкой пленкой на ней: а) – до минимизации полной энергии; б) – после минимизации.

Эти связи условны с точки зрения химии, просто автоматически расставляются программой для ионов, находящихся на расстоянии ближе, чем на 2Å друг от друга. На картинках эти связи оставлены для наглядной иллюстрации изменившихся расстояний: там, где произошла релаксация ионов поверхности на ступеньке, и где различные первые слои растущей пленки влияют на приповерхностные слои подложки.

Заключение

Теоретические расчеты показали [165], что наличие рельефа подложки сильно влияет на возможные варианты роста пленок BST на подложках MgO. Вариант границы раздела с первым слоем пленки BaO, 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 Ba вглубь подложки, что мы наблюдали экспериментально. Если же диффундируют ионы Sr, то такой вариант рассматривался теоретически в [163].

3.2. Влияние толщины на доменную структуру пленок BST(80/20)

Топография поверхности подложки в исходном состоянии и пленок различных толщин были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (ACM) в контактном и прерывисто-контактном режимах.

На поверхности MgO до нанесения пленки был выявлен рельеф, представленный на рис. 3.22. Высота ступенек или глубина каверн достигает 10 нм (максимальный перепад высот микрорельефа), однако имеются и ровные участки. Таким образом, рельеф подложки существует изначально, а не

привносится в процессе нанесения пленок. При этом блочная структура пленки, по-видимому, определяется в основном исходным рельефом подложки.



Рис. 3.22. АСМ-изображение топографии поверхности подложки.



А. Пленка толщиной 6 нм

Рис.3.23. АСМ-изображения, полученные в латеральном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика: пленка толщиной 6 нм при различных увеличениях.

На рис. 3.23 представлены изображения распределения потенциала поверхности для пленки толщиной 6 нм, полученные методом МПЭО в латеральном режиме. Изображения, полученные от больших площадей, позволяют оценить общую картину сформировавшейся в пленке доменной структуры (рис. 3.23а-в). Изображение, полученное от меньшей площади (рис. 3.23г), позволяет оценить размеры и форму доменов. Области темного и светлого контраста свидетельствуют об изменении направления вектора поляризации в плоскости границы раздела. В перпендикулярном направлении изменений контраста обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости границы раздела и не имеет перпендикулярной составляющей, т.е. ЭТО алибо аа-домены. Данные рентгеноструктурного анализа [88] и электронной микроскопии показали жесткую связь пленки с подложкой (имеющей кубическую решетку), и, следовательно, невозможность существования уникального направления типа [100] в плоскости границы раздела, вдоль которого бы ориентировался вектор поляризации, создавая 90-градусные а-домены. Электронно-микроскопические исследования тонких пленок, в том числе и представленные в данной работе, также не выявили подобной доменной структуры, которая была бы видна в виде раздельных рефлексов на картинах дифракции и Фурье-дифрактограммах изображений. Исхоля электронно-микроскопических ИЗ этого, можно предположить, что мы наблюдаем 180-градусные *аа*-домены, вектор поляризации которых ориентирован вдоль направления [110]. В пленке толщиной 6 нм темные области (положительные домены) имеют вытянутую форму и преимущественную ориентацию. При этом площадь светлых областей (отрицательных доменов) незначительно превышает площадь темных.

Б. Пленка толщиной 12 нм

На рис. 3.24 представлена доменная структура пленки толщиной 12 нм, также полученная в латеральном режиме. Сравнивая общую картину доменной структуры с пленкой толщиной 6 нм, можно отметить, что домены также имеют

117

вытянутую форму и преимущественную ориентацию (рис. 3.24а). Однако на изображении, снятом с большим увеличением видно, что вытянутые области на самом деле состоят из более мелких доменов, имеющих округлую форму (рис. 3.24б). Таким образом, очевидно, что морфология доменной структуры зависит от толщины пленки. На рис. 3.25 представлены изображение доменной структуры пленки толщиной 12 нм и соответствующее изображение рельефа поверхности на том же участке. На рис.3.25б видно, что топография поверхности неоднородна: присутствуют поры (углубления), латеральные размеры которых составляют 10-15 нм, а так же ступени на поверхности пленки, являющиеся, скорее всего, наследованием рельефа подложки. Однако значительной корреляции между рельефом и доменной структурой не прослеживается: рельеф не имеет каких-либо особенностей в областях, соответствующих появлению сегнетоэлектрических доменов.



Рис. 3.24. ACM-изображения, полученные в латеральном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика: пленка толщиной 12 нм при различных увеличениях.



Рис.3.25. ACM-изображения доменной стркутуры (а) и рельефа (б) для пленки 12 нм.

Для пленок толщинами 6 и 12 нм изменения контраста, связанные с наличием доменной структуры наблюдались только при съемке в латеральном режиме. Однако для пленки 36 нм при съемке в латеральном режиме изменений контраста обнаружено не было (рис. 3.26).

В. Пленка толщиной 36 нм

На рис. 3.27 представлены изображения, снятые в перпендикулярном режиме. Общая картина расположения доменов на больших площадях представлена на рис. 3.27а. Изображение, полученное от меньшей площади, позволяет судить о латеральных размерах доменов. Видно, что это небольшие, размером всего около 10 нм положительные домены внутри отрицательной матрицы. Учитывая тот факт, что при съемке в латеральном режиме существенных изменений контраста зафиксировано не было, можно сделать вывод, что мы наблюдаем 180-ти градусные с-домены.



Рис.3.26. ACM-изображение, полученное в латеральном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика: пленка толщиной 36 нм.

120



Рис.3.27. АСМ-изображения, полученные в латеральном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика: пленка толщиной 36 нм при различных увеличениях (а-д). Стрелками отмечены положительные с-домены.

На рис. 3.28 представлены изображения рельефа поверхности пленки толщиной 36 нм. Рельеф так же, как и для более тонких пленок является неоднородным. Присутствуют поры, ступени, связанные с рельефом подложки, а также встречаются дуговые ступени, увеличенное изображение одной из таких характерных ступеней представлено на рис. 3.286.



Рис.3.28. Топография поверхности пленки толщиной 36 нм, снятая с различным увеличением. Видны характерные полукруглые ступени. (a) – ступенька, наследующая рельеф подложки (указать стрелочкой). (б) – дуговая ступенька при большом увеличении.

Г. Пленка толщиной 60 нм

На рис. 3.29 представлена доменная структура пленки толщиной 60 нм, полученная в перпендикулярном режиме. Сравнивая изображения, полученные от больших площадей, для пленок 36 и 60 нм, можно отметить, что в последней темных областей (положительных с-доменов) стало больше. Однако размер и форма остались приблизительно теми же (рис.3.29в). Преимущественной ориентацией доменная структура в этих пленках не обладает.

На рис. 3.30 представлены для сравнения изображения доменной структуры и рельефа пленки толщиной 60 нм, полученные в одной области съемки. На изображениях рельефа видны поры, латеральные размеры которых больше достигают 50 нм, что больше латеральных размеров доменов (~ 10 нм), а также протяженные ступени, возникающие как вследствие наличия рельефа подложки, так и вследствие релаксации упругих напряжений путем образования сетки дислокаций несоответствия. Существенной корреляции рельефа с доменной структурой обнаружено не было.

121



Рис.3.29 АСМ-изображения доменной структуры, полученные в перпендикулярном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика: пленка толщиной 60 нм при различных увеличениях (а-в). Стрелками отмечены положительные с-домены.



Рис.3.30. Доменная структура (а) и рельеф (б) для пленки толщиной 60 нм с рельефом, стрелкой указана макроступенька, связанная с рельефом на поверхности пленки; в – доменная структура, положительные с-домены показаны стрелками, г – рельеф поверхности, соответствующий (в).

Д. Пленка толщиной 120 нм.

На рис. 3.31 представлены изображения распределения поверхностного потенциала для пленки толщиной 120 нм, полученного в перпендикулярном режиме, полученные одновременно с изображениями топографии поверхности. На изображениях доменной структуры с малым увеличением видна общая картина расположения положительных с-доменов в отрицательной матрице. По сравнению с пленкой 60 нм протяженность доменных границ увеличилась за счет увеличения размеров положительных *с*-доменов. Они имеют преимущественно вытянутую форму, однако в отличие от пленок толщиной 6 и 12 нм не имеют преимущественной ориентации. Размеры доменов до 150 нм в длину и до 30 в ширину.



Рис. 3.31. Изображения рельефа поверхности и доменной структуры, снятые параллельно, для пленки толщиной 120 нм с различным увеличением.

124

На изображениях топографии поверхности, как и в предыдущих образцах, наблюдаются поры, с латеральными размерами до 50 нм, ступени, связанные с рельефом подложки, а также хорошо видны дуговые ступени, высотой порядка периода решетки пленки. Корреляции рельефа с ориентацией доменов обнаружено не было.

Е. Пленка толщиной 330 нм

На рис. 3.32 представлены изображения доменной структуры пленки толщиной 330 нм, полученные в перпендикулярном режиме МПЭО и полученные одновременно с ними изображения топографии поверхности пленки. Общая картина распределения положительных *с*-доменов в отрицательной матрице схожа с пленкой толщиной 120 нм. Однако латеральные размеры темных областей стали больше, и достигают 300 нм по длине и 50 по ширине. Существенных отличий от пленки 120 нм не наблюдается, также как и корреляции доменной структуры с рельефом.

Ж. Пленка толщиной 1500 нм

На рис.3.33 представлены изображения доменной структуры пленки толщиной 1500 нм, полученные в перпендикулярном режиме, и полученные одновременно с ними, изображения топографии поверхности с различным увеличением. Размеры положительных *с*-доменов существенно увеличились по сравнению с пленками 120 и 330 нм и имеют протяженность до 1000 нм и ширину до 200 нм. В этом образце, как и в самых тонких пленках толщиной 6 и 12 нм, прослеживается некоторая ориентация протяженных доменов вдоль одного из направлений в плоскости границы раздела, с той разницей, что в тонких пленках мы наблюдали *аа*-домены, а в образце 1500 нм – *с*-домены.



Рис.3.32. АСМ-изображения, полученные в латеральном режиме микроскопии пьезоэлектрического отклика и снятые одновременно с ними изображения рельефа поверхности при различных увеличениях для пленки толщиной 330 нм.



Рис.3.33. АСМ-изображения доменной структуры и изображения рельефа поверхности, полученные в том же месте для пленки толщиной 1500 нм при различных увеличениях.

Рельеф так же неоднороден, как и в более тонких пленках. Присутствуют системы протяженных пересекающихся ступеней, которых в этом образце стало больше по сравнению с более тонкими пленками. Также присутствуют дуговые ступени высотой порядка 4Å. Размер пор увеличился до 100 нм, однако их плотность уменьшилась.

Сравнение топографии поверхности пленок различной толщины свидетельствует о ее неоднородности: видны поры (углубления), латеральные размеры которых составляют 100-500 нм. Максимальный размер пор уменьшается с уменьшением толщины пленки, а плотность, напротив, увеличивается и составляет 1-2 поры на 1 мкм² для пленки толщиной 1500 нм и 5-7 пор для пленки толщиной 36 нм. Кроме того, на поверхности наблюдаются ступени, ориентированные по отношению друг к другу под углом приблизительно 90°. Также на приведенных изображениях видны дуговые ступени с латеральными размерами 50-70 нм и высотой около 2 Å для пленки толщиной 1500 нм и 30-50 нм и высотой около 4 Å для пленки толщиной 120 нм. Наблюдаются и мелкие зерна с латеральными размерами 5-15 нм.

Из выше сказанного можно сделать вывод о том, что наличие пор связано с наследованием пленкой рельефа подложки, а ступени являются микрорельефом, присущим самой пленке. Такие системы протяженных пересекающихся ступеней в литературе называются «cross hatches» [128]. Этот рельеф характерен для релаксированных пленок с малой плотностью пронизывающих дислокаций, растущих по слоевому механизму. Огрубление поверхностного рельефа напряженной пленки В процессе пластической релаксации обусловлено скольжением пронизывающих дислокаций, каждая из которых оставляет на поверхности ступень. В образце толщиной 36 нм плотность ступеней, ориентированных по отношению друг к другу под углом 90°, в несколько раз меньше, нежели в образце толщиной 1500 нм.

Присутствие же дуговых ступеней (см. например рис. 3.28б) может свидетельствовать о наличии винтовых дислокаций. Известно, что когда величина вектора Бюргерса винтовой дислокации составляет несколько периодов решетки, то созданная ею макроскопическая ступень распадается на более низкие или элементарные ступени, что приводит к возникновению многозаходных спиралей. Дуговые ступени высотой 4 Å и радиусом 50-30 нм в пленке толщиной 130 нм в процессе роста пленки распадаются на ступени, высотой в полупериод решетки – 2 Å и расширяются до 50-70 нм. Кроме того, выходы винтовых дислокаций на поверхность в этих пленках наблюдался и группой профессора В.М. Мухортова посредством растровой электронной микроскопии после протравливания поверхности пленок в кислотном растворе (100 мл H2O + 5 мл HNO3 + 5 капель HF) [87].



Рис.3.34. Схематическое изображение эволюции доменной структуры с ростом толщины пленок.

На рис.3.34. представлено схематическое обобщение данных о доменной структуре для пленок различной толщины. Обобщенные данные об эволюции сегнетоэлектрической доменной структуры представлены в таблице 4.

Воспроизводимость морфологии распределения потенциального контраста на изображениях разного масштаба подтверждает достоверность полученных результатов для исследованных пленок толщиной 6, 12, 36, 64, 120, 330, 1500 нм. Поверхностный рельеф и сегнетоэлектрическая доменная структура этих пленок существенно зависят от их толщины. При этом существует критическая толщина, ниже которой пленках присутствуют только В аа-домены С вектором поляризации, ориентированным вдоль границы пленка – подложка, латеральные размеры которых уменьшаются в среднем от 100x1000 нм до 30x100 нм с увеличением толщины пленки от 6 до 36 нм. В пленках толщиной более 36 нм

присутствуют только 180-градусные *с*-домены с вектором поляризации, перпендикулярным границе раздела пленка – подложка. Размеры таких доменов увеличиваются от нескольких нанометров до 200х1000 нм с увеличением толщины пленки от 36 до 1500 нм. Существенной корреляции рельефа поверхности с сегнетоэлектрической доменной структурой не выявлено.

Таблица 4. Обобщенные данные о доменной структуре для пленок различной толщины [178].

Толщина пленки, нм	Ориентация доменов Дл относительно оч границы		Длина темных областей, нм		рина ных гей, нм	Примечания
	раздела	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	
6	аа-домены	100	1000	30	100	Преимущественная ориентация вдоль одного из направлений в плоскости границы раздела
12	аа-домены	100	300	30	100	Преимущественная ориентация вдоль одного из направлений в плоскости границы раздела, вытянутые области измельчаются
36	с-домены	5	10	5	10	Округлая форма, нет преимущественной ориентации, темных областей существенно меньше чем светлых
60	с-домены	5	10	5	10	Округлая форма, нет преимущественной ориентации, количество темных областей возрастает по сравнению с пленкой 36 нм
120	с-домены	30	150	30	50	Вытянутые области не имеющие выраженной ориентации
330	с-домены	50	300	30	70	Вытянутые области не имеющие выраженной ориентации
1500	с-домены	200	1000	70	200	Вытянутые области имеют небольшую преимущественную ориентацию вдоль одного из направлений в плоскости границы раздела

Данные, полученные методом ACM, согласуются с данными, полученными в Южном научном центре РАН группой профессора В.М. Мухортова на сканирующем микроскопе «Tesla» BS-613 после травления поверхности пленок в ортофосфорной кислоте для пленок толщиной более 60 нм [87]. В работе [87]

130

было отмечено, что средняя ширина положительных с-доменов пропорциональна толщине пленки с коэффициентом пропорциональности k = 0.28 для BST (70/30), увеличивающимся при увеличении концентрации бария в составе пленки.

Полученная зависимость доменной структуры от толщины пленки определяется величиной и знаком внутренних механических напряжений [179, 180, 181, 179, 182, 180, 183]. Анализ этих напряжений в пленках и подложке проводился на основе данных просвечивающей электронной микроскопии.

Заключение

Методом ACM проведено исследование доменной структуры гетероэпитаксиальных пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ толщиной 6, 12, 36, 64, 120, 330, 1500 нм на подложках MgO (001). Показано, что сегнетоэлектрическая доменная структура пленок существенно зависит от их толщины. При этом существует критическая толщина, ниже которой в пленках присутствуют только *аа*-домены с вектором поляризации, ориентированным вдоль границы пленка-подложка, латеральные размеры которых уменьшаются в среднем от 100х1000 нм до 30х100 нм с увеличением толщины пленки от 6 до 12 нм.

В пленках толщиной более 36 нм присутствуют только 180-градусные сдомены с вектором поляризации, перпендикулярным границе раздела пленка – подложка. Размеры таких доменов увеличиваются от нескольких нанометров до 200х1000 нм с увеличением толщины пленки от 36 до 1500 нм.

Полученная зависимость доменной структуры от толщины пленки определяется величиной и знаком внутренних напряжений. 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 превалируют суммарные сжимающие напряжения.

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 *аа*-доменов при снижении толнщины пленки вот 12 до 6 нм. Так как наличие антифазных границ, являясь эффективным фактором пиннинга при движении доменных стенок, 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, ACM проведено исследование молекулярной статики И 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, 2 с минимальной толщины около HM, не образуя начиная 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 <100> и ¹/₂ <100>.
- 2. Установлено, что релаксация напряжений происходит посредством образования ДН с векторами Бюргерса типа ¹/₂ a_{BST} <100>: в пленках до 12 нм ДН расположены выше границы раздела и 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 BPЭM-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 положительных *аа*-доменов уменьшаются с увеличением толщины пленки. В пленках толщиной более 36 нм существуют только *с*-домены, размеры положительных *с*-доменов увеличиваются с увеличением толщины пленки. Изменение типа доменной структуры определяется сменой знака внутренних напряжений с растягивающих на сжимающие.

Список используемых сокращений

ΑΓΦ	анализ геометрической фазы				
ACM	атомно-силовая микроскопия				
ВРЭМ	высокоразрешающая просвечивающая электронная				
	микроскопия				
ВЧ	высокочастотный				
ДН	дислокаций несоответствия				
МПЭО	микроскопии пьезоэлектрического отклика				
ПД	пронизывающая дислокация				
РЭМ	растровой электронной микроскопии				
СВЧ	сверхвысокочастотный				
ΦΑΡ	фазированной антенной решетке				
ФИП	фокусированный ионный пучок				
BST	титанат бария-стронция Ba(Sr)TiO3				
BST(80/20)	титанат бария-стронция с содержанием 80% бария и 20%				
	стронция				
DRAM	динамическая память с произвольной выборкой (dynamic				
	random access memory)				
EELS	спектроскопия энергетических потерь электронов (electron				
	energy loss spectroscopy)				
EDXS	энего-дисперсионный анализ рентгеновской				
	спектроскопии (energy dispersion x-ray spectroscopy)				
FEG	катоды с полевой эмиссией (field emission gun)				
HAADF STEM	сканирующе-просвечивающий режим электронного				
	микроскопа с использованием широкоуглового детектора				
	темного поля (high angle annular dark field scanning				
	transmission electron microscopy)				
MEMS	микроэлектромеханика				
PZT	титанат-цирконат свинца PbTi(Zr)O ₃				

Список 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.

 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 BaxSr1–xTiO3 Thin Films Driven by Phase Shifters for Reflectarray Applications. — Boston, 2000. — T. 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. — T. 60, 1. — C. 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 (Bal=xSrx)TiO3 thin films // Materials Science and Engineering B 2005 T 118

(Ba1-xSrx)TiO3 thin films // Materials Science and Engineering B. — 2005. — T. 118.
— C. 219–224.

 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. — T. 72, 17. — C. 2741.

9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — Москва : Наука, 1978. — 789 с.

 Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. Пер. Б.А. Струков, А.И. Лебедев.. — Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2001. — 440 с.

11. Ezhilvalavan S., Tseng T.-Y. Progress in the developments of (Ba,Sr)TiO3 (BST) thin films for Gigabitera DRAMs // Materials Chemistry and Physics. — 2000. — T.
65. — C. 227-248.

12. Ramirez A. P. Colossal magnetoresistance // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. —
T. 9. — C. 8171-8199.

13. Skinner S. J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes // International Journal Of Inorganic Materials. — 2001. — T. 3. — C. 113-121.

14. Kotecki D. E., Baniecki J. D., Shen H., Laibowitz R. B., Saenger K. L., Lian J. J., et al. (Ba,Sr)TiO3 dielectrics for future stacked-capacitor DRAM // IBM J. Res. Develop. — 1999. — T. 43, 3. — C. 367-382.

15. Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. // J. Phys. Chem. — 1993. — T. 97. — C. 2368-2377.

16. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.. — Москва : Наука; Физматлит, 1995. — 301 с.

17. Speck J.S., Pompe W. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films.
1. Theory // J. Appl. Phys. — 1994. — T. 76, 1. — C. 466-476.

18. Вендик О. Г., Ильинский Л. С., Смирнов А. Д., Хижа Г. С. // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, 4. — С. 772-777.

19. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ/ под ред. О.Г. Вендика. — Москва : Сов. Радио, 1979. — 172 с.

 В.Б. Широков Феноменологическое описание фазовых состояний твердых растворов сложных окислов: автореф. дисс. д.ф.-м.н.: 01.04.07 / Широков Владимир Борисович. — Ростов-на-Дону, 2009. 21. Remmel T., Gregory R., Baumert B. Haracterization of barium strontium titanate films using XRD // JCPDS-International Centre for Diffraction Data. — 1999. — C. 38-45.

22. Menoret C., Kiat J.M., Dkhil B., Dunlop M., Dammak H., Hernandez O. Structural evolution and polar order in Sr(1-x)BaxTiO3 // Phys. Rev. B., — 2002. — T. 65. — C. 224104.

23. Muralt P. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: A review // J. Micromech. Microeng.. — 2000. — T. 10. — C. 136-146.

24. Acikel B., Taylor T.R., Hansen P.J., Speck J.S, York R.A. A new high performance phase shifter using BaxSr(x-1) thin films // IEEE Microwave and Wireless components Letters. — 2002. — T. 12. — C. 237-239.

25. Kozyrev A.B., Ivanov A.V., Samoilova T.V., Soldatenkov O.I., Sengupta L.C.,
Rivkin T.V., Carlson C.M., Parilla P.A., Ginley D.S. Microwave phase shifter
employing SrTiO3 ferroelectric varactors. // Integrated ferroelectrics. — 1999. — T. 1,
24. — C. 287-295.

26. Tibell T., Ahn C.H., Triscone J.-M. Ferroelectricity in thin perovskite films // Appl. Phys. Lett. — 1999. — T. 75. — C. 856.

27. Ghosez P., Rabe K.M. A microelectronic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO3 ultrathin films // Appl. Phys. Lett. — 2000. — T. 76. — C. 2767.

28. Roelofs A., Schneller T., Szot K., Waser R. Towards the limit of ferroelectric nanosized grains // Nanotechnology. — 2003. — T. 14. — C. 250.

29. Tideke S., Schmitz T., Prime K., Roelofs A., Schneller T., Kall U., Waser R.,

Ganpule C.S., Nagarajan V., Stanishevsky A., Ramesh R. Direct hysteresis

measurements of single nanosized ferroelectric capacitors contacted with an atomic

force microscope // Appl. Phys. Lett. — 2001. — T. 79. — C. 3678.

30. Morrison F.D., Ramsay L., Scott J.F. igh aspect ratio piezoelectric strontium-

bismuth-titanate nanotubes // J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — T. 15. — C. L527. 31. Baskaran N., Ghule A., Bhongale C., al. et Phase transformation studies of ceramic BaTiO3 using thermo-Raman and dielectric constant measurements // J. Appl. Phys. — 2002. — T. 91. — C. 10038. 32. Разумов С.В., Тумаркин А.В., Сыса М.В., Гагарин А.Г. Электрофизические свойства тонких пленок BaxSr1–xTiO3, выращенных на подложках диоксида кремния // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29, 5. — С. 1-7.

ЗЗ. Парнес М.Д., Вендик О.Г., Васильев А.Н., Логачев П.В., Шифман Р.Г.
 Проходной фазовращатель на основе сегнетоэлектрических управляющих
 элементов для работы в составе фазированной антенной решетки // Радиотехника.
 — 2009. — Т. 10. — С. 128-133.

34. Romanofskiy R.R., Van Keuls F.W., Warner J.D., Mueller C.H., Alterovitz S.A., Miranda F.A., Qureshi A.H. Materials Research Society Symposium Proceedings // Analysis and optimization of thin-film ferroelectric phase shifters. — 2000. — T. 603. — C. 3-14.

35. Alpay S.P., Misirlioglu I.B., Nagarajan V., Ramesh R. Can interface dislocations degrade ferroelectric properties? // Appl. Phys. Lett.. — 2004. — T. 85. — C. 2044.
36. Horikawa T., Mikami N., Makita T., Tanimura J., Kataoka M., Sato K., Nunoshita M. Dielectric properties of (Ba, Sr)TiO thin films deposited by RF sputtering // Japan Journal of Applied. Physics. — 1993. — T. 32, 9B. — C. 4126–4130.

37. Афросимов В.В., Ильин Р.Н., Карманенко С.Ф., Сахаров В.И., Серенков И.Т.
 Влияние свойств подложек на морфологию поверхности нанометровых пленок
 BaxSr1-xTiO3 // ФТТ. — 2003. — Т. 45, 6. — С. 1070-1075.

38. 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 Ba0.5Sr0.5TiO3 films grown on MgO substrates // Appl. Phys. Lett. — 2002. — T. 81, 23. — C. 4398-4400.

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

40. Мухортов В.М., Головко 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, 12. — С. 87-91.

41. Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., al. et // Ferroelectrics. — 2000. — T. 247. — C. 75-83.

42. Мухортов В.М., Головко 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, 23. — С. 75-80.

43. Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачев Г.Н. Создание наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов путем трехмерного упорядочения атом-кластер-кристалл // Вестник Южного научного центра РАН. — 2006. — Т. 2, 1. — С. 30–36.

44. van der Merwe J.H. Crystal interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals, Part II. Finite overgrowths // J. Appl. Phys.. — 1963. — T. 34. — C. 117,123.

45. Современная кристаллография. под. ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова, Л.А. Шувалова. — Москва : Наука, 1980. — Т. 3 : 401 с.

46. Misirlioglu I.B., Vasiliev A.L., Alpay S.P., Aindow M., Ramesh R. Defect microstructures in epitaxial PbZr0.2Ti0.8O3 films grown on (001) SrTiO3 by pulsed laser deposition // J. Mater. Sci. — 2006. — T. 41. — C. 697–707.

47. Misirlioglu I.B., Vasiliev A.L., Aindow M., Alpay S.P., Ramesh R. Threading dislocation generation in epitaxial (Ba,Sr)TiO3 films grown on <001> LaAlO3 by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Let.. — 2004. — T. 84, 10. — C. 1742.

48. Болховитининов Ю.Б., Дерябин А.С., Гутаковский А.К., Ревенко М.А.,

Соколов Л.В. О зарождении дислокаций несоответствия с поверхности при выращивании пленок GeSi/Si (001) методом низкотемпературной (300 – 4000C) молекулярной эпитаксии // Физика и техника полупроводников. — 2006. — Т. 40, 3. — С. 324-331.

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

50. Труханов Е.М. Свойства дислокаций несоответствия и псевдодислокаций, не типичные для дефектов однородных кристаллов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2010. — Т. 1. — С. 43-51.

51. Лошкарев И.Д., Труханов Е.М., Романюк К.Н., Качанова М.М. Теоретическое и экспериментальное определение начальной стадии пластической релаксации напряжений несоответствия в гетеросистеме подложка(111) - островки пленки // Известия РАН. Серия физическая. — 2012. — Т. 76, 3. — С. 425-428.

52. Nishida A., Nakagawa K., Murakami E., Miyao M. Elimination of misfit

dislocations in Si1–x Ge x /Si heterostructures by limited-area molecular-beam epitaxial growth // J. Appl. Phys.. — 1992. — T. 71. — C. 5913.

53. Vescan L., Stoica T., Dieker C., Luth H. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — Pittsburgh, PA, 1993. — T. 298. — C. 45.

54. Fitzgerald E.A. The effect of substrate growth area on misfit and threading dislocation densities in mismatched heterostructures // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1989.
— T. 7. — C. 782.

55. Kamat S.V., Hirth J.P. Dislocation injection in strained multilayer structures // J. Appl. Phys. — 1990. — T. 67, 11. — C. 6844-6850.

56. Perovic D.D., Houghton D.C. MRS // "Barrierless" misfit dislocation nucleation in SiGe/Si strained layer epitaxy. — Pittsburg, PA, 1992. — T. 263.

57. LeGoues F.K., Meyerson B.S., Morar J.F., Kirchner P.D. Mechanism and conditions for anomalous strain relaxation in graded thin films and superlattices // J. Appl. Phys..
— 1992. — T. 71. — C. 4230.

58. Capano M.A. Multiplication of dislocations in Si1-xGex layers on Si(001) // Phys.
Rev. B. — 1992. — T. 45. — C. 11768.

59. Yang W.H., Srolovitz D.J. Cracklike surface instabilities in stressed solids // Phys. Rev. Lett. — 1993. — T. 71. — C. 1593-1596.

60. Tersoff J., LeGoues F.K. Competing relaxation mechanisms in strained layers // Phys. Rev. Lett. — 1994. — T. 72, 22. — C. 3570.

61. Jesson D.E., Pennycook S.J., Baribeau J.-M., Houghton D.C. Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation // Phys. Rev. Lett. — 1993. — T. 71, 11. — C. 1744-1747.

62. Pan X.Q., Sun H.P., Haeni J.H., Schlom D.G. Structural evolution of dislocation half-loops in epitaxial BaTiO // Appl. Phys. Lett.. — 2004. — T. 85, 11. — C. 1967-1969.

63. Damjanovic D. // Rep. Prog. Phys.. — 1998. — T. 61. — C. 1267-1324.

64. Ramesh R., Chan W.K., Wilkens B., Gilchrist H., Sands T., Tarascon M.,

Keramidas V.G., Fork K., Lee J., Safari A. Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures // Appl. Phys. Lett.. — 1992. — T. 61. — C. 1537.

65. Speck J.S., Seifert A., Pompe W., Ramesh R. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. II.
Experimental verification and implications // J.Appl. Phys. — 1994. — T. 76. — C. 477.

66. Nagarajan V., Jia C.J., Kohlstedt H., Waser R., Misirlioglu I.B., Alpay S.P., Ramesh R. Misfit dislocations in nanoscale ferroelectric heterostructures // Appl. Phys. Let. — 2005. — T. 86. — C. 192910.

67. Kim Y.S., Kim D.H., Kim J.D., Chang Y.J., Noh T.W., Kong J.H., Char K., Park Y.D., Bu S.D., Yoon J.-G., Chung J.-S. Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO3 films // Appl. Phys Lett. — 2005. — T. 86. — C. 102907.

68. Lichtensteiger C., Triscone J.-M., Junquera J., Ghosez P. // Phys. Rev. Lett. — 2005. — T. 94. — C. 047603.

69. Разумов С.В., Тумаркин А.В. Электрофизические свойства тонких пленок ТБС различного состава в СВЧ диапазоне // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, 16. — С. 17-22.

70. Streiffer S.K. Dielectric Phenomenology. — Argonne National Laboratory, 2000.
— 46 c.

71. Yuzyuk Yu.I., Simon P., Zakharchenko I., al. et // Phys. Rev. B., — 2002. — T. 66.
— C. 052103.

72. Kim S.S., Je J.H. Real-time synchrotron x-ray scattering study of an epitaxial BaTiO3 thin film during heating // J. Mater. Res.. — 1999. — T. 14, 9. — C. 3734.

73. He F., Wells B.O., Shapiro S.M. // Appl. Phys. Lett.. — 2003. — T. 83. — C. 123.
74. Haeni J.H., Irvin P., Chang W., Uecker R., Reiche P., Li Y.L., Choudhury S., Tian W., Hawley M.E., Craigo B., Tagantsev A.K., Pan X.Q., Streiffer S.K., Chen L.Q., Kirchoefer S.W., Levy J., Schlom D.G. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO3 // Nature. — 2004. — T. 430. — C. 758-761.

75. Yang Z.Q., Hendriks R., Aarts J., et al. // Phys. Rev. B.. — 2003. — T. 67. — C. 024408.

76. Snoec E., Lubk A., Magen C., Rossell M.D., Gatalan G., Noheda B., Hytch M. 10th Multinational Congress on Microscopy // Simulations mapping of strain and electric polarization across ferroelectric domain wall. — 2011. — C. 27-28.

77. Gatalan G., Sinnamon L.J., Gregg J.M. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films // J. Phys.: Cond. Matt.. — 2004. — T. 16, 13. — C. 2253-2264.

78. Canedy C.L., Li H., Alpay S.P., Salamanca-Riba L., Roytburd A.L., Ramesh R.
Dielectric properties in heteroepitaxial Ba0.6Sr0.4TiO3 thin films: effect of internal stresses and dislocation-type defects // Appl. Phys. Lett.. — 2000. — T. 77. — C. 1695.
79. Chu M.-W., Szafraniak I., Scholz R., Harnagea C., Hesse D., Alexe M., Gusele U. // Nat. Mater.. — 2003. — T. 3. — C. 87.

80. Skulski R., Wawrzala P. The results of computerized simulation of the influence of dislocations on the degree of phase transition diffusion in BaTiO3 // Physica B. — 1996. — T. 223, 2-3. — C. 173-178.

81. Yu S.H., Li Y.L., Chen L.Q. // J. Appl. Phys. — 2003. — Т. 94. — С. 2542.
82. Разумов С.В., Тумаркин А.В. Электрофизические свойства тонких пленок
BaxSr1-xTiO3 различного состава в СВЧ диапазоне // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, 16. — С. 17-21.

83. Ohtomo A., Hwang H.Y. A high mobility electron gas at the LaAlO3/SrTiO3 heterointerface // Nature. — 2004. — T. 427. — C. 423-426.

84. Tibell T., Ahn C.H., Triscone J.-M. Ferroelectricity in thin perovskite films // Appl.
Phys. Lett. — 1999. — T. 75, 6. — C. 856-858.

85. Fong D.D., Stephenson G.B., Streiffer S.K., Eastiman J.A., et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films // Science. — 2004. — T. 304. — C. 1650-1653.

86. Современная кристаллография. под. ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова,Л.А. Шувалова. — Москва : Наука, 1980. — Т. 1 : 375 с.

87. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок. Учебное пособие для студентов физического факультета.. — Ростов-на-дону, 2007. — 84 с.

88. Мухортов В.М., Головко 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 // ЖТФ. — 2010. — Т. 80, 3. — С. 77-82.

89. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy. — Springer. — 675
c.

90. Lentzen M. Progress in aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy using hardware aberration correction // Microsc. Microanal.. — 2006. — T.
12. — C. 191-205.

91. Rose H. Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-moltage transmission electron microscope // Optic. — 1990. — T. 85. — C. 19-24.

92. Haider M., Braunshausen G., Schwan E. Correction of the spherical aberration of 200 kV TEM by means of a hexapole-corrector // Optic. — 1995. — T. 99. — C. 167-179.

93. Haider M., Rose H., Uhlemann S., Kabius B., Urban K. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope // J. Elect. Microsc. — 1998. — T. 47. — C. 395-405.

94. Jia C.-L., Mi S.-B., Urban K., Vrejoiu I., Alexe M., Hesse D. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films // Nature materials. — 2008. — T. 7. — C. 57-61.

95. Jia C.L., Mi S.B., Urban K. 17h International microscopy congress // Atomic-scale study of structure and lattice defects in thin films of oxides. — Rio de Janeiro, 2010. — C. 94-95.
96. Haider M., Uhlemann S., Schwan E., Rose H., Kabius B., Urban K. Electron microscopy image enhanced // Nature. — 1998. — T. 392. — C. 768.

97. Varela M., Lupini A.R., van Benthem K., Borisevich A., Chisholm M.F., Shibata N., Abe E., Pennycook S.J. Materials Characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope // Annu. Rev. Mater. Res. — 2005. — T. 35. — C. 539–569.

98. Krivanek O., Bacon N., Corbin G., Dellby N., Elston B., Hrncirik P., Keyse R., Murfitt M., Own K., Woodruff J., Szilagyi Z. 8th Multinational Congress on Microscopy // Atomic resolution nanoanalysis. — 2007. — C. 3-8.

99. Kurata H., Isojima S., Kawai M., Shimakawa Y., Isoda S. local analysis edge dislocation core BaTiO3 thin film by STEM-EELS // J. of Microscopy. — 2009. — T. 236. — C. 128-131.

100. Hovi A. 8th multinational congress on microscopy // Обзор 50 лет визуализации дислокаций.

101. Pennycook S.J., Berger S.D., Culbertson R.J. Z-contrast imaging of dopant precipitation and redistribution during solid and liquid phase epitaxial growth of ion-implanted Si // J. Microsc.. — 1986. — T. 144. — C. 229.

102. Hartel P., Rose H., Dinges C. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM // Ultramicroscopy. — 1996. — T. 63, 2. — C. 93-114.

103. Williams D.B., Carter C.B. New York and London: Plenum Press // Transmission electron microscopy. — 2006. — C. 729.

104. Kotaka Y., Yamazaki T., Kataoka Y. Atomic-resolution imaging and analysis with cs-corrected scanning transmission electron microscopy // Fujitsu Scientific Technical Journal. — 2010. — T. 46, 3. — C. 249-256.

105. Varela M., Findlay S. D., Lupini A.R., Christen H.M., Borisevich A.Y., Dellby N., Krivanek O.L., Nellist P.D., Nellist P.D., Oxley M.P., Allen L.J., Pennycook S.J.
Spectroscopic imaging of single atoms within a bulk solid // Phys. Rev. Lett. — 2004.
— T. 92, 9. — C. 095502.

106. Hÿtch M.J., Stobbs W.M. Quantitative comparison of high resolution TEM images with image simulations Original Research Article // Ultramicroscopy. — 1994. — T. 53, 3. — C. 191-203.

107. De Graf M. Introducing to conventional transmission electron microscopy. — Cambridge, UK : Cambridge Univ. Press, 2003.

108. Kirkland E.J. Image Simulation in Transmission Electron Microscopy. — Ithaca, N.Y. : Cornell University, 2006.

109. Kirkland E.R. Plenum // Advanced computing in electron microscopy. — New York, 1998.

110. 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.

111. King-Smith R.D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids //
Phys. Rev. B. — 1993. — T. 47. — C. 1651.

112. Ban Z.-G., Alpay S.P. Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis // J. Appl. Phys. — 2002. — T. 91. — C. 9288.

113. Oh S.H., Jang H.M. 2000 // Phys. Rev. B.. — T. 62. — C. 14757.

114. Pertsev N.A., Kukhar V.G., Kohlstedt H., Waser R. Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial Pb(Zr1-xTix)O3 thin films // Phys.Rev. B., — T.
67. — C. 054107.

115. Emelyanov A.Y., Pertsev N.A., Kholkin A.L. Effect of external stress on ferroelectricity in epitaxial thin films // Phys. Rev. B.. — 2002. — T. 66. — C. 214108.
116. Taylor T.R., Hansen P.J., Acikel B., Pervez N., York R.A., Streiffer S.K., Speck J.S. Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films // Appl. Phys. Lett.. — 2002. — T. 80. — C. 1978-1980.
117. Yano Y., Iijima K., Terashima T., Bando Y., Watanabe Y., Kasatani H., Terauchi H. Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO3 films on Pt electrodes by reactive evaporation // J. Appl. Phys.. — 1994. — T. 76. — C. 7833.

118. Jiang Q., Gao Y.-H. Nonlinear dielectric response of epitaxial Ba0.6Sr0.4TiO3 thin films // Eur. Phys. J. B. — 2005. — T. 46. — C. 193–199.

119. ABINIT. — http://www.abinit.org/.

120. VASP. — http://cmp.univie.ac.at/research/vasp/.

121. CRYSTAL. --- http://www.crystal.unito.it/.

122. Meyer B., Vanderbilt D. Ab initio study of ferroelectric domin walls in PbTiO3 // Phys. Rev. B. — 2002. — T. 65. — C. 104111.

123. Wu X., Vanderbilt D. Theory of hypotetical ferroelectric superlattices

incorporating head-to-head and tail-to-tail 180 domain walls // Phys. Rev. B. — 2006. — T. 73. — C. 020103(R).

124. Ghosez Ph., Rabe K.M. Microscopic model of ferroelectricity in stress-free

PbTiO3 ultrathin films // Appl. Phys. Lett. — 2000. — T. 76, 19. — C. 2767-2769.

125. Meyer B., Vanderbilt D. Phys. Rev. B // Ab initio study of BaTiO3 and PbTiO3

surfaces in external electric fields. — 2001. — T. 63, 20. — C. 205426.

126. Gale J.D. General Utility Lattice Program. Manual.

127. Măicăneanu S.A. Atomistic simulation of oxide materials with catalytic properties // PhD thesis. — Cranfield University , 2001.

128. Sepliarsky M., Asthagiri A., Phillpot S.R., Stachiotti M.G., Migoni R.L. Atomiclevel simulation of ferroelectricity in oxide materials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. — 2005. — T. 9. — C. 107–113.

129. Smith W., Forester T.R. he DL_POLY Molecular Simulation Package // URL: http://www.dl.ac.uk/TCSC/Software/DL_POLY. — 1999.

130. Gale J.D. // Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. — 1997. — T. 93.
— C. 93.

131. Gay D.H., Rohl A.L. // Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. —
1995. — T. 91. — C. 925-936.

132. Maphanga R.R., Parker S.C., Ngoepe P.E. Atomistic simulation of the surface structure of electrolytic manganese dioxide // Surf. Sci.. — 2009. — T. 603. — C. 3184–3190.

133. Kolosov O., Gruverman A., Hatano J., Takahashi K., Tokumoto H. // Phys. Rev.
Lett. — 1995. — T. 74. — C. 4309.

134. Damjanovic D. // Rep. Prog. Phys.. — 1998. — T. 61. — C. 1267.

135. Анкудинов А.В., Титков А.Н. // ФТТ. — 2005. — Т. 47, 6. — С. 1110-1117.

136. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких пленок. . — Москва : Мир, 1968. — 574 с.

137. Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. Справочное руководство под ред. В.М. Косевича и Л.С. Палатника.. — Москва : Наука, 1976.

138. Каули Дж. Физика дифракции. пер. с англ. под ред. Пинскера З.Г.. — Москва: Мир, 1979.

139. King V.E., Campbell G.H. Detrmination of thikness and defocus by quantitative comparision of experimental and simulated high-resolution images // Ultramicroscopy.
— 1993. — T. 51. — C. 128-135.

140. Diamond. — http://www.crystalimpact.com/diamond/.

141. HyperChem. — http://www.hyper.com/.

142. GDIS. — http://gdis.seul.org/.

143. GULP. — http://projects.ivec.org/gulp/.

144. Hytch M.J., Snoeck E., Kilaas R. // Ultramicroscopy. — 1998. — Т. 74. — С. 131. 145. 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.

146. Van Aert S., Verbeeck J., Bals S., Erni R., Van Dyck D., Van Tendeloo G. 17h International microscopy congress // Model-based electron microscopy: from images toward high precision measurements of unknown structure parameters. — Rio de Janeiro, 2010. — C. 248-249.

147. Van Aert S., Verbeeck J., Erni R., Bals S., Luysberg M., Van Dyck D., Van Tendeloo G. Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark

field scanning transmission electron microscopy // Ultramicroscopy. — 2009. — T. 109. — C. 1236-1244.

148. Browning N.D., Buban J.P., Chi M., Gipson B., Herrera M., Masiel D.J., Mehraeen S., Morgan D.G., Okamoto N.L., Ramasse Q.M., Reed B.W., Stahlberg H. The application of scanning transmission electron microscopy (STEM) to the study of nanoscales systems // Modelig nanoscale imaging in electron microscopy. eds. Th. Vogt, W. Dahmen, P. Binev. — Springer, 2012.

149. Мухортов В.М., Головко 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.

150. Мухортов В.М., Головко 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.

151. Кускова А.Н., Жигалина О.М., Чувилин А.Л, Мухортов В.М., Головко 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-МgO. — Москва, 2007. — С. 298.

152. 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. — Черноголовка, 2012. — С. 38.

153. Жигалина О.М., Мухортов В.М., Головко Ю.И., Чувилин А.Л., Кускова А.Н. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки Ba0.8Sr0.2TiO3 на подложках MgO // Наноматериалы и наноструктуры. — 2011. — Т. 2, 1. — С. 23-25.

154. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головко 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.

155. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Мухортов В.М., Головко 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.

156. 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. 157. Жигалина О.М., Кускова А.Н., Чувилин А.Л., Мухортов В.М., Головко 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

158. Zhigalina O., Kuskova A., Chuvilin A., Mukhortov V., Kaiser U. EURODIM-2010 // Visualization and modelling of BST-MgO interface. — Печ, Венгрия, 2010. — С. A19.

на подложках MgO. — Черноголовка, 2008. — С. 23.

159. 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. — Черноголовка, 2012. — С. 36.

160. Шаскольская М.П. Кристаллография. — Москва : Высшая школа, 1984. — 386 с.

161. Мухортов В.М., Головко 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. 162. Jiang J.C., Lin Y., Chien C.L., Chu C.W., Meletis E.I. Microstructures and surface step-induced antiphase boundaries in epitaxial ferroelectric Ba0.6Sr0.4TiO3 thin film on MgO // J. Appl. Phys. — 2002. — T. 91. — C. 3188-3192.

163. Sayle D.C., Watson G.W. The atomistic structures of MgO/SrTiO3(001) and
BaO/SrTiO3(001) using simulated amorphization and recrystallization // J. Phys. Chem.
B. — 2001. — T. 105. — C. 5506–5514.

164. Mi S.B., Jia C.L., Faley M.I., Poppe U., Urban K. High-resolution electron microscopy of microstructure of SrTiO3/BaZrO3 bilayer thin films on MgO substrates // J. Crystallogr. Growth. — 2007. — T. 300. — C. 478–482 .

165. 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. — Черноголовка, 2014. — Т. 1. — С. 30-31.

166. Кускова А.Н. Х Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" // Комплексное исследование пленок Ba0.8Sr0.2TiO3 на подложках MgO. — Москва, 2013. — С. 399-400.

167. Buban J.P., Chi M., Masiel D.J., Bradly J.P., Jiang B., Stahlberg H., Browning N.D. Structural variability of edge dislocation in SrTiO3 low-angle [100] tilt grain boundary // J. Mater. Res. — 2009. — T. 24, 7. — C. 2191-2199.

168. Zhang Z., Sigle W., Kurtz W., Ruhle M. Electronic and atomic structure of a dissociated dislocation in SrTiO3 // Phys. Rev. B. — 2002. — T. 66. — C. 214112.
169. Jia C.L., Thust A., Urban K. Atomic-scale analysis of the oxygen configuration at a SrTiO3 dislocation core // Phys. Rev. Lett. — 2005. — T. 95. — C. 225506.
170. Tinte S., Stachiotti M.G., Phillpot S.R., Sepliarsky M., Wolf D., Migoni R.L.
Ferroelectric properties of BaxSr1–xTiO3 solid solutions obtained by molecular dynamics simulation // J. Phys.: Condens. Matter. — 2004. — T. 16. — C. 3495–3506.
171. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.D. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides // J. Mater. Chem.. — 1994. — T. 4. — C. 831-837.

172. Fleming S., Rohl A. GDIS: a visualization program for molecular and periodic systems // Z Kryst. — 2005. — T. 220. — C. 580-584.

173. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C: Solid State Phys.. — 1985. — T. 18. — C. 1149-1161.

174. Long Y., Chen N.X., Wang H.Y. Theoretical investigations of misfit dislocations in Pd/MgO(001) interfaces // J. Phys.: Condens. Matter.. — 2005. — T. 17. — C. 6149–6172.

175. Chen N.X. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics // Phys. Rev. Lett.. — 1990. — T. 64. — C. 1193.

176. Chen N.X., Rong E.Q. Unified solution of the inverse capacity problem // Phys. Rev. E. — 1998. — T. 57. — C. 1302.

177. Еремеев С.В., Немирович-Данченко Л.Ю., Кулькова С.Е. Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела Nb/Al2O3 и Ni/ZrO2 // ФТТ. — 2008. — Т. 50, 3. — С. 523-532.

178. 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.

179. 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. — Черноголовка. — С. 86.

180. 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. — C. 345.

181. Zhigalina O.M., Gaynutdinov R.V., Kuskova A.N., Khmelenin D.N., Mukhortov V.M. EMF 12 th European meeting on ferroelectricity // Vizualization of domain structure in BST films with different thickness grown on MgO substrates. — Бордо, Франция, 2011. — С. 103.

182. 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 Ba0.8Sr0.2TiO3 на подложках MgO. — Черноголовка, 2013. — С. 384.

183. Kuskova A.N., Gainutdinov R.V., Zhigalina O.M. PFM-2014 // Evaluation of the domain structure in ultrathin BST films. — Екатеринбург, 2014.

184. Milman V., Winkler B., White J.A., Pickard C.J., Payne M.C., Akhmatskaya E.V., Nobes R.H. Int. J. Quantum Chem. // Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study. — 2000. — T. 77. — C. 895-910.