

Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов

А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, А.А.Каменев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–1492

Центр исследований и разработок ЮКОС

119333 Москва, Ленинский просп., 55/1, стр. 2, факс (095) 730–6102

Рассмотрены методы синтеза новых оксидных соединений и тонкопленочных материалов, основанные на применении гетероэпитаксии. Изложена термодинамическая модель и теория эпитаксиальной стабилизации, объяснена роль термодинамических и структурно-геометрических факторов, определяющих возможность эпитаксиальной стабилизации неустойчивых фаз. Показано, как эпитаксиальная стабилизация может быть использована при создании гетероструктур с особыми электрическими свойствами. Обсуждены особенности структурных отношений материалов пленок и подложек, приводящие к получению тонких пленок с различной варианностью.

Библиография — 128 ссылок.

Оглавление

I. Введение	932
II. Эпитаксиальная стабилизация	933
III. Вариантные структуры	946
IV. Заключение	951

I. Введение

Эпитаксия — ориентированное нарастание одного кристалла на другом — давно используется для синтеза тонкопленочных материалов. Это наиболее простой и экономичный способ получения структурно совершенных пленочных материалов, успешно заменяющих монокристаллы большого диаметра. Существуют многочисленные примеры применения эпитаксиальных процессов в технологии элементарных полупроводников: гетероэпитаксия пленок кремния на поверхности монокристаллического сапфира, получение пленок твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ на поверхности монокристаллических кремниевых пластин, автоэпитаксия кремния на пластинах кремния и т.д. С помощью эпитаксии можно получать материалы с различной шириной запрещенной зоны. Наиболее впечатляющие результаты в создании

полупроводниковых материалов семейства $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ для оптоэлектроники достигнуты благодаря использованию этого метода. С помощью эпитаксии удалось получить слои с низкой концентрацией дефектов, а также периодические структуры с чередованием множества слоев различного состава, толщина которых измеряется единицами нанометров. Для синтеза подобных структур разработана МОС-гидридная технология, создано специальное высокоавтоматизированное оборудование (в частности, оборудование фирмы «AIXTRON», которое получило широкое распространение).

В отличие от эпитаксии полупроводников, эпитаксия оксидов как научное и технологическое направление еще далека от совершенства, хотя необходимость использования оксидных материалов в полупроводниковой технике уже давно осознана. Такое отставание вызвано многими причинами и в первую очередь — большим разнообразием структур и химических свойств оксидов. Возможность эпитаксиального сращивания оксидов, относящихся к различным структурным типам и характеризующихся различными параметрами решеток, во многих случаях не исследована. Необходимость применения высокой температуры и, как правило, высокого парциального давления кислорода способствует протеканию побочных химических реакций оксидов, в том числе с продуктами поверхностного окисления полупроводников. Эти обстоятельства сильно осложняют получение эпитаксиальных оксидных материалов. Но наряду с этим структурное и химическое разнообразие оксидов обуславливает более разнообразные (чем в случае полупроводников) проявления эпитаксии, а также открывает новые возможности для применения этого явления.

В настоящем обзоре рассмотрены два оригинальных метода получения новых тонкопленочных оксидных мате-

А.Р.Кауль. Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, заведующий лабораторией химии координационных соединений.

Телефон: (095)939–1492, e-mail: kaul@inorg.chem.msu.ru

О.Ю.Горбенко. Доктор химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–1492, e-mail: gorbenko@inorg.chem.msu.ru

А.А.Каменев. Кандидат химических наук, научный сотрудник Центра исследований и разработок ЮКОС.

Телефон: (095)730–6101 (доб. 2–26).

Область научных интересов авторов: химия твердого тела; новые неорганические функциональные материалы; получение, структура и свойства тонких пленок; координационная химия летучих металлоорганических соединений.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

риалов — эпитаксиальная стабилизация неустойчивых фаз и создание вариантных структур. В обзоре преимущественно представлены работы авторов, проводящих исследования в области химии и физики тонких оксидных пленок на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

II. Эпитаксиальная стабилизация

1. Принципы эпитаксиальной стабилизации

В последние 15 лет проводятся интенсивные исследования в области получения эпитаксиальных пленок многокомпонентных сложных оксидов. Объектами пристального внимания исследователей стали соединения, относящиеся к типу перовскита или родственные ему, обладающие уникальными свойствами. К ним относятся высокотемпературные сверхпроводники семейств $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R — PЗЭ) и $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$, сегнетоэлектрики $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ и $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, материалы с колоссальным магнетосопротивлением $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$, электрон-ионные проводники $\text{La}_{1-x}(\text{Sr},\text{Ca})_x\text{CoO}_3$.

Большие усилия были направлены на развитие методов получения многокомпонентных оксидных пленок, таких как химическое осаждение из паров летучих соединений (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD), импульсное лазерное испарение (PLD), магнетронное напыление и т.д. При всех различиях у этих методов есть одна общая черта — лежащие в их основе процессы массопереноса инконгруэнтны, т.е. в процессе переноса вещества из мишени или газовой фазы на подложку соотношение катионных компонентов в той или иной степени изменяется. Это часто приводит к нарушению стехиометрического катионного состава пленок и, как правило, к появлению вторых фаз (включений). Чтобы получить однофазные эпитаксиальные пленки, обычно приходится последовательно корректировать состав мишени или поток паров летучих компонентов, основываясь на результатах элементного анализа пленок.

При рассмотрении результатов фазового анализа эпитаксиальных пленок с нарушенной катионной стехиометрией было обнаружено, что примесные фазы очень часто отличаются от тех, которые следовало ожидать на основании известных фазовых диаграмм соответствующих систем. Кроме того, было найдено, что рост однофазных эпитаксиальных пленок часто происходит в термодинамических условиях (P_{O_2} и T), в которых данное соединение в виде объемного материала (поликристаллического порошка, керамики или монокристалла) термодинамически нестабильно. Эти явления имеют общую природу и могут быть объяснены стабилизацией фаз за счет эпитаксии на подложке или за счет эпитаксии, возникающей на границе раздела двух одновременно образующихся фаз (матрицы и включения).

Впервые на взаимосвязь между образованием метастабильных фаз и эпитаксией обратил внимание Данков^{1,2} при выращивании оксидных слоев на металлах. Позже в работах Ван-дер-Мерве^{3,4} был дан глубокий теоретический анализ роста эпитаксиальных слоев. На основании полученных им данных был сформулирован принцип структурного и размерного соответствия (принцип Данкова–Ван-дер-Мерве). В применении к явлениям эпитаксиальной стабилизации его можно сформулировать следующим образом: при конкурентном образовании новых фаз на поверхности подложки преимущество получают фазы, когерентные подложке. В отечественной литературе этот принцип чаще именуют принципом Данкова–Конобеевского.

Явления возникновения метастабильных фаз на поверхности монокристаллов могут иметь как термодинамическую, так и кинетическую природу. Принцип Данкова–Ван-дер-Мерве применим, по-видимому, как к системам, в

которых диффузия частиц в растущем слое достаточна, чтобы обеспечить равновесие фаз, так и к системам, в которых диффузия заторможена.

В рассматриваемых нами системах рост эпитаксиальных пленок сложных оксидов происходит, как правило, при высоких температурах ($\sim 600-900^\circ\text{C}$), т.е. доминирует термодинамический фактор. В зависимости от структурного соответствия пленки и подложки возможно образование как эпитаксиальных, так и поликристаллических пленок. Опыт показывает, что фазовый состав поликристаллических пленок не отличается от того, который предсказывают равновесные фазовые диаграммы для данного элементного состава, а число фаз подчиняется правилу фаз Гиббса. Кроме того, фазовый состав воспроизводится в последовательных экспериментах по получению пленок и не изменяется в ходе длительных отжигов при температуре получения пленки. Эти наблюдения доказывают, что поликристаллические оксидные слои, образующиеся на подложках в указанном интервале температур, весьма близки к состоянию истинного термодинамического равновесия,[†] хотя процесс роста пленки из газовой фазы, бесспорно, является неравновесным.

Что же касается эпитаксиальных пленок, получаемых в тех же условиях, то их фазовый состав также воспроизводим и также не изменяется после продолжительного отжига при температуре роста пленки, однако в отличие от поликристаллических пленок, фазовый состав эпитаксиальных пленок часто не соответствует предсказанному на основании равновесной фазовой диаграммы. В то же время эпитаксиальные пленки, по сравнению с поликристаллическими пленками идентичного состава, гораздо ближе к идеальному монокристаллу и характеризуются более низкой свободной энергией, поскольку они не имеют развитой внутренней поверхности поликристалла. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые отклонения фазового состава оксидных эпитаксиальных пленок от предсказанного на основании равновесных фазовых диаграмм, построенных для объемных состояний, имеют термодинамическое происхождение. Причиной таких отклонений служит образование новых равновесных фазовых соотношений в материале пленки. Последние являются следствием уменьшения свободной энергии системы за счет уменьшения вклада свободной энергии поверхности раздела пленка/подложка при их структурной когерентности.

Можно дать термодинамическое определение эпитаксиальной стабилизации (ЭС) как явления расширения $P-T$ -пространства термодинамически устойчивого существования эпитаксиальной фазы по сравнению со свободным от подложки объемным состоянием этой фазы.

В табл. 1 приведены примеры эпитаксиальной стабилизации, проявившейся в метаморфизме простых и сложных оксидов, образовании новых оксидных фаз, а также в стабилизации соединений, содержащих металлы в неустойчивых степенях окисления.

Данная таблица не претендует на исчерпывающую полноту, в ней приведены лишь те эпитаксиальные фазы, которые образовались в результате эпитаксиальной стабилизации термодинамического происхождения. Отметим, что большинство авторов цитируемых работ были склонны расценивать свои результаты как не вполне понятный курьез, наблюдаемый в частной системе, а не как предсказуемое проявление общего феномена термодинамической природы.

В следующих разделах мы рассмотрим теоретические основы эпитаксиальной стабилизации, а затем на примерах собственных работ покажем, как это явление может быть

[†] Это утверждение характеризует невозможность дальнейших твердофазных превращений в самом слое.

использовано для синтеза новых твердофазных соединений и новых материалов.

Основной массив данных табл. 1 относится к полиморфизму простых оксидов. Это связано с несколькими причинами: во-первых, получение фаз простых оксидов не осложняется необходимостью регулирования катионного состава; во-вторых, выбор P_{O_2} – T -условий для их синтеза более очевиден, чем в других случаях; в-третьих, при их получении возможно использование монокристаллических подложек высокой симметрии.

Примеры получения новых соединений сложного состава за счет ЭС немногочисленны, поскольку маловероятно одновременное случайное соблюдение необходимых, но неизвестных заранее условий: стехиометрического соотношения катионов, P_{O_2} – T -условий роста пленки и близости параметров растущей пленки и подложки. Выбор этих условий должен быть осознанным.

2. Термодинамическая модель эпитаксиальной стабилизации

Рассмотрим процесс образования зародыша новой фазы на поверхности монокристалла при конденсации из газовой фазы. Энергия Гиббса (ΔG_f) образования такого зародыша[‡] описывается следующим уравнением:

$$\Delta G_f = \Delta g_v V + \sigma S + \Delta G^{yn}, \quad (1)$$

где Δg_v — удельная объемная энергия Гиббса, Дж·м^{–3}; σ — поверхностное натяжение, Н·м^{–1}; V и S — соответственно объем и площадь поверхности зародыша; ΔG^{yn} — вклад упругих напряжений, возникающих в зародыше в результате сжимающего или растягивающего действия подложки. Следует отметить различие в единицах измерения свободной

[‡] Расчет свободной энергии образования зародыша является стандартным приемом при рассмотрении термодинамики зародышеобразования.⁴⁸

Таблица 1. Эпитаксиальная стабилизация оксидных фаз в тонких пленках.

Фазы, стабилизированные эпитаксией (структурный тип)	Подложка ^a (рас- согласование пара- метров элементар- ных ячеек пленки и подложки, $(a_f - a_s)/a_s$)	Равновесные фазы, образующиеся в объемных материа- лах в тех же условиях (структурный тип)	Толщина пленки, нм	Метод получения пленки	Комментарии	Ссылки
<i>Метаморфизм</i>						
Простые оксиды						
TiO ₂ (анатаз)	(001)SrTiO ₃ (–3.1%)	TiO ₂ (рутил)	1000	МОСVD, молеку- лярно-пучковая эпитаксия (MBE)	Осаждение в тех же условиях на лейко- сапфир (Al ₂ O ₃) с раз- личной ориентацией по- верхности дает рутил	5–9
	(001)LaAlO ₃ (–0.2%)	TiO ₂ (рутил)	$n \times 10$	MBE		10
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ (–0.5%)	TiO ₂ (рутил)	—	PLD		11
	(001)MgO (–10.1%)	TiO ₂ (рутил)	1000	МОСVD		6
	(110)MgO (–10.1, 12.9%)	TiO ₂ (рутил)	1000	МОСVD		6
ZnO (сфалерит)	ZnS/(001)GaAs	ZnO (вюртцит)	560	MBE из металло- органических со- единений		12
Mn ₃ O ₄ (кубическая шпинель)	(001)MgO	Mn ₃ O ₄ (гаусманит — тетрагональная шпинель)	—	МОСVD		13
WO ₃ (тетрагональ- ная фаза)	R-Al ₂ O ₃ (10.3, 2.5%)	WO ₃ (ромбическая фаза)	30	Электронно- лучевое испарение		14
γ -Fe ₂ O ₃	(001)MgO (–0.9%)	α -Fe ₂ O ₃	100	MBE	Осаждение в тех же условиях на лейко- сапфир (a -, c - и R -Al ₂ O ₃) дает α -Fe ₂ O ₃	15
Сложные оксиды						
BaRuO ₃ (перовскит)	(001)SrTiO ₃	BaRuO ₃ (гекса- гональный, 9R)	100	Радиочастотное распыление		16, 17
Sr(Ru _{0.5} Sn _{0.5})O ₃ (перовскит)	(001)KTaO ₃ (0.25%)	Sr(Ru _{0.5} Sn _{0.5})O ₃ (гексагональный 4H или 9R)	600	PLD		18
BaTi _{1-x} Nb _x O ₃ (x = 0.01–0.15) (гекса- гональный)	R-Al ₂ O ₃ (17%)	BaTi _{1-x} Nb _x O ₃ (x = 0.01–0.15) (перовскит)	60	PLD	Осаждение на (001)SrTiO ₃ дает перовскит	19
β -BaB ₂ O ₄	c -Al ₂ O ₃ , R -Al ₂ O ₃	α -BaB ₂ O ₄	—	PLD	Осаждение на (001)Si дает α -BaB ₂ O ₄	20
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ (пирохлор)	(001)CeO ₂ / R -Al ₂ O ₃ (3.8%)	PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ (перовскит)	—	PLD	Осаждение на (001)SrTiO ₃ и (001)LiF дает перовскит	21

Таблица 1 (окончание).

Фазы, стабилизированные эпитаксией (структурный тип)	Подложка ^a (рас- согласование пара- метров элементар- ных ячеек пленки и подложки, $(a_f - a_s)/a_s$)	Равновесные фазы, образующиеся в объемных материа- лах в тех же условиях (структурный тип)	Толщина пленки, нм	Метод получения пленки	Комментарии	Ссылки
<i>Эпитаксиальная стабилизация новых оксидных фаз</i>						
Сложные оксиды						
$\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (гранат)	(001) $\text{Gd}_3(\text{Sc,Ga})_5\text{O}_{12}$, (111) $\text{Gd}_3(\text{Sc,Ga})_5\text{O}_{12}$ ($< 0.5\%$)	$\text{BiFeO}_3 + \text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	< 1000	Реакционное осажде- ние из ионных пучков Плазменное напыле- ние, радиочастотное распыление PLD		22, 23 24, 25 22, 26, 27
Ba_2RuO_4 (тип K_2NiF_4)	(001) SrTiO_3 (2.1%)	Нет сведений	150	PLD	Фаза Ba_2RuO_4 не обра- зуется на подложках (001) MgO , (001) MgAl_2O_4 , (001) LaSrGaO_4 , (001) LaAlO_3 , (001) $\text{LaAlO}_3\text{--Sr}_2\text{AlTaO}_6$	28
<i>Эпитаксиальная стабилизация оксидных фаз с атомами металлов в неустойчивых степенях окисления</i>						
Простые оксиды						
CrO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил) в различ- ных ориентациях (2–4%), $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (–7.1, 6.0 %)	Cr_2O_3 (корунд)	1000	МОСVD	$T \leq 550^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} =$ 1 бар, CrO_2 не образуется на SiO_2 (кварц)	29–35
MnO (тип NaCl)	$c\text{-Al}_2\text{O}_3$, (111) MgO	Mn_3O_4	500	PLD	$T = 700^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} =$ $= 10^{-4}$ мбар	36
Fe_3O_4 (шпинель)	(001) MgO (0.4%)	Fe_2O_3 (корунд)	—	MBE	На $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ растет корунд	37–39
Fe_3O_4 (шпинель)	(001) MgO (0.4%)	Fe	—	MBE	На $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ растет Fe	37–39
$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ($0 < \delta < 0.33$) (шпинель)	(001) MgO (0.4–0.8%)	Fe_2O_3 (корунд)	—	MBE	На $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ растет корунд	15, 37– 46
Fe_{1-x}O (тип NaCl)	(001) MgO (2.3%)	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	—	MBE	$T = 450^\circ\text{C}$	45
Сложные оксиды						
$\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.5$) (ромбическая фаза)	(001) SrTiO_3 (–2.3, –0.6%)	$\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($0.2 < \delta < 0.5$) (моноклинная фаза)	300	PLD	$T = 650\text{--}750^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.26$ мбар	47

^a Ориентации перовскитных подложек даны в кубической установке.

энергии Гиббса (ΔG_f) и удельной объемной энергии Гиббса (ΔG_v): первая относится к одному зародышу фазы и измеряется в Дж, а вторая — к единице объема фазы и измеряется в Дж·м^{–3}. Величина ΔG_v непосредственно определяется из стандартных термодинамических величин, а ΔG_f рассчитывается по уравнению (1) и учитывает энергетические вклады объема и поверхности зародыша, а также напряжений в зародыше. Для термодинамически устойчивой фазы $\Delta G_v < 0$, в то время как энергетический вклад поверхности зародыша в энергию Гиббса всегда положителен ($\sigma S > 0$), что препятствует росту зародыша.

Рассмотрим более подробно вклад всех слагаемых в величину ΔG_f с использованием формализма Литтла и Зангвилла.⁴⁹

Для упрощения выкладок сделаем ряд модельных допущений, не влияющих на полученные результаты. Будем рассматривать влияние эпитаксии на рост оксидной пленки, в которой возможен полиморфный переход типа $A' \rightarrow A''$, где A' — когерентная подложке фаза, A'' — некогерентная фаза. Для сохранения количества вещества в первом приближении можно пренебречь разностью плотности ρ двух конкурирую-

щих полиморфных форм A' и A'' . Такое предположение не вносит большой ошибки, но устраняет необходимость знать плотность или молярный объем (V'_M) когерентной фазы в отсутствие напряжений (последний, в частности, трудно оценить для материала, который был получен только в виде пленки, находящейся в напряженном состоянии).

Предположим, что на поверхности монокристаллической подложки, представляющей собой двумерную решетку с элементарной ячейкой в виде квадрата, образуются зародыши новой фазы, имеющие квадратное основание со стороной d и высотой h . Относительное рассогласование параметров кристаллических решеток подложки и пленки на границе раздела фаз определим как

$$\varepsilon = (a_f - a_s)/a_s = \Delta a/a_s,$$

где a_f и a_s — параметры элементарных ячеек растущей пленки и подложки соответственно. Рассмотрим случай, когда пленка находится в однородно-деформированном состоянии. Запишем выражения для вычисления энергии Гиббса образования единичных зародышей когерентной ($\Delta G'_f$) и некогерентной ($\Delta G''_f$) фаз:

$$\Delta G_f' = \Delta g_v' d^2 h + (\sigma_c^s)' d^2 + (\sigma^V)' (d^2 + 4dh) + h \frac{\mu}{1-\nu} \varepsilon^2 d^2, \quad (2)$$

$$\Delta G_f'' = \Delta g_v'' d^2 h + (\sigma_{ic}^s)'' d^2 + (\sigma^V)'' (d^2 + 4dh). \quad (3)$$

Здесь подстрочные индексы с и ic относятся к когерентному и некогерентному состояниям границы раздела соответственно, а надстрочные индексы s и V — к границам раздела фаз зародыша с подложкой и с окружающей газовой фазой соответственно. Последнее слагаемое в уравнении (2) — вклад энергии эпитаксиальных напряжений зародыша когерентной фазы. В него входят модуль сдвига μ и коэффициент Пуассона ν .

Зародыш некогерентной фазы A'' находится в релаксированном (т.е. ненапряженном) состоянии, поскольку не связан эпитаксиально с подложкой, поэтому в уравнении (3) отсутствует слагаемое, отвечающее энергии напряжений в зародыше. Следует отметить, что поверхностное натяжение на границе раздела некогерентный зародыш/подложка гораздо больше, чем на границе раздела когерентный зародыш/подложка: $(\sigma^s)' \ll (\sigma^s)''$. Поверхностные натяжения на границах раздела фаз A' и A'' с окружающей паровой средой можно принять одинаковыми: $(\sigma^V)' = (\sigma^V)''$.

Будем считать, что некогерентная фаза A'' , находящаяся в свободном состоянии от подложки, в P_{O_2} - T -условиях получения пленки термодинамически более устойчива, чем когерентная фаза A' , т.е.

$$\Delta g_v'' < \Delta g_v'.$$

(На подложке относительная стабильность фаз может измениться из-за сильных различий $(\sigma^s)'$ и $(\sigma^s)''$.) Вычитая уравнение (2) из уравнения (3), получим выражение для величины энергии Гиббса, характеризующей устойчивость одной полиморфной формы относительно другой. Если (для упрощения) поделить оба уравнения на d^2 , то получим уравнение для определения энергии Гиббса единицы площади зародыша ($\Delta E_f = \Delta G_f/d^2$). В этом случае

$$\Delta E = \Delta E_f'' - \Delta E_f' = h \left[(\Delta g_v'' - \Delta g_v') - \frac{\mu}{1-\nu} \varepsilon^2 \right] + [(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_c^s)']. \quad (4)$$

Если не пренебрегать разностью плотностей фаз A' и A'' , то разность $(\Delta g_v'' - \Delta g_v')$ нужно заменить на

$$\frac{\Delta g_v'' V_M'' - \Delta g_v' V_M'}{V_M'} = \frac{\Delta G_t}{V_M'},$$

где ΔG_t — свободная энергия твердофазного перехода в расчете на 1 моль.

Уравнение (4) отражает «противоборство» двух вкладов в энергию Гиббса — поверхностного и объемного. В самом деле, первое слагаемое (суммарный вклад объемной энергии) всегда имеет отрицательное значение, тогда как второе слагаемое (суммарный вклад поверхностной энергии и эпитаксиальных напряжений) — всегда положительное. Если соотношение этих вкладов таково, что $\Delta E > 0$, то выполняется условие эпитаксиальной стабилизации когерентной фазы A' , хотя в свободном состоянии эта фаза менее устойчива, чем некогерентная фаза A'' . Таким образом, величина ΔE представляет собой энергию эпитаксиальной стабилизации.

Как видно из уравнения (4), рассогласование параметров элементарных ячеек стабилизируемой фазы и подложки является чрезвычайно значимым параметром. Зависимость ΔE от параметра рассогласования ε имеет квадратичный характер, тогда как зависимость от разницы удельных энергий Гиббса и разницы энергий границ раздела фаз с подложкой — линейный. Зависимость ЭС от толщины пленки также линейная. Условие равновесия двух полиморфных форм A' и

A'' ($\Delta E = 0$) достигается при критическом значении толщины пленки (h_c):

$$h_c = \frac{(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_c^s)'}{(\Delta g_v'' - \Delta g_v') + [\mu/(1-\nu)]\varepsilon^2}. \quad (5)$$

Схематическое изображение зависимости критической толщины пленки от величины рассогласования параметров ячеек на границе раздела пленка/подложка и от разницы удельных объемных энергий стабильной и нестабильной фаз представлено на рис. 1.

При небольшой разнице удельных объемных энергий конкурирующих полиморфных форм и малом рассогласовании параметров ячеек подложки и стабилизируемой фазы критическая толщина пленки может стать достаточно большой. Оценка значений h_c по уравнению (5) показывает, что при разнице свободных энергий фаз ~ 10 кДж·моль⁻¹ (величина, типичная для полиморфных форм при не слишком большом отклонении термодинамических условий от точки полиморфного перехода), $\varepsilon \approx 0.01$ и энергиях границ раздела фаз, взятых из литературных источников (приведены ниже, см. работу⁵⁰), критическая толщина стабилизированного слоя составляет десятки нанометров.

Граница раздела (i)	Когерентная (c)	Полукогерентная (sc)	Некогерентная (ic)
σ_i^s , МДж·м ⁻²	5–200	200–800	800–2500

При толщине пленки порядка нескольких десятков нанометров модель однородно-деформированной пленки становится уже нереалистичной. Релаксация напряжений в неоднородно-деформированной пленке происходит путем образования дислокаций несоответствия. В этом случае уравнение (4) должно быть дополнено членом, учитывающим неоднородность напряжений. Для простоты будем считать, что вектор Бюргерса дислокации несоответствия равен параметру ячейки пленки a_f . Тогда выражение для ΔE будет иметь следующий вид:

$$\Delta E = h \left[(\Delta g_v'' - \Delta g_v') - \frac{\mu}{1-\nu} \left(\varepsilon - \frac{a_f}{l} \right)^2 \right] + [(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_c^s)'] - \frac{1}{l} \left[E_{\text{core}} + \frac{\mu}{1-\nu} K a_f^2 \exp \left(-\frac{4\pi h}{l} \right) \right], \quad (6)$$

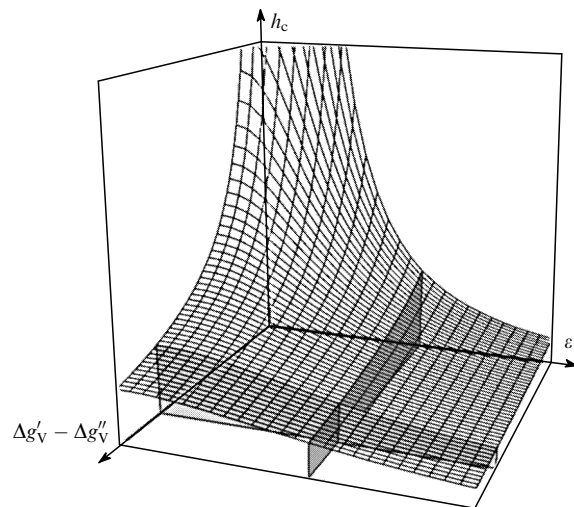


Рис. 1. Зависимость критической толщины пленки (h_c) от величины рассогласования параметров элементарных ячеек на границе подложка/эпитаксиальная пленка (ε) и от разности удельных объемных энергий нестабильной и стабильной фаз.

где l — расстояние между соседними дислокациями несоответствия, E_{core} — энергия ядра дислокации, K — предэкспоненциальный множитель. В пределе $l = a_f/\varepsilon$, что соответствует полной релаксации эпитаксиальных напряжений и исчезновению члена, учитывающего вклад однородных напряжений в уравнении (6). При $h > a_f/\varepsilon$ экспоненциальный член в выражении неоднородного напряжения также исчезает, а остающееся слагаемое, не зависящее от толщины пленки, можно ввести как поправку к энергии границ раздела (такая поправка преобразует энергию когерентной границы (σ_c) в энергию полукогерентной границы (σ_{sc}):

$$\Delta E = h(\Delta g_V'' - \Delta g_V') + [(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_{sc}^s)']. \quad (7)$$

Слагаемое $[(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_{sc}^s)']$ в уравнении (7) имеет положительный знак, а слагаемое, зависящее от толщины пленки, — отрицательный. Вклад поверхностной энергии $[(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_{sc}^s)']$ в энергию Гиббса в случае неоднородно-деформированной пленки меньше, чем в случае однородно-деформированной пленки с когерентной границей раздела вследствие более высокой энергии полукогерентной границы раздела. Однако первое (положительное, «дестабилизирующее») слагаемое в этом случае также уменьшается в результате исчезновения вклада напряжений. Таким образом, эпитаксиальная стабилизация возможна и в случае роста релаксированных пленок на полукогерентных подложках. Иначе говоря, эпитаксиальные напряжения в пленке не являются необходимым условием для эпитаксиальной стабилизации. Полагая, как и в предыдущем случае, разницу энергий Гиббса полиморфных форм равной $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и подставляя в уравнение (7) значения энергий границ, можно оценить критическую толщину стабилизированной фазы. Она составит величину порядка десятков нанометров.

Опыт получения тонких пленок свидетельствует о том, что фаза, некогерентная подложке, всегда растет в виде поликристалла. Внутренние границы раздела в поликристаллическом материале вносят существенный вклад в энергию Гиббса. Этот вклад (так называемая избыточная энергия Гиббса), до сих пор не учитывавшийся в энергетическом балансе двух полиморфных фаз, бесспорно, оказывает влияние на эпитаксиальную стабилизацию. Полагая средний размер зерен некогерентной фазы равным r , среднюю энергию границ хаотически ориентированных зерен равной σ_{gb}'' , а также принимая во внимание, что число зерен на единице поверхности равно d^2/r^2 ($d \gg r$), получаем выражение для полной энергии границ зерен некогерентной фазы, сосредоточенных на единичной поверхности подложки:

$$E_{gb} = \frac{2h\sigma_{gb}''}{r}. \quad (8)$$

Подставляя значение E_{gb} в уравнение (7) в качестве добавочного слагаемого энергии некогерентной фазы, получим выражение для энергии эпитаксиальной стабилизации

$$\Delta E = h \left[(\Delta g_V'' - \Delta g_V') + \frac{2\sigma_{gb}''}{r} \right] + [(\sigma_{ic}^s)'' - (\sigma_{sc}^s)']. \quad (9)$$

Следует отметить, что поверхностное натяжение σ_{gb}'' в поликристаллической пленке имеет тот же порядок величины, что и σ_{ic} , и, следовательно, влияние фактора поликристалличности, увеличивающего ΔE , может быть преобладающим. Роль этого фактора сильно возрастает с уменьшением размера зерен. По мере роста поликристаллической пленки стабильной фазы размер зерен не остается постоянным, а увеличивается; однако в стационарном режиме роста это увеличение происходит по закону $r \propto \sqrt[n]{h}$ ($n \geq 2$), поэтому увеличение размера зерен не сильно снижает избыточную свободную энергию межкристаллитных границ и в итоге не

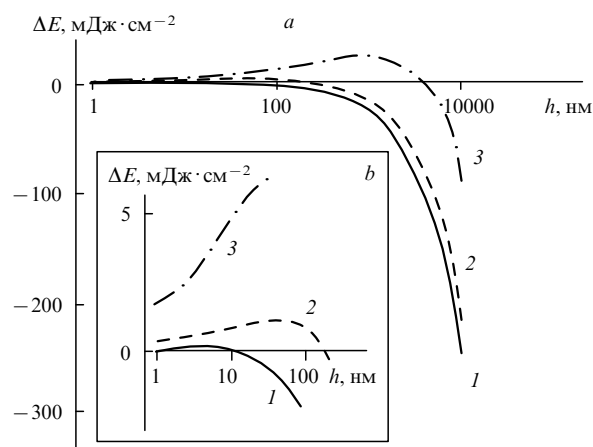


Рис. 2. Результаты модельных расчетов для полиморфного перехода $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ с использованием уравнений (7) (кривая 1) и (9) (кривые 2 и 3) (a). На врезке (b) дано увеличенное изображение начального хода кривых 1–3. r , нм: ∞ (1), 25 (2), 1 (3).

мешает получению эпитаксиально стабилизированной фазы в виде пленок с большой критической толщиной.

С целью проверки применимости уравнений (7) и (9) для расчета ΔE рассмотрим результаты расчета полиморфного перехода $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ (рис. 2). Из приведенных в табл. 1 данных следует, что пленка $\text{TiO}_2(\text{анатаз})$ растет на поверхности (001) LaAlO_3 эпитаксиально, образуя полукогерентную границу раздела. Согласно приведенным выше данным, энергию полукогерентной границы раздела такой пленки с подложкой можно положить равной $(\sigma_{sc}^s)' = 800 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$. Гипотетическая пленка стабильной фазы рутила могла бы вырасти в этих условиях в поликристаллическом виде. Энергия некогерентной границы такой пленки с подложкой $(\sigma_{ic}^s)''$ может составить $2500 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$, такую же энергию имеют некогерентные межкристаллитные границы σ_{gb}'' . Разность удельных объемных энергий $(\Delta g_V'' - \Delta g_V')$, рассчитанная с использованием известных из литературы значений энергии Гиббса для перехода $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ ($-5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)^{51, 52} и теоретических значений плотности для рутила и анатаза (4.25 и $3.89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно), составляет $243.7 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$.

Из рис. 2 видно, что эпитаксиальная пленка анатаза термодинамически более стабильна, чем поликристаллическая пленка рутила при толщине пленки меньше критической h_c , которая отвечает условию $\Delta E = 0$. Обоснованно предполагая, что пленка рутила может быть образована кристаллитами, имеющими размер $\sqrt{h}$, мы получаем в итоге, что критическая толщина эпитаксиально стабилизированной пленки анатаза может достигать 4 мкм ! Хотя точная величина h_c зависит от численных значений $(\sigma_{ic}^s)''$, $(\sigma_{sc}^s)'$ и σ_{gb}'' , использованных для расчета, тем не менее этот расчет доказывает теоретическую возможность получения стабилизированных фаз в виде эпитаксиальных пленок, имеющих толщину, достаточную для многих практических применений. Иначе говоря, эпитаксиальная стабилизация может быть действенным инструментом получения новых функциональных материалов.

Бесспорно, кристаллизация в реальных условиях происходит намного сложнее, чем это описывается с помощью изложенной выше модели. В первую очередь, в модели не учитываются никакие кинетические эффекты, приводящие к накоплению неравновесных точечных и протяженных дефектов в эпитаксиальной пленке (дефекты упаковки, антифазные границы, развитие малоугловых границ блоков мозаики) и в конечном итоге к неизбежному исчезновению эпитаксии с

ростом толщины пленки. По-видимому, именно эти кинетические эффекты ограничивают толщину стабилизированной фазы, а не величина, рассчитанная нами из термодинамических соображений. Таким образом, рост пленок в условиях, способствующих ускорению диффузионных процессов и кристаллизации, в частности рост при температуре, превышающей температуру Таммана,[§] или реализация жидкофазного механизма роста (например, пар–жидкость–кристалл или жидкофазной эпитаксии) будут способствовать получению стабилизированных фаз в виде эпитаксиальных пленок с критической толщиной, предсказываемой изложенной выше термодинамической моделью.

Данная модель может быть применена и к более сложным фазовым ансамблям, а не только к полиморфному превращению двух фаз, однако при рассмотрении таких ансамблей сильно усложняются формулы, при этом никакие новые значимые аспекты явления эпитаксиальной стабилизации не вскрываются.

3. Получение эпитаксиальных оксидных пленок методом MOCVD

Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений (MOCVD) является перспективным и действенным методом получения пленок простых и сложных оксидов.

Метод MOCVD обладает рядом неоспоримых преимуществ перед высоковакуумными «физическими» (Physical Vapour Deposition, PVD) методами нанесения пленок, таких как

- относительно низкая стоимость,
- невысокие требования к вакуумному оборудованию,
- возможность увеличения производительности путем увеличения скорости нанесения пленок,
- необыкновенная гибкость в отношении изменения качественного и количественного состава пленок.

Эти достоинства делают метод MOCVD очень привлекательным для современной технологии пленок и покрытий. В последние 15 лет был достигнут значительный прогресс в развитии этого метода в применении к получению пленок простых и сложных оксидов. Этому в большой степени способствовала разработка методов получения эпитаксиальных пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в особенности семейства $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.⁵³ Сверхпроводящие свойства пленок исключительно чувствительны к малейшим нарушениям состава и структуры, поэтому задача получения ВТСП с воспроизводимыми свойствами намного сложнее задачи получения других тонкопленочных материалов. Успехи, достигнутые в синтезе пленок ВТСП методом MOCVD, способствовали распространению этого метода на получение многих других оксидных функциональных материалов, зачастую весьма сложного элементного состава.

Гетерогенный процесс MOCVD состоит из нескольких последовательных стадий: испарение или сублимация исходных соединений (летучих металлоорганических соединений), их перенос через газовую фазу (зачастую осложненный газофазными реакциями) и, наконец, окислительный термолиз на подложке с одновременной кристаллизацией образующегося продукта. Каждая из этих стадий сложна сама по себе. В случае многокомпонентных пленок различие химических и термических свойств соединений, используемых для транспорта каждого из исходных компонентов, приводит к значительной инконгруэнтности процесса, т.е. к различию количественных соотношений металлических компонентов в парах исходных соединений и в пленке, что составляет глав-

ную методическую сложность получения многокомпонентных пленок.^{54, 55}

Тем не менее синтез новых летучих соединений с улучшенными свойствами (более стабильных и легко сублимирующихся) для большого числа металлов, усовершенствование методов дозирования и перевода веществ в пар, а также создание более совершенных реакторов с оптимизированными тепловыми полями и газодинамикой позволили превратить метод MOCVD в высокоразвитый технологический процесс.

В качестве исходных соединений для синтеза рассматриваемых в настоящем обзоре тонких пленок манганитов $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Na}$), никелатов RNiO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), кобальтатов RCoO_3 ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Lu}$), ферритов RFeO_3 ($\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$), гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Nd}_{1-x}\text{La}_x$), индатов RInO_3 ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$), рутенатов $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ и сверхпроводящих купратов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$) в подавляющем большинстве случаев использовали дипивалоилметанаты металлов $\text{M}(\text{dpm})_n$ или их аддукты с *o*-фенантролином. Указанные соединения испаряли в виде последовательно подаваемых в испаритель микропорций, реализуя при этом принцип мгновенного испарения, сводящий к минимуму термическую деградацию предшественников. При этом использовали различные специально разработанные устройства микродозирования предшественников (питатели) — аэрозольный, вибрационный, ленточный, фрикционный, шнековый. Пары предшественников транспортировали потоком смеси аргона с кислородом в трубчатые реакторы, нагреваемые резистивным или индукционным способом.

Температуру подложек, в качестве которых использовались вырезанные по определенной плоскости и полированные монокристаллы, варьировали в зависимости от изучаемой системы в интервале 650–900°C, а давление кислорода — в интервале 1–7 мбар. Общее давление в реакторах поддерживали постоянным в индивидуальных экспериментах, варьируя его в интервале 3–20 мбар. Более детально условия MOCVD описаны в наших оригинальных публикациях.^{53, 56–60}

4. Эпитаксиальная стабилизация нестабильных соединений RMO_3 ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{In}$)

Манганиты RMnO_3 . При нормальном давлении в ряду соединений RMnO_3 фазы со структурой перовскита образуют только редкоземельные элементы с большим ионным радиусом ($\text{R} = \text{La} - \text{Dy}$), тогда как элементы с меньшим ионным радиусом ($\text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) образуют гексагональные структуры с той же стехиометрией.⁶¹ Соответствующие перовскиты RMnO_3 ($\text{Y}, \text{Ho} - \text{Lu}$) были получены только под действием высокого давления.⁶² Однако при изменении вклада поверхностной свободной энергии ситуация может измениться. Так, наночастицы YMnO_3 , синтезированные при нормальном давлении, имеют уже не гексагональную, а перовскитную структуру.⁶³

Нам удалось осуществить эпитаксиальную стабилизацию перовскитной фазы RMnO_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$), осаждавая пленки RMnO_3 методом MOCVD на подложки (001) LaAlO_3 и (001) SrTiO_3 .⁶⁴ Ромбически искаженный перовскит YMnO_3 был получен также методом PLD на подложке.⁶⁵

Наиболее эффективно стабилизация осуществляется на подложке LaAlO_3 , поскольку последняя имеет минимальное рассогласование (~0.5%) параметров ячейки с растущей пленкой перовскита. Используя эту подложку, удалось получить перовскитные пленки толщиной 100–200 нм ($T = 750^\circ\text{C}$). На подложках (1102) Al_2O_3 и (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в этих же условиях перовскитная фаза не образуется. Полученные перовскитные пленки были структурно тождественны тем, которые образовывались в поликристаллическом виде

[§] Температура Таммана — температура, выше которой в твердом теле возникает интенсивная самодиффузия. Обычно температура Таммана принимают равной $0.6 T_{\text{пл}}$ (правило Таммана).

при высоком давлении: в них наблюдалось сильное ромбическое искажение перовскитной структуры (параметр орторомбичности $\sim 5\%$, пространственная группа $Pnma$). Вследствие искажения перовскитной структуры в пленках наблюдалось двойникование. Методами РФА и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) поперечных сечений пленки было показано, что удвоение параметров ячейки всегда происходит в направлениях вдоль плоскости подложки (рис. 3, 4), причем направление удвоения параметра ячейки в каждом следующем домене изменялось на 90° . Такой вид двойникования уменьшает напряжение, возникающее в пленке за счет рассогласования параметров решетки пленки и подложки, так как в этом случае происходит значительное уменьшение энергии границы раздела пленка/подложка в соответствии с теорией, развиваемой Литтлом и Зангвиллом.⁴⁹

Размер доменов коррелирует с рассогласованием параметров кристаллических решеток пленки и подложки на границе раздела, причем увеличение рассогласования уменьшает размер доменов. Так, в пленках перовскита HoMnO_3 образуются значительно более протяженные домены (рис. 4, а), чем в пленках LuMnO_3 (рис. 4, б).

Результаты исследования реальной структуры пленок перовскитов RMnO_3 подтверждают сделанный нами выше вывод о том, что напряжения решетки не являются необходимым фактором эпитаксиальной стабилизации, как пред-

полагают некоторые исследователи (см., например, A. Zunger, D. Wood. *J. Cryst. Growth*, **98**, 1 (1989)).

Соединения RMnO_3 с гексагональной структурой типа LuMnO_3 (пространственная группа $P6_3cm$), устойчивые при нормальном давлении, образуются только в случае катионов РЗЭ с малым ионным радиусом ($R = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$). Их структуру можно представить в виде плотнейшей упаковки ионов кислорода (ABCACB), в которой ионы Mn^{3+} занимают позиции с КЧ 5 (пятивершинная тригональная бипирамида), а ионы R^{3+} находятся в позициях с КЧ 7 (семивершинный одношапочный октаэдр).⁵⁷ Интерес к этим соединениям вызван тем, что они кристаллизуются в пространственной группе $P6_3cm$. Известно, что соединения, принадлежащие к этому структурному типу, могут проявлять сегнетоэлектрические свойства. В частности, YMnO_3 является перспективным сегнетоэлектриком, который может найти применение в электронике.⁶⁶

Сложный оксид DyMnO_3 ($r_{\text{Dy}} > r_{\text{Ho}}$), полученный в обычных условиях твердофазного синтеза, имеет устойчивую перовскитную структуру. Для того чтобы он кристаллизовался в гексагональной фазе, нужна закалка от температуры $\geq 1600^\circ\text{C}$.⁶³ Чем больше ионный радиус РЗЭ, тем выше температура фазового перехода перовскитной структуры в гексагональную. Так, для GdMnO_3 температура этого полиморфного перехода должна быть уже около 2800°C (определена экстраполяцией), что заведомо превышает температуру плавления этого и других манганитов. Иначе говоря, RMnO_3 с $R = \text{Gd}$ и более крупными ионами РЗЭ не могут устойчиво существовать в гексагональной модификации в виде объемных материалов, однако они могут быть получены в виде тонких пленок с использованием эпитаксиальной стабилизации.⁶⁷

На основании имеющихся структурных данных для стабильных гексагональных фаз был сделан вывод, что наиболее подходящей подложкой для получения эпитаксиальных пленок является $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. В этом случае наблюдаются прекрасное совпадение кристаллографических позиций атомов кислорода на границе раздела подложка/гексагональная фаза RMnO_3 и минимальное значение параметра рассогласования ε (пленки, полученные на подложках $(001)\text{LaAlO}_3$, $(001)\text{MgO}$ и $(001)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, обладали «чистой» перовскитной структурой). Дифрактограммы пленок DyMnO_3 , GdMnO_3 , EuMnO_3 на подложке $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (рис. 5) содержали как симметричные $(00l)$,

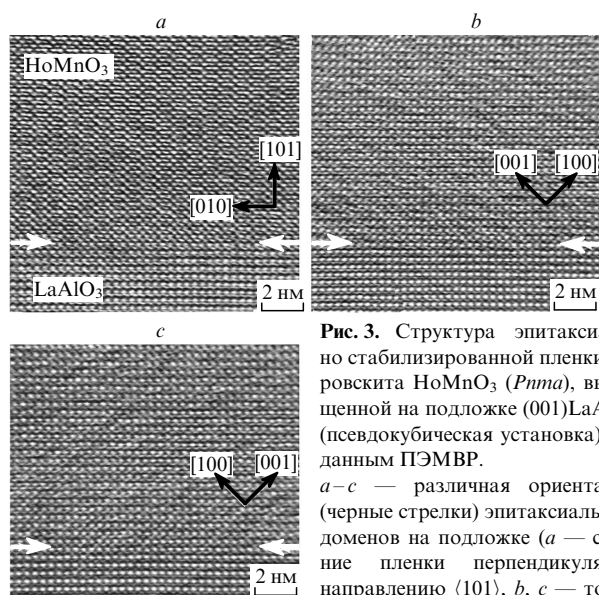


Рис. 3. Структура эпитаксиально стабилизированной пленки перовскита HoMnO_3 ($Pnma$), выращенной на подложке $(001)\text{LaAlO}_3$ (псевдокубическая установка), по данным ПЭМВР.

а–с — различная ориентация (черные стрелки) эпитаксиальных доменов на подложке (а — сечение пленки перпендикулярно направлению $\langle 101 \rangle$, б, с — то же перпендикулярно направлению $\langle 010 \rangle$). Здесь и далее светлыми стрелками обозначена граница пленка/подложка.

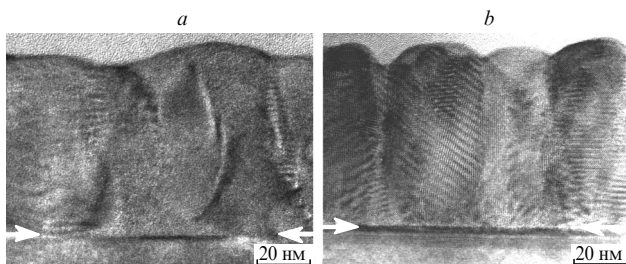


Рис. 4. Микрофотография поперечного среза перовскитных пленок HoMnO_3 (а) и LuMnO_3 (б) на подложке $(001)\text{LaAlO}_3$ (данные ПЭМ).

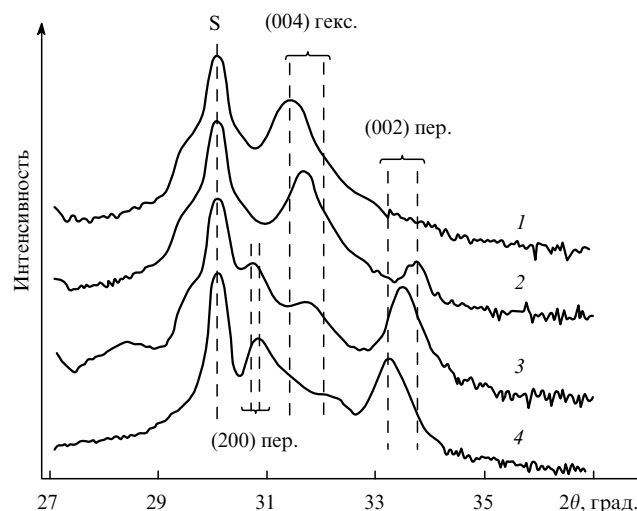


Рис. 5. Рентгенограммы $(\text{CuK}\alpha)$ пленок RMnO_3 , выращенных на подложке $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. $R = \text{Dy}$ (1), Gd (2), Eu (3), Sm (4). Здесь и далее рефлексы с индексом S отвечают подложке.

так и асимметричные (111), (112) рефлексы, типичные для гексагональной структуры типа LuMnO_3 (асимметричные рефлексы на рис. 5 не показаны). Следует отметить, что интенсивность рефлексов (001) гексагональной фазы убывает при переходе от Dy к Eu и полностью исчезает у Sm; напротив, интенсивность перовскитных рефлексов при этом возрастает. Это означает, что пленка DyMnO_3 растет в виде «чистой» гексагональной фазы, в пленках EuMnO_3 и GdMnO_3 гексагональная фаза сосуществует с перовскитной (доказано также съемкой полюсных фигур), а пленка SmMnO_3 содержит только перовскитную фазу.

Гексагональная фаза является *c*-ориентированной (что следует из рентгеновских спектров ϕ -сканирования (рис. 6) и снимков полюсных фигур) со следующими эпитаксиальными отношениями:

$$(001)_{\text{hex}} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{hex}} \text{RMnO}_3 \parallel (111) \langle 1\bar{1}0 \rangle \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3),$$

т.е. гексагональная плоскость (001) параллельна плоскости (111) подложки, при этом соблюдается также параллельность направлений $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{hex}} \text{RMnO}_3$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ кубической подложки.

На рис. 7 представлена модель эпитаксиального роста (полиэдрическое изображение) гексагональной фазы RMnO_3 на подложке $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Следует отметить, что увеличение толщины пленок до 300 нм приводило к увеличению интенсивности только

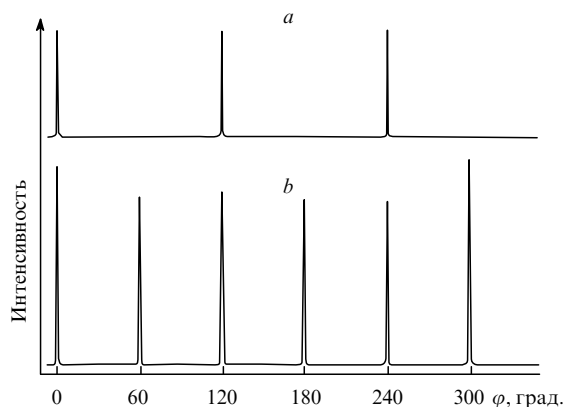


Рис. 6. Рентгеновские спектры (ϕ -сканирование) подложки $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (a) и пленки DyMnO_3 (b). a — {100}, $\chi = 55^\circ$, FWHM = 0.25°; b — {112}, $\chi = 61^\circ$, FWHM = 0.55° (FWHM — интегральная ширина пика на полувысоте, χ — угол наклона).

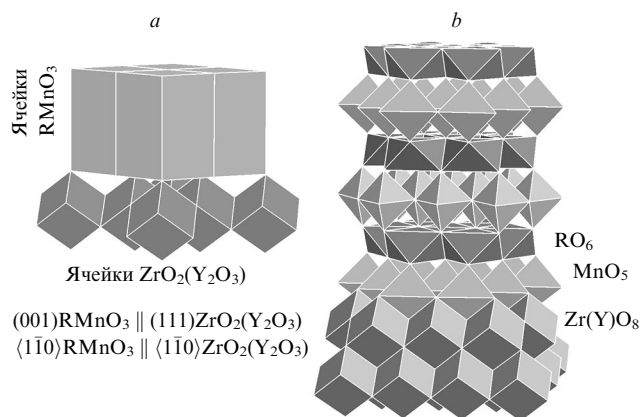


Рис. 7. Модель эпитаксиального роста гексагональной фазы RMnO_3 на $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (полиэдрическое изображение). a — соотношение элементарных ячеек подложки и пленки; b — упаковка слоев.

перовскитных рефлексов, но не рефлексов гексагональной фазы. Это свидетельствует о том, что гексагональная фаза растет только в области, непосредственно примыкающей к подложке, а при удалении от нее (в верхней части пленки) формируется обычная фаза перовскита, стабильная в объемных материалах этого состава.

Экстраполируя имеющиеся термодинамические данные по манганитам РЗЭ⁶⁸ на область эпитаксиально-стабилизированных фаз, можно оценить термодинамический эффект ЭС для манганитов-перовскитов и гексагональных манганитов (рис. 8). Можно утверждать, что ЭС термодинамически менее устойчивой фазы возможна, если разница в энергиях Гиббса реакций образования полиморфных форм не превышает $10-15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, так как в этом случае разница в энергиях Гиббса может быть скомпенсирована уменьшением свободной энергии системы за счет низкой энергии когерентной границы раздела эпитаксиальной пленки с подложкой. Критическая толщина стабилизированной фазы уменьшается по мере роста разницы энергий стабильной и нестабильной фаз: даже в тонких пленках гексагональной фазы GdMnO_3 верхний слой имеет перовскитную структуру. В пленках EuMnO_3 слой стабилизированной гексагональной фазы еще тоньше.

Нам удалось получить также неизвестные ранее ортоферриты гексагональной структуры RFeO_3 ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$),⁶⁹ стабилизируя их на подложке $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, и подтвердить, как и в случае манганитов, основные выводы термодинамической модели ЭС. Показана принципиальная возможность проявления этими новыми соединениями сегнетоэлектрических свойств.⁶⁹

Никелаты RNiO_3 . В настоящее время установлена общая структурно-термодинамическая закономерность для рядов перовскитных соединений, в соответствии с которой деформация структуры перовскита при уменьшении фактора толерантности сопровождается уменьшением термодинамической устойчивости соединений.⁷⁰ В рядах редкоземельных перовскитов — никелатов и кобальтитов — это проявляется в увеличении равновесного давления кислорода (при $T = \text{const}$) с уменьшением ионного радиуса РЗЭ. Для твердофазного синтеза порошков или керамики RNiO_3 , за исключением LaNiO_3 , необходимо применять высокое давление P_{O_2} , достигающее 100 бар для конечных членов ряда РЗЭ.

Используя ЭС, нам удалось получить тонкие эпитаксиальные пленки RNiO_3 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при пониженном давлении кислорода, не превышающем 20 мбар.⁷¹ Образование перовскитных фаз наблюдалось только на подложках,

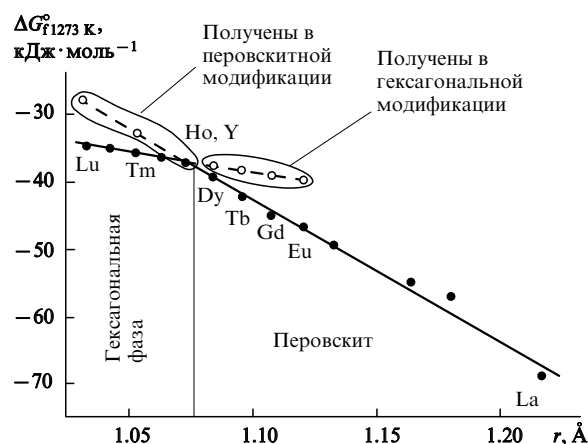


Рис. 8. Зависимость энергии Гиббса образования RMnO_3 (R — РЗЭ) по реакциям $1/2 \text{R}_2\text{O}_3 + 1/3 \text{Mn}_2\text{O}_4 + 1/12 \text{O}_2 = \text{RMnO}_3$ от ионного радиуса РЗЭ (по данным⁶⁸). Штриховые линии — экстраполяция на область эпитаксиальной стабилизации.

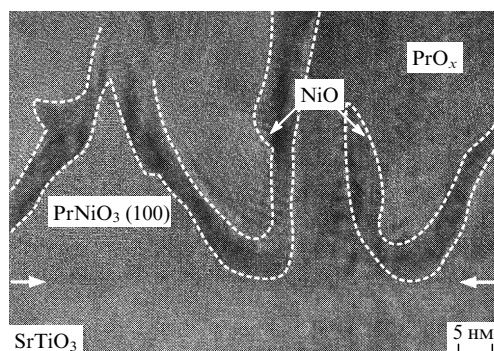


Рис. 9. Изображение поперечного среза пленки $\text{PrNiO}_3/(100)\text{SrTiO}_3$ в плоскости (100), полученное методом ПЭМВР (см. комментарии в тексте).

имеющих перовскитную структуру (LaAlO_3 , SrTiO_3), тогда как на MgO и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ росли пленки, состоящие из смеси оксидов R_2O_3 и NiO . Однофазные пленки RNiO_3 были получены только на подложке LaAlO_3 , которая наилучшим образом согласуется по параметру кристаллической ячейки с никелатами ($\varepsilon = 0.2\text{--}0.7\%$), тогда как на подложке SrTiO_3 с большим значением ε ($\varepsilon \approx 3\%$) наряду с перовскитной фазой RNiO_3 образуются фазы простых оксидов Ni и PЗЭ (рис. 9). Содержание эпитаксиальной перовскитной фазы RNiO_3 в пленках, полученных при одинаковых условиях методом МOCVD, снижалось по мере уменьшения ионного радиуса R^{3+} , что связано с уменьшением стабильности перовскитов в том же ряду.^{72, 73} Наименее стабильный из изученных нами никелатов GdNiO_3 удалось получить лишь на подложке LaAlO_3 . В этих экспериментах проявилась отчетливая корреляция между термодинамическими свойствами никелатов (мерой их нестабильности) и критической толщиной пленок стабилизированных фаз, что согласуется с изложенной выше теорией явления ЭС.⁶⁷ После достижения критической толщины на поверхности перовскитной фазы начинал расти слой из смеси оксидов R_2O_3 и NiO .

Важная информация была получена при исследовании поперечных срезов пленок никелатов методом ПЭМВР. Так, было установлено, что атомно-гладкая граница раздела между эпитаксиальной пленкой RNiO_3 и подложкой LaAlO_3 не искажена дислокациями несоответствия, что однозначно свидетельствует о наличии в пленках эпитаксиальных сжимающих напряжений, приводящих к тетрагональной деформации кристаллической решетки пленки. Ранее такой тип деформации был обнаружен рентгеновским методом.⁷⁴ Было подтверждено, что никелаты кристаллизуются в ромбической группе симметрии $Pnma$. Показано, что эпитаксиальные пленки никелатов (как и пленки манганитов) состоят из ромбических доменов, причем ось, направленная вдоль удвоенного параметра ячейки, может быть ориентирована по всем трем ортогональным направлениям (рис. 10),[†] а параметр ε для всех возможных ориентаций доменов имеет практически одинаковое значение. В этом случае образование ромбических доменов (двойников) в никелатных пленках не снимает эпитаксиальных напряжений (ситуация, противоположная описанной выше для пленок перовскитов RMnO_3). В результате анизотропные эпитаксиальные напряжения являются еще одной причиной (наряду с рассогласованием параметров решетки на границе пленка/подложка), ограничивающей критическую толщину стабилизированной фазы.

Изучение поперечных срезов пленок методом ПЭМВР выявило также, что фаза перовскита в некотором интервале

[†] Отметим, что ромбические искажения в никелатах РЗЭ намного меньше, чем в манганитах.

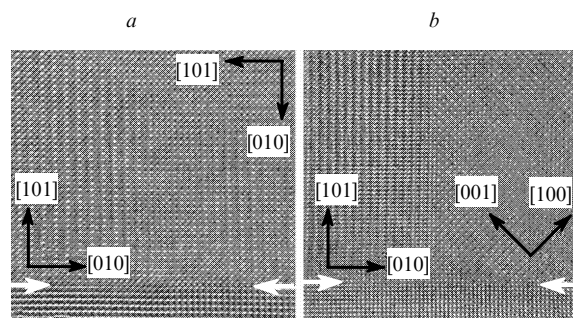
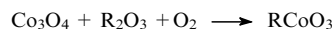


Рис. 10. Структура доменов пленки $\text{SmNiO}_3/(001)\text{LaAlO}_3$ (по данным ПЭМВР).

a, b — показаны различные ориентации доменов.

толщин сосуществует с фазами простых оксидов (см. рис. 9), а объемная доля перовскита постепенно уменьшается с ростом толщины пленки. Это наблюдение свидетельствует об ограниченности модели резкой смены фазового состава при достижении пленкой критической толщины h_c и, напротив, подтверждает плодотворность идеи, высказанной Литтлом и Зангвиллом,⁴⁹ о постепенном переходе от эпитаксиально стабилизированной фазы к фазам, устойчивым в объемных материалах.

Кобальтаты RCoO_3 . В ряду перовскитов RCoO_3 граница высокотемпературной устойчивости фаз при $P_{\text{O}_2} = 1$ бар проходит между Yb и Tm , так что последние члены ряда YbCoO_3 и LuCoO_3 могут быть получены твердофазным синтезом только при повышенном давлении кислорода.⁷⁵ Оценка энергии Гиббса реакций



$$\text{R} = \text{Tm} - \text{Lu}$$

путем экстраполяции линейной зависимости величин $\Delta G_{1100\text{ K}}^\circ$ от фактора толерантности,⁷⁶ полученной для более устойчивых кобальтатов, дает положительные значения. В частности, значение $\Delta G_{1100\text{ K}}^\circ$ для наименее устойчивого LuCoO_3 равно $8\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что подтверждает его неустойчивость в обычных условиях твердофазного синтеза.

Мы попытались получить пленки LuCoO_3 путем эпитаксиальной стабилизации без использования высокого давления кислорода. Пленки синтезировали методом МOCVD при $700\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 6.5$ мбар на монокристаллических подложках $(001)\text{CaGdAlO}_4$, $(001)\text{LaAlO}_3$, $(001)\text{SrTiO}_3$ и $(001)\text{MgO}$,⁷⁷ для которых параметры ε составляли 0.3, 3, 6 и 14% соответственно. Рентгенограммы пленок LuCoO_3 (рис. 11), полученных на разных подложках при одинаковой температуре, свидетельствуют о зависимости образования LuCoO_3 от величины ε . Так, на некогерентной подложке MgO росла пленка из смеси оксидов Lu_2O_3 и Co_3O_4 , тогда как на более когерентных подложках SrTiO_3 , LaAlO_3 и CaGdAlO_4 были получены эпитаксиальные пленки LuCoO_3 со структурой перовскита в ориентации (001) с примесью простых оксидов, причем содержание примесей в них уменьшалось при переходе от SrTiO_3 к CaGdAlO_4 (следует отметить низкую интенсивность отражений поликристаллических фаз в пленках). Аналогичные результаты были получены и при синтезе пленок TmCoO_3 . В то же время пленку более устойчивого GdCoO_3 , для которого $\Delta G_{1100\text{ K}}^\circ < 0$,⁷⁶ удалось вырастить и на MgO , причем в поликристаллическом виде, т.е. без ориентирующего действия подложки.

Повышение температуры осаждения пленок приводило к исчезновению фазы перовскита вследствие повышения равновесного давления кислорода над кобальтатами. Однако и в этом случае поведение пленок, выращенных на разных под-

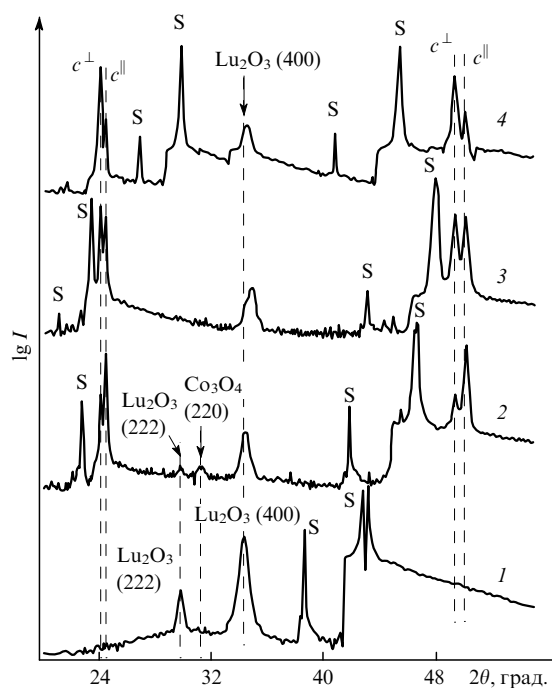


Рис. 11. Рентгенограммы пленок LuCoO_3 , выращенных на различных подложках (S — отражения подложки, $c^\perp$, $c^\parallel$ — отражения фазы перовскита).

Подложка (ϵ , %): 1 — (001) MgO (14); 2 — (001) SrTiO_3 (6); 3 — (001) LaAlO_3 (псевдокубическая установка) (3); 4 — CaGdAlO_4 (0.3).

ложках, заметно различалось: наблюдалась корреляция энергии стабилизации пленки с величиной ϵ . Так, на подложке CaGdAlO_4 фазу перовскита наблюдали еще при 820°C , тогда как на SrTiO_3 при $T > 800^\circ\text{C}$ эта фаза уже отсутствовала. Процесс исчезновения стабилизированной пленки LuCoO_3 при повышении температуры осаждения отличался от процесса исчезновения объемного диссоциирующего оксида: последний исчезал весь сразу при некоторых пороговых P_{O_2} – T -условиях (условия равновесной диссоциации). В случае пленок интенсивность рентгеновских рефлексов LuCoO_3 уменьшается с ростом температуры постепенно, что соответствует уменьшению критической толщины стабилизированной фазы по мере уменьшения термодинамической стабильности этой фазы (т.е. по мере увеличения $\Delta G_V^\text{пл} - \Delta G_V^\text{об}$, см. уравнение (9)).

Очевидно, что даже при оптимальной температуре осаждения пленок (750°C) на наиболее когерентной подложке беспримесная фаза перовскита LuCoO_3 может быть получена только в ограниченном интервале толщин. Так, при толщине ~ 100 нм пленки содержат только фазу перовскита, тогда как при толщине ~ 400 нм в них в заметных количествах присутствуют примеси Lu_2O_3 и Co_3O_4 . Последние представляют собой равновесные (в условиях нанесения пленок) фазы объемной поликристаллической системы $\text{Lu} - \text{Co} - \text{O}$ и образуются в верхних слоях пленок LuCoO_3 при превышении ими критической толщины.

Существенная ромбичность, присущая фазам RCO_3 , проявляется в раздвоении дифракционных пиков кубического перовскита. Ориентация ромбических доменов в эпитаксиально стабилизированных пленках зависит от природы подложки. По данным РФА в пленках LuCoO_3 образуются домены двух типов: в доменах первого типа ($c^\parallel$) удваиваемый параметр (т.е. ось c в установке группы $Pbnm$) направлен вдоль поверхности подложки, в доменах второго типа ($c^\perp$) — перпендикулярно подложке. Было установлено, что доля доменов типа $c^\parallel$ растет в ряду $\text{CaGdAlO}_4 - \text{LaAlO}_3 -$

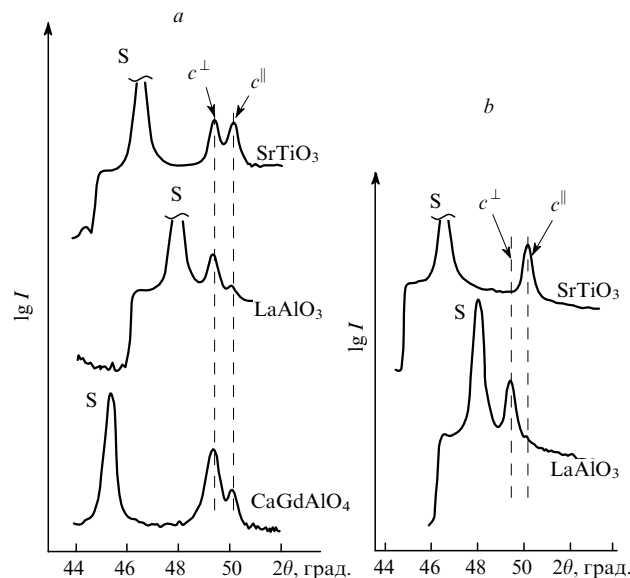


Рис. 12. Участки дифрактограмм пленок LuCoO_3 на различных подложках.

a — дифрактограммы пленок, медленно охлажденных после нанесения, b — дифрактограммы пленок, закаленных после нанесения на подложку при 800°C на воздухе. Рефлекс (220) относится к домену типа $c^\perp$, а (004) — к домену типа $c^\parallel$.

SrTiO_3 , а доля доменов типа $c^\perp$, напротив, уменьшается (см. рис. 11). Такая закономерность была объяснена минимизацией рассогласования параметров пленки и подложки путем предпочтения доменов того или иного типа. При этом возник вопрос: зарождаются ли домены обоих типов одновременно на стадии осаждения пленки или двойникование возникает на стадии охлаждения пленок? Рентгенофазовый анализ пленок, закаленных после осаждения при 800°C , показал, что на подложке SrTiO_3 зарождаются и вырастают монодоменные пленки типа $c^\parallel$, а на LaAlO_3 — пленки типа $c^\perp$ (рис. 12). Структура из доменов-двойников образуется, по-видимому, по механизму мартенситного превращения. Двойникование является способом уменьшения термомеханических напряжений, возникающих на границе пленка/подложка при медленном охлаждении.⁷⁷

Индаты RInO_3 . Индаты РЗЭ состава RInO_3 , находящиеся в объемном состоянии, делятся на три группы по типу структуры: перовскиты, гексагональные фазы и фазы типа флюорита. В виде перовскитов обычным твердофазным синтезом могут быть получены соединения RInO_3 с $\text{R} = \text{La} - \text{Sm}$, тогда как гомологи с $\text{R} = \text{Eu} - \text{Dy}$ в этих условиях образуют гексагональные фазы. Под действием высокого давления (65 кбар) последние способны переходить в перовскиты.⁷⁸ Соединения RInO_3 с $\text{R} = \text{Y}$ и Ho представляют собой твердые растворы флюоритного типа, которые под действием высокого давления также принимают структуру перовскита.⁷⁹ Данные по фазообразованию в системах $\text{R} - \text{In} - \text{O}$ ($\text{R} = \text{Er} - \text{Lu}$) в литературе отсутствуют.

Мы предприняли попытку синтезировать индаты RInO_3 ($\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$) со структурой перовскита без применения высокого давления, а лишь с помощью ЭС.

В качестве подложки для выращивания пленок RInO_3 был выбран SrTiO_3 , который наилучшим образом согласуется по параметру ячейки с известными перовскитами RInO_3 . Нам удалось вырастить на этой подложке ряд пленок состава RInO_3 ($\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$). На рис. 13 представлены рентгеновские спектры полученных пленок, которые подтверждают их перовскитную структуру (рефлексы (001) и (002)), а также микрофотография пленки $\text{NdInO}_3/\text{SrTiO}_3$, доказывающая,

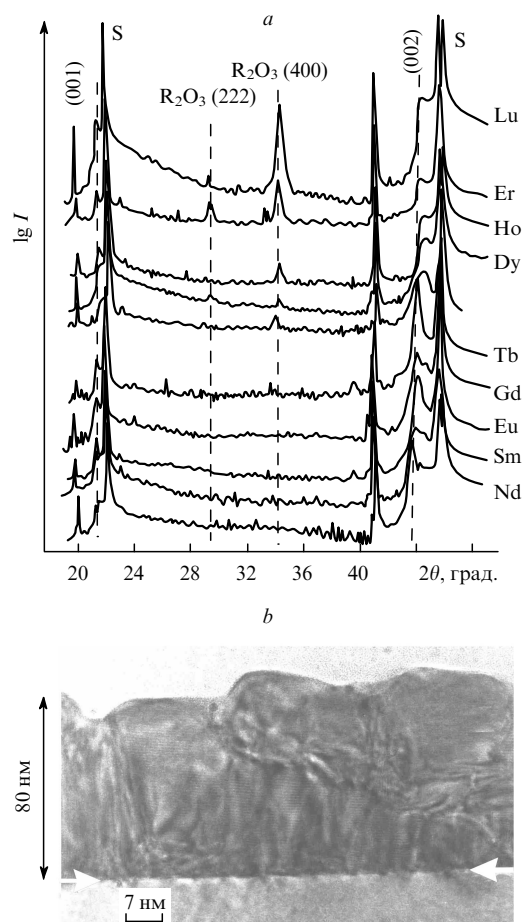


Рис. 13. Рентгенограммы пленок $R\text{InO}_3$ ($R = \text{Nd} - \text{Lu}$), выращенных на подложке SrTiO_3 (a), и микрофотография пленки $\text{NdInO}_3/\text{SrTiO}_3$ (b), полученная с помощью ПЭМВР.

что величина h_c в данном случае превышает 80 нм. Уменьшение интенсивности перовскитных отражений (002), наблюдающееся при уменьшении ионного радиуса R^{3+} , свидетельствует об уменьшении стабильности перовскитов при уменьшении фактора толерантности и об уменьшении критической толщины стабилизированной перовскитной фазы с ростом ее нестабильности в виде объемных материалов. Найдено, что проводимость полученных тонких пленок индатов РЗЭ может быть существенно изменена гетероалентным легированием. Легированные пленки могут использоваться в газовых сенсорах.

Гранаты $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Необходимым условием образования структуры граната является критерий $r_{M^{3+}} : r_{\text{Fe}^{3+}} \leq 1.7$, означающий, что феррогранаты образуются только в тех случаях, когда ионный радиус редкоземельного иона не превышает 1.14 Å, т.е. только в случае $R = \text{Sm} - \text{Lu}$, Y. Элементы начала ряда ($R = \text{Ce} - \text{Pm}$) не образуют гранатов. Исключением является неодим: $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ может быть синтезирован при высоком давлении.⁸⁰

Нам удалось получить (с использованием ЭС) тонкие пленки твердых растворов гранатов состава $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках со структурой граната $(111)\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $(210)\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $(111)\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $(111)(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.9}\text{Tm}_{0.7}\text{Sm}_{0.6})(\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_5\text{O}_{12}$, причем ориентация пленок граната соответствовала ориентации подложек (на подложках со структурой перовскита или MgO в пленках идентичных составов фаза граната не образуется).

Микрофотографии пленок $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (рис. 14) дают представление о критической толщине пленок стабили-

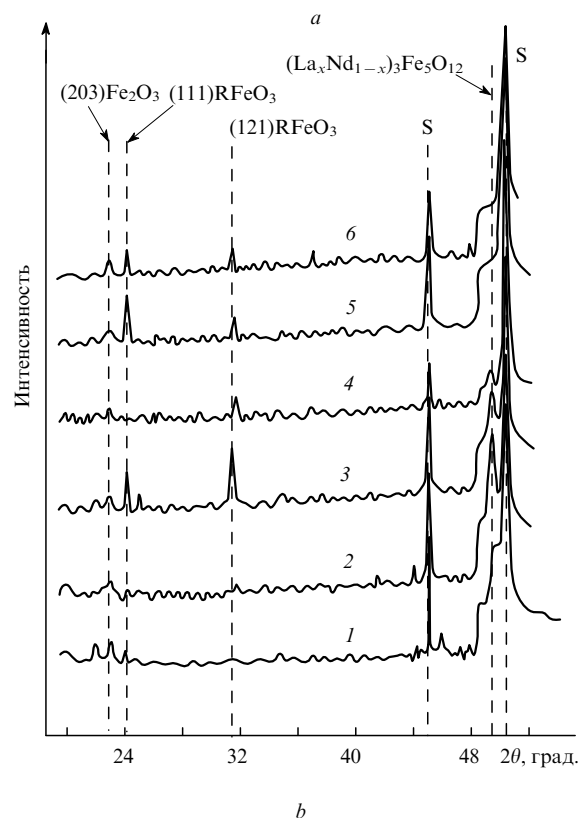


Рис. 14. Образование фаз граната состава $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. a — Рентгенограммы пленок на подложке $(111)\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $x = 0$ (1), 0.37 (2), 0.5 (3), 0.66 (4), 0.7 (5), 0.75 (6); b, c — микрофотографии (ПЭМ) поперечных сечений пленок, снятые в направлении $\langle 110 \rangle$; $x = 0$ (b) и 0.66 (c).

зированных гранатов. В случае $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщина пленки оказалась неожиданно большой (более 3.6 мкм, рис. 14,b). Найдено, что толщина пленки уменьшается по мере увеличения концентрации La в твердом растворе (рис. 14,c). При превышении критической толщины на поверхности стабили-

зированной фазы граната начинают расти равновесные фазы RFeO_3 и Fe_2O_3 .

С помощью РФА и ПЭМВР (рис. 14) определены концентрационные границы устойчивости гранатов $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, выращенных на подложках со структурой граната. Найдено, что пленки со структурой граната образуются только в области $0 < x < 0.66$. Различие в материале подложки не сильно сказывается на положении границы устойчивости фаз $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Эпитаксиально стабилизированные феррогранаты РЗЭ, являясь магнитомягкими ферромагнетиками, могут найти применение в устройствах для усиления внешнего магнитного поля и в тонкопленочных магнитооптических устройствах.

5. Применение эпитаксиальной стабилизации при создании функциональных гетероструктур (селективная эпитаксия)

Эпитаксиальная стабилизация может с успехом применяться при создании многослойных гетероструктур в процессах селективной эпитаксии. Селективная эпитаксия осуществляется на специально подготовленных участках подложки, которые характеризуются структурной когерентностью со стабилизируемой фазой. На тех участках подложки, где условие когерентности не выполняется, будут кристаллизоваться продукты, отвечающие равновесному объемному состоянию системы. Пример такого применения ЭС описан нами в работе⁸¹, целью которой было создание гетероструктуры с последовательным и многократным чередованием полосок манганита и никелата РЗЭ. Такая гетероструктура имеет необычную температурную зависимость сопротивления (рис. 15, кривая 1), поскольку сочетает в себе фазы манганита (кривая 2), для которого характерно резкое падение сопротивления при переходе диэлектрик – металл, с фазами никелата (кривая 3), сопротивление которого, напротив, резко возрастает ниже температуры перехода металл – диэлектрик. В результате на кривой, описывающей зависимость сопротивления такой гетероструктуры от температуры, наблюдается резкий минимум.

Для создания гетероструктуры использовали процессы МOCVD и фотолитографии (рис. 16). Сначала на подложке LaAlO_3 получали эпитаксиальный слой $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (рис. 16,а), который подвергали травлению через фотолитографическую маску растворами H_2O_2 и H_2SO_4 (рис. 16,б), затем на него наносили поликристаллический слой CuO (рис. 16,с) и вытравливали его раствором HCl в тех местах, где должен находиться NdNiO_3 (рис. 16,д). В результате

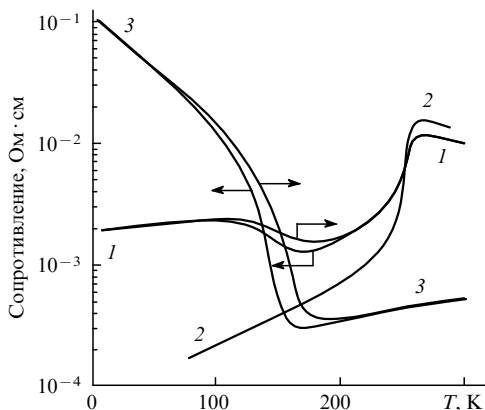


Рис. 15. Температурная зависимость сопротивления гетероструктуры $\text{NdNiO}_3 - \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (1) и ее компонентов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2) и NdNiO_3 (3).

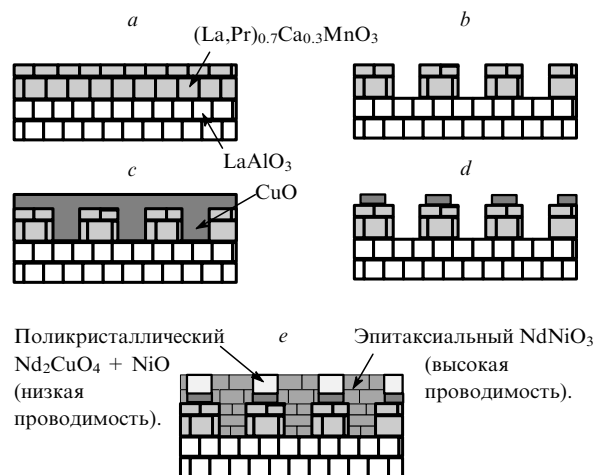


Рис. 16. Схема создания гетероструктуры манганит/никелат (описание стадий а–е см. в тексте).

травления открывались участки поверхности перовскитной подложки и манганитного слоя, поэтому при последующем осаждении NdNiO_3 перовскитная фаза эпитаксиально нарастала именно на этих участках (рис. 16,е), а на поверхности, где был оставлен слой CuO (структурно некогерентный перовскиту), образовывалась равновесная смесь фаз Nd_2CuO_4 и NiO с высоким сопротивлением. При пропускании тока вдоль поверхности подложки он последовательно перетекал через чередующиеся участки манганита и никелата.

Следует отметить, что при эпитаксиальной стабилизации таких гетероструктур необходимо учитывать напряженное состояние поверхности подложки (LaAlO_3) и буферного слоя $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: при одинаковых условиях нанесения и одинаковом составе осаждаемых компонентов различный характер этих напряжений может полностью изменить фазовый состав осаждаемого слоя. Так, эпитаксиальные пленки NdNiO_3 , полученные на буферном слое манганита $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, который был, в свою очередь, нанесен на перовскитные подложки LaAlO_3 и SrTiO_3 , сильно различались. На подложках $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ были получены весьма совершенные эпитаксиальные слои NdNiO_3 вплоть до толщины 200 нм, тогда как на подложках $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ уже на начальной стадии роста перовскитной фазе сопутствовали примеси простых оксидов (близкие по фазовому составу пленки были выращены на подложке SrTiO_3 без буферного слоя⁸²). Эпитаксиальное качество буферного слоя $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, выращенного на обеих подложках, было одинаково высоким, однако знак эпитаксиальных напряжений в нем различался на разных подложках: буферный слой на LaAlO_3 испытывал сжатие, а на SrTiO_3 — растяжение в плоскости подложки. Об этом однозначно свидетельствует сравнение параметров решетки недеформированного слоя $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($a = 0.385$ нм) и слоев $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ ($a = 0.383$ нм) и $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ($a = 0.387$ нм). Параметр решетки сжатого слоя $(\text{La,Pr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ оказывается гораздо ближе к параметру решетки NdNiO_3 ($a = 0.381$ нм), чем параметр растянутого слоя, что объясняет превосходство первого при стабилизации перовскитной фазы никелата.

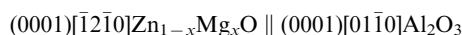
6. Влияние эпитаксии на взаимную растворимость оксидов

Изменение фазовых равновесий в оксидных системах под влиянием эпитаксии — весьма распространенное явление. Однако до сих пор мы не говорили о возможности расшире-

ния областей гомогенности по катионам стабилизированных эпитаксией фаз.[†] Рассмотрим несколько типичных примеров.

$R_{1-x}MnO_{3+\delta}$ ($R = La, Nd$). Для перовскитных фаз $R_{1-x}MnO_{3+\delta}$, образуемых редкоземельными элементами с большим ионным радиусом, характерна заметная нестехиометрия по катионам,⁸³ при этом избыточный отрицательный заряд компенсируется переходом $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Предельно допустимый дефицит РЗЭ в керамических образцах $R_{1-x}MnO_{3+\delta}$ отвечает индексу $x = 0.1-0.15$ (значение x зависит от условий высокотемпературной обработки; наибольшая нестехиометрия может быть получена в окислительных условиях). В эпитаксиальных пленках $R_{1-x}MnO_{3+\delta}$, полученных методом МОСVD на подложках $LaAlO_3$ и $SrTiO_3$, допустимый дефицит РЗЭ может быть значительно больше. Так, синтезированы однофазные перовскитные пленки $R_{1-x}MnO_{3+\delta}$ ($R = La, Nd$) со значениями $x \leq 0.3$.⁸⁴

$Zn_{1-x}Mg_xO$ ($M = Mg, Mn$). В вюртците (ZnO) цинк может быть в определенных пределах замещен на другие катионы с близким ионным радиусом, такие как Mg^{2+} , Cd^{2+} или Mn^{2+} . В керамических образцах $Zn_{1-x}Mg_xO$ величина x не превышает 0.02–0.04 (по данным⁸⁵), в то время как в однофазных эпитаксиальных пленках $(0001)Zn_{1-x}Mg_xO$, полученных методом МВЕ при 550°C,^{86–88} значения x достигают 0.22, а в пленках, полученных методом PLD при 700–750°C,⁸⁸ $x \leq 0.36$. Различие во взаимной растворимости оксидов ZnO и MgO в керамических и эпитаксиально-пленочных фазах подчеркивается еще и тем фактом, что в этих работах в качестве мишеней (источников паров ZnO и MgO) были использованы двухфазные керамические таблетки. Эпитаксиальные пленки выращивали на подложке $(0001)Al_2O_3$. Толщина пленок достигала 150 нм^{86–88} и ≤ 500 нм.⁸⁹ Эпитаксиальные соотношения для твердого раствора $ZnO-MgO$, установленные в работе,⁸⁹



совпадают с таковыми для пленок чистого ZnO , выращенных на сапфире.⁹⁰ Такой взаимной ориентации пленки и подложки соответствует рассогласование параметров $\varepsilon = 15\%$, что вызывает большую плотность дислокаций несоответствия на границе раздела фаз.⁸⁹ Кроме того, было показано, что пленка состава $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ устойчива при отжиге (1000°C, $P_{O_2} = 1$ бар, 1 ч), тогда как пленка состава $Zn_{0.78}Mg_{0.22}O$ в тех же условиях расслаивается с образованием равновесной смеси вюртцитного твердого раствора $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ и твердого раствора состава $Mg_{0.46}Zn_{0.54}O$ со структурой $NaCl$.⁸⁸ Таким образом, протяженность вюртцитного твердого раствора в системе $ZnO-MgO$ значительно увеличивается в результате ЭС.

В работе⁹¹ описан синтез эпитаксиальных пленок вюртцита, легированных оксидом марганца, $(0001)Zn_{1-x}Mn_xO/(0001)Al_2O_3$. При 600°C были получены пленки толщиной несколько сотен нанометров. Найдено, что с увеличением содержания Mn параметры ячейки вюртцитной структуры (a и c) монотонно возрастали вплоть до значения $x = 0.35$, что значительно перекрывает уровень растворимости оксида марганца в оксиде цинка в равновесных объемных системах, который соответствует $x_{lim} = 0.13$.⁹²

$Ni_xFe_{3-x}O_4$. Оксид никеля NiO , как и оксид железа Fe_3O_4 (шпинельного типа), может эпитаксиально расти на подложке MgO , однако параметры Fe_3O_4 лучше согласуются с параметрами подложки, поэтому на подложке стабилизируется твердый раствор шпинельного типа $Ni_xFe_{3-x}O_4$. При

этом предельное содержание никеля в нем выше, чем в равновесных поликристаллических твердых растворах при тех же условиях. Показано, что распределение атомов Ni и Fe по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям шпинельной структуры значительно отличается от такового в объемных материалах.⁹³ Это свидетельствует о том, что ЭС способна сильно влиять на степень обращенности шпинелей и, соответственно, на их магнитные свойства.

$BaRuO_3-SrRuO_3$. Из рассмотрения равновесной фазовой диаграммы бинарной системы $BaRuO_3-SrRuO_3$ следует, что возможно образование двух несмешивающихся твердых растворов: перовскитного раствора на основе $SrRuO_3$, устойчивого до соотношения $Ba:Sr = 1:1$, и гексагонального (политип 9R) раствора на основе $BaRuO_3$, устойчивого до соотношения $Ba:Sr = 9:1$.⁹⁴ В работе¹⁷ описано получение методом радиочастотного распыления на подложке $SrTiO_3$ непрерывного ряда твердых растворов перовскитного типа — от $SrRuO_3$ до $BaRuO_3$. Однако попытка получить $BaRuO_3$ в форме перовскита на перовскитной подложке $(001)KTaO_3$ ($a = 0.3989$ нм) окончилась неудачей. Возможно, это связано с тем, что $BaRuO_3$ в форме перовскита испытывает столь сильные тетрагональные искажения, что его решетка становится более согласованной с решеткой подложки $SrTiO_3$, чем с $KTaO_3$.

Рассмотренные примеры позволяют сделать общий вывод, что протяженность твердых растворов в эпитаксиальных пленках больше, чем протяженность тех же твердых растворов в порошках, керамике, монокристаллах или поликристаллических пленках. Насколько сильно ЭС увеличивает протяженность областей гомогенности зависит от когерентности структур образующейся пленки и подложки, а также от величины энтальпии образования твердого раствора. Ограничиваясь случаем образования регулярных твердых растворов, для которых $\Delta H = x_A x_B Q$ (где x_A и x_B — мольные доли компонентов, Q — энергетический параметр взаимодействия, не зависящий от состава), можно утверждать, что чем меньше величина Q (которая всегда положительна), тем значительнее эффект эпитаксиального расширения пределов растворимости. В некоторых случаях удается получить непрерывные твердые растворы.

7. Влияние эпитаксии на реакционную способность тонких пленок

Совокупность экспериментальных данных, рассмотренных в настоящем обзоре, свидетельствует о расширении $P-T$ -пространства термодинамически устойчивого состояния эпитаксиальной фазы по сравнению с ее свободным от подложки объемным состоянием. Отсюда следует, что химический потенциал эпитаксиально-связанной фазы (μ_{el}) меньше стандартного значения химического потенциала (μ^0) той же фазы. Тогда, учитывая, что

$$\mu_{el} = \mu^0 + RT \ln a_{el},$$

получаем, что термодинамическая активность фазы в состоянии эпитаксии $a_{el} < 1$. Таким образом, эпитаксиальное связывание некоторой фазы когерентной подложкой имеет то же последствие (а именно, понижение термодинамической активности фазы), что и образование этой фазой твердого раствора или химического соединения. Снижение термодинамической активности фазы в эпитаксиальном состоянии ($a_{el} < 1$) означает уменьшение ее реакционной способности по сравнению с реакционной способностью, свободной от подложки фазы. Следует подчеркнуть, что этот вывод относится не только к «необычным» фазам, возникновение которых в данных условиях возможно лишь благодаря ЭС, но также и к любым эпитаксиальным фазам, вне зависимости от их устойчивости в свободном (объемном) состоянии.

[†] В данном случае под термином «стабилизированные фазы» мы имеем в виду не только фазы, которые не могут быть получены в объемном состоянии в данных термодинамических условиях, но и вполне устойчивые фазы, термодинамические свойства которых изменены в результате их эпитаксиально-связанного состояния.

Химические проявления пониженной термодинамической активности могут быть различными. В частности, равновесие реакции диссоциации типа



при одинаковых P_{O_2} - T -условиях будет сильнее сминуто влево в случае эпитаксиальных пленок, чем в случае тех же фаз в объемном состоянии (иными словами, при одинаковой температуре равновесное давление кислорода P_{O_2} над эпитаксиальной пленкой будет ниже, чем над порошком или керамикой того же состава).

В тех случаях, когда растущая фаза нестехиометрична по кислороду и реакция диссоциации не приводит к фазовому распаду

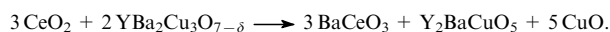


можно ожидать, что эпитаксиальные и объемные фазы, приведенные в состояние равновесия при одинаковых P_{O_2} - T -условиях, будут различаться по содержанию δ кислорода.

Этот вывод может оказаться дискредитирующим для распространенной практики исследования зависимости функциональных свойств пленок от кислородной нестехиометрии. Поскольку непосредственное определение содержания кислорода в тонких пленках представляет собой чрезвычайно сложную и еще нерешенную аналитическую задачу, то, как правило, определяют его количество в соответствующих порошках или керамике, легко поддающихся анализу как химическими, так и физическими методами (считается, что содержание кислорода в эпитаксиальных пленках такое же, как в соответствующих порошках или керамике, прошедших идентичную термообработку). Наблюдаемые различия в функциональных свойствах (в первую очередь, электрических и магнитных) эпитаксиальных пленок и керамики, максимально приближенных по составу, чаще всего интерпретируют как следствие различных микроструктур и/или напряженных состояний пленок, однако нельзя игнорировать и влияние различия в кислородной нестехиометрии.

Проблема становится еще более сложной, если принять во внимание зависимость термодинамических свойств эпитаксиального слоя от его толщины: очевидно, что разница $\mu^0 - \mu_{el}$ в каждом сечении, параллельном плоскости подложки, должна уменьшаться при переходе от границы раздела пленки с подложкой к открытой поверхности пленки. Для нестехиометрического оксида это, в частности, означает, что содержание кислорода в эпитаксиальной пленке будет меняться вдоль координаты ее толщины. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет обсуждать эту проблему иначе, чем в принципиально-постановочном плане.

Рассмотрим, как сказывается снижение реакционной способности фаз в эпитаксиальном состоянии на протекании твердофазных реакций с их участием. Нами было показано, что в эпитаксиальных гетероструктурах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CeO_2/R-Al_2O_3$ не происходит химического взаимодействия между сверхпроводником $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и буферным слоем (001) CeO_2 , эпитаксиально выращенным на R -сапфире, даже при их длительном высокотемпературном отжиге (рис. 17,а).^{95,96} Вместе с тем хорошо известно,⁹⁷ что поликристаллический CeO_2 реагирует с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по реакции



‡ Количественные различия в содержании кислорода трудно прогнозировать, поскольку неопределенности в оценке энергетического выигрыша, достигаемого за счет эпитаксиального роста в конкретных системах, достаточно велики.

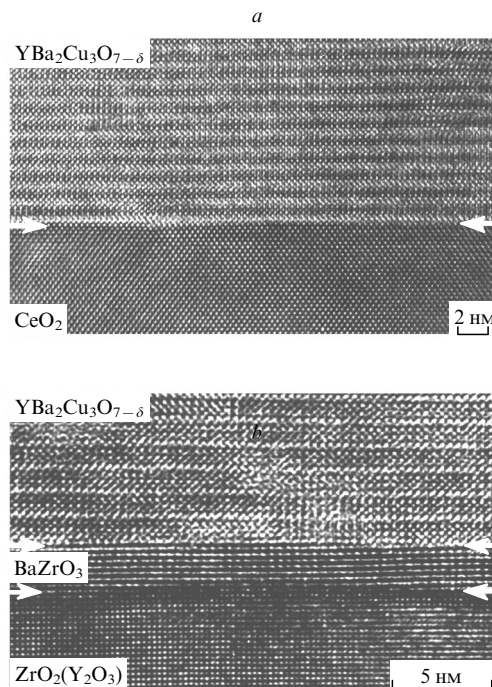
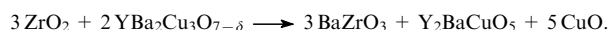


Рис. 17. Изображения поперечного среза пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на CeO_2 (а) и на $ZrO_2(Y_2O_3)$ (б) (изображения получены с помощью ПЭМВР).

а — химическое взаимодействие на границе раздела сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с буферным слоем CeO_2 отсутствует, б — на границе раздела образуется слой $BaZrO_3$.

Энергия Гиббса этой реакции, рассчитанная для условий, аналогичных условиям МОСВД,⁹⁸ в которых мы получали эпитаксиальные гетероструктуры ($T = 820^\circ C$ и $P_{O_2} = 2$ мбар), составляет -5 кДж·моль⁻¹. Данная реакция не будет протекать, если величина ΔG станет положительной. Это произойдет, когда $a_{CeO_2} \approx 0.83$. По-видимому, именно такое снижение активности CeO_2 имеет место при его эпитаксиальном росте на R -сапфире.

Если вместо поликристаллического CeO_2 взять ZrO_2 , то на границе раздела $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/ZrO_2$ будет протекать реакция



При замене поликристаллического ZrO_2 на эпитаксиальный реакция не прекращается. Причина этого понятна из термодинамических соображений: энергия Гиббса ΔG данной реакции, рассчитанная для условий МОСВД,⁹⁸ составляет -30 кДж·моль⁻¹. Эта энергия остается отрицательной, даже если предположить, что $a_{ZrO_2} = 0.83$, т.е. реакция не прекращается. Интересно, что продукт реакции ZrO_2 с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — соединение $BaZrO_3$, разделяющее слой сверхпроводника и подложку ZrO_2 , — принадлежит к перовскитам и потому образует эпитаксиальные границы раздела как с пленкой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, так и с подложкой (рис. 17,б).

III. Вариантные структуры

За последние 15–20 лет накоплен большой экспериментальный материал по гетероэпитаксии простых и сложных оксидов различного строения. Из-за разнообразия образующихся кристаллических структур при гетероэпитаксии оксидов наблюдается целый ряд интересных явлений, которые в классических металлических и полупроводниковых системах не проявляются. Так, часто оказывается, что определенный

тип ориентационных отношений между эпитаксиальной пленкой и монокристаллической подложкой может быть реализован сразу несколькими способами.

Для анализа ориентационных отношений в гетероэпитаксиальных системах часто применяют концепцию решеток совпадающих узлов (PCY). В рамках этой концепции сопоставляют двумерные кристаллические решетки (узловые сетки) пленки и подложки в области их касания.^{99–101} При этом обычно используют идеализированные представления о структуре поверхности, т.е. структура поверхности каждого кристалла рассматривается как тождественная структуре аналогичной кристаллографической плоскости внутри кристалла, а эффекты перестройки, которые имеют место на свободной поверхности, игнорируются.¹⁰² Такое упрощение оказывается вполне удовлетворительным, так как энергия эпитаксиальной поверхности существенно меньше энергии свободной поверхности кристалла. Поэтому перестройка поверхности затрудняется в результате наращивания эпитаксиальной пленки.

При всем разнообразии размеров и форм PCY они всегда сводятся к одному из пяти типов двумерных решеток (рис. 18), принадлежащих к четырем сингониям (так же, как трехмерные решетки сводятся к одной из 14 решеток Бравэ, составляющих шесть сингоний). В простейшем случае тип двумерной PCY совпадает с типом двумерных решеток узловых сеток пленки и подложки в области касания. Например, при эпитаксиальном росте пленки (001)CeO₂ (структура флюорита) на подложке (001)SrTiO₃ (структура перовскита) решетки узловых сеток и PCY являются квадратными. Для (001)CeO₂ векторами PCY являются [100] и [010], а для (001)SrTiO₃ — [110] и $\bar{1}\bar{1}0$ соответственно, т.е. параметр a PCY в $\sqrt{2}$ раз больше параметра решетки SrTiO₃.¹⁰³ В рассматриваемом примере такое эпитаксиальное соотношение является единственно возможным, никаких иных эпитаксиальных соотношений при этом не возникает.

Если трехмерные кристаллические решетки пленки и подложки принадлежат к разным сингониям, но двумерные решетки при этом принадлежат к одной и той же сингонии, то и в этом случае реализуется одно эпитаксиальное соотношение. В качестве примера приведем эпитаксиальные пленки (001)TiO₂ с тетрагональной структурой анатаза, выращенные на перовскитных подложках типа (001)SrTiO₃. В этом случае реализуется единственно возможная квадратная PCY с периодом, отвечающим периоду квадратных узловых сеток в плоскости контакта пленки и подложки.^{5, 11, 104}

Таким образом, единственный вариант PCY возникает в тех случаях, когда узловые сетки пленки и подложки в плоскости контакта относятся к одной и той же сингонии. Если же последние различаются, то возможно существование нескольких вариантов PCY, геометрически и энергетически полностью эквивалентных. Максимальное возможное число вариантов определяется порядком главной нормальной оси той узловой сетки, которая принадлежит к более высокой сингонии. Легко показать, что могут существовать несколько эквивалентных PCY, содержащих 2, 3, 4 и 6 вариантов эпитаксиальных ориентаций. Число вариантов уменьшается, если в узловых сетках пленки и подложки в области контакта

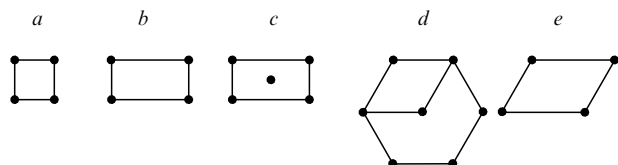
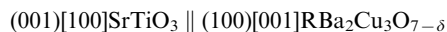


Рис. 18. Типы двумерных решеток: квадратная примитивная (a), ортогональная примитивная (b), ортогональная центрированная (c), гексагональная примитивная (d), косоугольная примитивная (e).

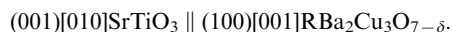
совпадают какие-либо дополнительные элементы симметрии (например, плоскости симметрии параллельные главной нормальной оси). Стандартными методами определения числа вариантов эпитаксиального роста и ориентации являются рентгеновская дифракция (полосные фигуры, ф-сканирование), электронная дифракция и просвечивающая электронная микроскопия.

Образование вариантных структур генетически связано с явлением ксенотаксии (буквально, чужеродного роста на поверхности), заключающегося в образовании на границе раздела пленка/подложка PCY более низкой двумерной сингонии, чем это позволено условиями симметрии. Такая ситуация возможна в случае значительного энергетического предпочтения низкосимметричной конфигурации. Низкосимметричная PCY на узловой сетке подложки с более высокой симметрией также приводит к образованию вариантных структур. В зависимости от соотношения энергий фазовых границ для одной и той же пары пленка/подложка могут возникать различные типы ксенотаксии и, соответственно, различные вариантные структуры.

Рассмотрим простейший пример. При осаждении пленок высокотемпературных сверхпроводников RBa₂Cu₃O_{7-δ} (R — РЗЭ) на монокристаллические перовскитные подложки в псевдокубической ориентации (001) (так называемая *c*-ориентация) часто наблюдается эпитаксиальный рост пленки в ориентации (100) (*a*-ориентация), причем переход к росту в направлении (100) от термодинамически предпочтительного роста в направлении (001) происходит тем легче, чем меньше рассогласование параметров решетки подложки и пленки (т.е. чем точнее совмещаются PCY) (рис. 19).^{105–107} Узловая сетка перовскитной подложки в плоскости (001) — квадратная. Узловая сетка RBa₂Cu₃O_{7-δ} в плоскости (100) и PCY — ортогональные с соотношением сторон элементарной ячейки, близким к 1 : 3. Максимальное число вариантов эпитаксиального роста для этого случая равно 4, но условие коллинеарности узловых сеток перовскита и RBa₂Cu₃O_{7-δ} сокращает число возможных вариантов до двух:



и



Наличие структурных вариантов в *a*-ориентированных пленках RBa₂Cu₃O_{7-δ} ответственно за существенное отличие

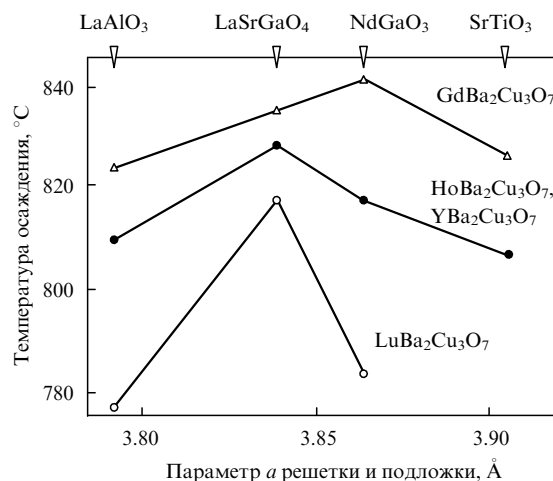


Рис. 19. Температурные области, соответствующие *c*-ориентированному эпитаксиальному росту (выше соответствующей линии) и росту со смешанной *c*+*a*-ориентацией (ниже соответствующей линии) пленок RBa₂Cu₃O_{7-δ} на подложках с малым (<2%) рассогласованием параметров на границе раздела.

их электрических свойств от свойств *c*-ориентированных пленок того же химического состава. Так, плотность критического тока в двухвариантных *a*-ориентированных пленках $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не превышает $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ при 77 К, тогда как в моновариантных *c*-ориентированных образцах она достигает величин $\geq 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (см. работы^{108, 109}). Это различие связано отнюдь не с большей дефектностью двухвариантной структуры по сравнению с моновариантной, наоборот, данные РФА и ПЭМВР однозначно указывают на большее структурное совершенство *a*-ориентированных пленок (в частности, интегральная ширина рентгеновских кривых качания для них в несколько раз меньше, чем для *c*-ориентированных пленок $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Причина снижения плотности критического тока состоит в том, что в структуре ВТСП сверхпроводящие носители распространяются эффективно только в плоскостях CuO_2 , перпендикулярных оси *c*. Таким образом, в *c*-ориентированных пленках сверхпроводящие плоскости вытянуты вдоль плоскости подложки. В двухвариантной структуре с *a*-ориентацией формируются более сложные пути прохождения тока сверхпроводимости — «сверхпроводящие ленты», перпендикулярные плоскости подложки, — что снижает плотность сверхпроводящего тока.

Более сложные варианты структуры возникают при осаждении пленок ряда перовскитов (например, манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (*R* — РЗЭ, *A* — щелочноземельный элемент), кобальтитов $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, рутенатов CaRuO_3 и SrRuO_3)⁵⁸ на подложки со структурой флюорита. Узловая сетка флюорита в плоскости (001) — квадратная. Указанные перовскиты на такой поверхности образуют ортогональную узловую сетку в плоскости (110). Векторы ортогональных РСУ: для флюорита (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ — $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $4 \times [\bar{1}\bar{1}0]$, для (110)перовскитов — $[1\bar{1}1]$ и $3 \times [1\bar{1}2]$ (рис. 20). Определяющим фактором для данного типа эпитаксиального роста является близость длин объемной диагонали перовскитного куба $[1\bar{1}2]$ и диагонали грани флюоритного куба $[\bar{1}\bar{1}1]$. Однако в перпендикулярном направлении к плоскости границы раздела фаз иногда наблюдается лучшее размерное согласование. Так, при росте пленок (110) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на поверхности (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ рассогласование РСУ составляет 8% для пары $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$ и 2% для пары $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[1\bar{1}2]$. Число эпитаксиальных вариантов для этого случая равно 4 (рис. 20). Геометрически и энергетически эти варианты полностью эквивалентны. Данные ПЭМВР (рис. 21) говорят о том, что эти варианты роста реализуются в пленке в виде нанодоменов (f1 и f2) с характерным размером 20–50 нм (рис. 21, c). Интересно, что их латеральный размер практически не изменяется с толщиной, а взаимная когерентность доменов по направлению нормали к поверхности подложки сохраняется на всей толщине пленки (рис. 21, d).¹¹⁰

Об образовании четырехвариантных структур при эпитаксии перовскитов на (001)флюорите сообщается также в работах^{111–114}, в которых исследовалась возможность получения на (001)кремнии эпитаксиальных пленок сегнетоэлектриков $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ с осью сегнетоэлектрической поляризации, ориентированной перпендикулярно подложке. Для решения этой чрезвычайно актуальной задачи получали эпитаксиальные пленочные гетероструктуры типа (100) $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(110)\text{SrRuO}_3/(001)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)/(001)\text{Si}$, в которых проводящий слой перовскита SrRuO_3 обладал четырехвариантной структурой, в результате чего выращенный на нем слой $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (слоистая фаза производная от перовскита) имел уже 8 вариантов расположения в плоскости, параллельной подложке.

Большое число границ между столь многочисленными вариантами может негативно сказаться на сегнетоэлектрических свойствах, поэтому авторами работы¹¹⁴ была изучена

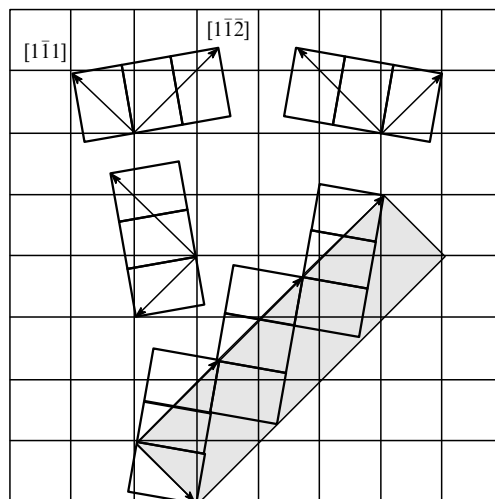


Рис. 20. Четыре варианта роста перовскита на (100)флюорите. Заштрихованная область соответствует элементарной ячейке РСУ.

возможность воздействия на характер вариантной структуры путем изменения РСУ на поверхности монокристалла $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ при небольшом ($1-5^\circ$) ее отклонении от плоскости (001). Этот прием оказался наиболее эффективным, когда отклонение производилось вдоль направления $[1\bar{1}0]$, при этом число эпитаксиальных вариантов в пленке (110) SrRuO_3 уменьшилось до двух. Данный подход, очевидно, может найти применение и при изучении других гетероэпитаксиальных систем.

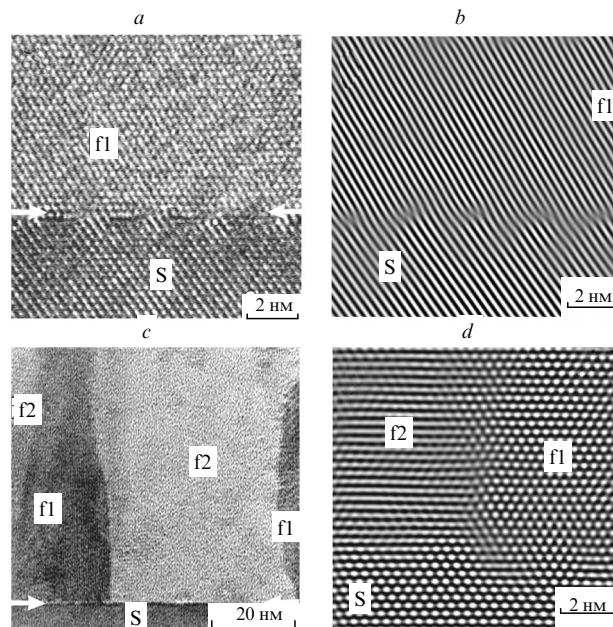


Рис. 21. Исследование вариантной пленки $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на подложке (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ методом ПЭМВР. Во всех случаях представлена зона $[1\bar{1}0]\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$:

a — эпитаксиальные напряжения полностью релаксируют на границе пленка/подложка, *b* — Фурье-образ того же участка фазовой границы, *c* — ориентационные варианты роста (домены f1 и f2) в низком разрешении, *d* — когерентность ориентационных вариантов в направлении роста пленки.

Многовариантный мотив роста наблюдается и при осаждении $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на подложку $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. В этом случае также имеет место соответствие объемной диагонали перовскитного куба диагонали грани флюоритного куба на границе раздела фаз. Векторами ортогональных РСУ, определенными из данных РФА и ПЭМВР, в этом случае являются $[101]$ и $3 \times [121]$ для $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и $[111]$ и $4 \times [1\bar{1}2]$ для (110) перовскита. Рассогласование РСУ составляет 8% для пары $[101]$ и $[111]$ и 0% для пары $[121]$ и $[1\bar{1}2]$. Теоретическое число эквивалентных эпитаксиальных вариантов для этого случая равно 6, и все они действительно реализуются в пленке (рис. 22).

Прямым следствием формирования эпитаксиальных вариантных структур является наличие в пленке высокой плотности специальных высокоугловых границ. Набор угловых ориентировок таких границ строго фиксирован, а их концентрация не изменяется по толщине пленки. В этом состоит принципиальное отличие вариантных структур от поликристаллических материалов, в которых угловые ориентировки границ составляют широкий спектр даже в сильно-текстурированных материалах, а концентрация самих границ не так высока.

Эпитаксиальная многовариантная структура манганитов ответственна за наличие у них интересных электрофизических свойств, которыми не обладают моновариантные эпитаксиальные пленки. Прежде всего это относится к появлению значительного магнетосопротивления (изменение электрического сопротивления материала в магнитном поле) в слабых магнитных полях в широком интервале

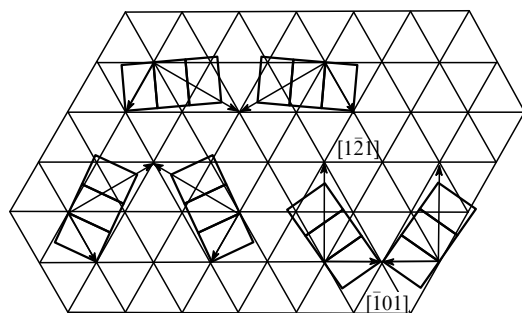


Рис. 22. Шесть вариантов роста перовскита на (111) флюорите.

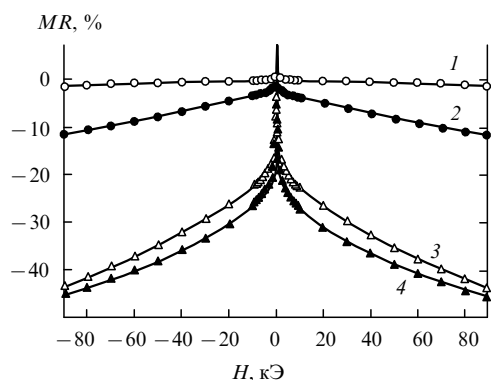


Рис. 23. Магнетосопротивление (MR) в эпитаксиальных пленках $(110)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, выращенных на различных подложках (температура 10 K).

Подложка: 1 — $(110)\text{SrTiO}_3$, 2 — $(110)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 3 — $(001)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 4 — $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Реальная структура полученной пленки: 1 — монодоменная, 2–4 — многодоменная с малоугловыми (2) и высокоугловыми (3, 4) (в порядке увеличения угла разориентации) границами.

температур, лежащих ниже температуры Кюри.¹¹⁵ Это явление обусловлено спин-зависимым тунелированием носителей заряда через специальные высокоугловые границы. Оно характерно для эпитаксиальных пленок манганитов, выращенных на бикристаллических перовскитных подложках.¹¹⁶

Явление возникновения значительного магнетосопротивления в слабых магнитных полях представляет большой интерес для изготовления разнообразных высокочувствительных сенсоров магнитного поля. При разработке последних можно использовать как появление острых максимумов положительного магнетосопротивления (MR) в области технического намагничивания (т.е. намагничивания, связанного с переориентацией магнитных доменов) в полях ниже 100 Э, так и возникновение больших величин отрицательного магнетосопротивления ($\sim 30\%$), связанного с туннельным эффектом в полях 100–5000 Э (рис. 23).

Оба эффекта проявляются и в традиционных поликристаллических материалах, но первый из них требует существенно больших полей (порядка 500–1000 Э) и характеризуется меньшим полевым градиентом,¹¹⁷ а второй имеет существенно меньшую величину.¹¹⁸ Последнее можно объяснить тем, что при структурной когерентности высокоугловых границ в них при увеличении поля происходит сжатие самого туннельного барьера,¹¹⁹ что невозможно в случае некогерентных границ. Нами было установлено, что величина туннельного эффекта возрастает с увеличением угла разориентации соседних нанодоменов в пленках с вариантной структурой.¹⁰⁹ В частности, в пленках (110) перовскитов с вариантной структурой туннельное магнетосопротивление возрастает при переходе от $(110)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ к $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Для создания туннельных структур обычно используют эпитаксиальные пленки манганитов на бикристаллических перовскитных подложках. Пленки выращивают на специальной границе, полученной, например, термокомпрессионной сваркой двух половин монокристаллической подложки. Структура этой границы наследуется эпитаксиальной пленкой. Очевидно, что для практического применения многовариантные структуры на монокристаллических подложках имеют существенные преимущества перед моновариантными эпитаксиальными структурами на бикристаллических подложках. Во-первых, они намного дешевле, а во-вторых, вся поверхность вариантной пленки может быть использована для изготовления чувствительных элементов сенсоров, а не только область бикристаллической границы.

Наши дальнейшие исследования показали, что полевая чувствительность вариантных структур на основе пленок манганитов может быть увеличена за счет осаждения слоя пленки мягкого ферромагнетика (на основе MnFe_2O_4) на слой вариантной структуры, сформированной на подложке $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (рис. 24, ср. кривые 3, 4 и 5, 6).

Вариантные структуры возникают также в пленочных материалах с другими типами эпитаксиальной границы раздела фаз. Так, в работе¹²⁰ изучены пленки In_2O_3 (кубическая структура биксбита, $a = 1.0117$ нм) на $(001)\text{MgO}$ (тип NaCl, $a = 0.4213$ нм) и показано, что в них доминируют домены с ориентацией $(111)\text{In}_2\text{O}_3 \parallel (001)\text{MgO}$, разбивающиеся в плоскости подложки на 4 вариантные структуры. Во всех этих структурах соблюдается параллельность диагоналей кубических граней In_2O_3 и MgO : $[1\bar{1}0]\text{In}_2\text{O}_3 \parallel [110]\text{MgO}$, $[\bar{1}10]\text{In}_2\text{O}_3 \parallel [110]\text{MgO}$, $[110]\text{In}_2\text{O}_3 \parallel [1\bar{1}0]\text{MgO}$, $[110]\text{In}_2\text{O}_3 \parallel [\bar{1}10]\text{MgO}$. Такой же тип вариантной структуры характерен для изоструктурных пленок Y_2O_3 на $(001)\text{MgO}$ (рис. 25,а).^{121,122} В обоих типах (In_2O_3 и Y_2O_3) некоторая часть кристаллитов ориентирована осью (001) перпендикулярно подложке, и такие кристаллиты моновариантны (рис. 25,б). Количественное соотношение (111) - и (001) -ориентированных доменов зависит от температуры осаждения пленок и от давления кислорода в напылительной камере,¹²³

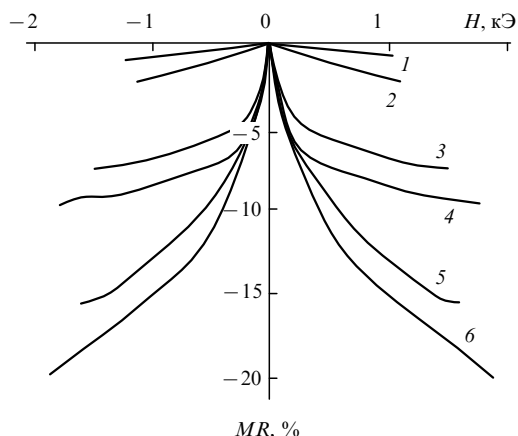


Рис. 24. Магнетосопротивление $MR = \{[R(H) - R(0)]/R(0)\} \cdot 100\%$ пленок и гетероструктур на различных подложках. 1 — $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/\text{MgO}$, 2 — $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/(\text{001})\text{SrTiO}_3$, 3 — $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/(\text{110})\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 4 — $\text{MnFe}_2\text{O}_4/(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/(\text{110})\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 5 — $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/(\text{111})\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 6 — $\text{MnFe}_2\text{O}_4/(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3/(\text{111})\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

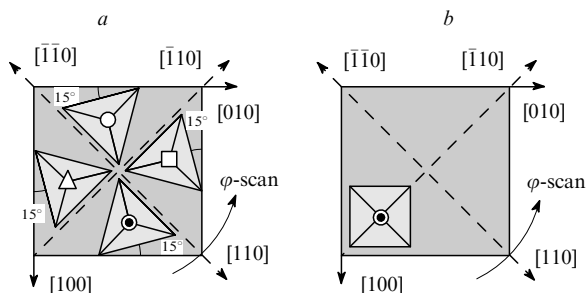


Рис. 25. Варианты эпитаксиального роста Y_2O_3 на подложке $(\text{001})\text{MgO}$.^{121, 122}
а — четыре варианта роста (111)-доменов, б — моновариантный рост (001)-доменов.

хотя роль последнего не вполне понятна. Возможно, что кислород влияет на скорость осаждения пленок, которая для кубических кристаллов часто переключает (111)-рост на (001)-рост. Образование вариантных структур существенно влияет на проводимость пленок In_2O_3 , поскольку высокоугловые границы доменов создают дополнительное сопротивление транспорту носителей. Это обстоятельство следует учитывать при использовании In_2O_3 в качестве проводящего слоя на монокристаллических подложках.

Рассмотрим рост пленок со структурой рутила (TiO_2 , CrO_2 , RuO_2 , SnO_2) на подложках флюоритного и перовскитного типа. Длина диагонали тетрагональной грани в структуре RuO_2 оказывается близка к длине ребра флюоритного куба (в $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и CeO_2) и к длине диагонали грани перовскитного куба (в LaAlO_3).¹²³ При ориентации пленки $(100)\text{RuO}_2 \parallel (001)$ подложка реализуются четыре эпитаксиальных варианта роста (рис. 26). В пленке RuO_2 на *a*-сапфире при ориентации $(100)\text{RuO}_2 \parallel (0001)$ подложка реализуются три варианта роста с общим мотивом на границе раздела фаз $[010]\text{RuO}_2 \parallel [11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$, $[010]\text{RuO}_2 \parallel [\bar{2}110]\text{Al}_2\text{O}_3$ и $[010]\text{RuO}_2 \parallel [12\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$.¹²⁴ Интересно, что та же ориентация пленок возникает и при росте рутилов на *R*-сапфире, однако в плоскости *R* имеется только один вектор типа $[1\bar{2}10]\text{Al}_2\text{O}_3$, поэтому эпитаксия оказывается моновариантной: $(101)[010]\text{MO}_2 \parallel (\bar{1}012)[1\bar{2}10]\text{Al}_2\text{O}_3$.

Вариантные структуры в пленках CrO_2 со структурой рутила, так же, как и в описанных выше манганитах, обнару-

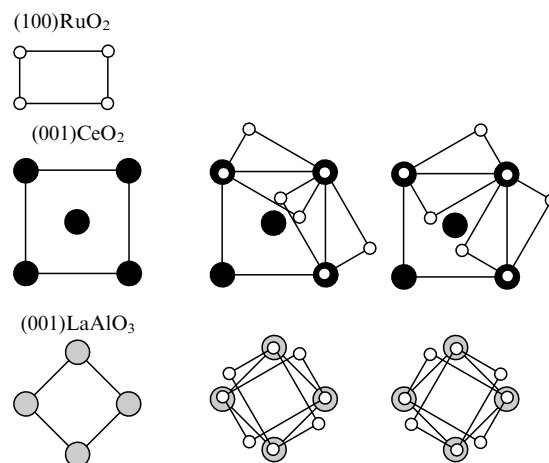


Рис. 26. Четыре варианта роста RuO_2 на флюорите $(\text{001})\text{CeO}_2$ и перовските $(\text{001})\text{LaAlO}_3$.

живают эффекты туннельного магнетосопротивления, хотя и более слабые по абсолютной величине.¹²⁵

Из сказанного выше следует, что вариантные структуры (с высокоугловыми границами доменов) представляют собой по существу гетероэпитаксиальные наноструктуры, возникающие в результате самосборки на поверхности подложки, находящейся в определенных ориентационных отношениях с растущей пленкой. Их следует отличать от мозаичных монокристаллов, где преобладают малоугловые границы доменов и нет жесткого ограничения по углу их взаимной ориентации.

Вместе с тем вариантные структуры имеют определенное сходство с монокристаллическими двойниками. Но если для предсказания двойниковой структуры достаточно иметь лишь данные о строении такого кристалла, то определить вариантную эпитаксиальную структуру можно только в том случае, когда известны кристаллографические данные пленки и подложки, а также их эпитаксиальные отношения. Лишь в редких случаях вариантная структура соответствует известным для данного кристалла двойникам. Это обычно наблюдается в системах с уменьшенным числом вариантных структур за счет совпадения некоторых дополнительных элементов симметрии, как в случае *a*-ориентированных вариантов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, связанных друг с другом двойниковой плоскостью (013).

Выше мы отмечали, что для многих перовскитов характерен рост в ориентации (110) на подложке со структурой флюорита, например на $(\text{001})\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Однако есть и исключения. Так, эпитаксиальные пленки BaTiO_3 имеют на этой подложке ориентацию (111), при которой реализуются четыре эпитаксиальных варианта роста с общим мотивом: длина диагонали грани перовскитного куба близка к длине ребра флюоритного куба. Эти условия нарушаются при изменении соотношения параметров решеток пленки и подложки. Например, при осаждении BaTiO_3 на буферный слой кубического оксида празеодима (с параметром решетки $a = 0.546$ нм) происходит смена ориентации пленки BaTiO_3 на (001), что отвечает минимальному рассогласованию параметров PCY со слоем (001) оксида празеодима.¹²⁶

Большой интерес представляет дальнейшее изучение кинетики формирования вариантных структур, а также возможность управления размерами нанодоменов, их формой и расположением на поверхности подложки. Имеющиеся на настоящее время экспериментальные данные указывают на зависимость размера нанодоменов от диффузионной подвижности компонентов пленки. Так, при получении пленок $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом MOCVD в условиях, когда фигура-

тивная точка кристаллизующейся системы находится вблизи поверхности солидуса, домены вариантных структур могут вырастать до субмикронных размеров. Некоторые литературные данные указывают на возможность управления анизотропией формы вариантных нанодоменов: так, для трехвариантной структуры $(100)\text{RuO}_2$ на $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ установлена следующая корреляция: нанодомены со средним размером 30 нм обладают наибольшей протяженностью в направлении минимального рассогласования РСУ и минимальной протяженностью в направлении наибольшего рассогласования РСУ. Если эта зависимость носит общий характер, то она позволит эффективно управлять формой нанодоменов путем изменения материала подложки (а следовательно, и параметра a подложки) в результате легирования или нанесения буферных слоев. Открытым пока остается вопрос, касающийся возможности фиксации расположения эпитаксиальных вариантных структур на поверхности подложки. Здесь, по-видимому, к интересным результатам может привести использование вицинальных или монокристаллических подложек с искусственным рельефом (графо-эпитаксия).

В целом вариантные структуры представляют собой новую группу тонкопленочных материалов, физические свойства которых (в том числе электрические и магнитные) определяются на уровне наноразмеров и существенно отличаются как от свойств моновариантных эпитаксиальных пленок, так и от свойств поликристаллических материалов. Их дальнейшее исследование будет, несомненно, способствовать расширению области их применений в современной микро- и нанoeлектронике.

IV. Заключение

В заключение еще раз подчеркнем, что проявления эпитаксиальной стабилизации в оксидных пленках, рассмотренные в настоящем обзоре, носят равновесный характер, т.е. растущая оксидная фаза находится во внешнем равновесии с подложкой и кислородом газовой фазы, а также во внутреннем (в случае фазового ансамбля) твердофазном равновесии. Если понижение энергии Гиббса системы пленка/подложка за счет эпитаксии по абсолютной величине больше, чем величина ΔG какого-либо твердофазного процесса с участием фазы, растущей на поверхности подложки (полиморфного перехода, окислительно-восстановительной реакции или др.), то можно ожидать, что фазовые равновесия в эпитаксиальной пленке будут отличаться от фазового равновесия в той же системе, но без эпитаксии. В частности, в условиях эпитаксиальной стабилизации «необычные» фазы простых или сложных оксидов, требующие для своего образования высоких давлений, высокой температуры или высокого давления кислорода, могут быть получены без применения перечисленных экстремальных условий. В многофазных пленках эпитаксиальные отношения отдельных фаз с матричной фазой, в объеме которой они вырастают, и/или с подложкой могут порождать устойчивые фазовые ансамбли, отличные от тех, которые диктуются равновесной фазовой диаграммой. Все эти явления следует рассматривать как результат изменения термодинамики системы под влиянием эпитаксии, а не как проявления медленной кинетики поверхностной реакции, не позволяющей достичь минимума энергии Гиббса в условиях роста пленки. Влияние эпитаксии на термодинамику растущей фазы тем сильнее, чем более когерентны структуры пленки и подложки. В случае идеального совпадения структур толщина стабилизированной фазы достигает максимального значения (критического значения h_c).

В настоящем обзоре рассмотрены примеры ЭС, взятые нами преимущественно из собственных работ по газофазной эпитаксии, однако явления ЭС в такой же степени характерны и для жидкофазной эпитаксии (из водных растворов и рас-

плавов), и для электрокристаллизации,[§] и, возможно, для твердофазной эпитаксии. Более того, ЭС проявляется не только при получении тонких пленок и в химии твердого тела, но и в минералогии (примеры псевдоморфизма в минералах широко распространены¹²⁸).

Достигнутое к настоящему времени понимание природы ЭС позволяет использовать ее для направленного синтеза неустойчивых соединений в виде тонких эпитаксиальных пленок и при этом обоснованно рассчитывать на успех. Пленки эпитаксиально стабилизированных фаз представляют значительный интерес не только как объекты для изучения фундаментальных свойств материалов, но и как реальные материалы с потенциально полезными характеристиками. Селективная эпитаксия, основанная на ЭС, может найти применение при получении сложных гетероструктур. Нет сомнения, что вовлечение в практику эпитаксиальной стабилизации новых типов монокристаллических подложек позволит получить еще неизвестные оксидные соединения и материалы.

Вариантным эпитаксиальным структурам пока уделяется мало внимания. Вместе с тем они представляют собой новый класс наноструктур, в которых самоорганизация нанодоменов достигается за счет энергетической вырожденности различных геометрических вариантов эпитаксии. Сознательный выбор подложек позволяет изменять число и взаимную ориентацию эпитаксиальных вариантных структур в пленке. Рассмотренные примеры усиления магнетосопротивления пленок манганитов РЗЭ относятся к первым достижениям, полученным благодаря направленному созданию высокоугловых границ эпитаксиальных вариантных структур. Уже сейчас можно утверждать, что такой подход позволит разнообразить, а в некоторых случаях и значительно усилить свойства материалов (магнитные, электрические, в том числе сегнетоэлектрические, оптические), зависящие от строения внутренних границ раздела фаз.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность коллегам, принимавшим активное участие на разных этапах проведения исследований, рассмотренных в настоящем обзоре: к.х.н. И.Э.Грабову, к.х.н. С.В.Самойленкову, к.х.н. М.А.Новожилову, к.х.н. А.А.Босаку, а также студентам С.Антонову, А.Михайлову, О.Бойцовой за их неоценимый вклад в экспериментальную работу.

Работа выполнена при частичном финансировании Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №02-03-33258 и 04-03-32505), Фонда Фольксваген (Volkswagen Stiftung, грант I/77821) и Программы Российско-Голландского сотрудничества (NWO Program).

Литература

1. П.Д.Данков. Докл. АН СССР, **24**, 773 (1939)
2. П.Д.Данков. Журн. физ. химии, **23**, 1025 (1949)
3. F.C.Frank, J.H.van der Merwe. Proc. R. Soc. London, Ser. A, **198**, 205 (1949)
4. J.H.van der Merwe. J. Appl. Phys., **34**, 117 (1963)
5. S.Chen, M.G.Mason, H.J.Gysling, G.R.Paz-Pujalt, T.N.Blanton, T.Castro, K.M.Chen, C.P.Fictorie, W.L.Gladfelter, A.Francioli, P.I.Cohen, J.F.Evans. J. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 2419 (1993)
6. S.Tokita, N.Tanaka, H.Saitoh. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L169 (2000)
7. G.S.Herman, Y.Gao. Thin Solid Films, **397**, 157 (2001)
8. W.Sugimura, A.Yamazaki, H.Shigetani, J.Tanaka, T.Mitsuhashi. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 7358 (1997)
9. C.K.Ong, S.J.Wang. Appl. Surf. Sci., **185**, 47 (2001)
10. M.Murakami, Y.Matsumoto, K.Nakajima, T.Makino, Y.Segawa, T.Chikyow, P.Ahmet, M.Kawasaki, H.Koinuma. Appl. Phys. Lett., **78**, 2664 (2001)

§ Осаждение металлов при потенциале меньше термодинамического потенциала осаждения,¹²⁷ видимо, тесно связано с ЭС.

11. B.H.Park, L.S.Li, B.J.Gibbons, J.Y.Huang, Q.X.Jia. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2797 (2001)
12. A.B.M.A.Ashrafi, A.Ueta, A.Avramescu, H.Kumano, I.Suemune, Y.-W.Ok, T.-Y.Seong. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 550 (2000)
13. O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, V.A.Amelichev, A.A.Bosak, A.R.Kaul, B.Güttler, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen. *Solid State Commun.*, **124**, 15 (2002)
14. L.J.LeGore, O.D.Greenwood, J.W.Paulus, D.J.Frankel, R.J.Lad. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **15**, 1223 (1997)
15. Y.Gao, Y.J.Kim, S.Thevuthasan, S.A.Chambers, P.Lubitz. *J. Appl. Phys.*, **81**, 3253 (1997)
16. N.Fukushima, K.Sano, T.Schimizu, K.Abe, S.Komatsu. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1200 (1998)
17. N.Fukushima, K.Sano, T.Schimizu, K.Abe, S.Komatsu. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **494**, 35 (1998)
18. H.-M.Christen, L.A.Boatner, J.D.Budai, M.F.Chisholm, L.A.Gea, D.P.Norton, C.Gerber. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2147 (1997)
19. M.N.Khan, H.-T.Kim, T.Kusawake, H.Kudo, K.Ohshima, H.Uwe. *J. Appl. Phys.*, **86**, 2307 (1999)
20. H.B.Liao, R.F.Xiao, P.Yu, G.K.L.Wong, J.Q.Zheng. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **14**, 2651 (1996)
21. L.H.Hamedi, N.Lemee, M.Guilloux-Viry, A.Perrin. In *The 7th European Conference on Solid State Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Vol. 1. Madrid, 1999. P. 77
22. N.Adachi, V.P.Denysenkov, S.I.Khartsev, A.M.Grishin, T.Okuda. *J. Appl. Phys.*, **88**, 2734 (2000)
23. T.Okuda, T.Katayama, H.Kobayashi, N.Kobayashi. *J. Appl. Phys.*, **67**, 4944 (1990)
24. A.Thavendrarajah, M.Pardavi-Horvath, P.E.Wigen, M.Gomi. *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 4015 (1989)
25. S.Mino, M.Matsuoka, A.Tate, A.Shibukawa, K.Ono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1786 (1992)
26. M.Y.Chern, J.-S.Liaw. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1049 (1997)
27. N.Watanabe, N.Takahashi, K.Tsushima. *Mater. Chem. Phys.*, **54**, 173 (1998)
28. Y.Jia, M.A.Zurbuchen, S.Wozniak, A.H.Carim, D.G.Schlom, L.-N.Zou, S.Briczinski, Y.Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3830 (1999)
29. P.G.Ivanov, S.M.Watts, D.M.Lind. *J. Appl. Phys.*, **89**, 1035 (2001)
30. F.Y.Yang, C.L.Chien, E.F.Ferrari, X.W.Li, G.Xiao, A.Gupta. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 286 (2000)
31. X.W.Li, A.Gupta, T.R.McGuire, P.R.Duncombe, G.Xiao. *J. Appl. Phys.*, **85**, 5585 (1999)
32. X.W.Li, A.Gupta, G.Xiao. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 713 (1999)
33. A.Gupta, X.W.Li, S.Guha, G.Xiao. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2996 (1999)
34. K.Suzuki, P.M.Tedrow. *Solid State Commun.*, **107**, 583 (1998)
35. R.G.Egdell, E.Brand, D.Kellett. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2717 (1999)
36. W.Neubeck, L.Ranno, M.B.Hunt, C.Vettier, D.Givord. *Appl. Surf. Sci.*, **139**, 195 (1999)
37. T.Fujii, M.Takano, R.Katano, Y.Bando, Y.Isozumi. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3168 (1989)
38. T.Fujii, M.Takano, R.Katano, Y.Bando, Y.Isozumi. *J. Cryst. Growth*, **99**, 606 (1990)
39. M.Takano, T.Fujii, Y.Bando. In *New Functionality Materials, C, Synthetic Process and Control of Functionality Materials*. (Eds T.Tsuruta, M.Doyama, M.Seno). Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 745
40. Y.Gao, Y.J.Kim, S.A.Chambers, G.Bai. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **15**, 332 (1997)
41. D.M.Lind, S.D.Berry, G.Chern, H.Mathias, L.R.Testardi. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6218 (1991)
42. D.M.Lind, S.D.Berry, G.Chern, H.Mathias, L.R.Testardi. *Phys. Rev. B*, **45**, 1838 (1992)
43. D.M.Lind, S.P.Tay, S.D.Berry, J.A.Borchers, R.W.Erwin. *J. Appl. Phys.*, **73**, 6886 (1993)
44. F.C.Voogt, T.Hibma, P.J.M.Smulders, L.Niesen. *J. Cryst. Growth*, **174**, 440 (1997)
45. Y.Gao, Y.J.Kim, S.A.Chambers. *J. Mater. Res.*, **13**, 2003 (1998)
46. F.C.Voogt, T.Fujii, P.J.M.Smulders, L.Niesen, M.A.James, T.Hibma. *Phys. Rev. B*, **60**, 11193 (1999)
47. A.Gupta, B.W.Hussey, A.M.Guloy, T.M.Shaw, R.F.Saraf, J.F.Bringley, B.A.Scott. *J. Solid State Chem.*, **108**, 202 (1994)
48. В.М.Иевлев, А.В.Булгаков, В.И.Трофимов. В кн. *Пост и субструктура конденсированных пленок*. Изд-во ВГТУ, Воронеж, 2000. С. 20
49. S.Little, A.Zangwill. *Phys. Rev. B*, **49**, 16659 (1994)
50. A.P.Sutton, R.W.Balluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*. Calendron Press, Oxford, 1995
51. I.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances. Pt. 2*. VCH, Weinheim, 1989
52. *Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. R.C.West). CRC Press, Boca Raton, FL, 1986
53. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, O.Stadel, G.Wahl, H.W.Zandbergen. *J. Phys. IV*, **9**, 621 (1999)
54. B.Schulte, M.Maul, P.Häussler, H.Adrian. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 633 (1993)
55. Y.Q.Li, J.Zhao, C.S.Chern. *Physica C*, **195**, 161 (1992)
56. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.R.Kuzhakhmetov, S.A.Zhgon, G.Wahl. *Non-Linear Electromagn. Syst.*, **13**, 87 (1998)
57. O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, H.W.Zandbergen. *J. Magn. Magn. Mater.*, **211**, 97 (2000)
58. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Molodyk, V.N.Fuflyigin, M.A.Novozhilov, A.A.Bosak, U.Krause, G.Wahl. *J. Alloys Compd.*, **251**, 337 (1997)
59. A.A.Molodyk, M.A.Novozhilov, I.E.Graboy, O.Yu.Gorbenko, I.E.Korsakov, A.R.Kaul. *Electrochem. Soc. Proc.*, **97**, 1152 (1997)
60. A.R.Kaul, B.V.Seleznev. *J. Phys. IV*, **3**, 375 (1993)
61. H.L.Yakel, W.C.Kohler, E.F.Bertaut, E.F.Forrat. *Acta Crystallogr.*, **16**, 957 (1963)
62. A.Waintal, J.Chenavas. *Mater. Res. Bull.*, **2**, 819 (1967)
63. G.Szabo. PhD Thesis, University of Lyon, Lyon, 1969
64. A.A.Bosak, A.A.Kamenev, I.E.Graboy, S.V.Antonov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, C.Dubourdieu, J.P.Senateur, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen, B.Hollaender. *Thin Solid Films*, **400**, 149 (2001)
65. P.A.Salvador, T.D.Doan, B.Mercey, B.Raveau. *Chem. Mater.*, **10**, 2592 (1998)
66. N.Fujimura, T.Ishida, T.Yoshimura, T.Ito. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1011 (1996)
67. A.A.Bosak, C.Dubourdieu, J.-P.Senateur, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul. *J. Mater. Chem.*, **12**, 800 (2002)
68. T.Atsumi, T.Ohgushi, N.Kamegashira. *J. Alloys Compd.*, **238**, 35 (1996)
69. A.A.Bosak, I.E.Graboy, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, M.S.Kartavtseva, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen. *Chem. Mater.*, **16**, 1751 (2004)
70. P.Lacorre, J.B.Torrance, J.Pannetier, A.I.Nazzari, P.W.Wang, T.C.Huang. *J. Solid State Chem.*, **91**, 225 (1991)
71. M.A.Novojilov, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, H.W.Zandbergen, N.A.Babushkina, L.M.Belova. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2041 (2000)
72. Yu.D.Tretyakov, A.R.Kaul, V.K.Portnoy. *High Temp. Sci.*, **9**, 61 (1977)
73. Y.Kanke, A.Navrotsky. *J. Solid State Chem.*, **141**, 424 (1998)
74. O.Yu.Gorbenko, M.A.Novojilov, I.E.Graboy, V.A.Amelichev, A.A.Bosak, I.V.Nikulin, A.R.Kaul, B.Guettler, G.Wahl, N.A.Babushkina, L.M.Belova, H.W.Zandbergen. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 1303 (2001)
75. G.Demazeau, M.Pouchard, P.Hagenmuller. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **277**, 107 (1973)
76. A.Yu.Kropanev, A.N.Petrov. *J. Inorg. Chem.*, **28**, 1667 (1983)
77. M.A.Novojilov, G.E.Adamov, A.R.Kaul, I.E.Graboy, H.W.Zandbergen. In *Processes for Micro- and Nanotechnologies. (Proceedings of NATO ASI)*. Kaunas, 2001. P. 20
78. Н.В.Поротников, О.И.Кондратов, К.И.Петров, О.В.Сидорова. *Журн. неорг. химии*, **25**, 3224 (1980)
79. C.W.F.T.Pistorius, G.J.Kruger. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1471 (1976)
80. К.И.Портной, Н.И.Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов*, Металлургия, Москва, 1986
81. V.A.Amelichev, M.A.Novojilov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, B.Güttler. In *Thin Films Depositions of Oxide Multilayers. (Industrial-Scale Processings)*. Vilnius University Press, Vilnius, 2000. P. 91

82. O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, M.A.Novozhilov, A.R.Kaul, G.Wahl, V.L.Svetchnikov. *J. Phys. IV*, **11**, 247 (2001)
83. J.A.M.van Roosmalen, P.van Vlaanderen, E.H.P.Cordfunke, W.L.IJdo, D.J.W.IJdo. *J. Solid State Chem.*, **114**, 516 (1995)
84. B.Bochu, J.Chenavas, J.C.Joubert, M.Marezio. *J. Solid State Chem.*, **11**, 88 (1974)
85. J.F.Sarver, F.L.Katnack, F.A.Hummel. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 960 (1959)
86. A.Ohtomo, M.Kawasaki, T.Koida, M.Masubuchi, H.Koinuma, Y.Sakurai, Y.Yoshida, T.Yasuda, Y.Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998)
87. Y.Matsumoto, M.Murakami, Z.W.Jin, A.Ohtomo, M.Lippmaa, M.Kawasaki, H.Koinuma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **68**, L603 (1999)
88. A.Ohtomo, R.Shiroki, I.Ohkubo, H.Koinuma, M.Kawasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4088 (1999)
89. A.K.Sharma, J.Narayan, J.F.Muth, C.W.Teng, C.Jin, A.Kvit, R.M.Kolbas, O.W.Holland. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3327 (1999)
90. E.Millon, O.Albert, J.C.Loulergue, J.Etchepare, D.Hulin, W.Seiler, J.Perriere. *J. Appl. Phys.*, **88**, 6937 (2000)
91. T.Fukumura, Z.Jin, A.Ohtomo, H.Koinuma, M.Kawasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3366 (1999)
92. C.H.Bates, W.B.White, R.Roy. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 397 (1966)
93. C.L.Chang, G.Chern, C.L.Chen, H.H.Hsieh, C.L.Dong, W.F.Pong, C.H.Chao, H.C.Chien, S.L.Chang. *Solid State Commun.*, **109**, 599 (1999)
94. P.C.Donahue, L.Katz, R.Ward. *Inorg. Chem.*, **5**, 335 (1966)
95. H.W.Zandbergen, E.Connolly, I.E.Graboy, V.L.Svetchnikov, A.R.Kaul. *Physica C*, **329**, 37 (2000)
96. K.Fröhlich, J.Šouc, A.Rosová, D.Machajdik, I.E.Graboy, V.L.Svetchnikov, A.Figueras, F.Weiss. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 657 (1997)
97. И.Е.Корсаков. Дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 1993
98. G.F.Voronin. In *Materials and Crystallographic Aspects of T_c Superconductivity. (Proceedings of NATO ASI)*. Erice, Italy, 1993. P. 194
99. H.Grimmer. *Acta Crystallogr.*, **32**, 783 (1976)
100. *Современная кристаллография*. (Под ред. Б.К.Ванштейна, А.А.Чернова, Л.А.Шувалова). Наука, Москва, 1980
101. В.М.Косевич, В.М.Иевлев, Л.С.Палатник, А.И.Федоренко. *Структура межкристаллитных и межфазных границ*. Металлургия, Москва, 1980
102. A.Somorjia. In *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, New York, 1994. P. 667
103. H.Nagata, T.Tsukahara, S.Gonda, M.Yoshimoto, H.Koinuma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1136 (1991)
104. A.A.Bosak, A.N.Botev, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, S.V.Samoylenkov, A.R.Kaul, C.Dubordieu, J.P.Senateur. *J. Phys. IV*, **11**, 93 (2001)
105. Y.Y.Erokhin, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, S.Pozigun, W.Decker, R.Stolle, G.Wahl. In *Proceedings of the VIth Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on HTSC*. Dubna, 1994. P. 407
106. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, S.V.Papucha, N.A.Mirin, V.V.Maleev, I.E.Graboy. In *Proceedings of the XIVth International Conference on CVD and EUROCVD-XI. Vol. 97-25*. Paris, 1997. P. 990
107. С.В.Самойленков, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кауль, И.Э.Грабой, С.А.Жгун. В кн. *Материалы X Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*, Ярославль, 1999. С. 65
108. T.Hashimoto, M.Sagoi, Y.Mizutani, J.Yoshida, K.Mizushima. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1757 (1992)
109. Z.Trajanovic, C.J.Lobb, M.Rajeswari, I.Takeuchi, C.Kwon, T.Venkatesan. *Phys. Rev. B*, **56**, 925 (1997)
110. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Bosak, I.E.Graboy, H.W.Zandbergen, V.L.Svetchnikov, N.A.Babushkina, L.M.Belova, K.I.Kugel. *Solid State Commun.*, **114**, 407 (2000)
111. S.Y.Hou, J.Kwo, R.K.Watts, J.-Y.Cheng, D.K.Fork. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1387 (1995)
112. H.N.Lee, S.Senz, A.Visinoui, A.Pingolet, D.Hesse, U.Gosele. *Appl. Phys., A: Mater. Sci. Process*, **71**, 101 (2000)
113. H.N.Lee, D.Hesse, N.Zakharov, U.Gosele. *Science*, **296**, 2006 (2002)
114. D.Hesse, S.K.Lee, X.H.Zhu, N.Zakharov, H.N.Lee. In *The 14th International Conference on Crystal Growth in Conjunction with the 12th International Conference on Vapour Growth and Epitaxy. (Book of Abstracts)*. Grenoble, 2004. P. 395
115. О.Ю.Горбенко, А.А.Босак. *Сенсор*, **1** (2), 28 (2002)
116. K.Steenbeck, T.Eick, K.Kirsch, K.O'Donnell, E.Steinbeiß. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 968 (1997)
117. C.Dubordieu, M.Audier, H.Roussel, J.P.Senateur, J.Pierre. *J. Appl. Phys.*, **92**, 379 (2002)
118. K.-K.Choi, T.Taniyama, Y.Yamazaki. *J. Appl. Phys.*, **90**, 6145 (2001)
119. S.P.Isaac, N.D.Mathur, J.E.Evetts, M.G.Blamire. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2038 (1998)
120. H.Sieber, S.Senz, D.Hesse. *Thin Solid Films*, **303**, 216 (1997)
121. R.J.Gaboriaud, F.Pailloux, J.Pacaud, P.O.Renault, J.Perriere, A.Huignard. *Appl. Phys., A: Mater. Sci. Process*, **71**, 675 (2000)
122. R.J.Gaboriaud, F.Paumier, F.Pailloux, P.Guerin. *Mater. Sci. Eng. B*, **109**, 34 (2004)
123. Q.X.Jia, X.D.Wu, G.Song, S.R.Foltyn. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **14**, 1107 (1996)
124. Q.Wang, W.L.Gladfelter, D.F.Evans, Y.Fan, A.Franciosi. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **14**, 747 (1996)
125. U.Rüdiger, M.Rabe, K.Samm, B.Özyilmaz, J.Pommer, M.Fraune, G.Güntherodt, S.Senz, D.Hesse. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7699 (2001)
126. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, G.Wahl. *Chem. Vap. Depos.*, **3**, 193 (1997)
127. E.Herrero, L.J.Buller, H.D.Abruna. *Chem. Rev.*, **101**, 1897 (2001)
128. В.С.Урусов, В.Л.Таусон, В.В.Акимов. *Геохимия твердого тела*. ГЕОС, Москва, 1997

THE ROLE OF HETEROEPITAXY IN THE DEVELOPMENT OF NEW THIN-FILM OXIDE-BASED FUNCTIONAL MATERIALS

A.R.Kaul, O.Yu.Gorbenko, A.A.Kamenev

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-1492

YUKOS Research and Development Centre

Leninsky prosp., 55/1, Building 2, 119333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)730-6102

The methods of synthesis of new oxide compounds and thin-film materials based on the use of heteroepitaxy are considered. The thermodynamic model and the theory of the epitaxial stabilisation phenomenon are outlined, the role of thermodynamic and structure-geometric factors determining the possibility of epitaxial stabilisation of unstable phases is interpreted. The use of epitaxial stabilisation for the design of heterostructures with specific electric properties is demonstrated. The characteristic features of the structural relations between the film and substrate materials, resulting in the formation of thin films with different variance, are discussed.

Bibliography — 128 references.

Received 9th March 2004