

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б.І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Гамалій Володимир Олександрович**

УДК 538.911

**ДИСЕРТАЦІЯ**

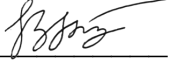
**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ МОДЕЛЬНОГО  
ПЕРОВСКІТУ ТИТАНАТУ СТРОНЦЮ**

104 — Фізика та астрономія

10 — Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 В.О. Гамалій  
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Крайнюкова Ніна Василівна,**  
доктор фізико-математичних наук

Харків 2023

## АНОТАЦІЯ

**Гамалій В.О. Низькотемпературне дослідження наноструктурованих поверхонь модельного перовскіту титанату стронцію.** — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальності 104 — «Фізика та астрономія» (10 — Природничі науки). — Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2023 рік.

Дисертаційну роботу присвячено низькотемпературним експериментальним дослідженням наноструктурованих поверхонь модельного перовскіту титанату стронцію в широкому інтервалі температур від кімнатної до температури рідкого гелію. Дослідження виконувались методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED) з використанням гелієвого кріостату.

У **вступі** наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах. Наведено інформацію про наукові програми, в рамках яких дисертація виконувалась. Описано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, підкреслено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Зазначено особистий внесок здобувача, надано інформацію про апробацію результатів. Також наведено дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі «Структура та властивості перовскітів (огляд літератури)»** наведено стислий літературний огляд загальних властивостей перовскітів, включаючи структурні особливості, сегнетоелектричність та фундаментальну і прикладну цінність даних матеріалів. Окрему увагу приділено властивостям складного оксиду титанату стронцію (STO), вивченню поверхонь якого присвячено дану

роботу. Підкреслено важливість STO як модельної сполуки для досліджень в області фізики твердого тіла та фізики низьких температур. Зокрема детально розглянуто пограничну конкуренцію між тенденцією цього об'єкту перейти у сегнетоелектричний стан при зниженні температури та роллю квантового нульового руху атомів, який запобігає такому переходу. Означено найважливіші елементи структури багатьох перовскітів, зокрема STO, такі, як центровані металом (Ti у випадку STO) кисневі октаедри та шари SrO, які відокремлюють кисневі октаедри один від одного. Такі октаедри відіграють ключову роль у динаміці кристалічної ґратки та структурних перетвореннях у таких та подібних об'єктах, наприклад, у надпровідниках, де саме такі структурні елементи, але у більш складній архітектурі, призводять до появи надпровідності. Тому не випадково, що саме STO часто використовується як підкладка для росту плівок надпровідників.

У другому розділі «Методики експерименту та обробки даних» описано використану в даній роботі експериментальну установку для отримання знімків методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED) у широкому інтервалі температур від кімнатної до температури рідкого гелію. Особливу увагу приділено виконанню вимог щодо можливості отримувати інформацію дійсно від чистих та гладких монокристалічних поверхонь. По-перше, описано процедуру приготування атомно гладких поверхонь STO та, по-друге, досить складні вимоги, які задовольняються, щоб зберегти ці поверхні у незабрудненому стані при низькотемпературних дослідженнях, коли зростає ймовірність конденсації остаточних газів.

Описано особливості різних режимів зйомки, зокрема оригінального підходу, розробленого у цій групі, що дає можливість отримати повну проекцію квазідвовимірної поверхневої ґратки у структурному експерименті.

У розділі детально описано методику обробки дифракційних зображень, принципово важливу для отримання прецизійних значень параметрів поверхневої кристалічної ґратки, яка дала змогу виявити та дослідити низку нових ефектів на поверхні STO.

У розділі також представлено опис цікавих спостережень у різній геометрії зйомки, які вказують на досить високу електричну провідність поверхонь STO, який є взагалі ізолятором у об'ємі.

Окремим підпунктом коротко описується використана в даній роботі теорія функціоналу густини (DFT) для розрахунків та моделювання окремих пластин титанату стронцію з різними варіантами виходу поверхні.

**Третій розділ «Поверхневі структурні переходи»** присвячено результатам досліджень атомарно гладких (001) поверхонь монокристалів STO за допомогою експериментів з дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED), проведених в широкому діапазоні температур від 5,5 до 300 К. Знайдено відмінність поверхневих та об'ємних параметрів ґратки. Підкреслено принципову важливість порушення симетрії кристалічної ґратки на поверхні та вплив цього порушення на поверхневі значення параметрів ґратки.

Також описано ряд структурних аномалій, що вказують на фазові переходи та їх динаміку на поверхні титанату стронцію. Можливість спостерігати структурні перетворення на поверхні саме через виміри структурних параметрів пов'язана перш за все з тим, що у зоні структурного перетворення параметри ґратки аномально збільшуються відносно їх значень на зреласованій поверхні. У розділі описано знайдені залежності параметрів ґратки від глибини у кристалі та суттєва специфічність цих залежностей для різних станів на поверхні, особливо при найнижчих температурах. Показано, що на зреласованій поверхні параметри ґратки збільшуються з глибиною у кристалі при достатньо низьких температурах, тоді як у зоні структурного перетворення

залежності параметрів від глибини мають суттєво немонотонний характер, а саме збільшуються у першому поверхневому шарі, далі спадають у другому, а потім знову зростають з глибиною. Така специфічна поведінка може бути використана для встановлення стану поверхні.

Один із ключових результатів полягає в тому, що антиферодисторсійний фазовий перехід, що спостерігається в об'ємному STO при 105 К, розтягується на поверхні вздовж інтервалу температур від 70 до 120 К. Це свідчить з одного боку про те, що на поверхні відбуваються структурні перетворення, які корелюють з об'ємними фазовими змінами, а з другого вказують на те, що порушення симетрії на поверхні руйнують локалізацію фазового переходу при певній температурі. Виявлені аномалії при температурах нижче 7 К і навколо 35 К свідчать про взаємодію сегнетоелектричних зміщень атомів та їх квантово-механічної стабілізації через рух атомів у нульовій точці, внесок якого стає також важливим на поверхні. Окрім цього помічено, що існує аномальна поведінка поверхневого параметру близько 150 К та в температурному інтервалі 200-300 К, яка притаманна тільки поверхні та не спостерігається в об'ємному STO.

**Четвертий розділ «Площинне стиснення на поверхні»** присвячено дослідженню окремих параметрів ґратки в залежності від глибини у кристалі при низьких температурах та ефекту «площинного» стиснення кристалічної ґратки в перших поверхневих шарах.

В діапазоні температур від 8 до 300 К було більш детально проаналізовано методом RHEED відмінність поверхневих параметрів у температурних інтервалах, де відбуваються структурні перетворення, від тих, які спостерігались поза такими температурними зонами. Особливістю цих перетворень, як відзначалось вище, є їх поширення на температурні інтервали (на відміну від об'ємних перетворень, які локалізовані при певній температурі). Температурні проміжки між інтервалами зі

структурними перетвореннями визначають зони зреласованої ґратки, в яких були ідентифіковані та проаналізовані параметри рівноважної ґратки в залежності від номеру поверхневого шару.

При низьких температурах виявлено значне “площинне” стиснення кристалічної ґратки у перших поверхневих шарах, що було експериментально підтверджено та теоретично обчислено за допомогою гібридних розрахунків DFT. Цікавий факт полягає в тому, що теплове розширення на поверхні виявилось значно вищим, ніж в об’ємі, призводячи до зближення параметрів на поверхні "в її площині" та об’ємної ґратки при кімнатній температурі, призводячи до поширеної думки, що на поверхні параметри ґратки паралельні поверхні та у об’ємі є однаковими. Наше дослідження показує, що це не так, і роз’яснює причини відмінностей параметрів "в площині" поверхні та об’ємної ґратки, а також їх температурні залежності.

У п’ятому розділі «Поверхневі наноструктури» розглядаються наноструктури на поверхні STO та деякі поверхневі особливості, пов’язані зі знайденою неспіврозмірністю між параметрами ґратки в поверхневих шарах і об’ємними значеннями. Така неспіврозмірність виникає через порушення поверхневої симетрії та дефекти поверхні. Встановлено, що неспіврозмірність може релаксувати через ступінчасті краї та дислокації невідповідності, які можуть утворювати періодичні наноструктури на поверхні титанату стронцію.

Окрім цього було з’ясовано, що збільшення куту зрізу між реальною гладкою поверхнею та кристалографічними площинами (001) призводить до утворення періодичних терас на поверхні STO, що може бути цікавим в області створення контрольованих періодичних наноструктур з сегнетоелектричними властивостями.

Додатково досліджено спеціальні впорядковані наноструктури у вигляді горбків на витравлених поверхнях, що відкривають нові

можливості для застосувань, де є важливою організація та контроль нанорозмірної архітектури.

**Ключові слова:** фізика твердого тіла, низькі температури, кристалічна структура, складні оксиди, перовскіти, титанат стронцію, монокристали, сегнетоелектрики, надпровідники, наноструктури, структурний аналіз, дифракція на відбиття електронів високих енергій (RHEED), фазові переходи, поверхневі структурні переходи, теплове розширення, електрична провідність, дефекти структури, дислокації невідповідності, поверхнева неспіврозмірність, теорія функціоналу густини

## ABSTRACT

**Hamalii V.O. Low-temperature study of nanostructured surfaces of model strontium titanate perovskite.** — Qualification scientific work printed as a manuscript.

Thesis for the Philosophical Degree (PhD) in speciality 104 — «Physics and Astronomy» (10 — Natural Sciences). — B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The thesis is devoted to the low-temperature experimental studies of nanostructured surfaces of model perovskite strontium titanate in a wide range of temperatures from room down to the liquid helium temperature. Research was carried out by the high-energy electron reflection diffraction (RHEED) method using a helium cryostat.

The **introduction** provides a rationale for the relevance of the topic of the dissertation in both fundamental and applied aspects. Information is provided about the scientific programs within which the dissertation was carried out. The goal, task, object, subject and research methods are described, the scientific novelty and practical value of the obtained results are emphasized. The personal contribution of the acquirer is indicated, information about the approval of the results is provided. The structure and scope of the thesis are also indicated.

The **first chapter "Structure and properties of perovskites (literature review)"** provides a concise literature review of the general properties of perovskites, including structural features, ferroelectricity, and the fundamental and applied value of these materials. Particular attention is paid to the properties of the complex oxide strontium titanate (STO), the study of whose surfaces is the subject of this thesis. The importance of STO as a model compound for research in the field of solid-state physics and low-temperature physics is emphasized. In particular, the boundary competition between the tendency of this object to enter the ferroelectric state when the temperature decreases and the role of the



quantum zero motion of atoms, which prevents such a transition, is considered in detail. The most important elements of the structure of many perovskites, in particular STO, are identified, such as metal-centered (Ti in the case of STO) oxygen octahedra and SrO layers that separate the oxygen octahedra from each other. Such octahedra play a key role in the dynamics of the crystal lattice and structural transformations in such and similar objects, for example, in superconductors, where these structural elements, but in a more complex architecture, lead to the appearance of superconductivity. Therefore, it is typical that STO is often used as a substrate for the growth of superconductor films.

The **second chapter, "Methodology of experiment and data processing"**, describes the experimental setup used in this work for obtaining images by the reflection high-energy electron diffraction (RHEED) method in a wide temperature range from room to liquid helium temperature. Particular attention is paid to the requirements for obtaining information from truly clean and smooth single-crystal surfaces. First, the procedure for the preparation of really atomically smooth STO surfaces is described, and second, the rather complex methods that are necessary to protect these surfaces from contaminations during low-temperature studies, when the probability of condensation of the residual gases increases, are also presented.

The different imaging mode recording are described, in particular, the original approach developed in this group, which makes it possible to obtain a full projection of a quasi-two-dimensional surface lattice in a structural experiment.

The section describes in detail the technique of processing diffraction images, which is basically important for obtaining precise values of parameters of the surface crystal lattice, which made it possible to discover and investigate a number of new effects on the STO surface.

The section also presents a description of interesting observations in different geometries that indicate a rather high electrical conductivity of STO surfaces, which is generally an insulator in the bulk.

A separate subsection briefly describes the density functional theory (DFT) used in this paper for calculations and modeling of individual strontium titanate slabs with different surface terminations.

The **third chapter "Surface structural transitions"** is devoted to the results of studies of atomically smooth (001) surfaces of STO single crystals using reflection high-energy electron diffraction (RHEED) experiments conducted in a wide temperature range from 5,5 to 300 K. Differences in surface and bulk parameters were found. The fundamental importance of breaking the symmetry of the crystal lattice on the surface and the combined effect of this breaking on the surface lattice parameter values are emphasized.

A number of structural anomalies indicating phase transitions and their dynamics on the surface of strontium titanate are also described. The ability to observe structural transformations on the surface through the measurements of structural parameters is primarily related to the fact that in the zone of structural transformation the lattice parameters abnormally increase relative to their values on the relaxed surface. The chapter describes the found dependences of the lattice parameters on the depth in the crystal and the essential specificity of these dependences for different states on the surface, especially at the lowest temperatures. It is shown that on the relaxed surface the lattice parameters increase with the depth in the crystal at sufficiently low temperatures, while in the zone of structural transformation the dependence of the parameters on the depth has a significantly non-monotonic character, namely, they increase in the first surface layer, then decrease in the second, and then increase again with depth. This specific behavior can be used to establish the state of the surface.

One of the key results is that the antiferrodistortive phase transition observed in bulk STO at 105 K extends on the surface along the temperature

interval from 70 to 120 K. This indicates, on one hand, that structural transformations on the surface are correlated with bulk phase changes, and, on the other hand, this indicates that symmetry breaking on the surface destroys the localization of the phase transition at a certain temperature. The detected anomalies at temperatures below 7 K and around 35 K are ascribed to the interaction of ferroelectric displacements of atoms and their quantum mechanical stabilization due to the movement of atoms at the zero point, the contribution of which also is important on the surface. In addition, it was observed that there is an anomalous behavior of the surface parameter around 150 K and in the temperature range of 200-300 K, which is characteristic only of the surface and is not observed in bulk STO.

The **fourth chapter "In-plane contraction on the surface"** is devoted to the study of individual parameters of the lattice depending on the depth in the crystal at low temperatures and the effect of "planar" contraction of the crystal lattice in the first surface layers.

In the temperature range from 8 to 300 K, the difference between the surface parameters in the temperature ranges where structural transformations occur and those observed outside such temperature zones was analyzed in more detail by the RHEED method. The peculiarity of these transformations as emphasized above is their spread over temperature intervals (unlike volume transformations, which are localized at a certain temperature). The temperature intervals between the ranges with structural transformations determine the zones of the relaxed lattice, in which the parameters of the equilibrium lattice were identified and analyzed depending on the number of the surface layer.

At low temperatures, a significant "in-plane" contraction of the crystal lattice in the first surface layers was found, which was experimentally confirmed and theoretically calculated using hybrid DFT method. An interesting fact is that the thermal expansion on the surface turned out to be much higher than in the volume, leading to the approaching the parameters on the surface "in its plane"

and in the bulk lattice at room temperature, leading to the widespread opinion that the lattice parameters in parallel to the surfaces and in the bulk are the same. Our study shows that this is not the case and explains the reasons for the differences in the "in-plane" parameters of the surface and in the bulk lattice, as well as their temperature dependence.

The **fifth chapter, "Surface nanostructures"**, highlights the nanostructures on the STO surface and some surface features associated with the presence of a incommensurability between the lattice parameters in the surface layers and the bulk values. Such incommensurabilities occurs due to surface symmetry breaking and surface defects. It was found that the incommensurability can relax through step edges and dislocations of inconsistency, which can form periodic nanostructures on the surface of strontium titanate.

In addition, it was found that increasing the miscut angle between the real smooth surface and the (001) crystallographic planes leads to the formation of periodic terraces on the STO surface, which can be interesting in the field of creating controlled periodic nanostructures with ferroelectric properties.

Additionally, special ordered nanostructures like bumps on etched surfaces have been investigated, opening up new opportunities for applications where the organization and control of nanoscale architecture is important.

**Keywords:** solid state physics, low temperatures, crystal structure, complex oxides, perovskites, strontium titanate, single crystals, ferroelectrics, superconductors, nanostructures, structural analysis, reflection high-energy electron diffraction (RHEED), phase transitions, surface structural transitions, thermal expansion, electrical conductivity, structural defects, misfit dislocations, surface incommensurability, density functional theory

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, E.A. Kotomin, Low temperature structural transformations on the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *Low Temperature Physics* **46**, 740 (2020).  
<https://doi.org/10.1063/10.0001372> Q3
2. **V. O. Hamalii**, A. V. Peschanskii, A. I. Popov, N. V. Krainyukova, Intrinsic nanostructures on the (001) surface of strontium titanate at low temperatures, *Low Temperature Physics* **46** 1170 (2020),  
<https://doi.org/10.1063/10.0002470> Q3
3. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, L.L. Rusevich, E.A. Kotomin, J. Maier, Effect of ‘in-plane’ contraction on the (001) surface of the model perovskite SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Surface Science* **615**, 156297 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156297> Q1

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “Structural transformations on the (001) surface of strontium titanate at low temperatures” in Book of Abstracts «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020», 2020, Kharkiv, Ukraine, p. 145.
2. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “Nanostructures on the (001) surface of strontium titanate” in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, p. 168.
3. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “In plane contraction on SrTiO<sub>3</sub> (001) surface by the RHEED method” in Book of Abstracts «III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2023, Kharkiv, Ukraine, p. 155.

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	8
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	27
1.1. Перовскіти.....	27
1.1.1. Термін.....	27
1.1.2. Структура перовскітів.....	27
1.1.3. Сегнетоелектричні властивості.....	35
1.2. Титанат стронцію.....	37
1.2.1. Об'ємні властивості титанату стронцію.....	37
1.2.1.1. Об'ємна структура STO.....	37
1.2.1.2. Сегнетоелектричність STO у об'ємі.....	44
1.2.2. Поверхневі властивості STO.....	46
1.2.2.1. Структура поверхні STO.....	46
1.2.2.2. Сегнетоелектричність на поверхні STO.....	49
1.2.2.3. Аналіз поверхонь STO.....	51
1.3. Перетин фундаментальної та прикладної важливості перовскітів.....	55
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ.....	60
2.1. Досліджувані зразки.....	60
2.2. Низькотемпературне дослідження методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття.....	64
2.2.2. Режими отримання знімків.....	67
2.2.2.1. Зйомка з фіксованим кутом падіння електронного променя.....	67
2.2.2.2. Зйомка зі змінним кутом падіння електронного променя.....	72
2.2.3. Обробка отриманих зображень.....	73
2.2.3.1. Прецизійні виміри параметрів ґратки на поверхні.....	73

2.2.3.2. Розрахунок розміру поверхневих наноструктур .....	78
2.3. Використання теорії функціоналу густини .....	80
Висновки до розділу 2 .....	82
<b>РОЗДІЛ 3 ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ.....</b>	<b>84</b>
3.1. Параметри кристалічної ґратки на поверхні та їх неспіврозмірність з об'ємними параметрами .....	84
3.2. Структурні перетворення на поверхні в залежності від температури ..	86
3.2.2. Збільшення параметру при $T < 8 \text{ K}$ .....	89
3.2.3. Гістерезис біля $T \sim 35 \text{ K}$ .....	92
3.2.4. Фазовий перехід при $T \sim 105 \text{ K}$ .....	94
3.2.5. Аномалії при $T > 150 \text{ K}$ .....	96
3.3. Аналіз природи суто поверхневих фазових переходів .....	96
Висновки до розділу 3 .....	98
<b>РОЗДІЛ 4 ПЛОЩИННЕ СТИСНЕННЯ НА ПОВЕРХНІ .....</b>	<b>100</b>
4.1. Аналіз окремих параметрів ґратки .....	100
4.2. Теорія «площинної» поверхневої релаксації .....	105
4.3. Порівняння теорії з експериментом .....	107
Висновки до розділу 4 .....	109
<b>РОЗДІЛ 5 ПОВЕРХНЕВІ НАНОСТРУКТУРИ .....</b>	<b>110</b>
5.1. Наноструктури на витравлених поверхнях .....	110
5.2. Неспіврозмірні наноструктури на поверхні .....	111
5.3. Терасовані поверхні .....	115
Висновки до розділу 5 .....	118
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>122</b>
<b>ДОДАТОК А .....</b>	<b>137</b>
<b>ДОДАТОК Б .....</b>	<b>138</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

STO — титанат стронцію ( $\text{SrTiO}_3$ )

AFD — антиферодисторсійний (antiferrodistortive)

FE — сегнетоелектричний (ferroelectric)

RHEED — дифракція високоенергетичних електронів на відбиття (reflection high energy electron diffraction)

$T_c$  — температура Кюрі

DRAM — динамічна пам'ять з довільним доступом (dynamic random access memory)

ОКР — область когерентного розсіювання

DFT — теорія функціоналу густини (density functional theory)

TSSG — вирощування із затравкою з розчину (top-seeded solution growth)



## ВСТУП

### Актуальність теми

Широкий спектр електричних властивостей перовскітних оксидів типу  $ABO_3$ , таких як сегнетоелектричність, термоелектричність, п'єзоелектричність, надпровідність та інших активно досліджується протягом останніх десятиліть. Спираючись на згадані вище, та деякі інші властивості перовскітів розроблено багато різних функціональних пристроїв. Значний технологічний потенціал перовскітів в основному обумовлений їх високою діелектричною проникністю. У параелектричному стані їх можна використовувати в пристроях, де потрібне короткочасне зберігання інформації, зокрема як динамічні накопичувачі пам'яті з довільним доступом (DRAM). Такі накопичувачі зазвичай виготовляються у вигляді тонких плівок із значним поверхневим внеском у їхні властивості. У сегнетоелектричному стані, тобто нижче за температуру сегнетоелектричного переходу, здатність до переорієнтації спонтанної поляризації дає можливість використовувати їх як енергонезалежні елементи пам'яті. А, наприклад,  $LaSrO_3$ , легований Sr, і більш складний (La, Sr)  $CoFeO_3$  застосовуються в паливних елементах, які перетворюють хімічну енергію в електрику.

Досліджуваний в даній роботі титанат стронцію (STO) виділяється своїми унікальними властивостями, роблячи його важливим об'єктом дослідження як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. STO відноситься до віртуальних сегнетоелектриків, не зазнаючи переходу в сегнетоелектричний стан навіть при дуже низьких температурах. Багато низькотемпературних ефектів в титанаті стронцію виникають на межі конкуренції сегнетоелектричного та антиферодисторсійного порядків, і повний опис наслідків цієї конкуренції досі залишається предметом дискусій. STO має високу статичну діелектричну проникність в об'ємі

навіть при кімнатній температурі ( $\sim 300$  K), яка збільшується приблизно на два порядки величини при зниженні температури до 4 K.

Але більшу увагу привертають поверхневі властивості титанату стронцію, які до нашої роботи були слабо досліджені. Будучи об'ємним параелектриком, титанат стронцію показує явну сегнетоелектричність на поверхні та у формі ультратонких плівок STO через значні поверхневі ефекти. Можливість контрольованого створення наноструктур на поверхні титанату стронцію з сегнетоелектричними властивостями може мати велику прикладну цінність, наприклад, для побудови енергонезалежних накопичувачів пам'яті. При цьому, у тонких плівках STO діелектрична проникність має тенденцію до значного зменшення, природа чого наразі не має однозначного пояснення і потребує подальшого вивчення поверхневих властивостей титанату стронцію.

Як виявилось під час наших досліджень, поверхня STO демонструє багато ефектів, які відсутні в об'ємі. Зокрема, на поверхні можуть відбуватись структурні переходи та спостерігатись аномальні зміни параметру ґратки, які не спостерігаються в об'ємі. Неспіврозмірність об'ємних та поверхневих параметрів може викликати появу наноструктур, які мають нетипові для об'ємного STO властивості (зокрема, оговорену вище сегнетоелектричність). Окрім цього, на властивості поверхні сильно впливає і методика отримання та обробки зразків STO, що відкриває перспективи створення контрольованих періодичних наноструктур, як це продемонстровано в даній роботі.

Велика кількість ефектів та наноструктур на поверхні STO, які досліджувались в цій роботі, не спостерігались раніше і відкривають ряд потенційних застосувань титанату стронцію та, ймовірно, деяких перовскітів з аналогічною структурою. Проте багато ефектів ще потребують подальшого дослідження, тому дана тема дисертаційної роботи є **актуальною** як з точки зору розширення нашого

фундаментального розуміння властивостей перовскітів, так і з практичного погляду для розробки нових технологій. Дослідження наноструктур та ефектів на поверхні STO відкриває шлях до створення нових матеріалів з унікальними властивостями та потенційними застосуваннями у високотехнологічних галузях, таких як електроніка, каталіз та енергетика. Перспектива подальших досліджень у цьому напрямку стає особливо важливою в умовах постійного розвитку нових матеріалів і технологій, де вивчення наномасштабних ефектів може відігравати ключову роль у досягненні переваг в конкурентному технологічному середовищі.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем:

- «Низькотемпературні властивості насичуваних вуглецевих наносистем, домішкових молекулярних твердих тіл та криокристалів» (№ державної реєстрації 0117U002293, термін виконання 2017-2021 рр.)
- «Створення та дослідження нових модифікованих графенових наносистем та нанокомпозитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ державної реєстрації 0118U100347, термін виконання 2018-2019 рр.)
- «Теплофізичні властивості, структура та низькотемпературна динаміка наноструктур, кристалічних і аморфних молекулярних систем в умовах екстремальних температур» (номер держреєстрації 0122U001504, термін виконання 2022-2023 рр.)
- «Структурні, сорбційні, механічні і електрофізичні властивості нанокомпозитних матеріалів, створених на основі графену, фулерену та карбонових стільників» (за програмою КПКВК 6541230 «Підтримка

розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» шифр ФП-4, номер держреєстрації 0122U200489, термін виконання 2022)

та в рамках конкурсного проєкту:

«Низькотемпературні характеристики та ab initio розрахунки аномальної поведінки структурних, люмінесцентних та провідних властивостей поверхонь перовскітів  $ABO_3$ » (спільний науково-дослідний проєкт з латвійським університетом (Рига, Латвія), договори з Міністерством освіти та науки України № М/51–2019 та № М/22–2020, номери державної реєстрації 0119U101820 та 0120U103279 відповідно, термін виконання 2019-2020 рр.).

У виконанні роботи по цим темам автор дисертації брав участь як виконавець - аспірант відділу.

### **Мета і завдання дослідження**

Метою дисертаційної роботи є отримання нового рівня розуміння структури та морфології поверхні титанату стронцію. Для досягнення мети ставилися та вирішувалися **такі задачі**:

- застосувати унікальну методику зйомки методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття з безперервною зміною кута експозиції для отримання даних про параметр поверхневої ґратки титанату стронцію залежно від номера поверхневого шару;

- проаналізувати фазові перетворення на поверхні титанату стронцію та зробити порівняльний аналіз з існуючими перетвореннями в об'ємі;

- дослідити наноструктури, які виникають на поверхні титанату стронцію в залежності від методики приготування та обробки зразків;

- визначити природу аномальної поведінки параметрів STO на поверхні та площинного стиснення.

*Об'єктом дослідження* є поведінка параметрів поверхневої ґратки титанату стронцію в широкому інтервалі температур залежно від температури, номера поверхневого шару, азимутальної орієнтації зразку та поверхневої морфології, а також природа поверхневих аномалій та поверхневих фазових переходів в титанаті стронцію.

*Предметом дослідження* є високоякісні зразки титанату стронцію, що мають різні кути зрізу ( $\sim 0,9^\circ$  та  $\sim 7^\circ$ ) між фактичною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001).

*Методи дослідження* — дифракція високоенергетичних електронів на відбиття з використанням гелієвого кріостату та фотографічної системи реєстрації дифракційних картин в широкому інтервалі температур від кімнатної до температури рідкого гелію, сканування та комп'ютерна обробка отриманих дифрактограм для визначення параметрів ґратки та характеристик поверхневих наноструктур. Висока енергія електронів дозволяє їм проникати у поверхневі шари, за рахунок чого при певних кутах падіння електронного променя на дифрактограмі ми отримуємо усереднені значення параметрів ґратки по декільком поверхневим шарам. Зйомка проводилась у двох режимах — з фіксованим кутом зйомки та безперервною зміною кута експозиції, що дозволяє на одному знімку отримати інформацію про параметр ґратки в різних поверхневих шарах за фіксованої температури. Також було здійснено моделювання окремих пластин  $\text{SrTiO}_3$  з різними краями ( $\text{TiO}_2$  та  $\text{SrO}$ ) з використанням теорії функціоналу густини (DFT).

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Серед основних результатів, отриманих в даній дисертаційній роботі, можна виділити як найбільш пріоритетні нижче наведені, які виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

1. Застосування унікальної методики зйомки методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття з безперервною зміною кута експозиції дозволило **вперше** спостерігати декілька нових ефектів залежно від номера поверхневого шару в кристалі аж до третьої, а іноді і до четвертої площини від поверхні.
2. **Вперше** встановлено, що характер залежностей параметрів поверхневої ґратки  $a$  «в площині» поверхні від глибини у кристалі чітко корелює з поверхневими станами і може служити індикатором певних станів. У рівновазі зазвичай спостерігаються зростаючі залежності  $a$  від глибини у кристалі, тоді як в областях структурних перетворень залежності є суто спадними з глибиною, якщо відповідне структурне перетворення розповсюджується не лише на поверхню, але й на об'єм.
3. Зафіксовано п'ять поверхневих структурних переходів. Три з них корелюють з відомими даними для об'єму, а саме з аномально високим зростанням діелектричної проникності в об'ємі при низьких температурах, а також з антиферодисторсійним переходом при  $\sim 105$  К. Але на відміну від об'єму ці переходи не є локалізованими по температурі, а поширюються на інтервал температур, який може сягати декількох десятків градусів, як у останньому випадку. Дві інші спостережувані аномалії пов'язуються лише з поверхневими шарами і раніше не спостерігалися.
4. В областях температур, вільних від структурних змін, спостерігаються значення параметрів ґратки, характерні для зрелаксованих ґраток. **Вперше** встановлено окремі параметри ґратки  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  у перших трьох поверхневих шарах залежно від температури. У перших двох шарах виявлено сильне «площинне» стиснення параметрів ґратки при низьких температурах, а у третьому поверхнева ґратка розширена, що співпадає з теоретичними розрахунками для зрелаксованої поверхні (001) титанату стронцію методом DFT.

5. **Вперше** був розглянутий тип поверхневих наноструктур, що виникають завдяки неспіврозмірності поверхневої ґратки та об'єму. Було також створено та проаналізовано специфічні наноструктури у вигляді горбків на поверхні зі збереженням кристалографічної орієнтації, а також періодичні наноструктури, що виникають у вигляді ступенів на поверхнях з більшими кутами зрізу.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Представлені в дисертаційній роботі результати досліджень є ключовим внеском у розуміння поведінки поверхні та структурних особливостей титанату стронцію і мають велике прикладне значення.

Виявлені залежності параметрів ґратки від температури та кута падіння електронного променя стають принципово важливими для розкриття механізмів структурних перетворень, що відбуваються на поверхні матеріалу. Це дає можливість використовувати ці підходи для виявлення та моніторингу структурних перетворень у подібних системах. Отримана інформація має вирішальне значення для досягнення детального розуміння структурних властивостей поверхонь перовскіту  $ABO_3$ , сприяючи їх підвищеній ефективності в таких застосуваннях, як мікроелектроніка та каталіз, особливо при нижчих температурах. Поглиблене дослідження низькотемпературної поверхневої структури та реконструкції в STO має важливе значення для з'ясування природи спостережуваних ефектів на межі розділу фероелектрики та параелектрики в подібних матеріалах.

Добре впорядкована та контрольована природа наноструктур, сформованих на монокристалічних поверхнях, на відміну від кераміки та полікристалічних тонких плівок, робить їх особливо вигідними для застосування в мікроелектроніці, де точний архітектурний контроль є вирішальним. Результати цього дослідження можна розглядати як певну

форму контрольованої інженерії дефектів. Розглянуте в цій роботі створення періодичних терас за рахунок кутів зрізу між реальною поверхнею та кристалографічною площиною (001) поверхнях може мати значний потенціал для застосування, особливо в нанорозмірних мікроелектронних пристроях, де відстані між елементами мають порядок ширини тераси. Також прикладний інтерес становлять виступаючі наноструктури на витравлених поверхнях. При подальшому дослідженні ці результати потенційно можуть сприяти розробці датчиків і перетворювачів, що працюють у геометрії, де нанорозміри та їх порядок можна точно контролювати. Деякі зі спостережуваних поверхневих наноструктур можуть бути пов'язані з поверхневою сегнетоелектрикою, що вказує на локалізовані зміни в електричному полі, якими можна маніпулювати для конкретних застосувань.

Здобуті дані є важливими для розуміння та оптимізації процесів епітаксійного росту плівок, особливо в мікроелектроніці та високотемпературних надпровідниках при низьких температурах. Також вони надають цінний внесок у розробку матеріалів для різноманітних технологічних застосувань, включаючи нанорозмірні мікроелектронні пристрої та датчики.

Це дослідження допомагає встановити зв'язок між структурними особливостями та фізичними властивостями титанату стронцію, розширюючи знання у цьому напрямку. Отримані висновки можуть слугувати не лише фундаментальною базою для подальших наукових досліджень, але й матеріалом для впровадження інновацій у високотехнологічні галузі.

### **Особистий внесок здобувача**

Наукові праці [1-6], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві.



Постановка задач здійснювалась науковим керівником Крайнюковою Н.В. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експерименту RHEED з дослідження поверхні STO, розробці та вдосконаленні методики аналізу отриманих дифрактограм, розрахунку параметрів ґратки в залежності від кута дифракції, температури та азимутальній орієнтації зразку, участь у написанні статей та апробація результатів.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, були представлені персонально здобувачем на наступних міжнародних наукових конференціях:

- International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» (CM&LTP 2020, 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine);
- II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP, 2021, 6-12 June 2021, Kharkiv, Ukraine);
- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM&LTP 2023, 5-11 June 2023, Kharkiv, Ukraine).

### **Публікації**

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 6 наукових працях: 3 статті у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-3], що індексуються у наукометричній базі даних Scopus, та 3 тез доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [4-6].

### **Структура дисертації**

Дисертаційна робота складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти оригінальних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та двох додатків. Загальний

обсяг дисертації складає 138 сторінок. Робота містить 38 рисунків, 2 таблиці та список використаних джерел з 149 найменувань на 15 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

#### 1.1. Перовскіти

##### 1.1.1. Термін

У 1839 році в Уральських горах німецьким вченим Густавом Розе було знайдено мінерал  $\text{CaTiO}_3$ , який на честь графа Лева Перовського було названо **перовскіт** [7]. Подальший розвиток мінералогії показав, що цілий ряд матеріалів мають аналогічну структуру, яка описується формулою  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$ , де А — це органічний чи неорганічний катіон, який координується 12 аніонами X, В — це двовалентний метал, який координується 6 аніонами X, і X — це аніон (частіше за все кисень) [8]. Згодом усі структури типу  $\text{ABX}_3$  почали називати перовскітами. Найпоширенішими матеріалами із перовскітовою структурою загального складу  $\text{ABX}_3$  є складні оксиди та фториди [9].

##### 1.1.2. Структура перовскітів

Ідеальна структура перовскиту типу  $\text{ABX}_3$  має кубічну симетрію і відноситься до просторової групи  $Pm\bar{3}m$  (№221). Перовскіти такого типу можна розглядати як похідні від структури оксиду ренію  $\text{ReO}_3$ , яка також відноситься до просторової групи  $Pm\bar{3}m$  [9]. Структура  $\text{BX}_3$  у перовскіті (аналогічно до  $\text{ReO}_3$ ) складається з розташованих у кутах октаєдрів  $\text{BX}_6$  та великим катіоном А, розташованим у центрі. Типовим представником такої структури є перовскитний оксид типу  $\text{ABO}_3$  (рис. 1.1). Оскільки дана робота присвячена дослідженню структури титанату стронцію  $\text{SrTiO}_3$ , який є перовскітним оксидом, зосередимось більш детально на перовскітах типу  $\text{ABO}_3$ .

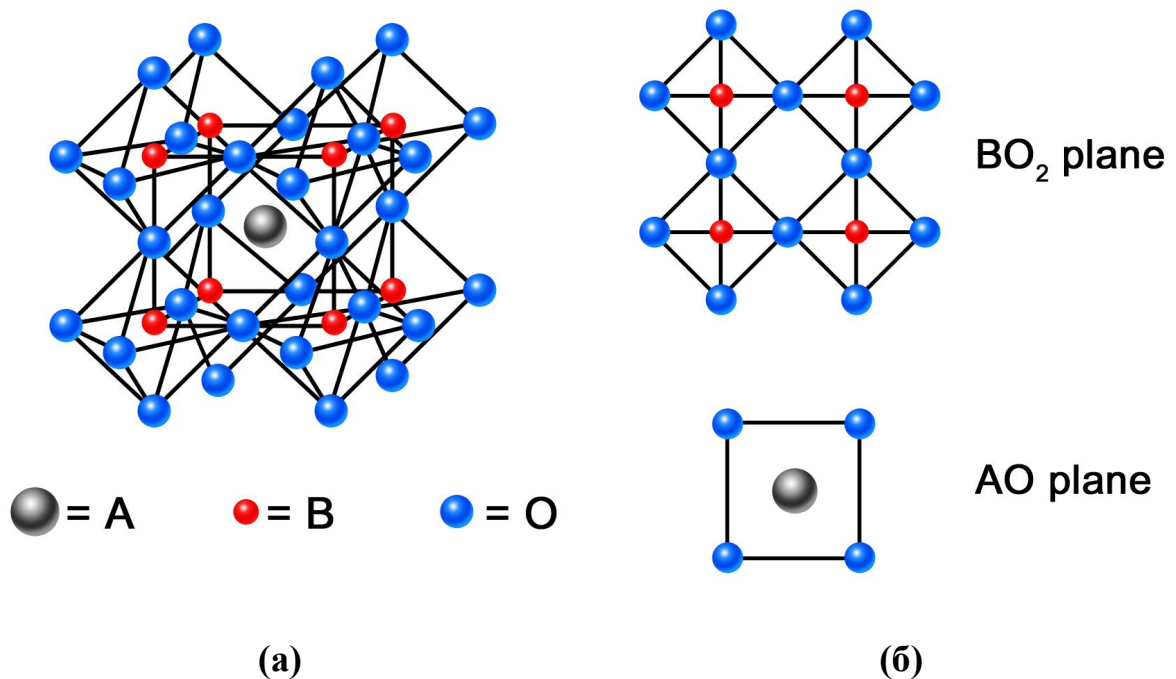


Рис. 1.1. (а) Структура перовскіту  $ABO_3$ ; (б) послідовність шарів у структурі перовскіту, паралельна (001).

Структурну одиницю оксиду перовскіту типу  $A^{a+}B^{b+}O_3$  також можна представити у вигляді простої кубічної комірки, у центрі якої зазвичай розташовують великі катіони  $A^{a+}$  (Pb, Ba, Sr) зі значенням  $a$  від 1 до 3, а у вершинах знаходяться малі катіони  $B^{b+}$  (Ti, Zr) зі значенням  $b$  від 3 до 6, а атоми кисню  $O^{2-}$  займають середини граней (рис. 1.2 а) [10]. Кисневі октаедри в такій структурі дотикаються вершинами і заповнюють весь простір (рис. 1.1 а). Октаедричні порожнечі цього каркасу займають малі катіони, кубооктаедричні (додекаедричні) порожнечі кисневого каркасу займають великі катіони. Така структура складається з чергування шарів  $BO_2$  і  $AO$ , розташованих послідовно в напрямку [001]. Альтернативним описом структури  $ABO_3$  з точки зору щільної упаковки іонів  $A$  та  $O$  є такий, де щільно упаковані шари  $AO_3$  (рис. 1.2 б) розташовані один над одним, при цьому катіони  $B$  займають октаедричні отвори, оточені киснем [7,9].

В прототипних структурах  $A^{a+}B^{b+}O_3$  спостерігалася неполярна ґратка через перекриття  $A^{a+}$ ,  $B^{b+}$  та  $O^{2-}$  геометричних центрів іонів. Загальна полярність ґратки визначається зсувом іонів А і В відносно іонів  $O^{2-}$  [10].

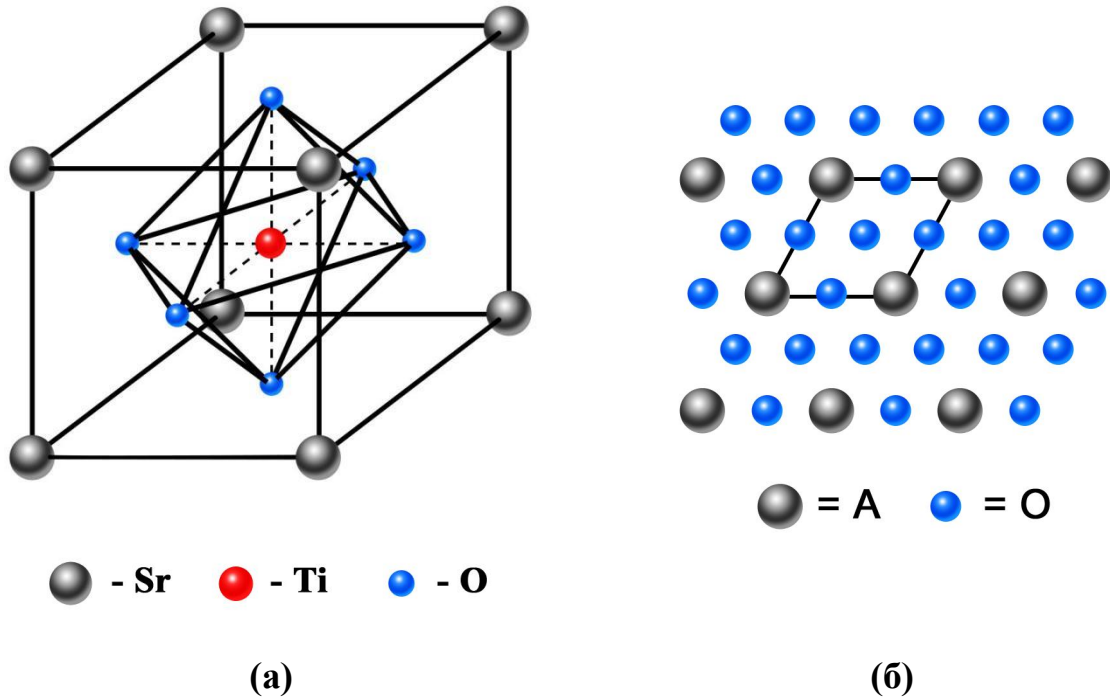


Рис. 1.2. (а) Елементарна комірка перовскітної структури  $ABO_3$ : у вершинах куба (сірі шари) — атоми А-підґрадки (Ba, Pb, Sr), у центрі куба (червоний шар) — атоми В-підґрадки (Ti, Zr), у центрах граней (сині шари) — атоми кисню. (б) Щільноупакований шар  $AO_3$  в перовскітах.

В ідеальній структурі перовскіту, де атоми тільки торкаються один одного, відстань В-О дорівнює  $a/2$ , а відстань А-О дорівнює  $\sqrt{2}a/2$ , де  $a$  — довжина ребра кубічної елементарної комірки. Також має місце таке співвідношення між радіусами іонів:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O). \quad (1.1)$$

Гольдшмідт встановив [11], що структура перовскіту зберігається у сполуках  $ABO_3$  навіть тоді, коли це співвідношення не дотримується точно, і визначив фактор толерантності  $t$  як

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}. \quad (1.2)$$

В ідеальній кубічній структурі перовскіту значення  $t$  дорівнює одиниці, проте ідеальна кубічна структура  $Pm\bar{3}m$  в реальних структурах зустрічається досить рідко [12]. Більш поширеними є ромбічна (наприклад, просторова група  $Pnma$ , № 62 або  $Amm2$ , № 68) та тетрагональна (наприклад, просторова група  $I4/mcm$ , № 140 або  $P4mm$ , № 99) структури, при яких  $\sim 0.75 < t \leq 1$  [9]. Відомі також ромбоедричні, моноклінні та триклінні перовскіти [8]. Це викривлення виникає внаслідок меншого розміру іона А, який спричиняє нахил октаедрів  $BX_6$ , щоб оптимізувати зв'язок А-Х.

Для опису нахилів октаедрів у перовскітах часто використовують нотацію Глейзера, яка включає в себе 23 можливі системи [13]. Для ідентифікації потрібної системи необхідно визначити два параметра, що описують поворот октаедра навколо кожної з трьох декартових осей. Перший із цих параметрів — це літера, що визначає величину обертання навколо цієї осі відносно величини обертання навколо інших декартових осей. Наприклад, у системі  $a^+a^+a^+$  кут повороту є однаковим навколо кожної з трьох осей; тоді як у системі нахилу  $a^+a^+c^+$  кут повороту навколо осі  $z$  відрізняється від кута повороту навколо осей  $x$  і  $y$ . Другим параметром є верхній індекс, який вказує, чи відбувається обертання в сусідніх шарах в одному або протилежному напрямку. Додатний індекс означає обертання сусідніх октаедрів в одному напрямку, тоді як від'ємний — в протилежних. Нульовий верхній індекс використовується, коли обертання навколо осі не відбувається.

На рис. 1.3 показано приклади структур  $a^0a^0c^-$  та  $a^0a^0c^+$ . Октаедри в обох системах нахилу обертаються лише навколо осей четвертого порядку, паралельних осі  $z$ . Більш складні структури, де поворот октаедрів має розглядатися більш ніж у двох шарах, вже не описуються нотацією Глейзера [8].

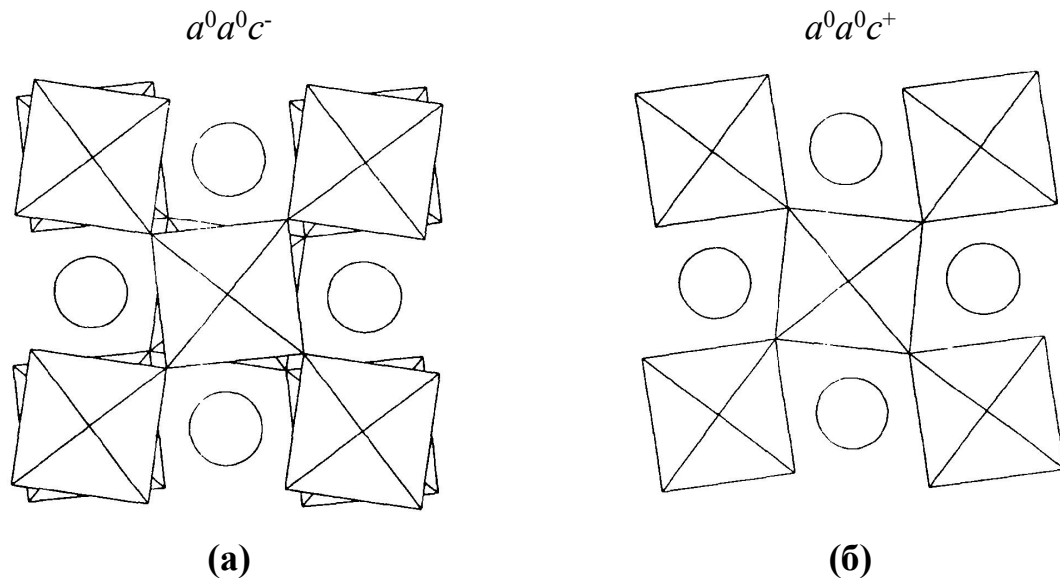


Рис. 1.3. Вид зверху на вісь  $z$  для двох сусідніх шарів октаедрів для (а) системи нахилу  $a^0 a^0 c^-$  і (б) системи нахилу  $a^0 a^0 c^+$ . Тут кожен октаедр символізує атом металу В, оточений шістьма атомами О. Атом металу розташований у центрі октаедра, а атом О — на кожному куті. Кола представляють іони А [8].

Було помічено, що в деяких системах нахилу ( $a^+ a^+ a^-$ ,  $a^+ b^+ b^-$ ,  $a^+ a^+ c^-$ ,  $a^+ b^+ c^-$ ,  $a^0 b^+ b^-$  та  $a^0 b^+ c^-$ ) неможливо зв'язати разом тривимірну структуру з ідеально жорстких октаедрів [8]. У цих системах має відбуватися невелика деформація октаедрів, що може суттєво впливати на властивості перовскіту (зокрема, призвести до появи сегнетоелектричності).

У реальних киснево-октаедричних сегнетоелектриках деформація структури обумовлена електронними та ядерними конфігураціями атомів, що входять у ґратку. Такі деформації утворюються або за рахунок несиметричності електронних конфігурацій, або за рахунок деформацій електронних конфігурацій ефектом Яна-Теллера. Ядерні конфігурації атомів зумовлюють деформацію ґратки при невідповідності розмірів іонів розмірам займаних ними порожнин у кисневому каркасі. Мінімум енергії кристалічної ґратки має місце при певних відстанях між катіонами та аніонами, що досягається за рахунок деформації октаедрів та додекаедрів та утворення псевдокубічної ґратки. Найбільший інтерес становлять такі

деформації ідеальної структури, у яких утворюються дипольні моменти поліедрів елементарної комірки [14] (рис. 1.4).

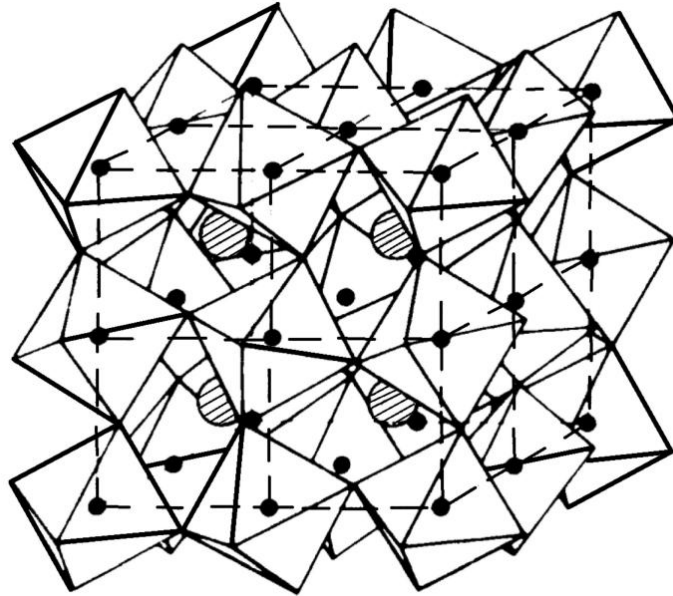


Рис. 1.4. Можливий варіант деформації перовскітної структури [14].

Як було відзначено раніше, більша частина перовскітів має деформації в ідеальній структурі (фактор толерантності Гольдшмідта  $t < 1$ ), що призводить до взаємного зміщення іонів кристалічної ґратки [15]. У силу міркувань симетрії зсув іонів може відбуватись вздовж осей четвертого, другого та третього порядків [14].

Перовскітна комірка деформується за одним з наведених нижче способів.

**Тетрагональна комірка** виникає при розтягуванні ідеальної кубічної комірки вздовж осі четвертого порядку. Характеристики тетрагональної сингонії:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (рис. 1.5 а). Тетрагональна деформація може виникнути через зміщення атомів уздовж осі четвертого порядку, що зумовлено електронними конфігураціями, як це спостерігається в титанаті барію та титанаті свинцю; тетрагональна



деформація може бути результатом деформацій кисневого каркасу за наявності іонів з різними радіусами в окислах складного складу [14].

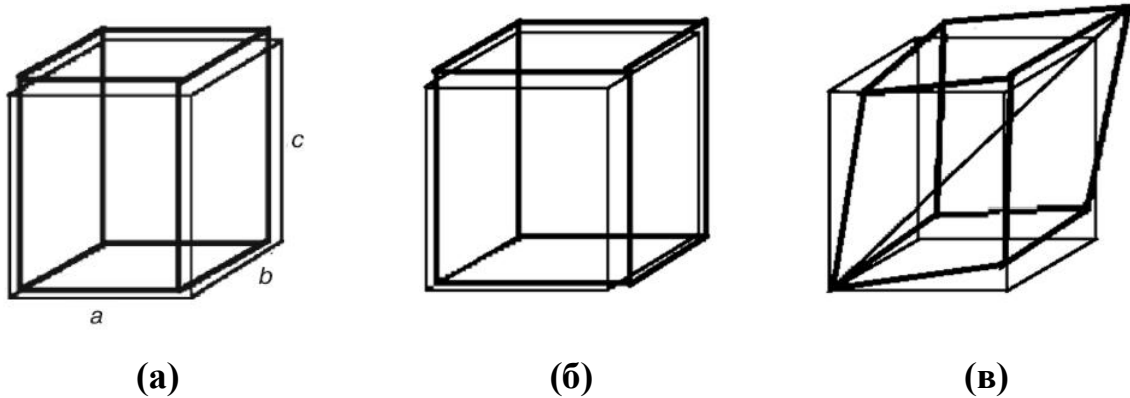


Рис. 1.5. Елементарні комірки трьох сегнетоелектричних модифікацій  $\text{BaTiO}_3$ : (а) — тетрагональна; (б) — ромбічна; (в) — ромбоєдрична.

Комірка, що відноситься до **ромбічної сингонії**, виникає при деформації ідеальної кубічної структури вздовж двох осей четвертого порядку. Характеристики ромбічної сингонії:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (рис. 1.5 б). Це вид деформації є відносно рідким. Вважається, що зміщення атомів вздовж двох осей четвертого порядку, обумовлені електронною конфігурацією, мають місце в ромбічній фазі титанату барію й антисегнетоелектричній фазі цирконату свинцю. В інших з'єднаннях зміщення атомів уздовж осей другого порядку може бути зумовлено ядерними конфігураціями [14].

**Ромбоєдрична комірка** виникає при деформації ідеальної кубічної комірки вздовж осі третього порядку. Характеристики ромбоєдричної сингонії:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  (рис. 1.5 в). Дипольний момент октаедра обумовлений зсувом до трьох кисневих вершин. Така деформація, наприклад, властива титанату барію в ромбоєдричній фазі [14].

Структура перовскіту  $\text{ABO}_3$  демонструє нестабільність, пов'язану з нахилом і обертанням кисневих октаєдрів  $\text{BO}_6$  і зміщенням іонів відносно

їх центрів. Така нестабільність походить від ангармонійних поверхонь потенційної енергії [16] і може бути причиною фазових переходів першого або другого роду в перовскіті. Переходи другого порядку можуть бути спричинені м'якою фононою модою (фазовий перехід зі зміщенням) або м'якою дифузійною модою (перехід порядок-безлад). Деякі з цих фазових переходів у перовскітах є суто структурними, тоді як інші пов'язані з додатковими явищами, такими як поява сегнетоелектрики, що спостерігається в деяких перовскітових матеріалах [17].

Перша повноцінна спроба пояснити природу фазового переходу, пов'язаного з обертанням кисневих октаедрів  $\text{VO}_6$ , була зроблена у 1960 році Кокреном [18]. Він запропонував концепцію так званих "м'яких мод" при дослідженні сегнетоелектриків типу  $\text{BaTiO}_3$ . Згідно з нею, такий фазовий перехід відбувається внаслідок динамічної нестабільності ґратки, коли частота певної коливальної моди ґратки наближається до нуля при зниженні температури до точки структурного переходу.

Згодом було продемонстровано, що ця концепція є релевантною для різних інших типів структурних фазових переходів, включаючи структурні переходи в  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ND}_4\text{Br}$  і  $\text{SrTiO}_3$  [19]. Такі перовскіти мають кубічну або псевдокубічну структуру при високих температурах, але мають тенденцію трансформуватись до фаз із нижчою симетрією під час зниження температури як раз через обертання та нахили  $\text{VO}_6$  тетраедрів, а також зміщення від центру катіонів В, індукуючи сегнетоелектричний порядок. Ці переходи зазвичай включають невеликі деформації та м'які фононні моди [16,20].

Одним дуже важливим побічним продуктом досліджень м'якого режиму стала демонстрація яскраво виражених ангармонійних ефектів поблизу переходів. Частоти м'якого режиму стають дуже низькими і сильно залежать від температури, і це часто дозволяє зробити унікальну

інтерпретацію (наприклад, у  $\text{KTaO}_3$  з'являється сильно спрямований зв'язок оптичної та акустичної гілок).

Фазові переходи в перовскітах є надзвичайно чутливими до деформацій та домішок. З'ясовано, що деформації сильно пов'язані з параметром порядку, через що більшість структурних фазових переходів є переходами першого порядку [20]. Тут  $\text{SrTiO}_3$  є одним із винятків і демонструє перехід другого порядку при  $T \sim 105 \text{ K}$  [16,20-32], який більш детально описано далі в цій роботі.

Ще однією характерною особливістю структури перовскіту є його висока гнучкість до змін хімічного складу та здатність вміщувати широкий діапазон елементів (до 90% періодичної системи хімічних елементів) [7], завдяки чому вже отримано тисячі різних структур типу перовскіт [8,33].

### 1.1.3. Сегнетоелектричні властивості

Одними з найбільш актуальних сегнетоелектричних матеріалів у прикладному використанні є октаедричні оксиди, до яких відносяться оксиди перовскітів. До перовскітних сегнетоелектриків належать деякі найчастіше використовувані п'єзоелектричні та сегнетоелектричні кераміки, наприклад, титанат стронцію ( $\text{SrTiO}_3$ ), титанат барію ( $\text{BaTiO}_3$ ), титанат свинцю ( $\text{PbTiO}_3$ ), титанат стронцію барію ( $\text{BaSrTiO}_4$ ), ніобат калію ( $\text{KNbO}_3$ ) та інші [10].

За природою виникнення деформації перовскітної структури можна розділити на 2 групи: антиферодисторсійні (AFD; обертання октаедрів кисню) та сегнетоелектричні (FE; полярне зміщення катіонів та аніонів один відносно одного) [15]. В деформованій структурі перовскіта несиметричність октаедра  $\text{BO}_6$  за рахунок нееквівалентності відстаней  $\text{BO}$  є однією з важливих структурних ознак сегнетоелектрика, в результаті чого виникає дипольний момент. Тому сполуки з ідеальною перовскітною структурою не можуть мати сегнетоелектричних властивостей [34].

Було помічено, що переважна більшість перовскітів містить AFD октаедричні обертання [8,35], але ці деформації відсутні в найпоширеніших сегнетоелектричних перовскітах, таких як  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{PbTiO}_3$ . Далі дійсно було підтверджено, що октаедричні обертання пригнічують сегнетоелектрику в перовскітах, зокрема, що зменшення величини октаедричних обертань через деформацію розтягу або штучне їх вимкнення може призводити до появи сегнетоелектричних властивостей [36]. Однак досі незрозуміло, чи нестабільності AFD та FE справді конкурують у всіх типах субструктур [15].

Природа цієї сегнетоелектричної нестабільності довгий час була відкритим питанням [37]. Перше припущення було зроблено Слейтером і полягало в тому, що в перовскітах В-катіон знаходиться не по центру, тому що він занадто малий для свого середовища в навколишньому кисневому октаедрі. Це так звана модель «брязкаючих іонів». Кулонівські сили сприяють нецентральному положенню; електростатична енергія Маделунга є максимальною, коли В-катіон знаходиться в ідеальному положенні. Якщо іон достатньо «великий», короточасні сили відштовхування, що перекриваються, стабілізують симетричну структуру. Однак, якщо іон занадто малий, він рухається від центру, доки сили тяжіння та відштовхування не збалансуються. На жаль, ця проста модель не може правильно передбачити сегнетоелектрику, якщо змоделювати структуру за допомогою іонних радіусів або добре обмежених потенційних моделей.

Як виявилось, походження сегнетоелектричної нестабільності в перовскітних оксидах пов'язане з ковалентною гібридизацією між  $O\ 2p$  та  $Ti\ 3d$  орбіталями в титанатах. Цей механізм гібридизації схожий, але відрізняється від так званого «вібронного» механізму, в якому джерелом сегнетоелектрики вважається псевдо-ефект Яна-Теллера. В останній теорії передбачається, що сегнетоелектрична нестабільність виникає виключно з початку ковалентних взаємодій, які дозволені в низькосиметричному

сегнетоелектричному стані, але заборонені симетрією у високотемпературному стані. Немає доказів того, що сегнетоелектрична нестабільність вимагає такого походження, оскільки гібридизація (присутня як у високо-, так і в низькосиметричних структурах) може достатньо послабити відштовхувальну взаємодію настільки, щоб сформувати сегнетоелектричну нестабільність. Хоча гібридизація справді змінюється залежно від зміщення, як обговорюється в «вібронній» теорії, немає доказів того, що тільки зміни в гібридизації, схожі на ефект псевдо-Яна-Теллера, спричиняють сегнетоелектричну нестабільність [37].

Потенційна енергія фазового переходу виявилась дуже чутливою до сегнетоелектричних трансформацій при змінах об'єму і зсувних напружень. Ця чутливість відкриває можливість впливу на фазовий перехід за допомогою зовнішніх напружень у кристалах. Зокрема, було з'ясовано, що збільшення тиску може понизити температуру Кюрі  $T_c$  і створити умови існування критичних точок, за яких перехід змінюється з першого порядку на вищий [37]. Тому тиск і напруження можуть бути використані для вивчення змін динаміки фазового переходу як функції глибини потенційних ям, що має значно розширити розуміння сегнетоелектричного фазового переходу.

## **1.2. Титанат стронцію**

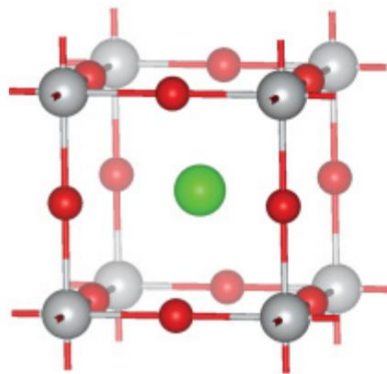
### **1.2.1. Об'ємні властивості титанату стронцію**

#### **1.2.1.1. Об'ємна структура STO**

Досліджуваний в даній роботі титанат стронцію  $\text{SrTiO}_3$  (або просто STO) є одним з найвідоміших представників оксидних перовскітів сімейства  $\text{ABO}_3$  і виділяється багатьма своїми унікальними властивостями [15,38-41].

**SG 221:**  $Pm\bar{3}m$ ,  $T_{\text{exp.}} > 105 \text{ K}$

$$a_0 = 3.905 \text{ \AA}$$



**Sr** 0.5 0.5 0.5 ( $1b$ )

**Ti** 0.0 0.0 0.0 ( $1a$ )

**O** 0.5 0.0 0.0 ( $3d$ )

**(a)**

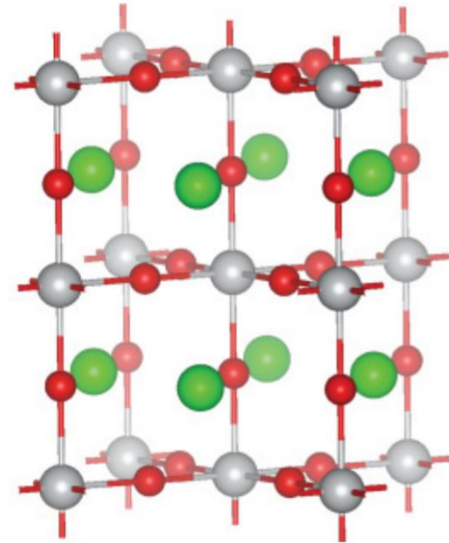
**SG 140:**  $I4/mcm$ ,  $T_{\text{exp.}} < 105 \text{ K}$

$$\sqrt{2}a_0 \approx a = 5.507 \text{ \AA},$$

$$2a_0 \approx c = 7.796 \text{ \AA}$$

Киснева деформація у  $8h$ ,  $u = 0.241$   
вертикальне розтягування комірки,

$$c/(\sqrt{2}a) = 1.001$$



**Sr** 0.00 0.50 0.25 ( $4b$ )

**Ti** 0.00 0.00 0.00 ( $4c$ )

**O** 0.00 0.00 0.25 ( $4a$ )

**O**  $u$   $u+0.50$  0.00 ( $8h$ )

**(б)**

Рис. 1.6. Кубічна (а) і тетрагональна AFD (б) структури STO. Зелені кулі — атоми Sr, сірі кулі — Ti, червоні кулі — атоми O [32].

STO часто розглядають як об'єкт з модельним поєднанням різних властивостей, які конкурують, тому він дуже привабливий для фундаментальних досліджень як система, що поєднує в собі багато структурних та сегнетоелектричних нестабільностей на межі таких властивостей [15,38,40,41], а також для численних технологічних застосувань.

За температури вище 105 К STO має майже ідеальну кубічну структуру ( $Pm\bar{3}m - O_h^1$ ) з параметром (псевдо)кубічної ґратки  $a_{\text{cub}} = 3,905 \text{ \AA}$  [31]. В зображенні структури на рис. 1.6 (а) октаедрично координований катіон В ( $\text{Ti}^{4+}$ ) знаходиться в позиції  $1a (0,0,0)$ , катіон А ( $\text{Sr}^{2+}$ ) у  $1b (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , а аніон О ( $\text{O}^{2-}$ ) у  $3d (\frac{1}{2}, 0,0)$  [32].

$\text{SrTiO}_3$  багато разів використовувався в минулому як приклад ідеальної структури перовскіту. Хоча відхилення від ідеальної структури невеликі, вони існують при низьких температурах. Точні рентгенівські дослідження, проведені на високоякісних монокристалах у поєднанні з дослідженнями подвійного променезаломлення показали ознаки дуже малих відхилень від ідеальної кубічної структури ( $c/a \sim 1,00008$ ) навіть при кімнатній температурі [31].

При пониженні температури від 300 до 110 К стиснення ґратки в об'ємі є майже лінійним із вимірним лінійним коефіцієнтом розширення  $\alpha = 9.4 \times 10^{-6}$  на градус (рис. 1.7). Порівняння з більш легко спостережуваним переходом у  $\text{BaTiO}_3$  свідчить про зсув тетрагональної елементарної комірки в площині (100) або (010) [31].

При подальшому пониженні температури до  $T \sim 105 \text{ К}$  STO зазнає фазового переходу другого роду зі зміною кубічної структури на тетрагональну ( $I4/m\bar{c}m - D_{4h}^{18}$ ) (рис. 1.6 б) [16,21-31].

Примітивна елементарна комірка об'ємноцентрованої тетрагональної ґратки складається з десяти атомів (кубічна елементарна комірка подвоєна). На рисунку 1.6 (б) показано кристалографічну елементарну комірку об'ємноцентрованої тетрагональної ґратки та зайнятість позицій Вайкова атомами. Видно, що атоми О розділені на дві нееквівалентні орбіти:  $4a$  (два атоми) і  $8h$  (чотири атоми).

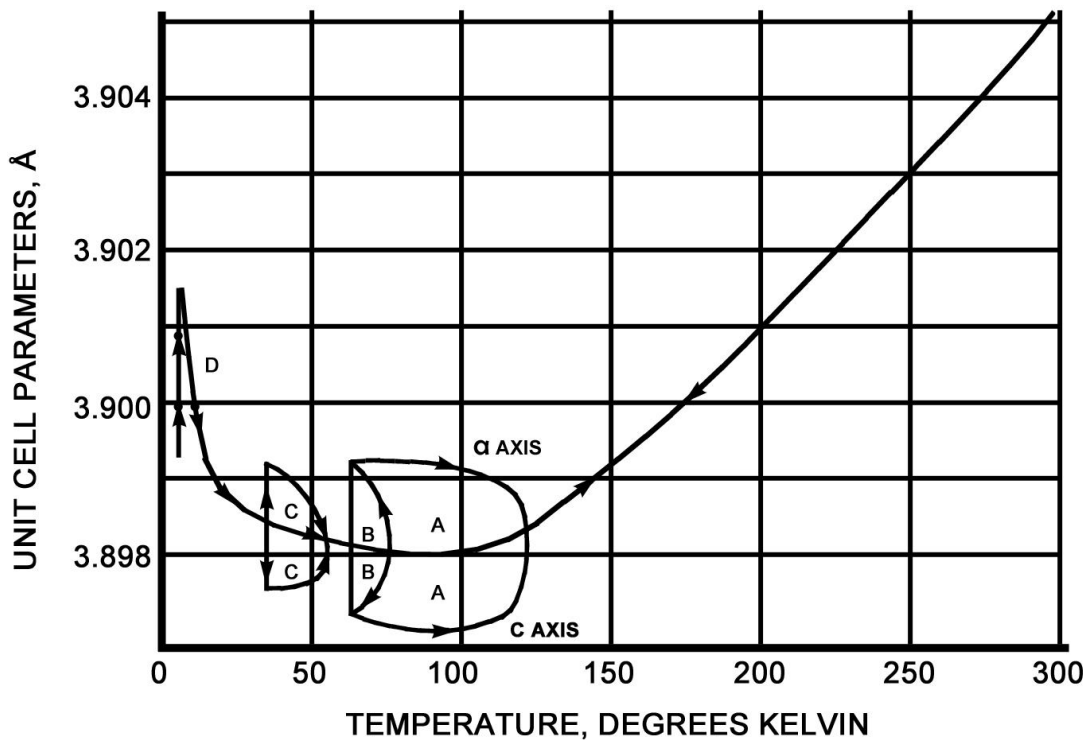


Рис. 1.7. Залежність параметру ґратки в  $\text{SrTiO}_3$  від температури [31].

Учетвірені параметри елементарної комірки в недеформованій псевдокубічній структурі:  $a = b = a_0\sqrt{2}$ ,  $c = 2a_0$ , де  $a_0$  — постійна ґратки кубічної фази. Структурний параметр  $u = 0,25$  визначає положення кисню  $8h$  у недеформованій псевдокубічній структурі. Таким чином, експериментальний параметр кубічної ґратки  $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$  (за кімнатної температури) дає недеформовану псевдокубічну структуру з  $a = b = 5,522 \text{ \AA}$ ,  $c = 2a_0 = 7,810 \text{ \AA}$ , які є близькими до експериментального  $a = 5,507 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,796 \text{ \AA}$  для реальної деформованої тетрагональної структури. Експериментальне значення  $u = 0,241$  є близьким до  $u = 0,25$  для недеформованої псевдокубічної структури. Таким чином, кубічний фазовий перехід у тетрагональний можна розглядати як генерацію тетрагонального суперелементу з матрицею перетворення  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$  і подальшим незначним структурним деформаціям [32].



При подальшому зниженні температури до 10 К відбувається невелика тетрагональна деформація ( $c/a \sim 1,0015$ ) [42]. Оскільки за температур нижчих 105 К відхилення від кубічної структури були дуже малими, низькотемпературну просторову групу STO (рис. 1.8 б) було правильно визначено лише методом електронного парамагнітного резонансу в роботах Унокі та Сакудо [22,23,26]. Цю ідею розвинули в конкретну модель Флері, Скотт і Ворлок у 1968 році. Вони інтерпретували свій раманівський спектр на основі моделі, згідно з якою потрійно вироджений  $\Gamma_{25}$  фоновий “пом’якшується” у точці  $R$  зони Бріллюена (на межі зони [111]), коли температура знижується до 110 К [27]. До початку 1980-х років вважалось, що фазовий перехід в STO відбувається при 110К; уточнене значення  $T = 105 \pm 1$  К було отримано лише у 1971 р. [19].

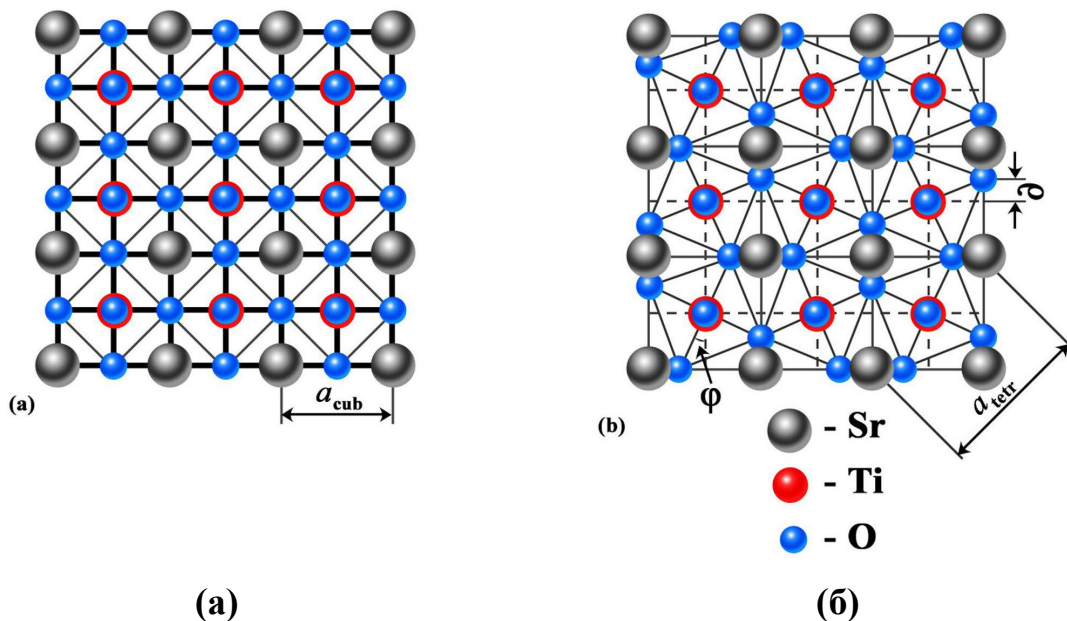


Рис. 1.8. Атомні структури кубічної (а) та тетрагональної (б) фаз STO. Вісь  $c$  є перпендикулярною до площини фігури.

Ця теорія була підтверджена дослідженнями STO Шірана і Ямади з непружними нейтронами у 1969 році [24]. Вони встановили, що величина, зворотна квадрату енергії фону  $\Gamma_{25}$ , приблизно відповідає закону Кюри-

Вейса з конденсацією моди  $\Gamma_{25}$  на межі зони  $[111]$  в момент фазового переходу при  $T \sim 105$  К (рис. 1.9). При досягненні температури переходу ця межа зони перетворюється на точку надгратки, що призводить до розширення елементарної комірки.

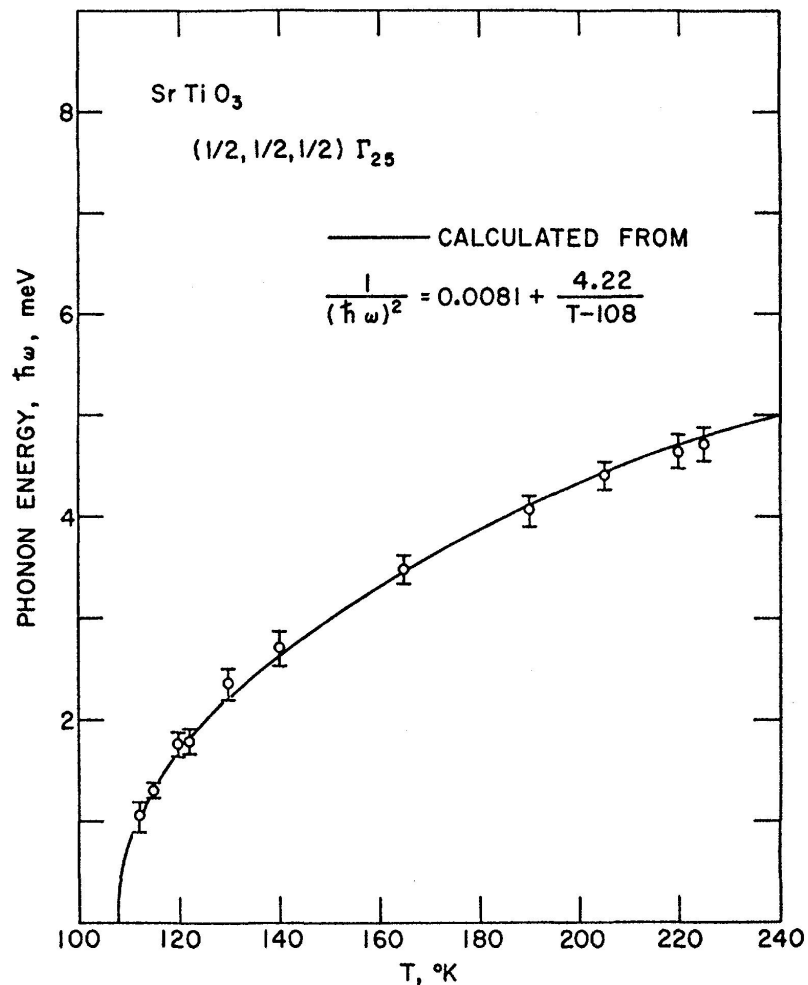


Рис. 1.9. Температурна залежність моди  $\Gamma_{25}$  вище фазового переходу. Суцільна лінія представляє модифікований закон Кюрі-Вейса [24].

Цей експеримент [24] показав, що атомні зміщення моди  $\Gamma_{25}$   $\left(\frac{111}{222}\right)$  включають лише атоми кисню, що відповідає простому обертанню кисневих октаедрів  $\text{TiO}_6$ , як показано на рис. 1.10. Причому, кути обертання змінюються як функція температури нижче 105 К [28]. Октаедри у кожному наступному шарі обертаються в протилежну сторону відносно

попереднього шару. Як видно, існує лише один параметр — це кут повороту  $\varphi$ , який є параметром порядку фазового переходу [20]. Пізніше ця теорія була підтверджена багатьма іншими дослідженнями [21,23,25,27-29].

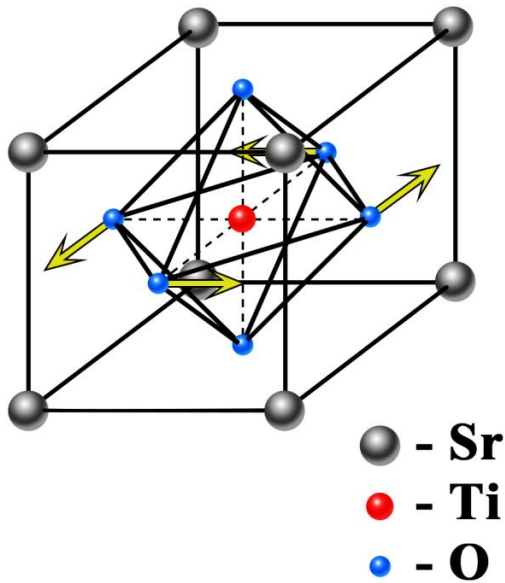


Рис. 1.10. Атомна структура високотемпературної кубічної фази СТО. Показано, що обертання кисневих октаедрів  $\text{TiO}_6$ , показані стрілками, корелюють нижче переходу АFD в об'ємі при  $\sim 105$  К, де кубічна просторова група  $221$  ( $Pm\bar{3}m$ ) замінюється тетрагональною просторовою групою  $140$  ( $I4/mcm$ ) [2].

Перехід у тетрагональну фазу є можливим і за температур вище  $T \sim 105$  К. Зокрема, у роботі [43] було встановлено, що високий тиск (близько 10 ГПа) може індукувати перехід в тетрагональну фазу і за кімнатної температури (рис 1.11).

Варто відмітити, що в ранніх дослідженнях аномальна поведінка параметра ґратки як функції температури при  $T < 10$  К та розщеплення дифракційних рефлексів біля 65 і 35 К приписувалась додатковим фазовим переходам, які потім не було підтверджено [31]. Зокрема вважалось, що при зниженні температури до 35 К фононні моди перетворюють тетрагональну структуру на орторомбічну, а орторомбічна структура переходить в ромбоєдричну структуру при 10 К [31]. Майже аналогічні аномалії також спостерігались і описувались іншими авторами [37,44-47].

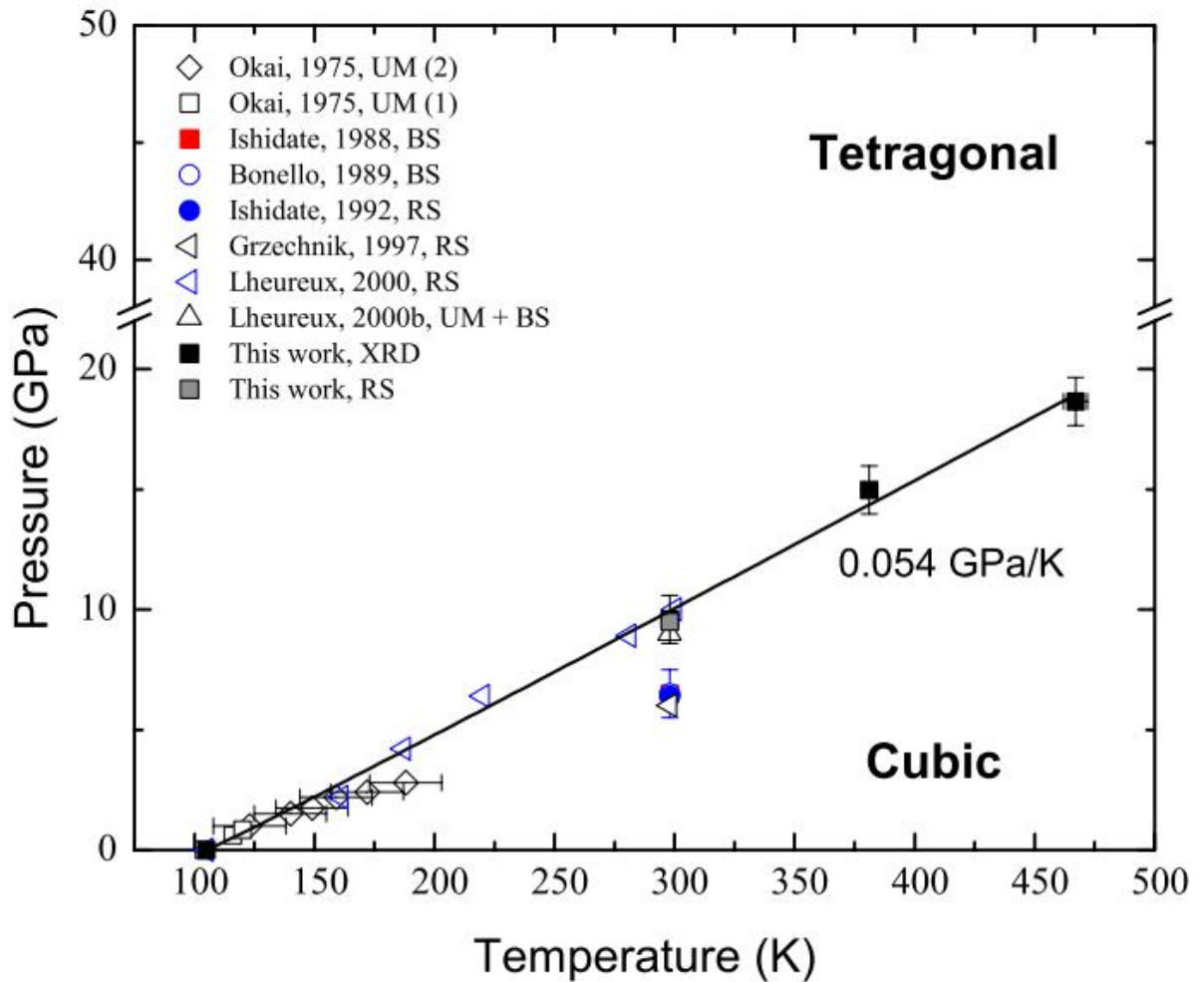


Рис. 1.11. Фазова діаграма SrTiO<sub>3</sub> [43].

### 1.2.1.2. Сегнетоелектричність STO у об'ємі

STO є квантовим параелектричним матеріалом, який характеризується діелектричною проникністю низькочастотного резонансного типу. Він має надзвичайно високу діелектричну проникність навіть при кімнатній температурі ( $\epsilon \sim 300$ ), яка збільшується при охолодженні через пом'якшення моди TO1 [48]. При  $T > 100$  К його діелектрична проникність відповідає закону Кюри-Вейса

$$\epsilon \sim \frac{C}{T - T_c}. \quad (1.3)$$

При пониженні температури  $\epsilon$  збільшується приблизно в 100 разів і досягає найбільшого значення  $\sim 23000$  нижче 4 К.

Екстраполяції високотемпературної діелектричної проникності згідно з законом Кюри-Вейса дає значення температури переходу нелегованого об'ємного STO в сегнетоелектричний стан  $T_c \sim 35$  К [49]. Однак фононна мода, відповідальна за таку сегнетоелектричну (FE) поведінку, не конденсується за будь-якої температури внаслідок як вищезгаданого фазового переходу AFD, так і квантових параелектричних флуктуацій поблизу квантової критичної точки [16,32,50], які більші за зміщення FE і стабілізують параелектричний стан [49,51-54].

Основна складність такої динаміки виникає внаслідок конкуренції між сегнетоелектричним (FE) та антиферодисторсійним (AFD) порядками. Нестабільність FE у STO виникає через подвійно вироджену Г-точкову моду TO, що змушує катіони та аніони рухатися в протилежних напрямках. AFD нестабільність включає обертання кисневих октаедрів у протилежних напрямках у сусідніх елементарних комірках, що відповідає найнижчим фононним гілкам у точці R зони Бріллюена. В момент антиферодисторсійного фазового переходу при  $\sim 105$  К при зниженні температури відбувається конденсація R-точкових фононів. Паралельно центрально-зональна поперечна оптична мода FE постійно пом'якшується при охолодженні, але повністю не конденсується аж до 0.035 К, залишаючи початкову FE деформацію [49]. У той час як підгонка Кюри-Вейса припускає конденсацію при  $T_c \sim 35$  К, плато частоти моди FE приблизно на  $\sim 2$  меВ нижче  $\sim 30$  К, що відображає сусідню квантову критичну точку (QCP). [16]

Тому сегнетоелектрична фаза ніколи не реалізується в STO при нормальних умовах; натомість, як виявилось, діелектрична проникність відхиляється від простого закону Кюри-Вейса і стабільно зростає зі зниженням температури, не досягаючи сингулярності [17]. Проте було показано, що фаза FE може бути індукована в об'ємному STO за рахунок хімічного тиску (заміщення  $^{18}\text{O}$  або легування Ca) або ефектами поверхні

[55]. Примітно, що фазовий перехід при  $T \sim 105$  К не демонструє жодних аномалій у діелектричній проникності [24].

Також варто зазначити, що за наявності кисневих вакансій  $\text{SrTiO}_3$  проявляє напівпровідникову поведінку та генерує вільні носії електронів. І сегнетоелектричний режим, і антиферодисторсійний режим є дуже чутливими до концентрації кисневих вакансій [17,50].

## **1.2.2. Поверхневі властивості STO**

### **1.2.2.1. Структура поверхні STO**

Вивчення поверхневої структури титанату стронцію має довгу історію і досі залишається предметом дискусій через складність антиферодисторсійного фазового переходу на поверхні кристалів титанату стронцію. Будучи об'ємним параелектриком, титанат стронцію показує явну сегнетоелектричність на поверхні та у формі ультратонких плівок STO через значні поверхневі ефекти [55-58].

Перші дослідження поверхні STO, які виявили аномальні ефекти, були зроблені Дарлінгтоном та О'Коннором у 1976 році рентгенівським та гамма-випромінювання й нейтронними методами поблизу  $T \sim 105$  К [59]. Результати показали, що описана вище теорія м'яких фононів не пояснює повноцінно поверхневу структуру. Експериментальні дослідження з використанням гамма-променів Мессбауера виявили несподіване «пружне» розсіювання в точці R кубічної зони Бріллюена, поряд з очікуваною м'якою модою розсіювання, яке зберігається майже до 170 К, що приблизно на 60 К вище, ніж температура переходу в об'ємі. Крім того було з'ясовано, що потужність енергії падаючого рентгенівського випромінювання має залежність від глибини розсіювання вище температури переходу ( $T \sim 105$  К), а його інтенсивність може бути змінена за допомогою кристалічного відпалу за рахунок зменшення щільності поверхневих дислокацій. Ці результати підштовхнули дослідників до

висновку, що зміна кристалічної фази в титанаті стронцію починається з поверхні і сам фазовий перехід на поверхні може розповсюджуватись на деякий температурний інтервал [59].

Однак подальші дослідження Б'єркана і Фоссхейма, які вимірювали швидкість поверхневих акустичних хвиль, не виявили таких деформованих шарів на поверхні [60]. Ця розбіжність породила сумніви щодо достовірності поверхнево-індукованого AFD фазового переходу, запропонованого Дарлінгтоном і О'Коннором. Коулі та Ширане далі досліджували цю ідею, використовуючи експерименти з розсіювання нейтронів [61]. Хоча вони спостерігали деяке квазіпружне розсіювання в кристалах STO вище температури переходу AFD, вони дійшли висновку, що це розсіювання походить із внутрішньої частини зразка і не пов'язане з поверхнями. У результаті вони поставили під сумнів результати та висновки, представлені в попередньому дослідженні.

Додаткові вимірювання пружної податливості, проведені Хехлі і Рорером [62], дали результати, якісно подібні до результатів Коулі та Ширане [61]. Однак їхня оцінка температури поверхневого переходу була значно нижчою, ніж значення, запропоноване в дослідженні Дарлінгтона та О'Коннора.

Спочатку розбіжності у результатах щодо антиферодисторсійного фазового переходу пояснювались відмінностями в методах вирощування та полірування кристалів STO. У Дарлінгтона і О'Коннора [59] кристали були вирощені методом Вернейля, тоді як в наступних експериментах використовувались кристали, вирощені в розчині для затравки (TSSG). Було припущено, що значний зсув температури переходу AFD, який спостерігався у кристалах, вирощених Вернейлем, був результатом поверхневих деформацій, введених під час процесу полірування. Через велику щільність дислокацій вони схильні до пластичної деформації при поліруванні; крім того, акустична аномалія гаситься навіть у великих

кристалах, імовірно через конденсацію тетрагональної фази  $D_{4h}$  на дислокаціях в об'ємі кристала. Для кристалів TSSG відсутність цих зовнішньо введених поверхневих деформацій пояснює меншу величину поверхневих ефектів. Дослідження тонких надрізів вздовж  $\langle 110 \rangle$  показали співіснування просторово розділених тетрагональної  $D_{4h}$  і кубічної фаз  $O_h$  вище температури об'ємного переходу AFD з низькосиметричною тетрагональною фазою  $D_{4h}$  біля поверхні [48].

Однак у наступному дослідженні Оказакі та ін. автори у 2001 році вивчали профілі піків висококутової рентгенівської дифракції подвійних кристалів біля структурного фазового переходу при 105 К як у кристалах Вернейля, так і в кристалах STO, вирощених у флюсі [63]. Всупереч попереднім інтерпретаціям, вони не знайшли жодних ознак поверхневих шарів  $D_{4h}$  вище температури переходу, незважаючи на високу роздільну здатність їх експерименту. Вони дійшли висновку, що результати попередніх досліджень не були правильно інтерпретовані та мають бути пояснені іншими механізмами.

У 1988 році Остерман і його колеги провели рентгенівські дослідження поверхонь STO [64]. Залежність глибини проникнення для невитравлених зразків Вернейля нагадувала описані вище результати. Однак витравлені кристали STO, вирощені в розчині для затравки, показали набагато меншу чутливість до глибини проникнення. Дослідники продемонстрували, що дані для зразків, вирощених Вернейлем, можна добре пояснити теорією середнього поля, яка включає локалізований на поверхні термін, який, можливо, є результатом поверхневих деформацій, які виникають під час різання та полірування зразка. Дослідження також показало наявність поверхневих антиферодисторсійних (AFD) деформацій поблизу поверхні, починаючи з 340 К.

Ідея цього фазового переходу при  $T \sim 105$  К на поверхні вперше була повноцінно підтверджена в роботі [48] з використанням еліпсометричних



вимірювань на поверхні STO. Ці дослідження продемонстрували сильний вплив структури поверхневих дефектів на еволюцію антиферодистортивного фазового переходу у кристалах STO. Поверхня, будучи дуже потужним дефектом, накладає власну симетрію [65] та сильно впливає, зокрема, на орієнтації кисневих октаедрів у перших шарах, що призводить до обертання та реконструкції поверхні (і, отже, властивостей поверхні), які сильно відрізняються від поведінки об'єму. Визначення повного набору позицій атомів на поверхні є складним завданням, і його можна вирішити, в принципі, шляхом аналізу інтенсивності дифракції електронів високих енергій як функції кута розсіювання електронів і порівняння експериментальних даних з результатами теоретичних розрахунків [30,32,66-70].

### **1.2.2.2. Сегнетоелектричність на поверхні STO**

Нелегований STO є відомим лише як початковий сегнетоелектрик в об'ємі. Проте поверхнева релаксація перовскітоподібних структур, як правило, призводить до взаємних зміщень аніонів і катіонів і, як наслідок, до сегнетоелектричних властивостей на поверхні, а також до релаксації поверхневих шарів у цілому [56-58]. Дійсно, як виявилось, в наночастинках [53,71,72] та на поверхнях [56,57,67,68,70,73-75] STO виявляє виразну сегнетоелектричність, а також може стати сегнетоелектриком у вигляді напружених надтонких плівок [55,76-78] або шляхом заміщення кисню його ізотопом  $^{18}\text{O}$  [54,79]. Теоретичні розрахунки показали, що зміни в силових константах і фононних спектрах на поверхні можуть призвести до сегнетоелектричної реконструкції в області поверхні при кінцевих температурах [48].

На жаль, у тонких плівках STO діелектрична проникність має тенденцію до значного зменшення, обмежуючи тим самим їх застосування [16,55,80,81]. Додаткові дослідження привели до висновку, що зменшення

діелектричної проникності зумовлене наявністю так званого «мертвого шару» з дуже малою діелектричною проникністю між сегнетоелектричною плівкою та електродом. Проте подальші незалежні експерименти [82] показали, що динамічні властивості кристалічної ґратки, а не «мертвого шару», відіграють ключову роль у зниженні діелектричної проникності. Спектроскопічні еліпсометричні дослідження в дальньому інфрачервоному діапазоні разом із вимірюваннями низькочастотної діелектричної проникності, про які повідомляється в [82], продемонстрували, що типове співвідношення Ліддана-Сакса-Теллера між власними частотами оптичних фононів та діелектричною проникністю в тонких плівках STO залишається саме таким, як і в об'ємних матеріалах. Це означає, що значне зменшення діелектричної проникності є результатом фундаментальних змін у динамічних властивостях ґратки, зокрема зменшеного пом'якшення її найнижчої оптичної фононної моди. По суті, ці спостереження привели до висновку, що м'які моди в плівках “твердіють”, що супроводжується зменшенням  $\epsilon$ . Це відкриття стало важливим для розуміння обмежень величини діелектричної проникності в тонких плівках. Важливо, що власні частоти вищих оптичних мод, як зазначено в роботі [82], не зазнають жодних змін залежно від розміру кристала, а в об'ємному STO значне збільшення діелектричної проникності відбувається виключно через поведінку м'якої моди.

Важливо визнати, що дослідження, які обговорювалися вище, не обговорюють принаймні два критичних фактора. По-перше, “затвердіння” м'яких мод можна пояснити ефектом розміру в малих кристалітах STO всередині тонких плівок. У нанокристалах довжина хвилі фононів обмежена розмірами кристалітів, що призводить до заборони довгохвильових мод. По-друге, вирішальну роль відіграє стехіометрія зразків. Недосконалі зразки можуть мати обмежену провідність, потенційно зменшуючи діелектричну проникність.

Проте багато теоретичних і експериментальних досліджень показали, що можливо отримати сегнетоелектричність в ультратонких плівках STO за допомогою деформації невідповідності навіть при кімнатній температурі [55]. Однак варто відзначити, що значення критичної деформації та температури, наведені в цих дослідженнях, не узгоджуються між собою, і що товщина плівки, яка може суттєво вплинути на механічну напругу плівки, не завжди вказується в цих дослідженнях. Для завершення цього обговорення необхідно провести додаткові експериментальні та теоретичні дослідження, щоб розкрити поведінку діелектричної проникності, атомної структури та динамічних властивостей атомів STO у тонких плівках за надзвичайно низьких температур порівняно з об'ємною поведінкою. Оскільки властивості тонких плівок невід'ємно пов'язані з кристалічною поверхнею, збереження монокристалічної структури в тонких плівках, навіть при невеликій товщині, може надати можливість отримати більш високу діелектричну проникність із принаймні двовимірною нескінченністю довжин фононної моди.

### 1.2.2.3. Аналіз поверхонь STO

Розщеплення кристала STO перпендикулярно напрямку [001] призводить до створення двох (001) поверхонь: поверхні SrO (поверхня I) і поверхні TiO<sub>2</sub> (поверхня II), як показано на рис. 1.12. На поверхні, що закінчується TiO<sub>2</sub>, зовнішній шар містить шар TiO<sub>2</sub>, де атом Ti координується п'ятьма атомами кисню. І навпаки, на поверхнях з краями SrO шар TiO<sub>2</sub> розташований у другому шарі, а атом Ti октаедрично координований шістьма атомами кисню. Обидва типи поверхонь можуть бути досягнуті експериментально за допомогою методів атомно контрольованого росту [83,84].

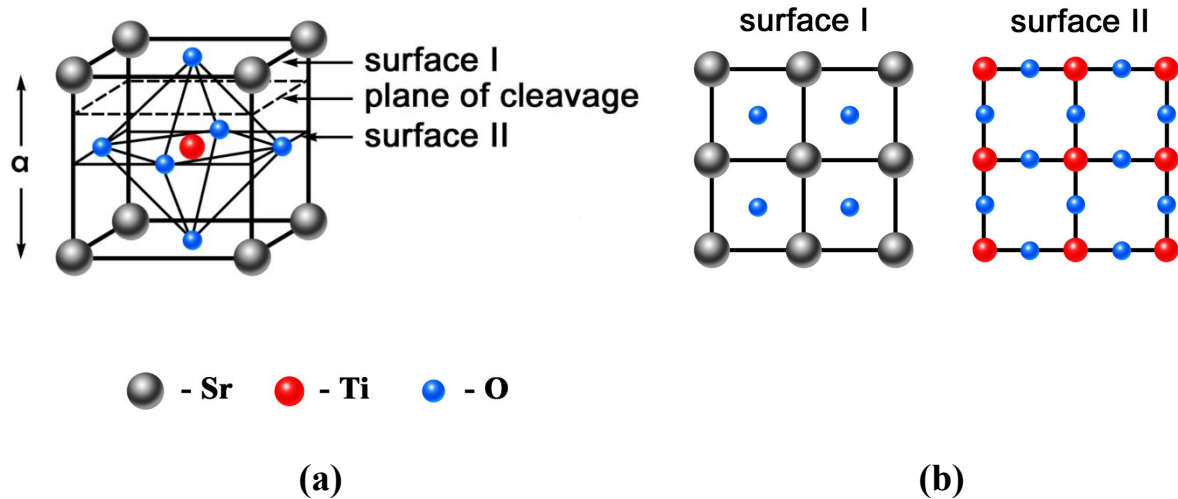


Рис. 1.12. (a) Елементарна комірка перовскіта та площина (001) спайності. (b) Геометрії поверхонь SrO та TiO<sub>2</sub> (поверхні I та II відповідно).

Оскільки утворення поверхні I не розрізає октаедри TiO<sub>6</sub>, зміни поляризованості O<sub>2</sub> для поверхні I є меншими, ніж для поверхні II. Ці зміни в електронній поляризованості суттєво впливають на поведінку «сегнетоелектричної поверхневої моди», яка походить від поперечної оптичної об'ємної смуги в центрі зони Бріллюена [17].

Методами дифракції низькоенергетичних електронів [56] та високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED) [57] було встановлено, що відстані між першими шарами в титанаті стронцію є розширеними (у нормальному до поверхні напрямку): для поверхонь TiO<sub>2</sub> вони становлять  $1,95 + 0,07 \text{ \AA}$ , для поверхонь SrO —  $1,95 + 0,10 \text{ \AA}$ . Крім того, крайні атоми кисню зміщуються назовні на  $0,10 \text{ \AA}$  і  $0,16 \text{ \AA}$  для поверхонь з краями TiO<sub>2</sub> і SrO відповідно (рис. 1.13).

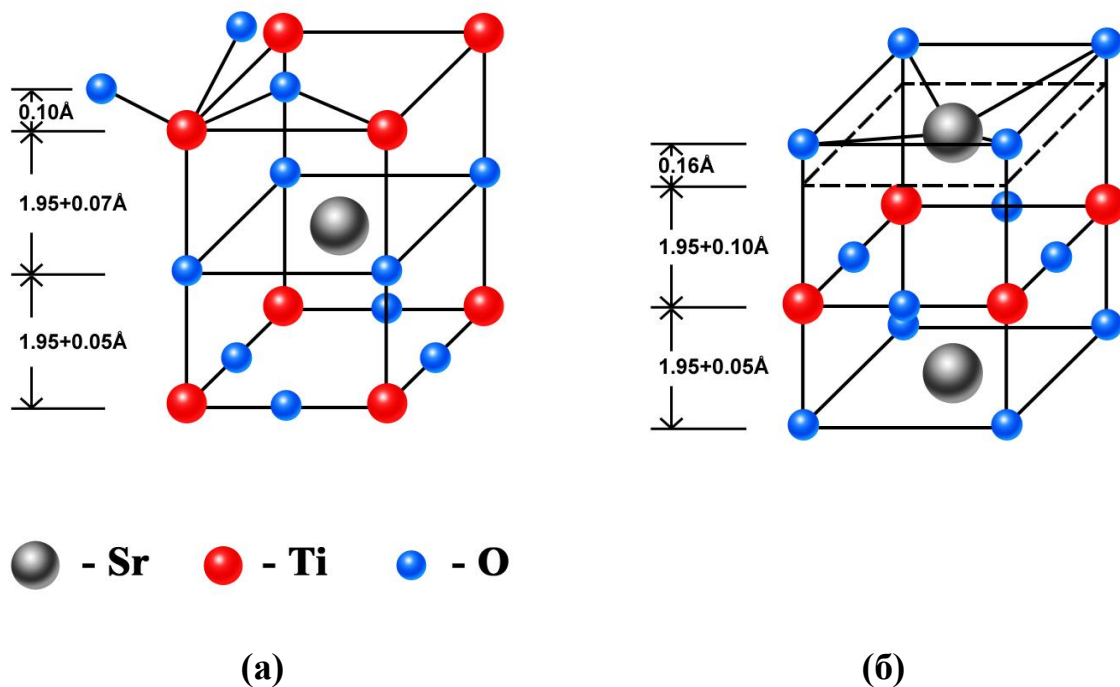


Рис. 1.13. Оптимізована модельна структура поверхні  $\text{SrTiO}_3$  (100). (а) поверхня з краєм  $\text{TiO}_2$ , (б) поверхня з краєм  $\text{SrO}$ .

Потенційне використання  $\text{STO}$  як підкладок для епітаксiального росту значно підвищило інтерес до вивчення поверхонь  $\text{STO}$ . Поверхнева структура поверхні  $\text{SrTiO}_3(001)$  була широко досліджена за допомогою таких методів, як дифракція електронів низьких енергій (LEED) [56], дифракція електронів високої енергії на відбиття (RHEED), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), ультрафіолетова електронна спектроскопія (UPS) [57], розсіювання іонів середньої енергії (MEIS) [85] та поверхнева рентгенівська дифракція (SXRD). Експериментальні дослідження поверхні (001)  $\text{SrTiO}_3$  мали в собі комбінацію XPS, LEED та спектрометрії розсіювання та віддачі (TOF-SARS), а також UPS та метастабільної ударної електронної спектроскопії (MIES) [67].

В останній час одним з найбільш розповсюджених методів для дослідження поверхневих структур перовскітів є розрахунки з використанням методів теорії функціоналу густини (DFT), які є дуже популярними в квантовій хімії для молекулярних систем. Ці розрахунки

дають змогу зокрема визначення атомних структур і електронних конфігурацій для різних 2D пластин, як стехіометричних, так і нестехіометричних [67,86].

Для вивчення поверхонь цей метод вперше він був застосований в роботі [87] для дослідження зрелаксованих поверхонь SrO та TiO<sub>2</sub> в титанаті стронцію і дозволив авторам отримати детальну геометрію зрелаксованих систем, поверхневу енергію та окремі енергії релаксації двох типів поверхонь. Зокрема, завдяки цьому підходу, порівнюючи енергії десорбції поверхневого шару для двох типів поверхонь, автори змогли пояснити, чому поверхня з краєм TiO<sub>2</sub> виявляється більш стабільною, як це було виявлено експериментально. Поздовжні поверхневі дипольні моменти, спричинені релаксацією, виявляються малими на обох поверхнях, але ними не можна нехтувати. Виявляється, що найбільший внесок у поверхневу поляризацію не завжди походить від першого поверхневого шару (як припускалося в попередніх напівемпіричних моделях і в аналізі експериментальних даних), і що розглянуті поверхні далекі від ідеальних іонних систем, оскільки не можна нехтувати релаксацією електронного заряду.

Завдяки методу DFT в комбінації з методом дифракції низькоенергетичних електронів було встановлено, що на поверхні STO (001) з краєм TiO<sub>2</sub> виникає виражене зминання [58], яке призводить до електронної реконструкції поверхні. При цьому окрім описаного вище руху атомів кисню назовні було зафіксовано рух атомів Ti всередину. Розрахунки теорії функціоналу густини показали зменшення валентного стану Ti на поверхні, що супроводжується підвищенням валентного стану кисню. Зв'язки Ti-O поблизу поверхні виявилися більш ковалентними [70]. Ці результати вказують на зміну гібридизації зв'язку Ti-O на поверхні внаслідок зминання поверхні.

Сильна залежність поверхневих властивостей STO від багатьох факторів, зокрема, наявності поверхневих дефектів спонукає підвищений інтерес до дослідження технологій контрольованого створення наноструктур [88-91], які потенційно можуть вирішити дуже широкий спектр прикладних задач, зокрема, в наноелектроніці.

### **1.3. Перетин фундаментальної та прикладної важливості перовскітів**

Такі властивості перовскітів, як сегнетоелектричність [15,21,70,72,76,92,93], термоелектричність [94-96], піроелектричність [10,14], п'єзоелектричність [76,92,97], надпровідність [7,93,98-107], колосальний магнітоопір [108], провідні властивості від критичної сегнетоелектричної поведінки при низьких температурах [38] до іонної провідності при високих температурах [109] роблять їх однією з найважливіших неорганічних структур та дозволяють використовувати ці структури для вирішення широкого діапазону фундаментальних і прикладних задач. У всіх описаних вище унікальних властивостях перовскітів їх структура відіграє вирішальну роль.

Останнім часом інтерес до поверхонь (001)  $\text{SrTiO}_3$  був викликаний їх використанням як підкладок для епітаксціальних плівок високотемпературних надпровідників, таких як  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [17,56,57,67,87]. Параметр ґратки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  є близьким до його значення у перовскіті  $\text{SrTiO}_3$ , що робить структурні деталі поверхні підкладки вирішальними для епітаксійного росту плівок надпровідника. Також STO використовується як затворний діелектричний матеріал через можливість вирощування епітаксціальних шарів  $\text{SrTiO}_3$  високої якості на кремнії [55,110] без утворення кремнієвого оксиду. Крім того, це дає змогу включення інших тонких плівок на основі перовскітових оксидів поверх кремнію. Тому розуміння властивостей поверхні  $\text{SrTiO}_3$  має важливе значення для

оптимізації умов росту та властивостей епітаксіальних тонких плівок [82,111-114].

Киснево-октаедричні сегнетоелектрики є також найбільш важливими матеріалами для практичного застосування в створенні п'єзокерамічних матеріалів. Основні п'єзокерамічні матеріали, що випускаються в даний час промисловістю, мають кристалічну ґратку типу перовскіту [14].

Той факт, що у сучасних сегнетоелектричних матеріалів можна змінити поляризацію біля  $T_c$  виявилось корисним у розробці керамічних конденсаторів, зокрема багат шарових керамічних конденсаторів. В них використовуються керамічні діелектричні матеріали з високою діелектричною проникливістю, що потребує додаткової можливості контрольованого виробництва мікрометрових та нанометрових діелектричних структур [115].

Окрім цього, фазовий перехід при критичній температурі призводить до істотних змін властивостей сегнетоелектрика. Наприклад, титанат барію ( $BaTiO_3$ ) при  $T_c \sim 120$  К змінює тетрагональну сегнетоелектричну фазу на параелектричну кубічну фазу [115]. Цей фазовий перехід супроводжується суттєвою зміною діелектричної проникності, яка зростає від 1000 до значення  $\sim 10000$  при  $T \sim 10$  К в інтервалі температур нижче його  $T_c$ , тоді як вище цієї температури відбувається поступове зниження діелектричної проникності [116]. Отже, основні застосування  $BaTiO_3$  базуються на цьому фазовому переході, а також враховуючи його діелектричні властивості. Температури, при яких відбуваються ці фазові переходи, також можуть бути модифіковані частковим заміщенням інших оксидів металів у  $BaTiO_3$ , щоб отримати тверді розчини. Наприклад, заміщення допантів може змінити розміри комірки, а отже, і температури, при яких відбуваються ці фазові зміни. Легований  $BaTiO_3$  знайшов широке застосування в термісторах з позитивним температурним коефіцієнтом, напівпровідниках і п'єзоелектричних пристроях.



Фізичні властивості перовскітів у певній фазі пов'язані безпосередньо із самим фазовим переходом, який, в свою чергу, є чутливим до хімічного складу, чистоти, концентрації поверхневих та об'ємних дефектів, розміру зерна та умов спікання. Тому контроль цих факторів є вирішальним для ефективного виробництва та використання перовскітів. Наприклад, властивості кристалів  $\text{BaTiO}_3$  сильно залежать від розміру кристалітів: як вже було зазначено, за наявності в об'ємі тетрагональної фази, вони в той же час можуть мати на поверхні кубічну фазу, яка відділена від об'ємної перехідною зоною. При зменшенні розміру кристаліту нижче кількох мікрметрів поверхневий ефект розповсюджується на весь кристаліт, і тетрагональна фаза повністю зникає [117]. Таким чином, для нанорозмірних кристалітів сегнетоелектричний стан взагалі зникає та замінюється псевдокубічним, суперпараелектричним станом [34].

Оксиди перовскітного типу, які зазвичай мають дуже високі температури плавлення, також мають кілька цікавих хімічних властивостей, включаючи гетерогенну каталітичну активність [118,119]. Їх висока термічна та гідротермічна стабільність робить їх придатними каталітичними матеріалами для газових чи твердих реакцій, що проводяться при високих температурах, або рідких реакцій, що проводяться при низьких температурах. Це також є одним з чинників, завдяки якому активно досліджується використання перовскітних матеріалів на основі хроміту лантану та титанату стронцію як анодів у твердооксидних паливних елементах [120,121]. Необхідність пошуку матеріалів, які окрім відповідної каталітичної активності мають високу електропровідність, сумісність із коефіцієнтами теплового розширення інших компонентів елемента, стабільність в умовах редукції, а також відсутність хімічних реакцій із електролітом навіть при тривалій експлуатації та за високих температур роблять перовскіти привабливими для потенційних використань і в цій галузі.

Такі перовскіти, як  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$  також знайшли своє застосування у виготовленні перовскітних мембран [7], які складаються з сумішей металевих оксидів і здатні при високих температурах ( $\sim 1000$ - $1200\text{K}$ ) переносити великі потоки кисню. При таких температурах киснепроникність деяких із цих матеріалів може перевищувати проникність пористих мембран. Зокрема, механізм транспортування кисню для цих матеріалів включає окислення та відновлення  $\text{O}_2$  на поверхні мембрани з дифузією іонів оксиду та електронів через щільну керамічну матрицю, що керується різницею потенціалів кисню на мембрані. Ця властивість перовскітних структур, наприклад, здатна значно знизити вартість виробництва азотної кислоти [122].

Дуже актуальним сьогодні напрямком дослідження використання перовскітних сегнетоелектриків є виготовлення високодіелектричної динамічної оперативної пам'яті, яка може прийти на зміну класичній динамічній оперативній пам'яті (DRAM), в конденсаторах якої зазвичай використовують  $\text{SiO}_2$  [10,123]. Велике значення відносної діелектричної проникності (наприклад, барій стронцієвий титанат (BST) має відносну діелектричну проникність  $\epsilon/\epsilon_0$  у діапазоні 300-400, порівняно з 7 для  $\text{SiO}_2$ ) навіть при кімнатних температурах робить сегнетоелектричні матеріали придатними для тривалого зберігання інформації у вигляді заряду [124]. Окрім цього, завдяки такій різниці у діелектричній проникності конденсатор на основі BST може бути в п'ятдесят разів меншим за конденсатор тієї ж самої ємності, зроблений із  $\text{SiO}_2$  [125]. Вони також можуть застосовуватися для відключення конденсаторів в системах розподілу електроенергії або як електромеханічні перетворювачі в мікроелектромеханічних структурах [92].

Ще однією цікавою областю досліджень є використання сегнетоелектричних матеріалів як електро-оптичних перемикаючих пристроїв, наприклад, для оптичних комп'ютерів [123,126-129]. Цей підхід

базується на здатності сегнетоелектричних матеріалів змінювати свій показник заломлення під впливом електричного поля.

Також в останній час особливий інтерес викликає збільшення ефективності елементів сонячних електростанцій завдяки використанню перовскітів [18,130-133]. Поточні конструкції включають перовскіт між шаром для переносу дірок та шаром для переносу електронів, які контактують із металом або прозорим провідним контактом. Ці транспортні шари повинні мати можливість утворювати однорідний контакт з перовскітовим шаром, щоб забезпечити ефективне накопичення зарядів.

Перовскітові фотоелектричні пристрої мають широку заборонену зону [18,134]. Це створює можливість поєднання їх із фотоелектричними технологіями з низькою забороненою зоною, що призведе до підвищення ефективності та матиме значення на висококонкурентному ринку, де вартість системи залежить від ефективності. Крім того, перовскітові сонячні батареї пропонують такі додаткові властивості, як гнучкість, напівпрозорість, тонка плівка, легка вага та низькі витрати на обробку.

Такий широкий спектр використання перовскітів робить їх надзвичайно перспективними матеріалами. Особливо цікавою є поверхня перовскітів, зокрема, титанату стронцію, де через складну динаміку поверхневих ефектів досі є ряд відкритих питань та не до кінця досліджених аномалій. Потенційна прикладна цінність цього і мотивувала нас зробити в цій дисертаційній роботі більш глибоке дослідження поверхневої структури STO.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ

До основних методів визначення структури кристалів відносять дифракційні методи, такі як рентгеноструктурний аналіз, нейтронографія та електроннографія.

В нашому дослідженні однією з основних задач було визначення параметрів ґратки в поверхневих шарах кристалу титанату стронцію та аналіз залежностей цих параметрів від температури, номера шару та орієнтації зразку відносно напрямку падіння електронного променя. Окрім цього, необхідно було проаналізувати наноструктури та морфологію поверхні монокристалу STO.

Для вирішення поставлених задач був використаний метод дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED) завдяки можливості проникнення електронів з високою енергією в поверхневі шари зразку [1,2]. Унікальний метод зйомки зі змінним кутом падіння електронного променя дозволив отримати інформацію не тільки про морфологію поверхні [135], а й порівняльні дані для перших поверхневих шарів зразків STO. В цьому розділі наводиться опис використаного експериментального обладнання, а також методика зйомки та наші підходи до аналізу отриманих дифрактограм.

#### 2.1. Досліджувані зразки

Експерименти проводили на спеціально підготовлених монокристалічних зразках з атомарно гладкою поверхнею (рис. 2.1). Як вже було зазначено в розділі 1, аналіз поверхневих структур монокристалів STO сильно залежить від методики отримання зразків [48], тому до якості досліджуваних зразків та їх поверхні висуваються досить жорсткі вимоги. Дійсно, такі поверхні повинні бути майже ідеальними і атомарно гладкими.

У нашому дослідженні ми дотримувалися процедури підготовки зразка, запропонованої в роботі [135], тобто зразки титанату стронцію у вигляді дисків високої оптичної якості діаметром  $\sim 8$  мм і товщиною  $\sim 1$  мм (рис. 2.1) спочатку вирізали з високоякісних монокристалічних блоків, а потім полірували хіміко-механічним методом з використанням ультразвуку. На останньому етапі зразки нагрівали до  $\sim 1000$  °C і зберігали в атмосфері органічного розчинника під час відкачування до надвисокого вакууму [1].

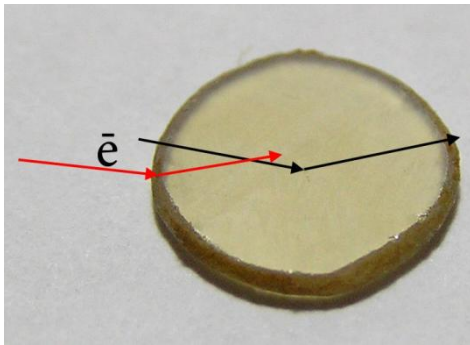


Рис. 2.1. Зразок титанату стронцію з атомарно гладкою поверхнею, використаний у цій роботі для досліджень RHEED та напрямки падаючого та відбитого електронних пучків.

За аналогією з результатами [135], де застосовувався подібний спосіб приготування, ми також не виявили ознак реконструкції (наприклад, таких як додаткові відбиття) в отриманих дифракційних картинах. Навпаки, дифракційні зображення були досить чіткими і з тонкими стрижнями оберненої ґратки. Це означає, що ми працювали з майже ідеальними монокристалічними поверхнями з великими розмірами блоків монокристалів. Додаткові відбиття з нецілочисельними індексами ( $3/2, 1/2$ ) відносно початкової кубічної ґратки виявилися лише нижче 100 К [136], тобто в тетрагональній фазі. Це вказує на додаткове упорядкування, можливо, пов'язане з обертаннями кисневих октаедрів з титаном у центрі [2].

Варто окремо відмітити, що під час наших досліджень ми спостерігали цікавий ефект, що свідчить про помітну поверхневу провідність із повним

збереженням об'ємних ізолюючих властивостей. Дійсно, якщо електронний промінь добре центрований під час експонування на поверхні зразка (сині лінії, що показують напрямки падаючого та відбитого променя на рис. 2.1), ми отримували майже ідеальні дифракційні картини (як на рис. 2.9). Такі картини можна спостерігати лише на зразках із відмінними провідними властивостями. Але якщо електронний промінь зміщується до країв зразка, як показано червоними лініями на рис. 2.1, і частково проникає глибше безпосередньо в об'єм кристалу, а не через поверхню, ідеальні зображення стають розмитими та пульсуючими з часом, показуючи зарядження зразків падаючими електронами.

Якість зразків додатково перевірялась за допомогою Раманівської спектроскопії, що є важливим для надійної інтерпретації отриманої структурної інформації [53,137]. Раманівська спектроскопія є дуже чутливим методом, який може виявити локальні деформації у кристалічній структурі.

Раманівські спектри були отримані та проаналізовані при 300 К у діапазоні частот  $20\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  у різних конфігураціях поляризації. Раманівські спектри збуджувались лазером Nd:YAG ( $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ нм}$ ,  $P = 36\text{ мВт}$ ). Експеримент проводився в геометрії поляризації квазіоберненого розсіювання. Світло, розсіяне зразком під кутом  $90^\circ$  по відношенню до падаючого променя, аналізували за допомогою подвійного монохроматора Jobin Yvon Ramanor U-1000 і виявляли за допомогою охолодженого фотопомножувача, що працює в режимі підрахунку фотонів [2].

На рис. 2.2 представлені спектри раманівського розсіювання STO, отримані при 300 К у двох різних конфігураціях поляризації [1]. Детальне порівняння спектрів від наших зразків, записаних при кімнатній температурі, з опублікованими даними [53,137] показало добру подібність. На рис. 2.2 індекси V і H відповідають вертикальному і горизонтальному напрямкам електричного вектора падаючого і розсіяного світла.

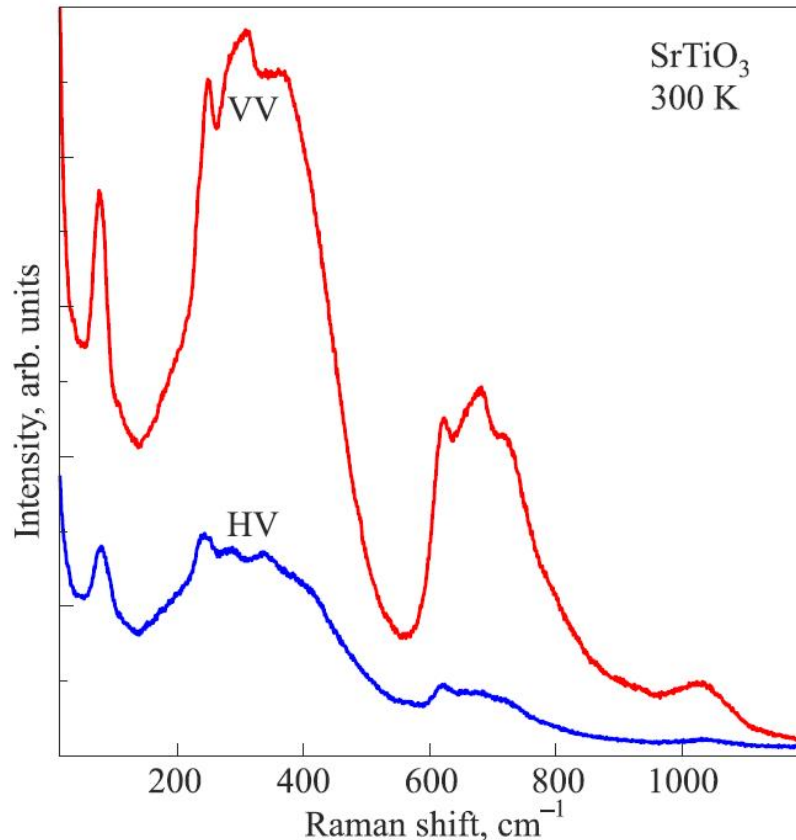


Рис. 2.2. Спектри раманівського розсіювання монокристалічного зразка STO при 300 K у двох конфігураціях поляризації (VV — вертикальна поляризація для падаючого та розсіяного світла, VH — вертикальна поляризація для падаючого та горизонтальна для розсіяного світла).

Як відомо, раманівське розсіювання першого порядку заборонено правилами відбору для кубічних кристалів з досконалою перовскітною структурою [138]. Однак раманівський спектр першого порядку можна спостерігати завдяки новій доменній структурі, а також домішкам або в тетрагональній фазі. У цьому дослідженні спостережувані КР-спектри зразків  $\text{SrTiO}_3$  містять лише активні смуги раманівського спектру другого порядку. Це добре узгоджується з попередніми результатами досліджень [53,137]. При кімнатній температурі ми не виявляємо ліній, що належать до фази низької температури, або будь-яких додаткових ліній, які можуть належати домішкам. Таким чином, зроблено висновок, що досліджені

зразки  $\text{SrTiO}_3$  не мають дефектів, які могли б призвести до порушення правил відбору в раманівських спектрах або появи додаткових ліній.

## **2.2. Низькотемпературне дослідження методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття**

У нашій роботі ми застосували метод дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED) для дослідження структури гладких (001) і нелегованих поверхонь монокристалів STO. Спеціальний гелієвий кріостат (рис. 2.3), поєднаний з електронною дифракційною установкою EMR-100, використовувався для експериментів в діапазоні температур 5.5-300 К. Таке поєднання низькотемпературного кріостата з установкою RHEED дозволило нам не тільки проводити вимірювання при низьких температурах, але й досягти необхідних умов вакууму (краще  $10^{-9}$  торр), щоб захистити поверхні від небажаного забруднення, що можливо завдяки конденсації газів при низьких температурах. Таке забруднення може вплинути не тільки на якість дифракційних зображень, але й на характеристики поверхні STO. Температуру зразків змінювали за допомогою нагрівача Q і вимірювали термометром T. Для досягнення кращого вакууму використовували кріогенний захоплювач газів (cryotrap), як показано в нижній частині рис. 2.3.

Висока напруга (50 кеВ) прикладена у верхній частині цієї установки використовувалася для формування тонкого високоенергетичного пучка електронів, який далі перетинає зразок під малими кутами ковзання в центрі вакуумної колони. Дифракційні картини, які формувалися в нижній частині колони, можна записати в цифровій або фотографічній формі. У цій роботі переважав другий метод [1].

Окрім цього, можливість низькотемпературного вакуумного обертання дозволила отримувати зображення при змінному куті падіння електронного променя. Таким чином, ми змогли досліджувати поверхні



STO в широкому діапазоні температур від кімнатної до температури рідкого гелію з можливістю зміни кута падіння електронного променя під час зйомки.

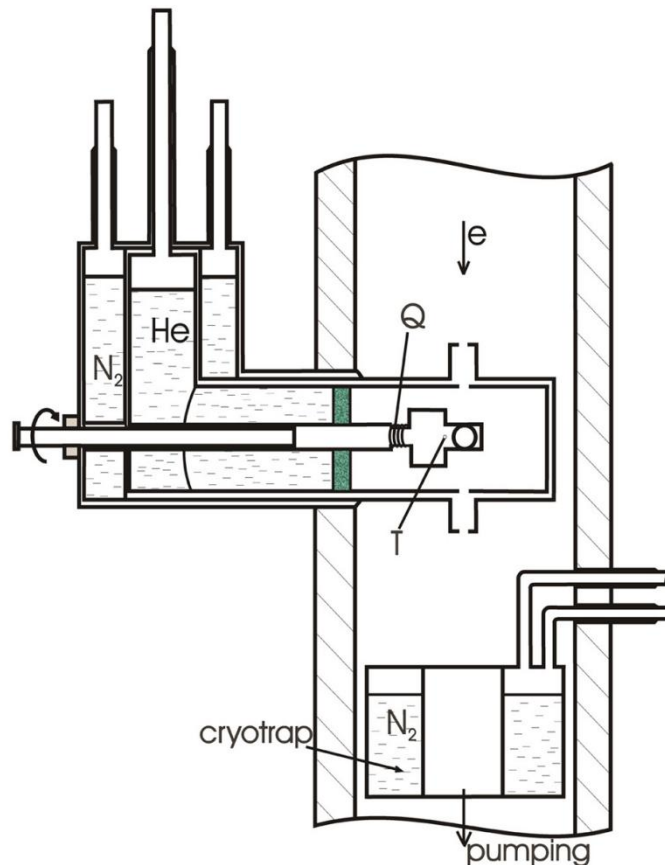


Рис. 2.3. Спеціальний гелієвий кріостат, приєднаний до електронної дифракційної установки EMP-100, що використовується для низькотемпературних експериментальних досліджень поверхонь STO.

Для забезпечення високої точності при визначенні параметрів ґратки STO було застосовано низькотемпературну експериментальну комірку спеціальної конфігурації у поєднанні з внутрішнім еталоном (алюмінієва плівка товщиною  $\sim 80$  Å). Між досліджуваними монокристалічними поверхнями та плівкою Al спеціально залишався проріз шириною близько 1 мм, щоб забезпечити проходження електронного променя. Типова дифрактограма від алюмінієвого зразка представлено на рис. 2.4 [2].

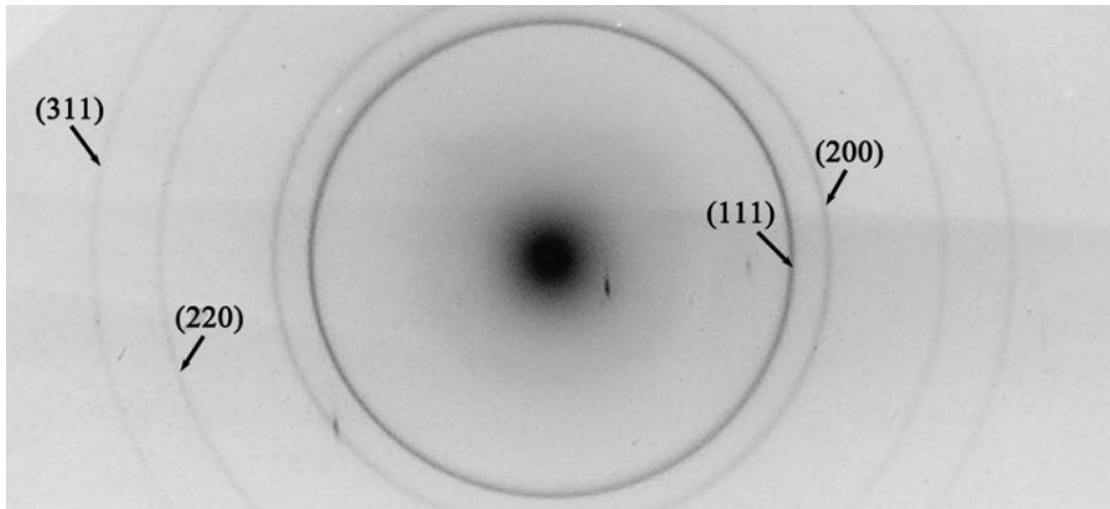


Рис. 2.4. Дифрактограма від алюмінієвого еталону, яка була використана для точних вимірювань параметрів ґратки на поверхні титанату стронцію. Індексом  $(hkl)$  позначені дифракційні кола полікристалічного алюмінію.

Параметри ґратки алюмінію добре відомі в досліджуваному діапазоні температур. Отже, можна легко розрахувати інструментальну константу, що притаманна конкретній геометрії експериментальної установки та застосована для точного визначення параметрів ґратки. Це добуток двох значень, а саме відстані  $R$  між досліджуваним зразком і площиною, на якій зафіксована дифракційна картина, а  $\lambda$  — довжина хвилі електронів. Це постійне значення, у свою чергу, дорівнює добутку відстані між площинами  $(hkl)$   $d_{hkl}$  та  $D_{hkl}$  — діаметрів відповідних дифракційних кіл  $(hkl)$  або відстаней між симетричними дифракційними відбиттями  $(hkl)$  будь-якого типу відносно нульової точки. Діаметри дифракційних кіл від полікристалічних зразків вимірюються на дифракційних картинах, тоді як відстані між площинами  $(hkl)$   $d_{hkl}$  є простими функціями відомого для Al параметра ґратки  $a_{Al}$

$$d_{hkl} = \frac{a_{Al}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.1)$$

Таким чином, дифракційні діаграми від еталону, такого як алюміній, використовуються для визначення інструментальної константи  $R\lambda$  у всьому

досліджуваному діапазоні температур, оскільки є відомою температурна залежність параметра  $a_{\text{Д1}}$ . Це дозволяє легко розрахувати відстані  $d_{hkl}$  та параметри ґратки, включаючи ті, що знаходяться на поверхні, вимірюючи відстані між відповідними відбиттями та діаметрами дифракційних кіл  $(hkl)$  [2].

### **2.2.2. Режими отримання знімків**

#### **2.2.2.1. Зйомка з фіксованим кутом падіння електронного променя**

Традиційний метод зйомки для RHEED полягає в тому, що запис ведеться під фіксованим кутом падіння електронів. Дослідження цим методом реальних кристалографічних поверхонь монокристалів дозволяє отримати інформацію про поверхневі наноструктури та дефекти. Оскільки вони зазвичай менші за довжину когерентності електронного променя, моделі RHEED зазнають різноманітних модифікацій. На рисунку 2.5 зображені різні моделі дифрактограм в залежності від типу поверхневих дефектів та наноструктур [139].

У ідеальному випадку з атомарно плоскою поверхнею та монокристалічною структурою (рис. 2.5 а), стрижні оберненої ґратки зберігають чіткість без змін інтенсивності вздовж стрижнів, якщо припустити, що RHEED відбувається лише в першому поверхневому шарі. Проте, фактично електронний промінь проникає через кілька атомних шарів під поверхнею, створюючи модуляцію інтенсивності вздовж стрижнів через інтерференцію хвиль, розсіяних різними атомними шарами.

На рис. 2.5 б, коли поверхня складається з дисфазних доменів менших за довжину когерентності електронного пучка, стрижні оберненої ґратки стають ширшими через ефект функції Лауе, що призводить до витягнутих і ширших дифракційних плям на діаграмі RHEED.

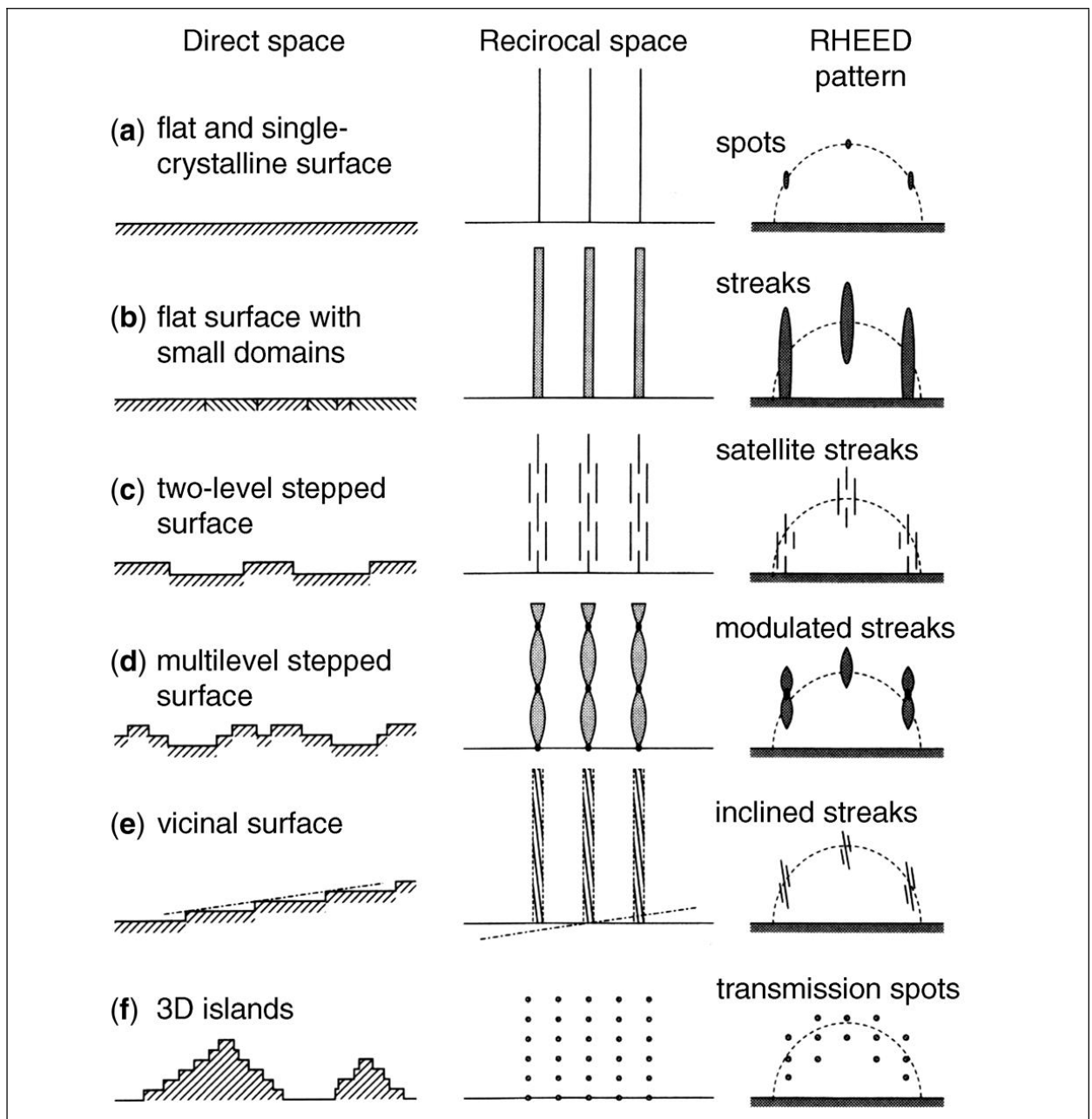


Рис. 2.5. Схеми різних типів реалістичних поверхонь у морфології реального простору, у оберненому просторі та їхні шаблони RHEED (тут використовується припущення, що RHEED відбувається лише в першому поверхневому шарі) [139].

На рис. 2.5 с, коли поверхня “шорстка” з дворівневими терасами, стрижні оберненої ґратки стають складнішими через умови Брегга та конструктивну інтерференцію хвиль, що відбиваються від терас.

На рис. 2.5 d, коли поверхня шорстка з багаторівневими терасами різної ширини, стрижні оберненої ґратки модулюються, оскільки їх можна розглядати як суперпозиції тих, що на малюнку 2.5c, з різними відстанями між стрижнями.

На рис. 2.5 e, коли кристал розрізаний під кутом до орієнтації з низьким індексом, стрижні оберненої ґратки демонструють похилі супутникові смуги у дифракційних плямах.

На рис. 2.5 f, коли поверхня має тривимірні острівці, електронний промінь проходить через виступаючі частини острівців, створюючи дифракційну картину пропускання, а не картину відбиття. Коли острівці епітаксіально вирощені, обернена ґратка утворює тривимірний масив точок оберненої ґратки [139].

В нашій роботі [1] ми отримували методом RHEED дифракційні зображення від поверхні (001) титанату стронцію зокрема при фіксованих кутах падіння електронів  $\Theta$  та азимутальній орієнтації [100] зразка. Такі зображення являють собою перетини прямих паралельних регулярно розташованих стрижнів зі сферою Евальда. Дані дифрактограми та експериментальну схему зображено на рис. 2.6. В цьому випадку відбиття розташовані навколо півкола, протилежного нульовій точці в оберненому просторі згідно зі схемою 2.5(a).

В цьому експерименті електронний промінь високої енергії (50 кеВ) падає на поверхню (100) титанату стронцію під дуже малими кутами ковзання  $\Theta$ . Це дозволяє отримати інформацію лише про 3-4 поверхневі шари однієї кристалічної структури STO, оскільки проникнення електронів у зразок є дуже малим. Глибина проникнення є функцією кута  $\Theta$ , оскільки при збільшенні кута падіння електронного променя атоми перших шарів кристалу екранують проникнення променя глибше у кристал (рис. 2.7).

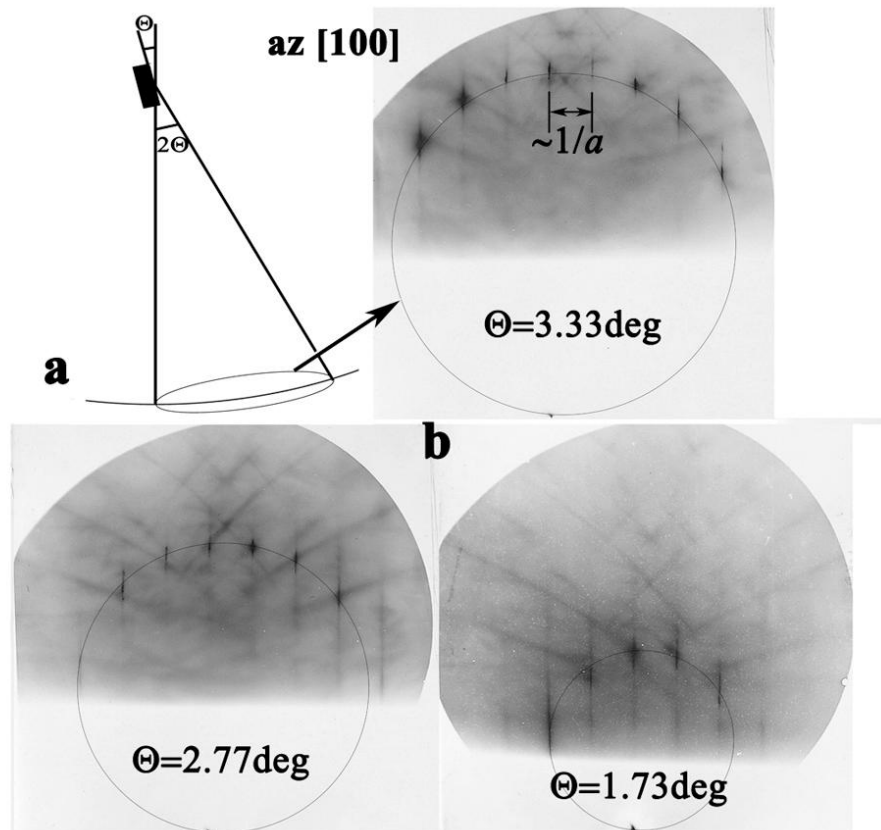


Рис. 2.6. Експериментальна схема дифракції методом RHEED (а) та отримані зображення від поверхні (001) титанату стронцію при фіксованих кутах падіння  $\Theta$  та азимутальній орієнтації [100] зразків (б).

Дійсно, у першому наближенні довжину вільного пробігу електрона  $l$  у кристалі можна розглядати як константу, не залежну від кута відбиття  $\Theta$ , а об'єм розсіювання  $V = S \cdot \Delta$ , де  $S$  — поверхня, що опромінюється пучком (залежна від кута), а  $\Delta$  — ефективна глибина проникнення в кристал до розсіювання або поглинання електронів. У свою чергу  $\Delta = l \sin \Theta$ , тобто чим менший кут  $\Theta$  між електронним пучком і поверхнею, тим менша глибина  $\Delta$  проникнення електронів у кристал і, відповідно, більший внесок від перших поверхневих шарів. Тому, змінюючи кут падіння, ми можемо отримати інформацію як від одного поверхневого шару, так і від кількох (але не більше 3-4 шарів у використаній геометрії) [1].

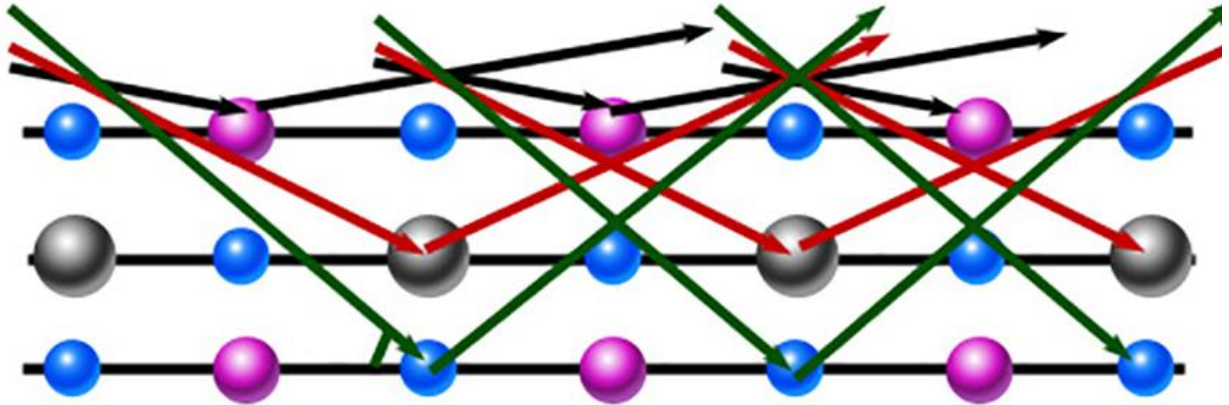


Рис. 2.7. Схематичне пояснення залежності глибини проникнення електрона в кристал від кута падіння електронного пучка відносно поверхні зверху.

Наші результати зйомки поверхні  $\text{SrTiO}_3(001)$  добре узгоджуються з розрахованими дифрактограмами, зробленими в роботі [135]. На рис. 2.8 наведено розраховані модельні дифрактограми для поверхні  $(001)$   $\text{SrTiO}_3$  та для напрямків падіння електронного пучка  $[100]$  та  $[110]$ . Ці розрахунки було зроблено для параметру ґратки  $a = 3,905 \text{ \AA}$  та прискорювальної напруги  $E_0 = 30 \text{ кВ}$  та куту ковзання електронного променя  $1,5^\circ$ . Порівняння отриманих нами результатів з теоретично розрахованими моделями не виявляє додаткових рефлексів, окрім тих, що відносяться до об'ємної кристалічної структури  $\text{SrTiO}_3$ .

Проте дослідження параметрів ґратки на поверхнях монокристалів методом RHEED під фіксованим кутом відбиття має свої недоліки. Один з ключових недоліків полягає в появі великої кількості «динамічних ефектів», таких як лінії Кікучі та деякі інші, що часто перешкоджає точному аналізу даних [1].

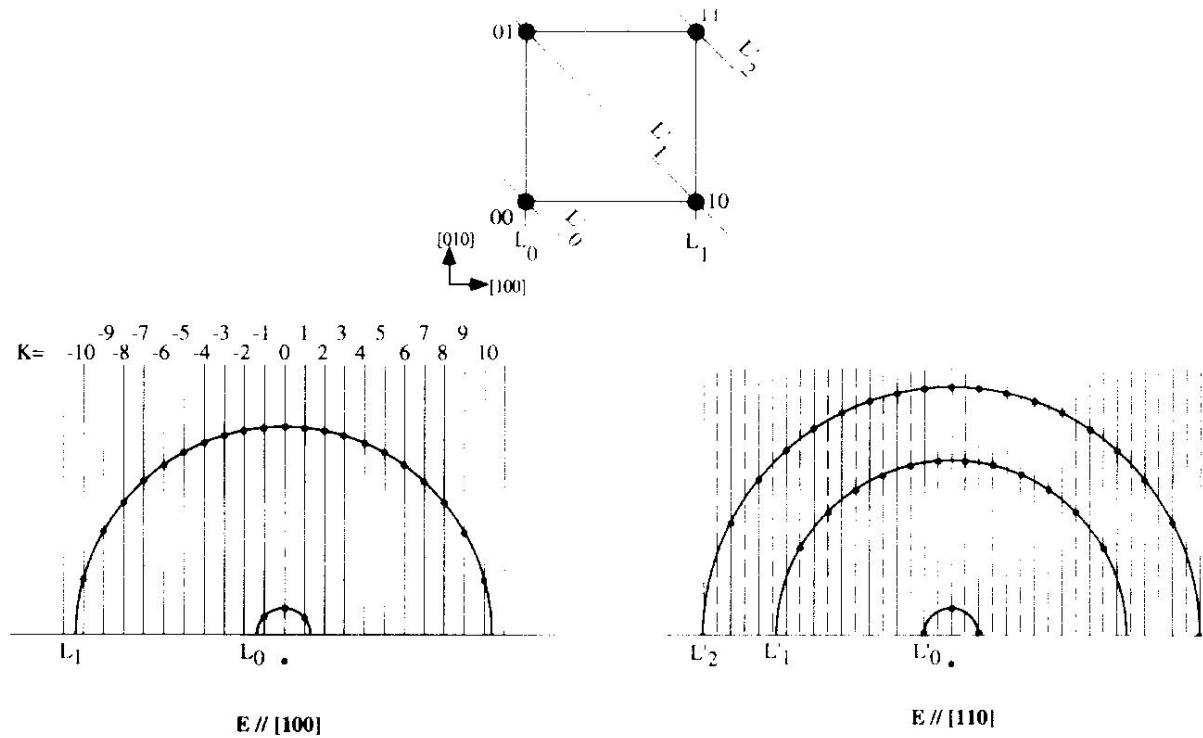


Рис. 2.8. Розраховані моделі RHEED поверхні  $\text{SrTiO}_3$  (001) [135].

#### 2.2.2.2. Зйомка зі змінним кутом падіння електронного променя

Метод зйомки RHEED, в якому кут падіння безперервно змінюється під час експозиції, є другим методом, використаним в нашій роботі. Такий підхід є нашим оригінальним методом, і він має ряд переваг відносно зйомки з фіксованим кутом падіння електронного променя.

По-перше, при зйомці з безперервною зміною кута падіння електронного променя «зникають» згадані вище небажані динамічні ефекти (наприклад, лінії Кікучі). У цьому випадку стрижні оберненої ґратки перетинають сферу Евальда по лініях, проекції яких дійсно відображаються на дифракційних картинах у вигляді прямих ліній, що відповідають конкретним стрижням (рис. 2.9). У цьому режимі всі видимі відбиття можна пояснити на основі квазікінематичних підходів, раніше застосованих до аналізу інтенсивності дифракції [136].



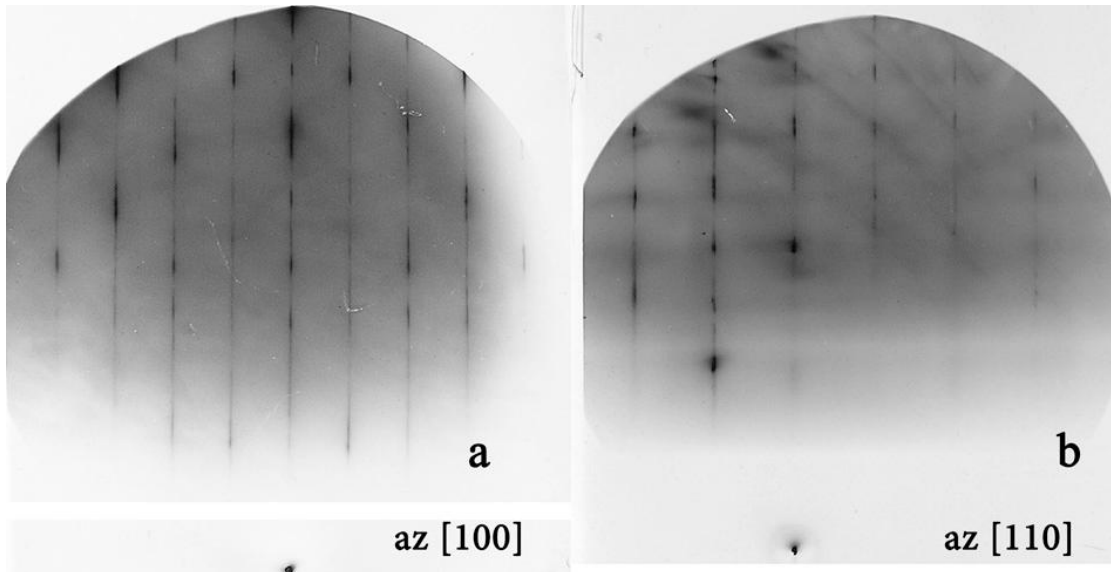


Рис. 2.9. Дифракційні зображення від поверхні (001) титанату стронцію при безперервній зміні кута падіння електронів під час запису зображення та азимутальній орієнтації зразка [100] (a) і [110] (b).

По-друге, безперервна зміна кута падіння дозволяє на одному зображенні отримати рефлекси від різної кількості поверхневих шарів. Як описано далі, це дозволило нам проаналізувати параметри ґратки для окремих поверхневих шарів, що неможливо при фіксованій зйомці.

### 2.2.3. Обробка отриманих зображень

#### 2.2.3.1. Прецизійні виміри параметрів ґратки на поверхні

Якщо на рисунок 2.9 нанести кола, еквідистантні у випадку, зображеному на рис. 2.10, то кожне з цих кіл буде відповідати певному куту падіння електрона. У цьому випадку для визначення параметрів поверхневої ґратки в площині, паралельній поверхні, використовуються відстані між центральним стрижнем і точками перетину бічних стрижнів зі сферою Евальда, пов'язані з тим самим кутом падіння електронів. В нашій роботі встановлено, що такі параметри залежать від кута падіння електронів [2]. Подібні кола також використовуються в другому методі в застосуванні до зображень, показаних на рис. 2.7. Тоді відстань між

найближчими точками перетину в кожному колі є приблизно зворотно пропорційною параметру  $a$  поверхневої ґратки на рис. 2.7 а, тоді як на рис. 2.7 б така відстань є зворотно пропорційною відстаням  $d_{110}$  між площинами (110), перпендикулярними до поверхні. На рис. 2.10 такі відстані  $1/d_{110}$  приблизно дорівнюють  $\sqrt{2}/a$ , де  $a$  — параметр (квазі)кубічної ґратки.

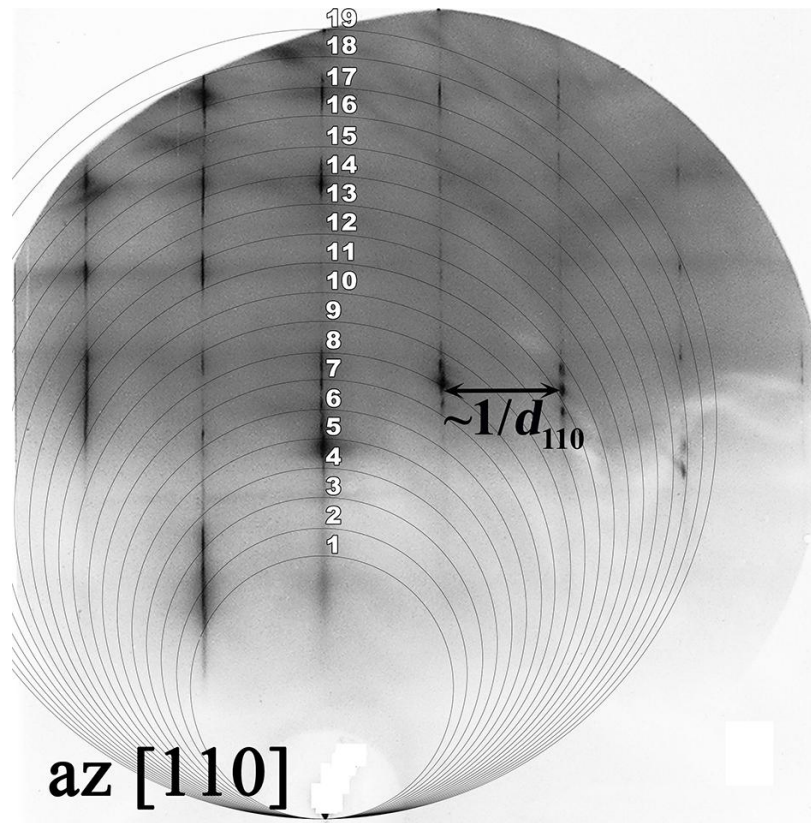


Рис. 2.10. Дифракційне зображення від поверхні (001) STO, отримане при  $T = 33$  К при постійно змінюваному куті падіння електронного пучка та азимутальній орієнтації зразка [110] з доданою сіткою кол для визначення параметрів поверхневої ґратки залежно від кутів дифракції  $\Theta$ .

Обернена ґратка атомарно гладких монокристалічних поверхонь є (квазі)двовимірною і складається з прямих паралельних регулярно розташованих стрижнів, перпендикулярних до поверхні, які мають слабку модуляцію по товщині, що враховує внески глибших шарів [2]. У першому наближенні відстані між цими стрижнями зворотно пропорційні параметру

ґратки  $a$  на досліджуваній поверхні (001). Тому, за аналогією з монокристалами, можна очікувати, що будь-яка відстань між найближчими стрижнями оберненої ґратки  $X$  буде відповідати  $A/a$ , де  $A$  — масштаб зображення; для простоти далі приймаємо  $A=1$  (рис. 2.11 а). Якби параметри, паралельні поверхні, були однаковими у всіх шарах, то була б застосовна проста схема їх визначення, наведена вище. Однак у нашому аналізі було виявлено, що довільно визначені відстані між найближчими стрижнями можуть призвести до неправильних параметрів ґратки, а також до великого розкиду вимірних значень  $a$  [3]. Причини цього детально розглядаються нижче. Для точного визначення реальних параметрів поверхневої ґратки ми розробили та дотримувалися спеціальної процедури. Нами було встановлено сильну залежність параметрів ґратки в залежності від кута падіння  $\theta$  між електронним пучком і поверхнею кристала (рис. 2.11 б), загалом характер таких залежностей змінюється від температури. Це означає, що ми повинні окремо розглядати параметри ґратки, властиві кожному окремому куту  $\theta$ . У нашому записі дифракційного зображення загальна дифракційна картина є суперпозицією зображень, створених для кожного  $\theta$ , доступного під час дослідження. Для кожного  $\theta$  дифракційна картина є перетином стрижнів оберненої ґратки та так званих сфер Евальда з великими радіусами (рис. 2.10), зворотно пропорційними довжині хвилі електрона ( $\sim 0,055 \text{ \AA}$  для використаної напруги 50 кеВ). Тому параметри ґратки для кожного кута  $\theta$  слід визначати для окремих кіл (на рис. 2.11 показані  $a$  для довільних  $\theta_1$  і  $\theta_2$ ), утворених перетином сфери Евальда з площиною, що містить паралельні стрижні оберненої ґратки, що належать одному кристалографічному набору [1].

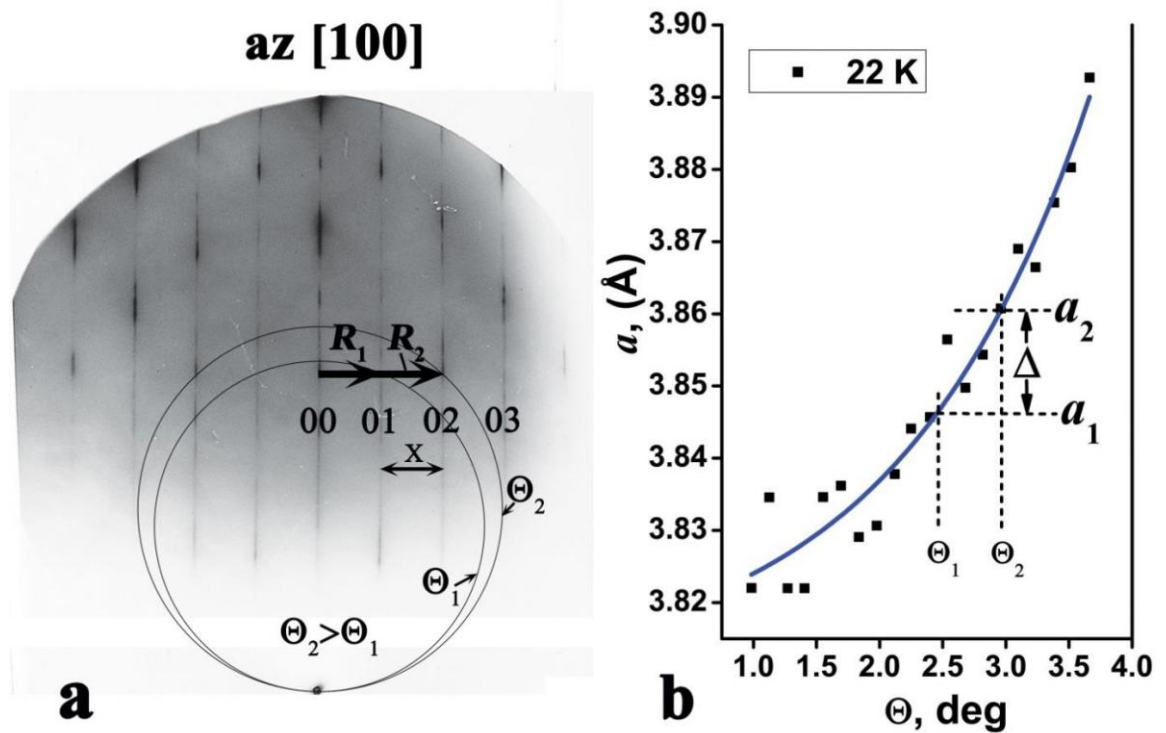


Рис. 2.11. (а) Дифрактограма RHEED від поверхні (001) STO при азимуті [100], що ілюструє точні вимірювання параметрів ґратки під різними кутами  $\theta$  між електронним пучком і поверхнею кристала; (б) залежність зреласованих параметрів поверхневої ґратки  $a$  від  $\theta$  при  $T = 22$  К.

Щоб пояснити процедуру вимірювання, далі розглянемо дві різні точки на кривій залежності параметра ґратки від кута  $\theta$ , зображеній на рис. 2.11 б. Нижче ми доводимо, що для точного визначення  $a$  слід використовувати відстані  $R_n$  між центральним стрижнем (00) і стрижнями (0n), показаними на рис. 2.11 а, але не між найближчими стрижнями, як це прийнято для монокристалів. Дійсно, для стрижнів (01) і (02) правильні параметри ґратки  $a$  і відстані  $R_n$  можна виразити як

$$a_1 = \frac{1}{R_1}, \quad a_2 = \frac{2}{R_2}, \quad \text{де } R_1 = \frac{1}{a_1}, \quad R_2 = \frac{2}{a_2}. \quad (2.2)$$

Тоді, якщо взяти відстань  $X$  між найближчими стрижнями (01) і (02), параметр ґратки можна виразити як

$$a_x = \frac{1}{R_2 - R_1} = \frac{1}{\frac{2}{a_2} - \frac{1}{a_1}} = a_2 \left[ 1 + \frac{\Delta}{a_2 - 2\Delta} \right]; \text{ тут } \Delta = a_2 - a_1. \quad (2.3)$$

Таким чином, замість очікуваного середнього параметру десь між  $a_1$  і  $a_2$  ми отримуємо значення, яке помітно перевищує максимальне значення  $a_2$ . Причому перевищення тим більше, чим більше  $\Delta$ , тобто чим сильніша залежність  $a$  від  $\theta$ . Як ми побачимо далі,  $\Delta$  стає досить великим при низьких температурах, тому невідповідність між справжніми параметрами та параметрами, отриманими з найближчих відстаней між стрижнями, збільшується. Це стосується двох стрижнів, найближчих до центру. Для сусідніх стрижнів  $(n - 1)$  і  $n$ , розташованих далі від центру, ефект невідповідності ще більший, справді

$$a_x = \frac{1}{R_n - R_{n-1}} = \frac{1}{\frac{n}{a_n} - \frac{n-1}{a_{n-1}}} = a_n \left[ 1 + \frac{(n-1)\Delta}{a_n - n\Delta} \right]; \quad (2.4)$$

$$\text{тут } \Delta = a_n - a_{n-1}.$$

Тому ми показуємо, що лише прямі вимірювання відстаней між центральними стрижнями на дифракційній картині та дифракційними піками ( $0n$ ) можуть забезпечити правильне та точне визначення значень. Крім того, значення  $a$  слід визначати на колах, приписаних кожному окремому куту  $\theta$  (рис. 2.10). Цей висновок особливо важливий, коли параметри поверхневої ґратки помітно відрізняються від об'ємних значень. Як показано в нашій роботі, це типова ситуація при низьких температурах [3].

Отримані дані завдяки такому підходу можна порівняти з результатами дослідження поверхні STO при кімнатній температурі методом низькоенергетичної дифракції електронів (LEED) [58], де використовувався теж метод дифракції електронів, а саме електронна дифракція з відносно низькими енергіями електронів. У цьому випадку дифракційна картина являє собою перетин стрижнів оберненої ґратки

сферою малого радіуса, де центральний стрижень збігається з діаметром сфери Евальда і напрямком електронного пучка. Масштаб зображень змінюється в залежності від енергії електронів, застосованої в цьому методі.

### 2.2.3.2. Розрахунок розміру поверхневих наноструктур

За наявності на поверхні зразку наноструктур електронний промінь відбивається не від гладкої поверхні, а перетинає ці наноструктури, утворюючи дифракційні картини, типові для малих нанокристалів (рис. 2.12). Дифракційне зображення більше не нагадує тонкі стрижні оберненої ґратки, що простягаються перпендикулярно до поверхні зразка, а скоріше демонструє окремі відбиття, характерні для тривимірної кристалічної ґратки. Поява окремих рефлексів свідчить про дифракцію не на гладкій поверхні, а про квазіоб'ємне розсіювання на дрібних горбках, що чітко виступають над поверхнею STO. Такі структури можуть утворюватись після процесу селективного травлення, що більш детально описано в розділі 4.1.

Таким чином, дифракційні зображення від таких утворень показали об'ємне розсіювання від виступаючих нерівностей з невеликими розмірами кристалів, які однаково орієнтовані на поверхні, оскільки зазвичай є залишками від того ж самого кристалу. Розміри нанокристалічного виступу  $S$  можна розрахувати за допомогою відомої формули Селякова-Шеррера

$$S = \frac{2R\lambda}{\beta \cos \Theta}. \quad (2.5)$$

тут  $R$  і  $\lambda$  є такими самими значеннями, як визначено на початку розділу 2.2, тобто,  $R$  — це відстань між досліджуваним зразком і площиною, в якій фіксується дифракційна картина,  $\lambda$  — довжина хвилі електронів;  $\beta$  — уширення дифракційної лінії на половині максимальної інтенсивності в профілях піків, показаних на рис. 2.12 b;  $\Theta$  — кут розсіювання (або Бреґґа).

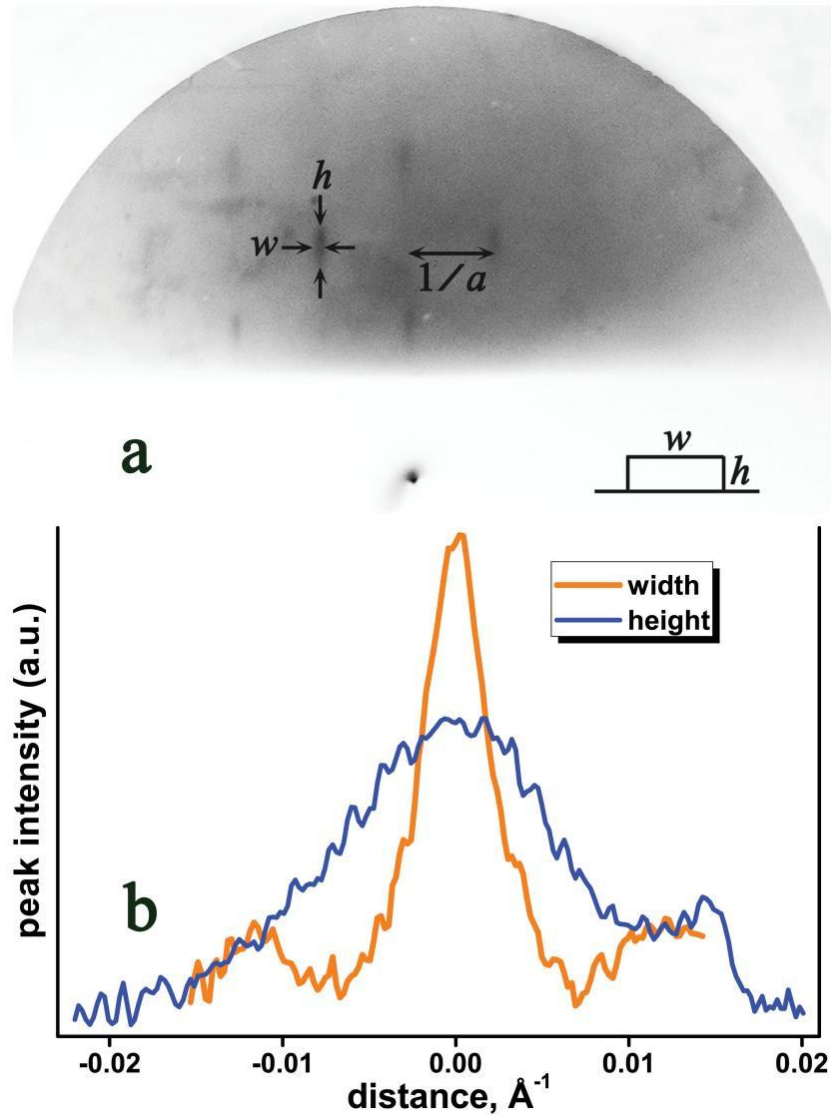


Рис. 2.12. Дифракційне зображення, отримане методом RHEED від виступаючих горбків на поверхні титанату стронцію, протравленого агресивним розчинником ацетоном (a); дифракційні профілі, що використовуються для розрахунку розмірів горбків (b).

Профіль піку, який використовується для обчислення висоти горбка  $h$ , записується в напрямку, що збігається з типовими (квазі)двовимірними стрижнями оберненої ґратки, розглянутими в розділі 2.2.3.1. І навпаки, профіль, що відповідає ширині горбка  $w$ , записується перпендикулярно до цих стрижнів [2].

### 2.3. Використання теорії функціоналу густини

Додатково в роботі [3] представлено результати розрахунків, виконаних нашими співавторами з Інституту фізики твердого тіла Латвійського університету. Вони зробили комп'ютерне моделювання надтонких відокремлених симетричних 2D пластин STO (з періодичними граничними умовами) різної товщини та з різними поверхневими площинами (001)  $\text{TiO}_2$  або  $\text{SrO}$  у наближенні лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO) в рамках теорії функціоналу густини (DFT), використовуючи комп'ютерний код CRYSTAL17 [140,141]. Цей комп'ютерний код дозволяє вирізати кристалічну пластину з об'ємного кристала, паралельно заданій площині трьохвимірної ґратки. Таким чином, можна створити окремо стоячу пластину, нескінченну в площині  $xy$ , з різними поверхневими площинами та товщиною, яка визначається кількістю атомних шарів уздовж осі  $z$ . Періодичні граничні умови застосовуються лише в площині  $xy$  пластини, але вісь  $z$  не є напрямком з періодичністю, і позиції атомів у цьому напрямку можуть варіюватися. На відміну від стандартних комп'ютерних кодів плоскої хвилі, тут не обов'язково використовувати вакуумні шари та штучні повтори пластин, щоб задовольнити періодичні граничні умови вздовж осі  $z$ . Усі пластини в цих розрахунках були вирізані з кубічного кристала STO (просторова група  $221, R\bar{3}m$ ), товщина різних пластин змінювалася від 3 до 17 шарів (приблизно у діапазоні 4-31 Å), була досягнута повна оптимізація геометрії пластини, що дало змогу дослідити структурні властивості. Розглядалися дві різні поверхні з обох боків пластини:  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  та  $\text{SrO-SrO}$ . Обчислення проводилися з використанням вдосконаленого гібридного обмінно-кореляційного функціоналу B1WC [142], який поєднує обмінний функціонал узагальненого градієнтного наближення Ву-Коена (WC-GGA) із 16% (стандартна частка) обміну Хартрі-Фока та кореляційний функціонал Пердю-Ванг GGA (PW-GGA). Цей функціонал уже був



підтверджений як надійний при моделюванні пластин STO з дефектами [143] і перовскітних гетероструктур BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> [144,145]. Для атомів Sr і Ti використовували базис Гауса з малим псевдопотенціалом Хейя і Уадта, а для опису атомів кисню застосовували повністю електронний базис [146].

Фактично, ці теоретичні розрахунки дають певний усереднений параметр ґратки для кожної пластини заданої товщини (див. табл. 4.1). Далі для порівняння з нашим експериментом ми припустили, що всі шари в пластині можуть мати невеликі відмінності в параметрах ґратки, і розрахований параметр ґратки всієї пластини можна розглядати як усереднену величину для параметрів ґратки усіх шарів.

Щоб виділити окремі параметри ґратки, характерні для кожного окремого шару  $n$ , ми далі припустили, що параметри ґратки в кожному  $n$ -му шарі від поверхні ( $n=1$  відповідає першому поверхневому шару) однакові для пластин з різною загальною кількістю  $N$  шарів. Таким чином, ми отримали два набори з восьми рівнянь, кожен щодо окремих параметрів ґратки  $a_{S_n}$  і  $a_{T_n}$  у кожному  $n$ -му шарі з поверхні

$$\begin{aligned}
 2a_{S1} + a_{T2} &= 3 < a_{S3} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + a_{S3} &= 5 < a_{S5} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + a_{T4} &= 7 < a_{S7} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + 2a_{T4} + a_{S5} &= 9 < a_{S9} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + 2a_{T4} + 2a_{S5} + a_{T6} &= 11 < a_{S11} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + 2a_{T4} + 2a_{S5} + 2a_{T6} + a_{S7} &= 13 < a_{S13} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + 2a_{T4} + 2a_{S5} + 2a_{T6} + 2a_{S7} + a_{T8} &= 15 < a_{S15} > \\
 2a_{S1} + 2a_{T2} + 2a_{S3} + 2a_{T4} + 2a_{S5} + 2a_{T6} + 2a_{S7} + 2a_{T8} + a_{S9} &= \\
 &= 17 < a_{S17} >
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Тут індекси S і T відносяться до кожного окремого шару SrO або TiO<sub>2</sub> відповідно. Кожне рівняння в наборі, представленою вище, відповідає пластині, що складається з  $N$  шарів із середнім параметром ґратки  $\langle a_{SN} \rangle$  і завершується поверхнями SrO. При цьому постійна ґратки центрального

шару 17-шарової пластини ( $a_{S9}$  для поверхонь SrO та  $a_{T9}$  для поверхневих площин TiO<sub>2</sub>) приймається рівною постійній ґратки об'ємного кристала. Подібний набір рівнянь також записувався і використовувався для розрахунків для поверхонь TiO<sub>2</sub>.

## Висновки до розділу 2

Для аналізу параметрів ґратки та морфології атомарно гладких поверхонь титанату стронцію був застосований метод дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) в широкому інтервалі температур від 5,5 до 300 К. Для досліджень використовувався спеціальний гелієвий кріостат, який було поєднано з дифракційною установкою EMR-100. Аналіз знімків вказує на високу якість зразків STO, вимоги до якості яких є досить суворими для даного дослідження максимально ідеальних монокристалічних поверхонь STO. За допомогою раманівського розсіювання додатково було зроблено перевірку, що кристали та їх поверхні STO не мають небажаних дефектів або домішок.

Зйомка методом RHEED проводилася як в режимі фіксованого кута, так і в режимі безперервно змінного кута. Другий спосіб дозволяє зареєструвати на одному знімку дані, пов'язані з різними кутами падіння і різною глибиною проникнення електронів у досліджуваний зразок. Азимутальні орієнтації, тобто напрямок електронного проміню вздовж поверхні, були точно підібрані та скориговані, що дозволяє отримати максимальну симетрію дифракційних зображень. Отримані знімки добре узгоджувались з розрахунковими моделями, отриманими за допомогою розрахунків DFT.

Аналіз знімків дозволив отримати значення параметрів ґратки та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) в поверхневих шарах титанату стронцію паралельно поверхні (001), а також проаналізувати морфологію поверхні.

Також під час досліджень було помічено суттєву поверхневу провідність на монокристалічних поверхнях STO при збереженні ізолюючих властивостей в об'ємі.

Застосування зазначених вище особливостей експериментальної методики, додаткових апаратних удосконалень та аналіз отриманих дифрактограм дозволили ефективно вирішити визначені в дисертаційній роботі завдання.

## РОЗДІЛ 3

### ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРНІ ПЕРЕХОДИ

До наших досліджень основні зусилля при вивченні структури STO були спрямовані на аналіз її об'ємних конфігурацій, а також можливих відхилень в положеннях атомів лише в нормальному напрямку до поверхні порівняно з об'ємною структурою [56-58,67,68,70,74,75]. Дійсно, анізотропія поверхні з різними взаємодіями в нормальному та паралельному напрямках щодо поверхні (001) робить один із трьох напрямків [100], [010] та [001] відмінними від двох інших, хоча вони еквівалентні в об'ємному кубічному кристалі. Це може призвести, зокрема, до різниці обертів титаноцентрованих октаєдрів кисню навколо відповідних осей [30]. Ми показали [1], що параметри ґратки відрізняються від об'ємних значень [31] не тільки у нормальному напрямку до поверхні, але й у паралельному [2].

#### **3.1. Параметри кристалічної ґратки на поверхні та їх неспіврозмірність з об'ємними параметрами**

У роботі [147] було вперше помічено, що усереднений за кількома поверхневими шарами параметр ґратки поверхні (001) STO суттєво відрізняється від об'ємних значень і навіть «збільшується» зі зниженням температури. Цей ефект приписувався обертанням кисневих октаєдрів навколо нормалі до (001) поверхні та внескам поверхонь SrO та TiO<sub>2</sub> в значення поверхневих параметрів, проте повноцінно пояснити ні природу такого «збільшення» параметрів, ні досить високого розкиду експериментальних даних не вдалося. Тому у данній роботі був використаний більш досконалий підхід, розглянутий у деталях у підрозділі 2.2.3.1, у вимірах параметрів поверхневої ґратки, отриманих методом RHEED, який дозволив не лише суттєво покращити прецизійність вимірів,

а й уникнути систематичних помилок, які можуть виникнути при застосуванні стандартних методів, типових для монокристалів.

В наших дослідженнях, розглянутих далі детально, ми вперше отримали значення параметрів ґратки для окремих поверхневих шарів STO. Для отримання коректних значень параметрів ми вперше застосували диференціювання параметрів ґратки як функції номеру шару від поверхні. Інформацію про кількість поверхневих шарів, які приймають участь в дифракції електронів, можна отримати виходячи з кута падіння електронного променя, який проникає на різну глибину в зразок, як це описано зокрема в Розділі 2 і буде розглянуто детально далі. Таким чином, ми виявили немонотонний характер зміни параметрів ґратки залежно від глибини у кристалі в деяких температурних інтервалах. Ці зміни можна пояснити конкуренцією внесків шарів  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SrO}$ , а також порушеннями поверхневої симетрії.

Як виявилось, дійсно максимальне (або мінімальне) значення параметра ґратки досягається на поверхні, а подальші монотонні або немонотонні зміни параметрів спостерігаються в окремих температурних інтервалах. Ці ефекти розглянуто детально у цьому і наступних розділах і можуть частково залежати від того, чи додається внесок шарів  $\text{TiO}_2$  або  $\text{SrO}$  до загальної дифракційної картини, коли електрони проникають глибше у кристал, що розсіює електрони під більшими чи меншими кутами. У площині (001), утвореній  $\text{TiO}_2$ , де центральна частина кисневого октаедра може зазнавати розворотів на кілька градусів, параметри можуть бути більшими, ніж у шарах  $\text{SrO}$  з майже фіксованим положенням атомів кисню. Теоретичні дослідження показують, що за температури, близької до температури фазового перетворення при  $T \sim 105$  К, розрахунковий кут повороту напівоктаєдрів  $\text{TiO}_5$  на поверхні становить  $0,5^\circ$  [30], що менше кута повороту октаєдрів  $\text{TiO}_6$  в об'ємі ( $\sim 0.9^\circ$ - $1.1^\circ$ ) [32]. Таким чином, теоретичні дослідження показують, що повороти кисневих октаєдрів на

поверхні  $\text{TiO}_2$  є меншими, ніж в об'ємі, що може пояснити менші значення параметра ґратки в першому шарі порівняно з більш глибокими шарами в інтервалах температур, де не відбуваються структурні перетворення, що розглянуто більш детально у наступному Розділі 4. Однак іншою можливою причиною може бути порушення симетрії поверхні. Ми спостерігали, що коли відбувається структурна трансформація, параметри ґратки в першому поверхневому шарі зазвичай приймають максимальні значення, як детально описано далі у цьому розділі. Таким чином, можна зробити емпіричний висновок, що значне збільшення параметра ґратки в першому поверхневому шарі можна розглядати як показник структурної трансформації.

Невелика неспіврозмірність між параметрами ґратки на поверхні, паралельними поверхні, відносно об'ємних параметрів може бути скомпенсована на краях ступенів на поверхні, що виникають через невеликий кут зрізу ( $\sim 0,9^\circ$ ) між кристалографічною площиною (100) і реальною поверхнею, що саме і призводить до ступінчастої поверхневої структури, а також за рахунок поверхневих дислокацій невідповідності, які розглядаються більш детально у останньому Розділі 5. Недосконалість можуть спричинити суттєві зміни у фононних спектрах на поверхні не лише через розрив поверхневих зв'язків, але й через поверхневі вакансії, як це обговорювалося для подібного перовскіту,  $\text{BaZrO}_3$  [86], або через поверхневу релаксацію та ефекти зминання [32,56-58,67,68].

### **3.2. Структурні перетворення на поверхні в залежності від температури**

Прецизійні виміри параметрів ґратки на поверхні дали нам змогу у цьому дослідженні виявити низку аномалій на поверхні STO в залежності від температури. Ці аномалії вказують на структурні фазові переходи на поверхні, але з багатьма специфічними особливостями. Сама можливість

спостерігати структурні фазові перетворення на поверхні пов'язана перш за все з тим, що параметри кристалічної ґратки суттєво збільшуються у зоні активного структурного перетворення відносно їх значень на зрелаксованій поверхні. За результатом наших досліджень ми виявили загалом декілька структурних перетворень на поверхні (001) зразків STO залежно від температури (рис. 3.1), які лише частково корелюють з відомими об'ємними даними [1].

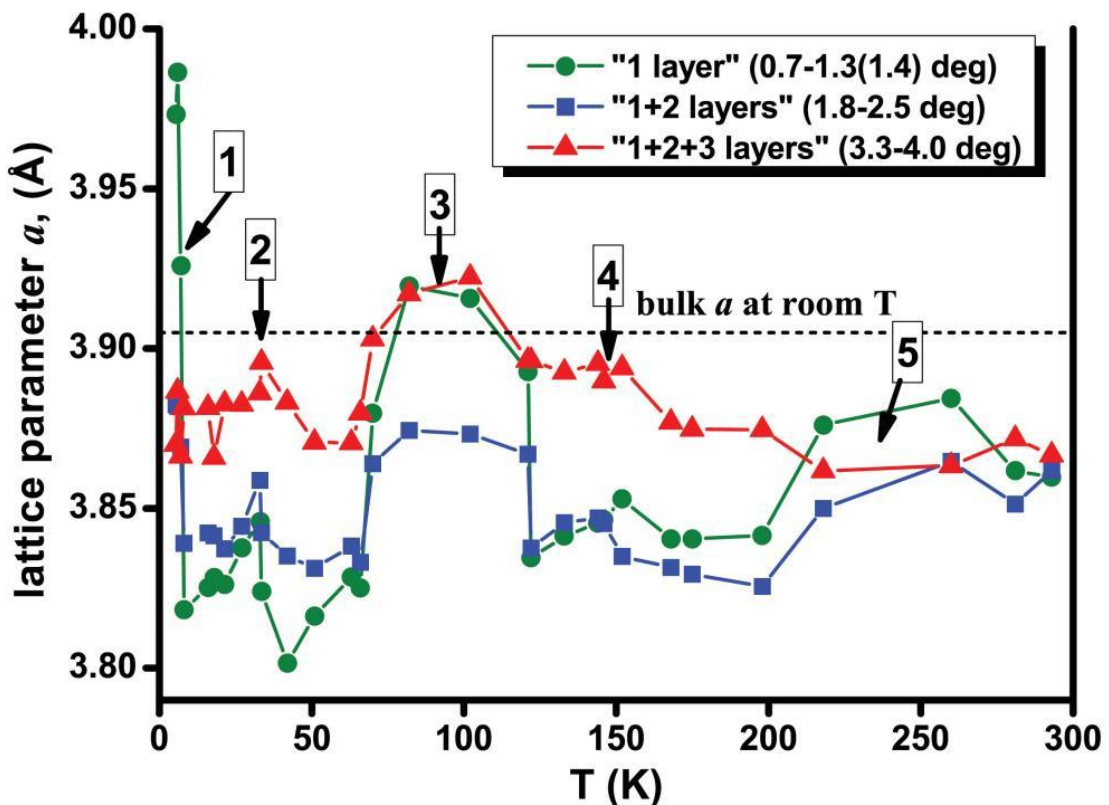


Рис. 3.1. Залежність параметрів ґратки паралельної поверхні (100) STO від температури. Використовуючи кола, квадрати та трикутники, ми розрізняємо дані, пов'язані виключно з першим поверхневим шаром, до суміші першого та другого шарів і усереднені дані для трьох поверхневих шарів відповідно.

На рис. 3.1 наведено загальну картину експериментальних даних для ілюстрації характеру залежності параметрів поверхневої ґратки від

температури, виміряної в площині, паралельній поверхні. На цьому рисунку представлено дані у всьому досліджуваному діапазоні температур і окремо для різних кутових діапазнів падіння електронного променя, що відповідає участі одного, двох або трьох поверхневих шарів у розсіюванні електронів. Такого висновку ми дійшли, розглядаючи ступінчастий характер кутових залежностей параметрів поверхневої ґратки. Найбільші кути падіння електронів, досягнуті в наших дифракційних експериментах, становлять 3,5-4 град. Для таких малих кутів глибина проникнення електронів у кристал, за нашими оцінками, дорівнює або менше 3-4 шарів, що свідчить про те, що справді в такій експериментальній геометрії ми отримуємо інформацію лише від поверхні.

Як чітко показано на рис. 3.1, можна виділити п'ять окремих температурних інтервалів, в яких у нашому експерименті спостерігалися різні структурні перетворення. Ці інтервали позначені та пронумеровані на рис. 3.1 для зручності опису та подальших посилань. Таким чином ми вперше виявили та спостерігали, що структурні перетворення на поверхні не є жорстко прив'язаними до будь-яких фіксованих температурних точок, а розтягуються на температурні інтервали. Природу такої поведінки можна зрозуміти з огляду на той беззаперечний факт, що поблизу поверхні декілька поверхневих шарів приймають участь у структурному перетворенні. Ці декілька поверхневих шарів (але не один) нееквівалентні з огляду на симетрію та міжатомну взаємодію. Тому природно припустити, що будь-яке перетворення в першому шарі з найбільш послабленою взаємодією з найближчими сусідами за рахунок перш за все найменшого їх числа може спостерігатися при інших температурах порівняно з другим або третім шарами. Таким чином, замість фіксованих температурних точок слід розглядати структурні перетворення в температурних інтервалах. Однак перетворення, що спостерігалися, все ще рознесені за температурою та відокремлені одне від одного.



Далі детально розглянемо кожне зі спостережуваних структурних перетворень.

### 3.2.2. Збільшення параметру при $T < 8$ К

В експериментальному дослідженні спостерігалось надзвичайно високе збільшення параметра ґратки в першому поверхневому шарі при температурах нижче 8 К (рис. 3.2). Починаючи з 6 К і далі, дані суттєво не змінюються при подальшому зниженні температури. Навпаки, при більш високих температурах, тобто вище 8 К, ніяких аномалій в першому шарі не спостерігається при нагріванні принаймні до 22 К.

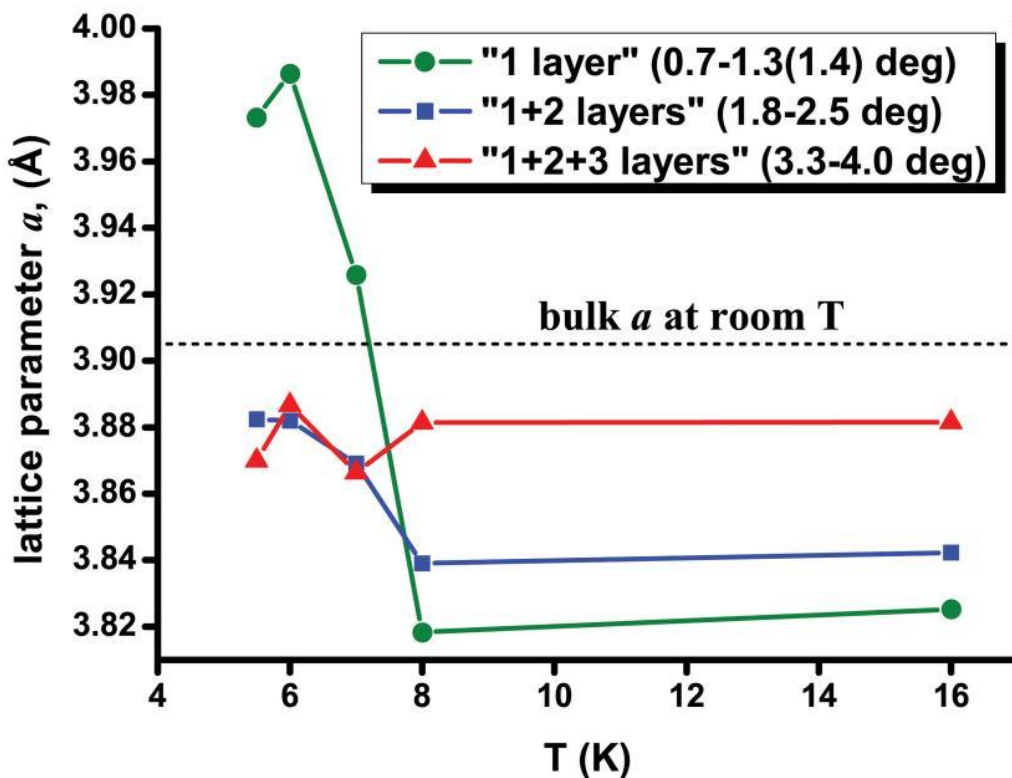


Рис. 3.2. Залежність параметрів поверхневої ґратки при наближенні до  $T = 0$ . Аномальне і найбільше збільшення параметра відбувається в першому шарі на поверхні, усереднені значення по першому і другому шарах нижчі, а в усередненні по трьох шарах суттєвих змін не спостерігається.

Спостережувані структурні зміни при цих температурах, здається, обмежені першим поверхневим шаром. При усередненні параметрів ґратки по першому і другому шарах збільшення параметра, швидше за все, відноситься до першого шару. Така поведінка свідчить про те, що в області активної структурної перебудови трансформації починаються з поверхні. Тому залишається невизначеним, чи можуть відбуватися структурні перетворення в глибших шарах кристала при подальшому зниженні температури, чи найбільш значна аномалія в нашому дослідженні стосується виключно першого поверхневого шару. Для вирішення цього питання необхідні додаткові дослідження при температурах нижчих 5 К.

На рис. 3.3 продемонстровано диференціацію значень параметрів ґратки на поверхні в залежності від глибини у кристалі STO при різних температурах. На цьому рисунку представлені залежності параметрів поверхневої ґратки від кута падіння електронів. Експериментальні результати при температурах нижче 7 К, а також ті, що вище 8 К і принаймні до 22 К добре повторюються. Однак між цими двома температурними точками відбуваються радикальні зміни в поведінці параметрів ґратки, які є найбільш суттєвими в перших двох поверхневих шарах ( $0,7 < \Theta < 2,5$  град). Стосовно цього спостереження, здається важливим, по-перше, пов'язати цю аномалію з великим ростом діелектричної проникності у цьому температурному інтервалі у об'ємному STO, а також з квантово-механічною стабілізацією параелектричної фази, що відбувається за температур нижчих 4 К. По-друге, особливістю цієї аномалії є те, що вона відбувається лише у перших двох поверхневих шарах.

Як це було підкреслено в розділі 1, поведінка титанату стронцію відрізняється від типових параелектриків у різних аспектах. Зокрема, STO не переходить в сегнетоелектричну фазу навіть при дуже низьких температурах (до 0,035 К), залишаючись параелектриком з найбільшим

значенням діелектричної проникності при 4 К. Ця унікальна поведінка пояснюється квантово-механічною стабілізацією параелектричної фази нижче 4 К, що при зниженні температури призводить до переходу від класичної моди до квантової, а сегнетоелектрична мода з'єднується з акустичною [49,51,53]. Нижче 4 К квантово-механічна мода стабілізує значні сегнетоелектричні коливання з хвильовим вектором  $q=0$  у параелектричній фазі. По суті, наявність динамічного імпульсу пригнічує фазовий перехід.

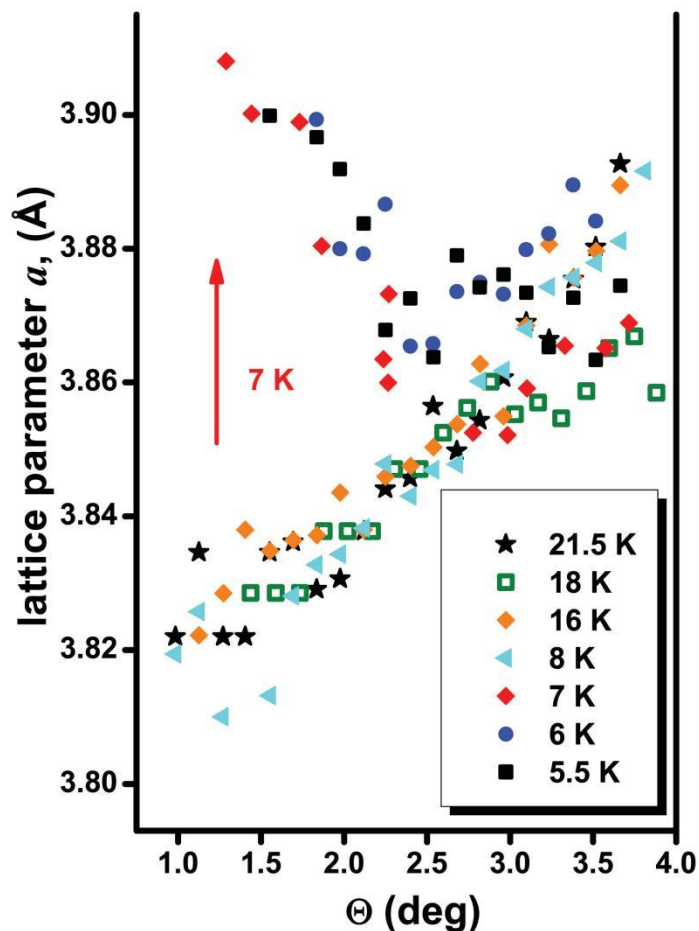


Рис. 3.3. Ілюстрація аномально високого збільшення параметрів ґратки в перших двох поверхневих шарах, що спостерігається при куті падіння електронів  $0,7 < \Theta < 2,5$  град, коли  $T$  зменшується нижче 7 К.

Необхідні подальші дослідження, щоб визначити природу цієї аномалії та з'ясувати, чи спостережувана аномалія пов'язана з обговорюваною об'ємною поведінкою чи характерна лише для поверхонь.

### 3.2.3. Гістерезис біля $T \sim 35$ К

Наразі є відкритим питання, чи можна застосовувати добре розроблену теорію критичної поведінки феромагнетиків до сегнетоелектриків поблизу передбачуваної точки переходу до сегнетоелектричної фази. У статті [54] автори заглибилися в це питання, досліджуючи температурну залежність діелектричної функції в двох квантових параелектриках, STO і KTaO<sub>3</sub>. Дослідження також проаналізувало зразки STO із заміщенням кисню з використанням ізотопу <sup>18</sup>O. Примітно, що всі ці матеріали показали неklasичну залежність  $T^2$  від зворотної діелектричної функції нижче 50 К, що завершилося аномальним зростанням до діапазону мілікельвінів. Висувається аргумент, що така неklasична поведінка може бути всебічно зрозуміла, навіть кількісно і без додаткових параметрів підгонки, шляхом включення дипольної взаємодії на великій відстані та зв'язку електричних поляризаційних полів з акустичними фононами в теорію критичної поведінки. Це свідчить про те, що квантово-критична мода у сегнетоелектриках із зміщенням атомів суттєво відрізняється від подібної у феромагнітних аналогах, що відкриває несподівані перспективи в світі квантових фазових переходів.

Спочатку було передбачено, що квантово-механічна стабілізація параелектричної фази відбудеться нижче критичної температури  $T_c \approx 35$  К. Проте подальші експериментальні дослідження [49,51,53] показали, що роль фононної моди, пов'язаної з сегнетоелектричною поведінкою, стає значною лише нижче 4 К. Інша аномалія в нашому дослідженні, позначена як 2 на загальному рис. 3.1, також спостерігалася поблизу 35 К. Помітне збільшення параметрів поверхні відбулося у всіх трьох поверхневих шарах,

що вказує на можливу об'ємну поведінку. Для підтвердження цього спостереження необхідні подальші дослідження.

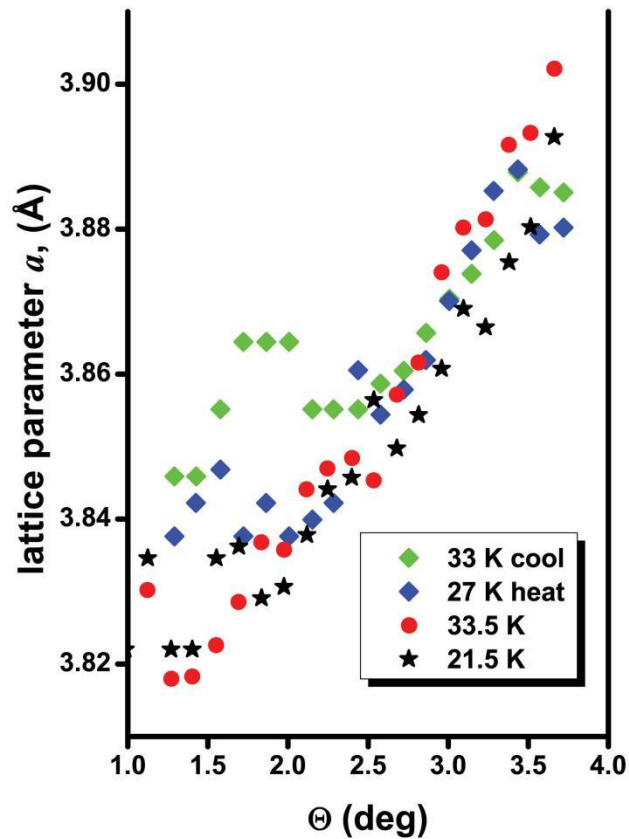


Рис. 3.4. Залежність параметра поверхневої ґратки від кута падіння електронів в інтервалі температур 21,5-33 К. Порівняння отриманих залежностей при 33 К при охолодженні та при 27 К при нагріванні зразка свідчить про гістерезис.

Однак варто відзначити важливу особливість, яка спостерігається в цьому діапазоні температур. У попередньому дослідженні [31] було виявлено структурні зміни в цьому діапазоні температур, які по-різному поводитися під час нагрівання та охолодження, демонструючи гістерезис у поведінці об'ємного параметра ґратки. Гістерезис часто трактують як прояв сегнетоелектрики. На рис. 3.4 ми показуємо ефект гістерезису в

температурній залежності параметра ґратки на поверхні, головним чином пов'язаний з другим поверхневим шаром ( $\Theta \sim 1.8-2.2$  град).

### 3.2.4. Фазовий перехід при $T \sim 105$ К

Об'ємні властивості титанату стронцію, включно добре відомий антиферодисторсійний (AFD) фазовий перехід, що відбувається за температури нижче 105 К від кубічної до тетрагональної структур (рис. 1.6), загалом добре вивчені та детально описані в розділі 1.2.1. Концепція антиферодисторсійного фазового переходу на поверхні, а також у тонких плівках STO, подібна до спостережуваного об'ємного явища, широко обговорювалася [17,59].

У той час, як три напрямки — [100], [010] і [001] — еквівалентні в об'ємі кубічного кристалу, поверхнева анізотропія вносить відмінності у взаємодію нормально і паралельно до площини поверхні. Ця варіація робить один із трьох напрямків відмінним від двох інших на поверхні, що призводить до змін у обертаннях металоцентрованих кисневих октаедрів навколо осей  $a$ , орієнтованих вздовж [100] і [010], і навколо осі  $c$ , орієнтованої вздовж [001]. На рис. 3.5 показано суттєві структурні перетворення, що відбуваються на поверхні за температури навколо 100 К (аномалія 3 на рис. 7).

На відміну від об'ємної поведінки, поверхневий прояв цієї трансформації не локалізований при певній температурі, а охоплює діапазон температур. У той час, коли перехід від кубічної до тетрагональної структур відбувається в об'ємі STO приблизно при 105 К і пов'язується з антиферодисторсійною м'якою фононною модою, подібна структурна трансформація на поверхні охоплює температурний діапазон від 120 К до 70 К, згідно з нашими спостереженнями.

Початок переходу при 120 К при охолодженні характеризується суттєвим збільшенням параметра ґратки, головним чином у першому

поверхневому шарі та меншою мірою у другому шарі (рис. 3.5). Водночас перетворення в глибших шарах спостерігаються при більш низьких температурах. Крім того, це поверхнєве перетворення завершується близько 70 К, причому остання зміна параметра поверхневої ґратки відбувається теж в першому шарі.

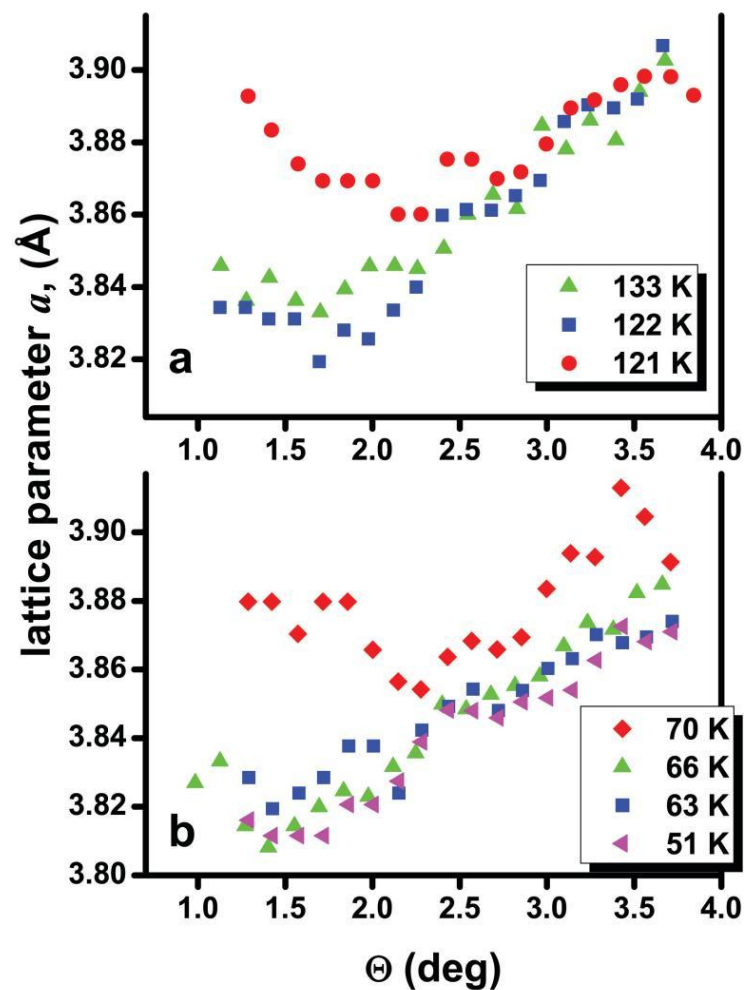


Рис. 3.5. Залежність параметрів поверхневої ґратки від кута падіння електронів на поверхню STO або (тобто те саме) від глибини проникнення електронів у кристал на початку фазового переходу при  $\sim 120$  К, який, ймовірно, буде такого ж AFD типу, як і в об'ємі при  $T \approx 105$  К, при зниженні температури (а) і в кінці структурних перетворень при  $\sim 70$  К (б).

Ці висновки підтверджують наші два початкових припущення: по-перше, що фазове перетворення починається і завершується збільшенням параметрів ґратки в першому поверхневому шарі, і по-друге, що поверхневі фазові переходи, що поширюються в об'єм, не відбуваються при фіксованій температурі і розтягуються на певний температурний інтервал. Це означає, що перетворення поступово шар за шаром проникає глибше в кристал зі зміною температури.

### **3.2.5. Аномалії при $T > 150$ К**

Різноманітність структурних перетворень на поверхні титанату стронцію, як зображено на рис. 3.1, виходить за межі структурних змін, пов'язаних з об'ємними переходами, про які йшлося раніше. Аномалія близько 150 К, позначена як 4, заслуговує на особливу увагу, в основному проявляється в перших двох поверхневих шарах і меншою мірою впливає на третій шар, який наближається до об'єму з точки зору просторової симетрії. Здається, це перетворення є переважно локальним, що свідчить про можливість двовимірного фазового переходу на поверхні при цих температурах. Інше перетворення, позначене як 5 на рис. 3.1, стає очевидним при вищих температурах, зокрема в діапазоні між 200 К і 300 К. Подібно до аномалії, позначеної 4, це перетворення відбувається переважно в перших двох шарах і має мінімальний вплив на третій шар.

### **3.3. Аналіз природи суто поверхневих фазових переходів**

Як було виявлено, ці структурні зміни переважно впливають на перші два шари поверхні монокристала STO. Потенційні пояснення містять в собі перетворення в кисневій підсистемі, що призводить до незначних зсувів у положеннях іонів металу. В нашій роботі [1] було розглянуто кілька гіпотетичних сценаріїв.



По-перше, ці перетворення можуть бути пов'язані зі змінами в кисневій підсистемі, такими як відхилення стехіометричного складу кисню. Це потенційно може призвести до появи провідних властивостей на поверхні STO, яка зазвичай вважається «ізолятором». Дослідження LEED при кімнатній температурі [58] виявило структурні деформації на поверхні, що вказує на слабе викривлення або зминання поверхневих шарів через зсув атомів кисню назовні та рух атомів титану всередину на поверхнях  $\text{TiO}_2$ . Розрахунки DFT підтвердили ці виміряні переміщення.

По-друге, подібно до структурних перетворень при більш низьких температурах, повороти центрованих на титані кисневих октаедрів ( $\text{TiO}_6$ ) можуть відігравати вирішальну роль. Необхідно розглянути різні сценарії. По-перше, повороти октаедрів навколо осей, перпендикулярних до поверхні, можуть істотно змінюватися з температурою, викликаючи аномальну поведінку параметрів поверхневої ґратки. Поверхневі дефекти, такі як дислокації, вакансії або сходи на поверхні, можуть додатково впливати на ці обертання. Вплив дефектів через неспіврозмірність поверхневої ґратки з глибшими кристалічними шарами поблизу поверхні також слід вивчати. Іншою можливістю є нахил осей октаедра до поверхні випадковим або впорядкованим чином. Структурні перетворення можуть бути пов'язані з переходами між цими двома можливостями.

Поверхневі перетворення можуть мати більш складний характер. Слід зазначити, що експериментальні дані [58] і теоретичні дослідження [68,70] демонструють збільшення валентності титану на поверхні порівняно з об'ємом, що супроводжується послабленням валентності кисню. Крім того, хімічні зв'язки Ti-O демонструють значно більшу ковалентність на поверхні, що підтверджено експериментально та теоретично. Теоретичні прогнози також припускають значні зміни у фононних спектрах у тонких плівках порівняно з об'ємними матеріалами [32,82,148] разом із утворенням дипольного моменту, перпендикулярного до поверхні

внаслідок атомної релаксації [64]. Важливо, що аномальні зміни, які спостерігаються в даних, локалізовані біля поверхні і не поширюються в глибину кристала.

Електронна гібридизація на поверхні STO (001) була предметом дослідження, що призвело до цікавих дискусій в інших статтях [10,17,22,70,148]. Дослідження за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (STM) виявили два типи симетрії, пов'язані з електронними орбіталями на (001) поверхні STO, залежно від поверхневих зміщень [148]. Переходи між цими симетріями, що спостерігалися, мали тунельний характер, і електронна структура демонструвала змінні параметри симетрії, що в свою чергу призводило до нетривіальних змін енергозалежних спектроскопічних даних. Обчислення за допомогою теорії функціоналу густини (DFT) продемонстрували, що порушення симетрії на поверхні спричинило розщеплення в кристалічному полі електронних орбіталей, що призвело до сильної анізотропії в площині поверхні. Електрони по черзі заповнювали орбіталі, що відповідають різним типам симетрії в процесі поверхневого зміщення. Розуміння природи орбітальної текстури та вибіркості на поверхневій надбудові потребує нових підходів.

Варто зазначити, що першоосновні розрахунки некубічних перовскітних фаз вимагають використання точних, але трудомістких гібридних функціоналів. Це має вирішальне значення, оскільки структурні перетворення пов'язані з дуже малими змінами в енергії елементарної комірки (кілька меВ), а кут обертання  $\text{TiO}_6$ , за прогнозами, становить приблизно 2 градуси в об'ємі та 1 градус на поверхні в межах DFT [30,66].

### **Висновки до розділу 3**

Під час досліджень гладких (001) поверхонь монокристалів STO за допомогою методу дифракції високих енергетичних електронів на відбиття в діапазоні температур від 5,5 до 300 К виявлено ряд структурних аномалій,

що розкривають особливості фазових переходів та динаміки на поверхні цього матеріалу.

Перший із найважливіших висновків полягає у тому, що антиферодисторсійний фазовий перехід, який відомий в об'ємній STO при 105 К, розтягується на поверхні вздовж температурного інтервалу, активно проявляючись від 70 до 120 К. Це свідчить про те, що на поверхні відбуваються структурні перетворення, які корелюють з об'ємними фазовими змінами, та вказують на значущий вплив температурних ефектів на структуру.

Додатково виявлені аномалії при температурах нижче 7 К і навколо 35 К свідчать про взаємодію сегнетоелектричних зміщень атомів та квантово-механічну стабілізацію через рух атомів у нульовій точці. Цей кросовер між різними видами руху атомів відображається у динаміці на поверхні, вносячи нові елементи в розуміння властивостей матеріалу при низьких температурах.

Третій аспект стосується специфічних для поверхні аномалій, ідентифікованих при температурах, відмінних від тих, які спостерігаються в об'ємі. Немонотонні зміни параметрів ґратки на поверхні вказують на можливість виявлення та детального вивчення структурних перетворень, що відбуваються лише в обмежених шарах матеріалу.

Загалом, ці результати не лише додають нові дані до розуміння властивостей поверхні STO, але і підкреслюють важливість вивчення структурних аспектів на поверхнях перовскітів  $ABO_3$  для повного розкриття їхнього функціоналу.

## РОЗДІЛ 4

### ПЛОЩИННЕ СТИСНЕННЯ НА ПОВЕРХНІ

В розділі 3 ми ідентифікували кілька структурних перетворень на поверхні (001) STO, що відбуваються в різних діапазонах температур. Ці перетворення, як правило, помітні за значним збільшенням параметрів ґратки (рис. 3.1). Кутові залежності параметрів поверхневої ґратки в температурних діапазонах зі структурними перетвореннями зазвичай демонструють тенденцію до зменшення зі збільшенням  $\theta$  або іноді мають дещо немонотонний характер, переходячи від швидкого зменшення значень при малих кутах до помірного збільшення при великих кутах. Ця характерна поведінка є результатом спостереження найбільших значень  $a$  на поверхні під час структурних перетворень. Ці відмінності в кутових залежностях  $a$  дозволили відрізнити температурні діапазони зі зрелаксованими параметрами ґратки від інтервалів з вираженими структурними перетвореннями.

Ступінчастий характер залежності  $a$  від  $\theta$ , показаний зокрема далі у цьому розділі на рис. 4.1, дозволив виділити кутові інтервали на дифракційних картинах з внеском від одного, двох, трьох і частково чотирьох шарів, якщо усереднити дані по кожній окремій «сходинці». На рис. 3.1 показано результати, отримані для перших трьох шарів, тоді як дані для чотирьох шарів обмежені.

#### 4.1. Аналіз окремих параметрів ґратки

Для значної частини дифрактограм, характерних для зрелаксованих структур, на залежностях  $a(\theta)$  спостерігається чітке ступінчасте зростання параметрів ґратки зі збільшенням  $\theta$  (рис. 4.1 для 34 К). Ми пояснюємо цей ефект кінцевими розмірами атомів, які перешкоджають або екранують глибше проникнення електронів у кристал при більшому  $\theta$  [2]. При найменших кутах лише один поверхневий шар впливає на дифракційні

картини, оскільки ефект екранування щодо глибших шарів є найбільш значущим для малих кутів. При більших кутах не лише один шар бере участь у формуванні дифракційної картини, а додаються внески наступних шарів «поетапно».

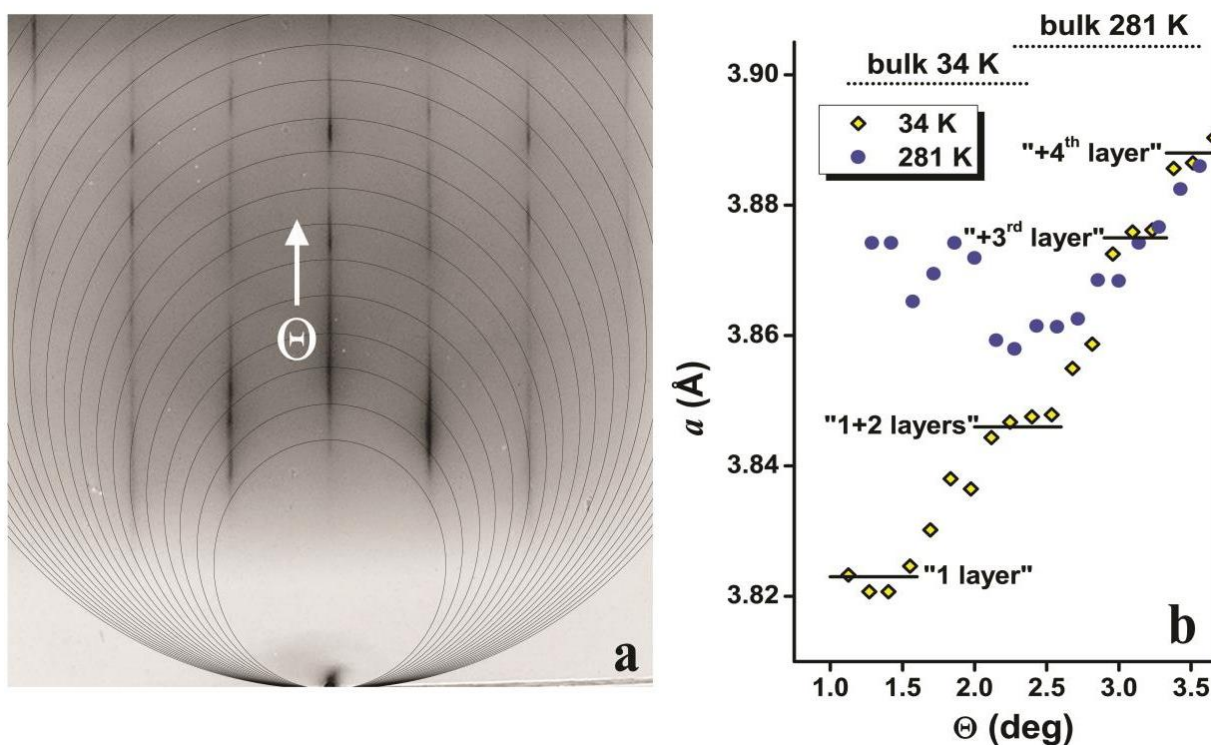


Рис. 4.1. Зображення RHEED (квазі)двовимірної оберненої ґратки поверхні STO (001), що походить від регулярних паралельних стрижнів, перпендикулярних до площини поверхні та модульованих за товщиною завдяки внескам глибших шарів (а). Параметри ґратки  $a$  на поверхні (приблизно зворотно пропорційні відстані між стрижнями), демонструють ступінчасту залежність від кута падіння електрона на поверхню (або глибину в кристалі) при 34 K і слабку кутову залежність при 281 K (б).

У нашій експериментальній геометрії, використовуючи енергію електронів 50 кеВ, ми можемо досягти  $\theta$  до  $\sim 4^\circ$ , що дає нам можливість отримувати дифракційну інформацію не лише від одного або двох поверхневих шарів, але також від 3-4 шарів (рис. 4.1 б для 34 K). Ступінчастий характер залежності  $a$  від  $\theta$ , показаний на рис. 4.1 б,

дозволив виділити кутові інтервали на дифракційних картинах з внеском від одного, двох, трьох і частково чотирьох шарів, якщо усереднити дані по кожній окремій «сходинці».

Структурні аномалії на температурних залежностях розділено температурними інтервалами з найменшими значеннями параметрів ґратки (рис. 3.1). У діапазонах температур, де не відбуваються структурні зміни, можна очікувати значення  $a$ , типові для зреласованої ґратки при відповідних температурах. Видно, що в такому інтервалі параметри ґратки помітно менші за об'ємні значення. Точні вимірювання відповідних параметрів виявляють залежність від кута  $\theta$ , оскільки більш глибоке проникнення в кристал екранується зовнішніми шарами при найменшому  $\theta$ , як обговорювалося вище. Ці спостереження дозволили виділити індивідуальні параметри ґратки  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  у перших трьох поверхневих шарах, припускаючи, що лише один поверхневий шар робить внесок у дифракційну картину на першій «сходинці»; на другій «сходинці» у формуванні середніх значень  $a$ , виміряних в експерименті, беруть участь два шари, тоді як на третій «сходинці» беруть участь три шари (рис. 2.11 b для 34 К). Результати такого вилучення показані на рис. 4.2. Дані, що відповідають діапазонам, де не відбувається чітких температурно-залежних структурних аномалій, позначено суцільними символами на рис. 4.2 для перших двох поверхневих шарів. У цих інтервалах можна очікувати рівноважних параметрів ґратки.

Ця процедура дозволила нам знайти та вперше продемонструвати сильне «площинне» скорочення параметрів ґратки в перших двох шарах у порівнянні з об'ємом при низьких температурах (рис. 4.2) [3]. Крім того, ми виявили, що в першому шарі теплове розширення значно більше, ніж в об'ємі (рис. 4.2 b).

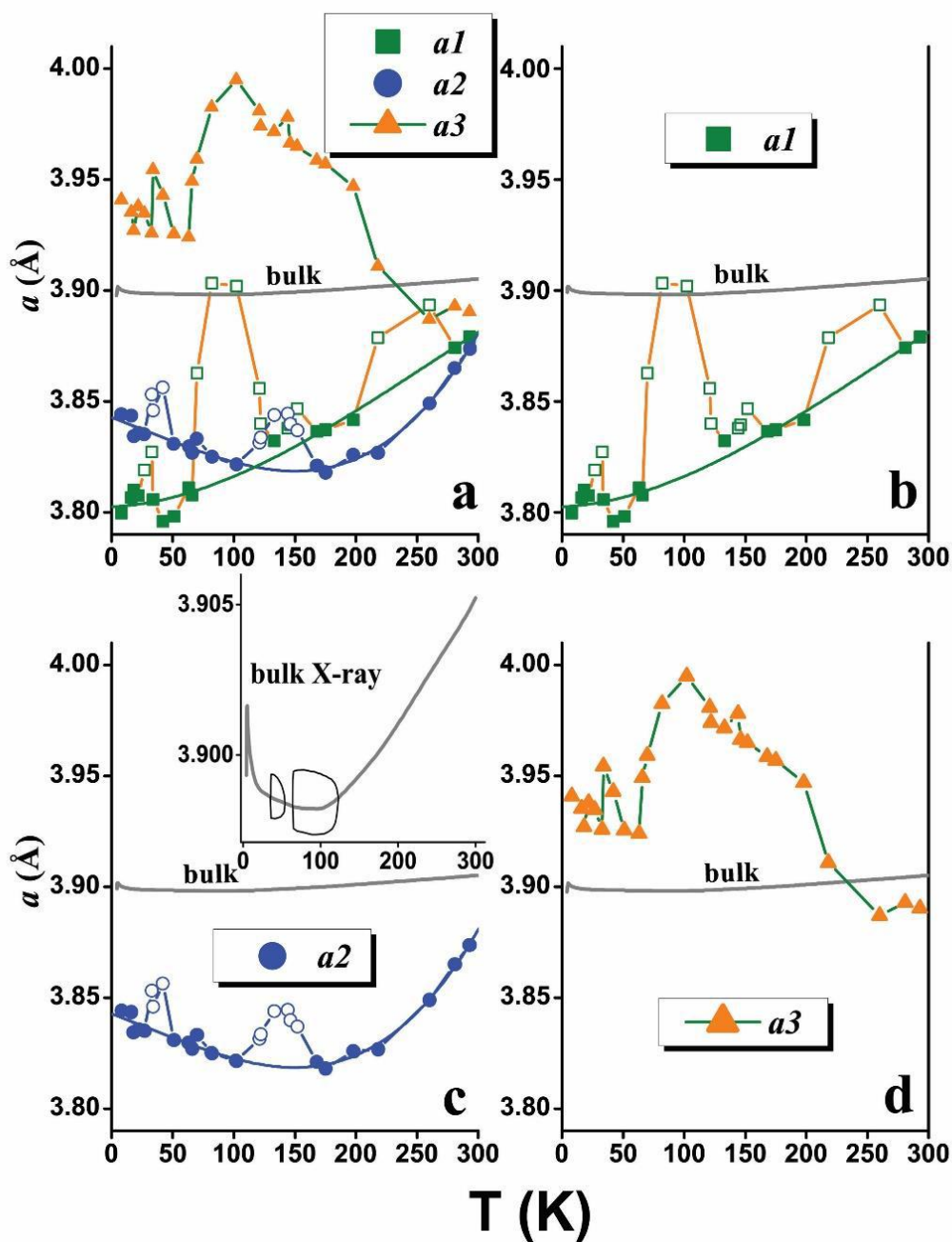


Рис. 4.2. Температурна залежність параметрів поверхневої ґратки  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  у перших трьох поверхневих шарах, отриманих із усереднених експериментальних даних (а) і представлених також окремо для наочності (b, c, d). На вставці (c) показана відповідна рентгенівська крива для об'єму (рис. 1.7).

Це важливе спостереження, оскільки більше теплове розширення на поверхні призводить до того, що параметри поверхні та об'ємної ґратки

наближаються один до одного при кімнатних температурах, що також видно на рис. 4.1 б при 281 К. Загальне припущення, що поверхня «в площині» і параметри об'ємної ґратки є ідентичними, очевидно, не вірне. У другому шарі температурна залежність параметрів ґратки в імовірно зрелаксованих станах досить нетривіальна (рис. 4.2 с) і частково корелює з відомою кривою для об'єму (див. вставку на рис. 4.2 с), але в більшому масштабі. Дійсно, при  $T < 100$  К параметри об'ємної ґратки зростають зі зниженням температури. Подібний ефект спостерігається на поверхні STO (001), але починається при вищих  $T \sim 140$  К.

Отримані параметри ґратки також вказують на дві структурні трансформації навколо  $\sim 35$  К і  $\sim 105$  К, близькі до об'ємних переходів [21,30,32,49]. На поверхні вони не з'являються при фіксованих температурах, а поширюються в розширеному діапазоні температур. Ці інтервали корелюють з діапазонами температур, де було виявлено чітке розщеплення параметрів ґратки в об'ємі (див. вставку на рис. 4.2 с [31]). Ці незвичайні ефекти вимагають подальшого теоретичного аналізу. У третьому шарі параметри ґратки стабільно перевищують об'ємні значення до 200 К, хоча при більш високих температурах ця залежність змінює свій характер. Останнє спостереження можна пояснити зростаючими амплітудами середньоквадратичних зміщень атомів, які роблять можливим проникнення електронів у більш глибокі шари з притаманними меншими параметрами ґратки та призводять до об'ємних внесків у загальну картину дифракції.

Як було відзначено в підрозділі 3.1, неспіврозмірність, обумовлена різницею параметрів ґратки на поверхні та в об'ємі, може бути компенсована або ступінчастими краями, які неминуче з'являються на реальних поверхнях, або за рахунок специфічних лінійних дефектів, які розбивають ідеальні монокристалічні домени на менші частини. Дійсно, ми виявили, що сходинки на поверхні наших зразків STO можуть бути



пов'язані з кутом  $\sim 0,9^\circ$  між кристалографічними площинами та реальними поверхнями під час підготовки зразка. Це відповідає розмірам монокристалічних блоків  $\sim 250 \text{ \AA}$  на поверхні STO, але за найнижчих температур було виявлено, що такі блоки розщеплюються на приблизно вдвічі менші фрагменти, зберігаючи початкову орієнтацію блоків.

#### 4.2. Теорія «площинної» поверхневої релаксації

За допомогою використання методу DFT, описаного в розділі 2.3, співавторами роботи [3] розраховано рівноважні (середні) параметри ґратки  $\langle a \rangle = \langle a_x \rangle = \langle a_y \rangle$  в площині  $xy$  для різних товщин змодельованих пластин STO [3]. Результати представлені в табл. 4.1 і на рис. 4.3.

<i>Табл. 4.1.</i> Середні параметри ґратки $\langle a \rangle$ (Å) у симетричних пластинах SrTiO <sub>3</sub> (001) з різними поверхнями, що містять $N$ шарів		
$N$ шарів	Поверхня TiO <sub>2</sub>	Поверхня SrO
3	3.8013	3.8184*
5	3.8329	3.8493
7	3.8468	3.8626
9	3.8546	3.8682
11	3.8596	3.8714
13	3.8631	3.8735
15	3.8657	3.8750
17	3.8677	3.8761
Об'ємне значення $a_{\text{bulk}} = 3.8838 \text{ \AA}$		

\*отримано екстраполяцією до  $N=3$

Ми побудували систему рівнянь (2.5), використання якої дало нам змогу розрахувати значення параметрів ґратки для окремих шарів [3]. Ці дані наведено в табл. 4.2.

*Табл. 4.2. Розраховані параметри ґратки  $a$  для кожного  $n$ -го шару від поверхні (001), отримані із середніх значень у кристалічній пластині  $\text{SrTiO}_3$*

$n$ -ий шар	Край $\text{TiO}_2$	Край $\text{SrO}$
1	3.7626	3.7830
2	3.8786	3.8894
3	3.8822	3.9018
4	3.8808	3.8898
5	3.8825	3.8861
6	3.8815	3.8854
7	3.8834	3.8843
8	3.8822	3.8849
9	3.8838	3.8838
Об'ємне значення $a_{\text{bulk}} = 3.8838 \text{ \AA}$		

\*отримано екстраполяцією до  $N=3$

Теоретичні результати узагальнено на рис. 4.3. Помітно, що в перших шарах пластин із поверхнями як  $\text{TiO}_2$ , так і  $\text{SrO}$  кристалічну ґратку значно стиснуто порівняно з об'ємом. Крім того, встановлено, що параметри ґратки в пластинах із поверхнею  $\text{SrO}$  є немонотонними функціями глибини в кристалі. Дійсно, у третьому шарі кристалів з площиною  $\text{SrO}$  параметри ґратки помітно перевищують свої об'ємні значення, перш ніж наблизитися до об'ємних значень глибше в кристалі [3].

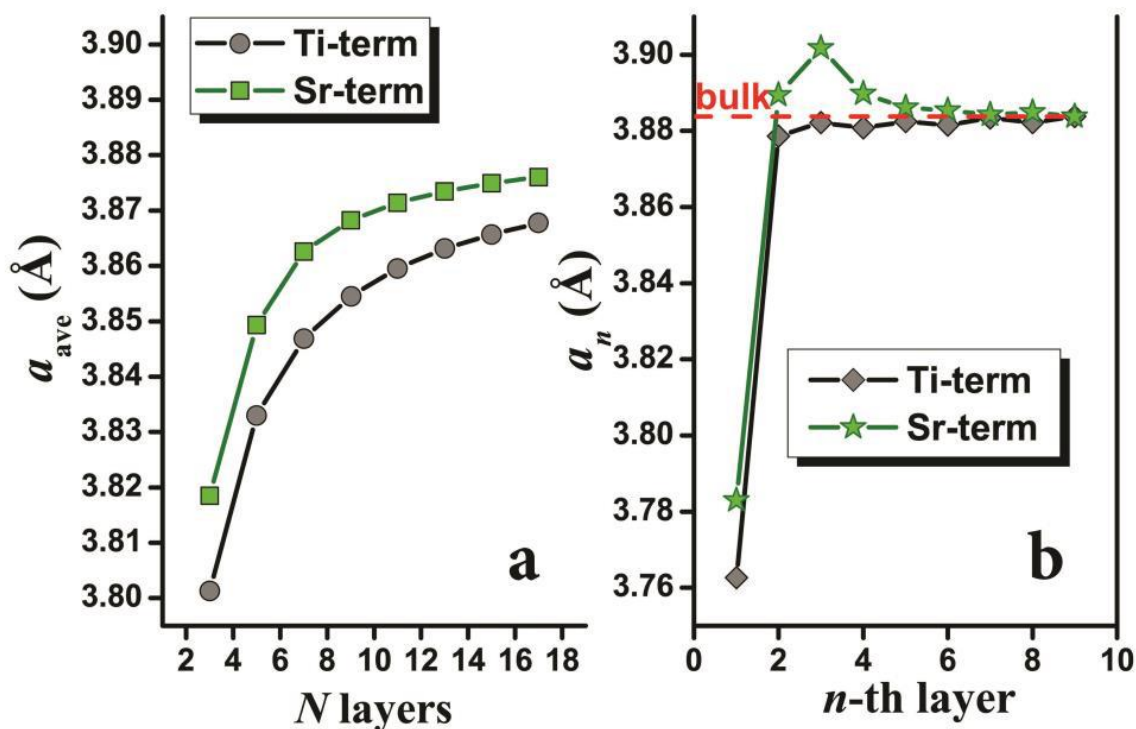


Рис. 4.3. Усереднені параметри ґратки  $a_{ave}$ , розраховані для кристалічних пластин STO, що закінчуються поверхневими шарами  $\text{TiO}_2$  або SrO (001) (a); окремі параметри ґратки в  $n$ -му шарі від поверхні (001), отримані з середніх значень  $a_{ave}$  (b).

### 4.3. Порівняння теорії з експериментом

Теоретичні прогнози, що випливають з гібридних розрахунків DFT, як описано вище, дійсні для повністю зреласованих поверхневих структур без будь-яких структурних перетворень і при низьких температурах (точніше при  $T=0$ ). Тому ми порівнюємо теоретичні результати з експериментальними даними, отриманими лише при  $T < 70$  К, виключаючи точки, на які можуть впливати структурні перетворення в цьому діапазоні температур [1]. На рис. 4.4 а ми представляємо параметри ґратки для перших трьох поверхневих шарів, отримані в результаті експериментів RHEED, показуючи окремі точки разом із середніми значеннями та порівнюючи їх з відомими об'ємними рентгенівськими даними. Порівняння цих результатів із теоретичними значеннями на рис. 4.4 б для поверхонь

(001), як з краями SrO, так і з TiO<sub>2</sub>, призводить до висновку, що значне стиснення кристалічної ґратки в першому поверхневому шарі, яке спостерігається в експерименті, підтверджено розрахунками DFT. Крім того, параметри ґратки в третьому шарі демонструють протилежну тенденцію до розширення кристала, що підтверджується теоретичним аналізом для поверхонь, що закінчуються шаром SrO (див. рис. 4.4 b).

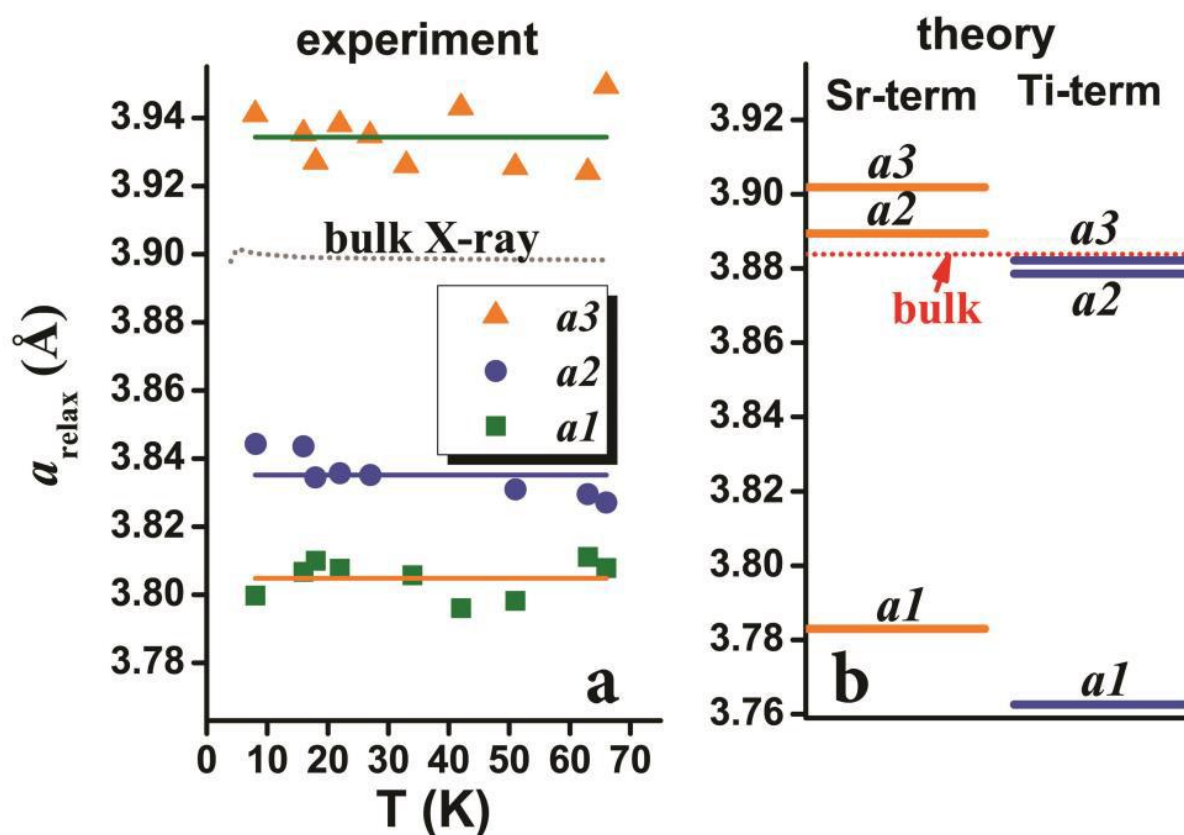


Рис. 4.4. Порівняння експериментальних параметрів ґратки в перших трьох поверхневих шарах з відповідними значеннями, передбаченими теорією для двох кінцевих поверхонь TiO<sub>2</sub> (Ti-край) і SrO (Sr-край).

Експериментальні дані для першого та третього поверхневих шарів помітно ближчі до теоретичних результатів, розрахованих для кристалічних пластин із кінцевим шаром SrO, тоді як параметри ґратки, отримані для другого шару, значно нижчі, ніж теоретичні прогнози для

обох кінцевих шарів. Крім того, у другому шарі існує незвичайна немонотонна залежність параметрів ґратки від температури, що корелює з об'ємною поведінкою (рис. 4.2). Природа цих ефектів наразі остаточно не встановлена.

#### **Висновки до розділу 4**

Експерименти з дифракції високоенергетичних електронів на відбиття (RHEED), проведені в діапазоні температур 8-300 К, виявили численні поверхневі структурні перетворення на поверхні (001) модельного монокристалу перовскіту  $\text{SrTiO}_3$ . На відміну від тих, що відбуваються при різних температурах, ці перетворення поширюються на температурні інтервали, які перемежуються зонами релаксації, де не відбувається структурних змін, а кристалічна ґратка залишається стабільною. У цих зрелаксованих зонах параметри рівноважної ґратки були ідентифіковані та проаналізовані по відношенню до глибини проникнення, а також порівняно з результатами теоретичних розрахунків DFT.

Аналіз окремих параметрів в залежності від температури показав сильне “площинне” стиснення при низьких температурах, що також узгоджувалось з результатами розрахунків DFT. Причина такого стиснення полягає в порушенні симетрії поверхні, що призводить до релаксації спочатку роз'єднаних зв'язків на поверхні.

Також відмічено, що теплове розширення на поверхні виявилось набагато вищим, ніж в об'ємі, що призвело до збіжності параметрів поверхні «в площині» та об'ємної ґратки при кімнатній температурі. Це ставить під сумнів загальноприйняте припущення про те, що параметри поверхні «в площині» та об'ємної ґратки ідентичні.

## РОЗДІЛ 5

### ПОВЕРХНЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

В цьому розділі ми проаналізуємо наноструктури, утворені на поверхні (001) титанату стронцію, які виникають як наслідок різних методів створення поверхневої структури. Це дослідження охоплює широкий температурний спектр від 5 до 300 К. Контрольоване створення подібних наноструктур може мати велике прикладне значення, зокрема, в наноелектроніці завдяки сегнетоелектричним властивостям наночастинок титанату стронцію [53,71,72].

#### 5.1. Наноструктури на витравлених поверхнях

Суворі вимоги щодо використання лише м'яких органічних розчинників має вирішальне значення для збереження цілісності поверхневих шарів. При застосуванні більш агресивних розчинників, таких як ацетон, ми спостерігали руйнування поверхневих шарів внаслідок селективного травлення, що призводило до утворення невеликих виступаючих горбків на поверхні.

Дифракційне зображення вже не схоже на перпендикулярні стрижні оберненої ґратки, а нагадує окремі рефлекси (рис. 2.12), як це описано в розділі 2.2.3.2. Це свідчить про дифракцію не на гладкій поверхні, а на горбках, сформованих після селективного травлення.

Користуючись формулою Селякова-Шеррера (2.5), ми розрахували як ширину горбка  $w \approx 245 \text{ \AA}$ , так і висоту  $h \approx 75 \text{ \AA}$ . Очевидно, що ці розміри залежать від ступеня травлення.

Спостережуване явище відкриває нові можливості для створення структур з контрольованими сегнетоелектричними доменами, подібними до тих, що детально описано в [72]. У посиланні [72] було продемонстровано, що титанат стронцію, прототип перовскіту, який є параелектричним в об'ємі, демонструє збільшення сегнетоелектрики зі

зменшенням розмірів кристала, виявляючи локальні полярні кластери нанометрового розміру. Дослідження [72] показало, що зменшення розміру доменів в подібних системах може збільшувати сегнетоелектричність і не обов'язково призводить до її зменшення. Якщо в роботі [72] показано початково випадково розподілені та орієнтовані кластери, наш підхід пропонує метод створення однаково орієнтованих наноструктур STO. Хоча нова сегнетоелектрика може демонструвати відносно низьке значення поляризації, вона є перспективною для пристроїв малого розміру, де сегнетоелектричні властивості поєднуються з іншими функціями, такими як двовимірна (над)провідність або магнетизм. Автори [72] також передбачили, що сегнетоелектрична поляризація може контролювати міжфазові концентрації носіїв, особливо в енергонезалежних пристроях.

## 5.2. Неспіврозмірні наноструктури на поверхні

У розділі 3 ми підкреслювали помітну залежність параметрів поверхневої ґратки від кута  $\Theta$ , і, отже, від глибини від поверхні. Ця залежність від  $\Theta$  показала немонотонну поведінку в деяких температурних інтервалах, де спостерігалися поверхневі структурні перетворення. В інших діапазонах температур відзначено значне зростання параметрів паралельно поверхні, а глибше у кристалі спостерігалось наближення до їх об'ємних значень  $a_b$  (рис. 5.1). Ця залежність мала ступінчастий характер, вказуючи на явне розсіювання на одному, двох або трьох поверхневих шарах у спосіб, що нагадує дискретні сходинки. Крім того, ми виявили, що ці параметри дещо відрізняються залежно від азимутального напрямку падіння електронного променя, що можна пояснити варіаціями глибини проникнення електронного променя в кристал. Дійсно, відкритість більш глибоких шарів змінювалася при обертанні поверхні відносно променя навколо осі, перпендикулярної до площини поверхні.

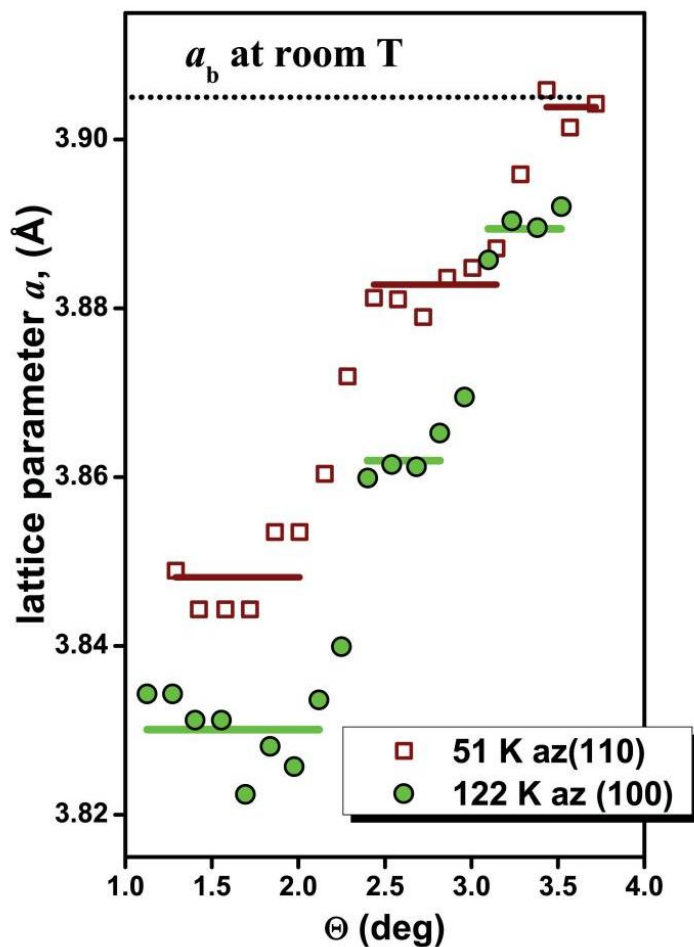


Рис. 5.1. Залежності від глибини в кристалі параметрів поверхневої ґратки для двох азимутальних напрямків  $[110]$  і  $[100]$  електронного пучка при  $T = 51$  К і  $T = 122$  К відповідно.

Розбіжність між параметрами поверхневої ґратки в площинах, паралельних поверхні, та їх відповідними об'ємними значеннями неминуче призводить до слабкої неспіврозмірності між параметрами ґратки в перших поверхневих шарах і параметрами в об'ємі. Щоб вирішити проблему розбіжності параметрів, ми припустили, що неспіврозмірність на поверхні відносно об'ємних параметрів може бути компенсована на краях сходинок. Сходинки можуть виникнути через невеликий кут зрізу ( $\sim 0,9^\circ$ ) між кристалографічною площиною  $(100)$  і фактичною поверхнею, що призводить до злегка ступінчастої поверхневої структури. Щоб перевірити



цю гіпотезу, ми проаналізували профілі взаємних стрижнів ґратки, паралельних поверхні, щоб оцінити розміри областей когерентного розсіювання. Вони являють собою майже ідеальні кристалічні області на поверхні, що беруть участь у процесі розсіювання. Використовуючи формулу Селякова-Шерера (2.5), використану для оцінки розмірів горбків у Розділі 2, ми розрахували розміри когерентних областей в залежності від кута дифракції, або, що теж саме, від глибини у кристалі. Аналізуючи профілі дифракції та їх напівширини, ми встановили дійсні розміри когерентних доменів, що приймають участь у формуванні картин дифракції залежно від глибини у кристалі.

Ці результати, представлені на рис. 5.2, демонструють, що когерентні області не є ідентичними в залежності від глибини від поверхні. Найбільший розмір ( $L_{\max} \approx 250 \text{ \AA}$ ) збігається з шириною сходинки, враховуючи кут зрізу ( $\sim 0,9^\circ$ ) і параметр ґратки ( $3,9 \text{ \AA}$ ) як висоту сходинки. Однак ближче до поверхні ці розміри стають більш ніж удвічі коротшими. Щоб пояснити цю поведінку, нам неминуче потрібно припустити додаткові структурні зміни на поверхні, такі як дислокації невідповідності, орієнтовані вздовж ступінчастих терас. Схема на рис. 5.2 надає деталі сформованих поверхневих наноструктур.

Можна зробити висновок, що слабка неспіврозмірність на поверхні, яка виникає через різницю між паралельними параметрами поверхневої ґратки та об'ємними значеннями, може бути компенсована наявністю ступінчастих країв і дислокацій невідповідності. У той час як ступінчасті краї забезпечують послаблення різниці параметрів ґратки на поверхні, введення дислокацій невідповідності робить ступінчасту архітектуру недосконалою, знижуючи її придатність для таких застосувань, як епітаксієне вирощування функціональних тонких плівок або гетероструктур.

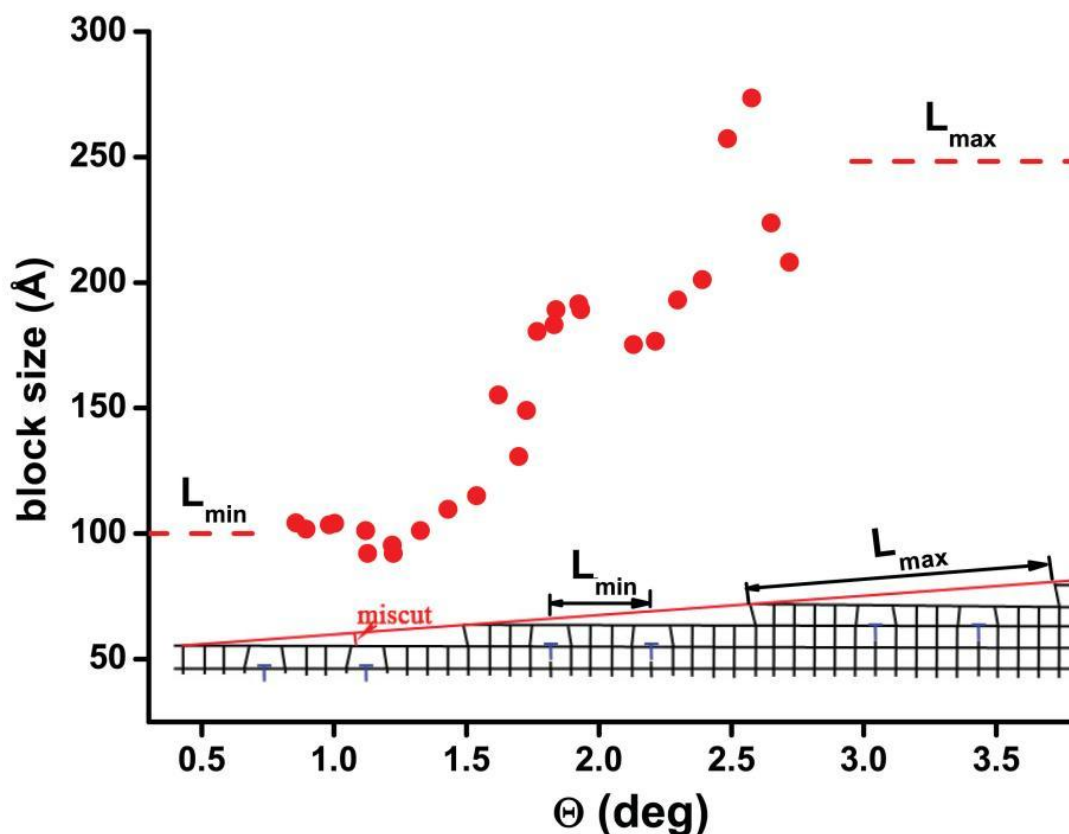


Рис. 5.2. Залежність середніх розмірів блоків на поверхні (001) монокристала STO від кута падіння пучка електронів і, відповідно, від глибини проникнення електронів у кристал. У нижній схемі моделі ми показуємо, як ці розміри можуть бути отримані з областей когерентного розсіювання на реальній кристалічній поверхні або збігатися з ними.

Цей небажаний ефект потенційно можна зменшити шляхом скорочення ширини сходинок, оскільки різниця в параметрах ґратки на поверхні та в об'ємі може бути більш ефективно зрелаксована лише на краях сходинок, роблячи крайні поверхні сходинок майже ідеальними. Досягнення коротших сходинок може бути можливим за рахунок збільшення кута зрізу відносно поверхні, як це розглядається в наступному розділі.

### 5.3. Терасовані поверхні

Характеристики поверхонь перовскіту в умовах, близьких до ідеальних, суттєво впливають на численні застосування та фундаментальні дослідження. Однак розуміння структури та властивостей справжніх ступінчастих поверхонь є складною проблемою, оскільки ці поверхні менш досліджено порівняно з їхніми ідеальними аналогами. У нашій роботі ми зосереджуємось на описі важливих особливостей, які виникають при різних ступінчастих поверхневих архітектурах.

Застосовуючи метод RHEED, ми досліджували поверхневу структуру STO, як описано в розділі 2, з кутом зрізу приблизно 7 градусів між фактичною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001). Важливо відзначити, що наші зразки були підготовлені таким чином, щоб кристалографічні напрямки [100] і [010] були, відповідно, точно нормальними і паралельними краям сходинок. Схематичний вигляд геометрії, використаної для запису дифракційних картин від терасової поверхні (001) SrTiO<sub>3</sub> зображено на рис. 5.3.

Отримані дифракційні картини істотно змінювалися в залежності від азимутального напрямку падіння електронного променя. Коли промінь був перпендикулярним до країв сходинки, дифракційні картини були загалом схожими на дифракційні картини від майже ідеальних поверхонь, за винятком розподілу інтенсивності вздовж стрижнів. Однак, коли електронний промінь був спрямований паралельно краям, ми спостерігали рефлекси з численними надструктурними деталями (рис. 5.4), яких не видно на дифракційних картинах для гладких неступінчастих поверхонь. Ці особливості містять цінну інформацію про різні аспекти відповідної геометрії поверхні [149]. Картина, показана на рис. 5.4, була отримана з безперервною зміною кута падіння електронного променя під час запису зображення, що дозволило нам спостерігати повну проекцію оберненої ґратки, притаманну розглянутій структурній геометрії.

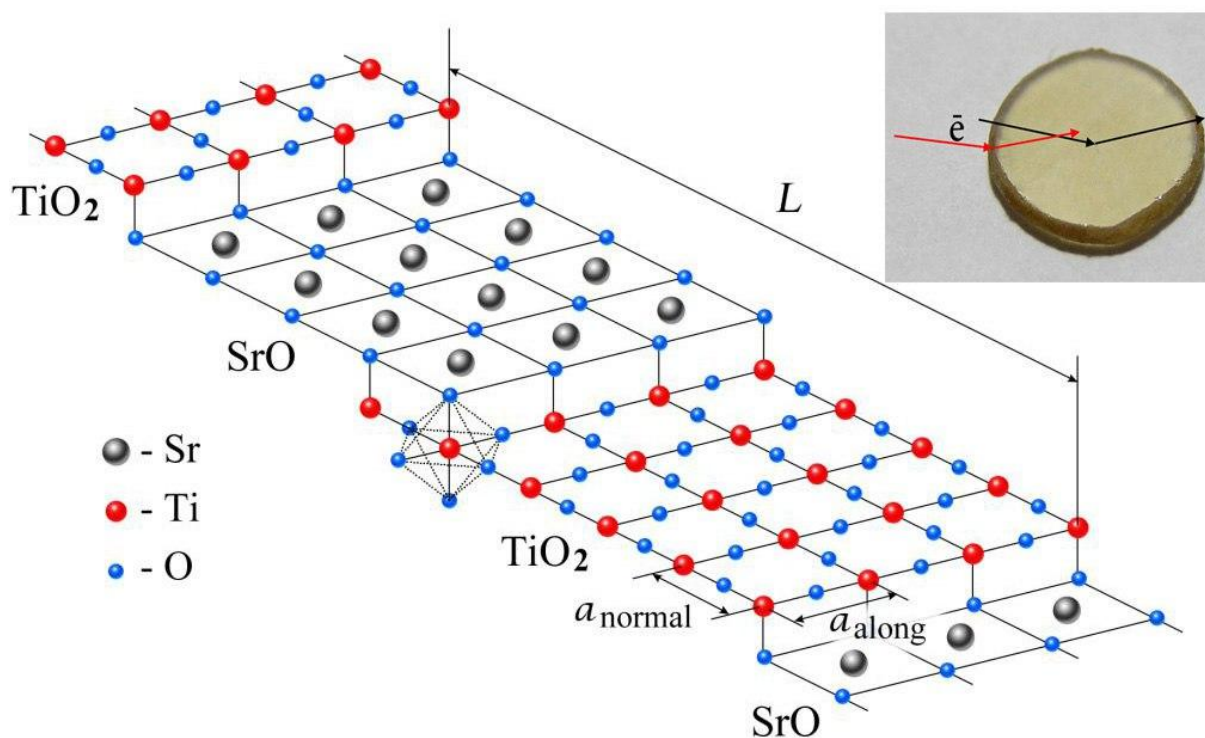


Рис. 5.3. Схематичний вигляд геометрії зйомки, використаної для запису дифракційних картин від терасової поверхні SrTiO<sub>3</sub> (001) з регулярними сходинками, утвореними внаслідок кута зрізу 7° між реальною гладкою поверхнею та кристалографічними площинами. Визначено та проаналізовано параметри ґратки поверхні у двох перпендикулярних напрямках вздовж країв сходинок та повернутих на 90° в нормальному напрямку до країв сходинок. На досліджуваному зразку SrTiO<sub>3</sub> показано напрямки падаючого та відбитого електронних пучків.

Порівнюючи дифракційне зображення на рис. 5.4 із зображенням, отриманим для майже ідеальної поверхні з дуже малим кутом зрізу приблизно 0,9 градусів на рис. 2.10, стає очевидним, що дифракційна картина на рис. 5.4 відображає два типи періодичності поверхневої ґратки: один із параметром  $a$  (псевдо)кубічної ґратки, а інший із періодом, рівним ширині  $L$  терас (або сходинок), утворених через більший кут зрізу близько 7 градусів.

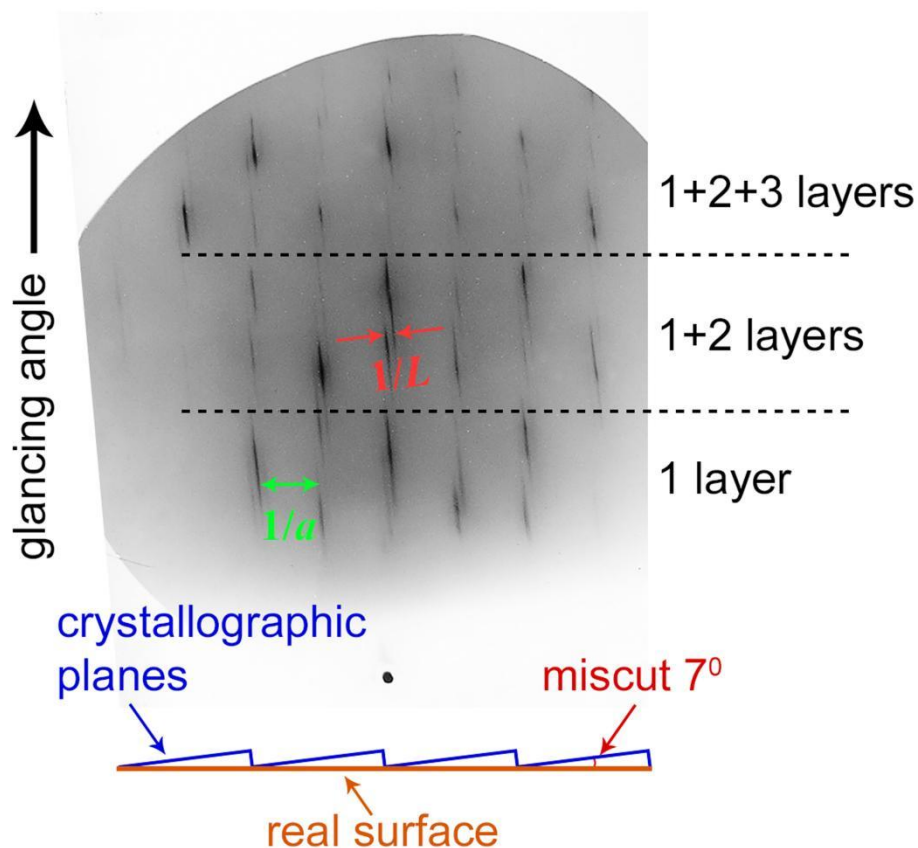


Рис. 5.4. Дифрактограма RHEED, отримана при  $T = 121$  К від поверхні (001) зразка STO, вирізаного з високоякісного монокристалу з кутом зрізу  $\sim 7^\circ$  між реальною плоскою поверхнею та кристалографічною площиною (001). Схема в нижній частині рисунку пояснює появу нових надструктурних особливостей, детально описаних у тексті.

На відміну від дифракційних картин від поверхонь з майже нульовими кутами зрізу, стрижні оберненої ґратки на рис. 5.4 не є суцільними. Стрижні, пов'язані з періодичністю  $a$ , але для терасових поверхонь розпадаються на фрагменти у вигляді витягнутих смуг, які можна розглядати як надструктурні відбиття. Кожна смуга є нормальною до реальних поверхонь, але не до кристалографічної площини (001). Відстані між смугами є зворотно пропорційними ширині тераси і за нашими розрахунками приблизно дорівнюють  $\sim 30$  Å для кута зрізу  $\sim 7$  градусів. Це означає, що дифракційні картини від ступінчастих поверхонь (рис. 5.4) демонструють новий вид періодичності, зумовленої регулярними

сходинками, з періодом, що дорівнює характерній довжині  $L$ , повторюваній ширині терас.

### **Висновки до розділу 5**

Дослідження атомарно гладких (001) поверхонь  $\text{SrTiO}_3$  виявило цікаві поверхневі особливості, які було детально проаналізовано. Завдяки методу RHEED в діапазоні температур від кімнатної до температури рідкого гелію були отримані дифракційні картини, властиві ідеальній геометрії для невеликих кутів зрізу. Важливо відзначити, що спостережені особливості дифракційних картин вказують на наявність специфічної періодичності, пов'язаної з регулярними сходами, сформованими при більших кутах зрізу.

Аналіз показав, що поверхнева симетрія та дефекти призводять до відмінностей у параметрах ґратки паралельно поверхні порівняно з об'ємними значеннями. Ця розбіжність призводить до слабкої неспіврозмірності між параметрами ґратки в поверхневих шарах і об'ємними значеннями, які релаксуються через ступінчасті краї та дислокації невідповідності. Окрім цього, збільшення куту зрізу між реальною гладкою поверхнею та кристалографічними площинами (001) призводить до утворення періодичних терас на поверхні STO.

Окрема увага була приділена дослідженню спеціальних поверхневих наноструктур на витравлених поверхнях, оброблених хімічно активними розчинниками. Знайдені наноструктури відкривають нові можливості для застосувань, які вимагають упорядкованої та контрольованої нанорозмірної архітектури.

Отже, отримані результати не лише поглиблюють наше розуміння властивостей поверхонь  $\text{SrTiO}_3$ , але і вказують на потенційні можливості застосування в різних областях, де важлива організація та контроль наноструктур.

## ВИСНОВКИ

В даній дисертаційній роботі представлено результати дослідження, які свідчать про досягнення нового рівня розуміння структури та морфології поверхні модельного перовскіту титанату стронцію. Застосовуючи унікальну методику зйомки методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття з безперервною зміною кута експозиції були отримані принципово нові дані та закономірності стосовно поверхневої симетрії, параметру поверхневої ґратки титанату стронцію залежно від номера поверхневого шару та в залежності від температури. У роботі проаналізовано фазові перетворення на поверхні та їх відмінності від переходів у об'ємі, а також досліджено поверхневі наноструктури, умови їх отримання та розглянуто численні потенційні застосування.

Серед багатьох результатів, отриманих у даній роботі, найголовнішими і пріоритетними є наступні:

1. Застосування унікальної методики зйомки методом дифракції високоенергетичних електронів на відбиття з безперервною зміною кута експозиції дозволило **вперше** спостерігати декілька нових ефектів залежно від номера поверхневого шару в кристалі аж до третьої, а іноді і до четвертої площини від поверхні.
2. **Вперше** встановлено, що характер залежностей параметрів поверхневої ґратки  $a$  «в площині» поверхні від глибини у кристалі чітко корелює з поверхневими станами і може служити індикатором певних станів. У рівновазі зазвичай спостерігаються зростаючі залежності  $a$  від глибини у кристалі, тоді як в областях структурних перетворень залежності є суто спадними з глибиною, якщо відповідне структурне перетворення розповсюджується не лише на поверхню, але й на об'єм.
3. Зафіксовано п'ять поверхневих структурних переходів. Три з них корелюють з відомими даними для об'єму, а саме з аномально високим

зростанням діелектричної проникності в об'ємі при низьких температурах, а також з антиферодисторсійним переходом при  $\sim 105$  К. Але на відміну від об'єму ці переходи не є локалізованими по температурі, а поширюються на інтервал температур, який може сягати декількох десятків градусів, як у останньому випадку. Дві інші спостережувані аномалії пов'язуються лише з поверхневими шарами і раніше не спостерігалися.

4. В областях температур, вільних від структурних змін, спостерігаються значення параметрів ґратки, характерні для зрелаксованих ґраток. **Вперше** встановлено окремі параметри ґратки  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  у перших трьох поверхневих шарах залежно від температури. У перших двох шарах виявлено сильне «площинне» стиснення параметрів ґратки при низьких температурах, а у третьому поверхнева ґратка розширена, що співпадає з теоретичними розрахунками для зрелаксованої поверхні (001) титанату стронцію методом DFT.
5. **Вперше** був розглянутий тип поверхневих наноструктур, що виникають завдяки неспіврозмірності поверхневої ґратки та об'єму. Було також створено та проаналізовано специфічні наноструктури у вигляді горбків на поверхні зі збереженням кристалографічної орієнтації, а також періодичні наноструктури, що виникають у вигляді ступенів на поверхнях з більшими кутами зрізу.

Представлена робота має не тільки фундаментальне значення, а й також може відігравати важливу роль у численних застосуваннях, де STO та інші перовскіти з потенційно очікуваною подібною поведінкою використовуються для вирішення багатьох задач, зокрема, пов'язаних з контрольованим виробництвом наноструктур з унікальними сегнетоелектричними властивостями або пошуком інших комбінацій матеріалів із конкретними цільовими функціональними застосуваннями.



## ПОДЯКИ

Дисертант вважає своїм приємним обов'язком висловити дуже глибоку подяку д.ф.-м.н. Нині Василівні Крайнюковій за її чудове керівництво роботою, навчання та передачу великої кількості знань в області фізики твердого тіла та фізики низьких температур, допомогу в усьому та постійну підтримку, незважаючи на те, в які важкі часи виконувалась дана робота.

Крім того, дисертант вдячний за участь в обговоренні результатів та підтримку відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України і окремо вдячний завідувачу відділом д.ф.-м.н., професору Долбину Олександрові Вітольдовичу. Також дисертант вдячний за допомогу вченому секретарю, к.ф.-м.н. Олександрові Миколайовичу Калиненку.

Додатково дисертант від чистого серця хоче подякувати за все своїм колегам Дмитру Дяченко та Максиму Кабаненку, з якими разом пройшов частину цього шляху.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, E.A. Kotomin, Low temperature structural transformations on the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *Low Temperature Physics* **46**, 740 (2020). Q3
2. **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, N.V. Krainyukova, Intrinsic nanostructures on the (001) surface of strontium titanate at low temperatures, *Low Temperature Physics* **46**, 1170 (2020). Q3
3. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, L.L. Rusevich, E.A. Kotomin, i J. Maier, Effect of ‘in-plane’ contraction on the (001) surface of the model perovskite SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Surface Science* **615**, 156297 (2023). Q1
4. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “Structural transformations on the (001) surface of strontium titanate at low temperatures” in Book of Abstracts «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020», 2020, Kharkiv, Ukraine, p. 145.
5. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “Nanostructures on the (001) surface of strontium titanate” in Book of Abstracts «II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2021, Kharkiv, Ukraine, p. 168.
6. **V. O. Hamalii**, N. V. Krainyukova, “In plane contraction on SrTiO<sub>3</sub> (001) surface by the RHEED method” in Book of Abstracts «III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics», 2023, Kharkiv, Ukraine, p. 155.
7. J. Reedijk, K. Poeppelemeier, *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*, Elsevier (2013)
8. P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Crystallogr Sect B* **53**, 32 (1997).
9. C.N.R. Rao, Perovskites, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* **707** (2003).

10. P. Kour, S. Kishore Pradhan, Perovskite Ferroelectric, Multifunctional Ferroelectric Materials (2021).
11. V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, Naturwissenschaften **14**, 477 (1926).
12. M. Johnsson, P. Lemmens, Crystallography and Chemistry of Perovskites, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials (2007).
13. A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, Acta Crystallogr Sect B **28**, 3384 (1972).
14. В.А. Головнин, И.А. Каплунов, О.В. Малышкина, Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов, Техносфера, Москва (2013).
15. U. Aschauer, N.A. Spaldin, Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO<sub>3</sub>, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 122203 (2014).
16. X. He, D. Bansal, B. Winn, S. Chi, L. Boatner, O. Delaire, Anharmonic Eigenvectors and Acoustic Phonon Disappearance in Quantum Paraelectric SrTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. Lett. **124**, (2020).
17. J. Prade, U. Schroder, W. Kress, F.W. de Wette, A.D. Kulkarni, Surface relaxation, surface reconstruction and surface dynamics close to the antiferrodistortive phase transition of SrTiO<sub>3</sub>(001) slabs with free SrO and TiO<sub>2</sub> surfaces, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 1 (1993).
18. W. Cochran, Crystal stability and the theory of ferroelectricity, Advances in Physics **9**, 387 (1960).
19. E.J. Samuelsen, E. Anderson, J. Feder (Eds.), Structural Phase Transitions and Soft Modes, Oslo Universitetsforlaget **189**, (1971).
20. G. Shirane, Neutron scattering studies of structural phase transitions at Brookhaven, Rev. Mod. Phys. **46**, 437 (1974).
21. J.F. Scott, Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions, Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).

22. H. Unoki, T. Sakudo, Electron Spin Resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{SrTiO}_3$  with Special Reference to the  $110^\circ\text{K}$  Phase Transition, *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 546 (1967).
23. L. Rimai, G.A. deMars, Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates, *Phys. Rev.* **127**, 702 (1962).
24. G. Shirane, Y. Yamada, Lattice-Dynamical Study of the  $110^\circ\text{K}$  Phase Transition in  $\text{SrTiO}_3$  *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).
25. A.D. Bruce, R.A. Cowley, G. Burns, Structural Phase Transitions, *Physics Today* **34**, 58 (1981).
26. K.A. Müller, Electron Paramagnetic Resonance of Manganese IV in  $\text{SrTiO}_3$  *Phys. Rev. Lett.* **2**, 341 (1959).
27. P.A. Fleury, J.F. Scott, J.M. Worlock, Soft Phonon Modes and the  $110^\circ\text{K}$  Phase Transition in  $\text{SrTiO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
28. H. Thomas, K.A. Müller, Structural Phase Transitions in Perovskite-Type Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1256 (1968).
29. A. Migliori, J.L. Sarrao, W.M. Visscher, T.M. Bell, M. Lei, Z. Fisk, R.G. Leisure, Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids, *Physica B: Condensed Matter* **183**, 1 (1993).
30. E. Blokhin, R.A. Evarestov, D. Gryaznov, E.A. Kotomin, J. Maier, Theoretical modeling of antiferrodistortive phase transition for  $\text{SrTiO}_3$  ultrathin films, *Phys. Rev. B* **88**, (2013).
31. F.W. Lytle, X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate, *Journal of Applied Physics* **35**, 2212 (1964).
32. R.A. Evarestov, E. Blokhin, D. Gryaznov, E.A. Kotomin, J. Maier, Phonon calculations in cubic and tetragonal phases of  $\text{SrTiO}_3$ : A comparative LCAO and plane-wave study, *Phys. Rev. B* **83**, (2011).

33. E. Zhou, J.-M. Raulot, H. Xu, H. Hao, Z. Shen, H. Liu, Structural, electronic, and optical properties of rare-earth-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite: A first-principles study, *Physica B: Condensed Matter* **643**, 414160 (2022).
34. Y. Mao, H. Zhou, S.S. Wong, Synthesis, properties, and applications of Perovskite-Phase metal oxide nanostructures, *Mater Matters* **5**(2), 50 (2010).
35. P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces, *Acta Crystallogr Sect B* **53**, 44 (1997).
36. C.-J. Eklund, C.J. Fennie, K.M. Rabe, Strain-induced ferroelectricity in orthorhombic CaTiO<sub>3</sub> from first principles, *Phys. Rev. B* **79**, (2009).
37. R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskites: The principal problems from a theoretical perspective, *Ferroelectrics* **150**, 1 (1993).
38. J.M. Rondinelli, N.A. Spaldin, Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations, *Advanced Materials* **23**, 3363 (2011).
39. W. Zhong, D. Vanderbilt, Competing Structural Instabilities in Cubic Perovskites, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
40. D. Vanderbilt, W. Zhong, First-principles theory of structural phase transitions for perovskites: Competing instabilities, *Ferroelectrics* **206**, 181 (1998).
41. N. Sai, D. Vanderbilt, First-principles study of ferroelectric and antiferrodistortive instabilities in tetragonal SrTiO<sub>3</sub> *Phys. Rev. B* **62**, 13942 (2000).
42. R. Loetzsch, A. Lübcke, I. Uschmann, E. Förster, V. Große, M. Thuerk, T. Koettig, F. Schmidl, P. Seidel, The cubic to tetragonal phase transition in single crystals near its surface under internal and external strains, *Applied Physics Letters* **96**, (2010).
43. M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, D. Machon, Pressure-temperature phase diagram of SrTiO<sub>3</sub> up to 53 GPa, *Phys. Rev. B* **81**, (2010).

44. A.V. Kityk, W. Schranz, P. Sondergeld, D. Havlik, E.K.H. Salje, J.F. Scott, Low-frequency superelasticity and nonlinear elastic behavior of SrTiO<sub>3</sub> crystals, *Phys. Rev. B* **61**, 946 (2000).
45. C. Ang, J.F. Scott, Z. Yu, H. Ledbetter, J.L. Baptista, Dielectric and ultrasonic anomalies at 16, 37, and 65 K in SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **59**, 6661 (1999).
46. R. Vacher, J. Pelous, B. Hennion, G. Coddens, E. Courtens, K.A. Müller, Anomalies in the TA-Phonon Branches of SrTiO<sub>3</sub> in the Quantum Paraelectric Regime, *Europhys. Lett.* **17**, 45 (1992).
47. O.-M. Nes, K.A. Müller, T. Suzuki, F. Fossheim, Elastic Anomalies in the Quantum Paraelectric Regime of SrTiO<sub>3</sub>, *Europhys. Lett.* **19**, 397 (1992).
48. A. Dejneka, V. Trepakov, L. Jastrabik, Spectroscopic ellipsometry of SrTiO<sub>3</sub> crystals applied to antiferrodistortive surface phase transition, *Physica Status Solidi (b)* **247**, 1951 (2010).
49. K.A. Müller, H. Burkard, SrTiO<sub>3</sub>: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
50. H. Taniguchi, M. Itoh, T. Yagi, Ideal Soft Mode-Type Quantum Phase Transition and Phase Coexistence at Quantum Critical Point in <sup>18</sup>O-Exchanged SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
51. J.L. Servoin, Y. Luspin, F. Gervais, Infrared dispersion in SrTiO<sub>3</sub> at high temperature, *Phys. Rev. B* **22**, 5501 (1980).
52. K. Kamarás, K.-L. Barth, F. Keilmann, R. Henn, M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, J. Kircher, P.L. Richards, J.-L. Stehlé, The low-temperature infrared optical functions of SrTiO<sub>3</sub> determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, *Journal of Applied Physics* **78**, 1235 (1995).
53. J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorný, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vaněk, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A.

Volkov, M. Dressel, R. Waser, Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries, Phys. Rev. B **64**, (2001).

54. S.E. Rowley, L.J. Spalek, R.P. Smith, M.P.M. Dean, M. Itoh, J.F. Scott, G.G. Lonzarich, S.S. Saxena, Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries, Nature Phys **10**, 367 (2014).

55. W. Peng, R. Tétot, G. Niu, E. Amzallag, B. Vilquin, J.-B. Brubach, P. Roy, Room-temperature soft mode and ferroelectric like polarization in SrTiO<sub>3</sub> ultrathin films: Infrared and ab initio study, Sci Rep **7**, (2017).

56. N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, K. Müller, Ferroelectric relaxation of the SrTiO<sub>3</sub>(100) surface, Phys. Rev. Lett. **62**, 2009 (1989).

57. T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, M. Kawai, Structure and electronic state of the TiO<sub>2</sub> and SrO terminated SrTiO<sub>3</sub>(100) surfaces, Surface Science **287-288**, 377 (1993).

58. M. Saghayezhian, S.M. Rezaei Sani, J. Zhang, E.W. Plummer, Rumpling and Enhanced Covalency at the SrTiO<sub>3</sub>(001) Surface, J. Phys. Chem. C **123**, 8086 (2018).

59. C.N.W. Darlington, D.A. O'Connor, The central mode in the critical scattering of X-rays by SrTiO<sub>3</sub>, J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 3561 (1976).

60. L. Bjerkan, K. Fossheim, Critical surface wave velocity near phase transitions, Solid State Commun. **21**, 1147 (1977).

61. R. A. Cowley and G. Shirane, On quasi-elastic scattering and surfaces in SrTiO<sub>3</sub>, J. Phys. C **11**, L939 (1978).

62. U. T. Hoechli, H. Rohrer, Separation of the  $D_{4h}$  and  $O_h$  Phases near the Surface of SrTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. Lett. **48**, 188 (1982).

63. A. Okazaki, N. Ohama, and K. A. Muller, X-ray diffraction data denying the hypothesis of surface  $D_{4h}$  in SrTiO<sub>3</sub>, J. Phys. C. **19**, 5019 (1986).

64. D. P. Osterman, K. Mohanty, and J. D. Axe, Depth dependence of strain, mosaicity and sharp component in the critical scattering of SrTiO<sub>3</sub>, *J. Phys. C* **24**, 2635 (1988).
65. U.S. Congress, Office of Technology Assessment, Power Sources for Remote Arctic Applications, Washington DC, Report No.:OTA-BP-ETI **129** (1994).
66. E. Heifets, E. Kotomin, V.A. Trepakov, Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO<sub>3</sub> perovskite: hybrid density functional study, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4845 (2006).
67. S. Piskunov, E.A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R.I. Eglitis, G. Borstel, Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO<sub>3</sub> perovskite (001) surfaces, *Surface Science* **575**, 75 (2005).
68. E. Heifets, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel, Ab initio modeling of surface structure for SrTiO<sub>3</sub> perovskite crystals, *Phys. Rev. B* **64**, (2001).
69. E. Heifets, S. Dorfman, D. Fuks, E. Kotomin, A. Gordon, Atomistic simulation of SrTiO<sub>3</sub> surface relaxation, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L347 (1998).
70. E.A. Kotomin, R.I. Eglitis, J. Maier, E. Heifets, Calculations of the atomic and electronic structure for SrTiO<sub>3</sub> perovskite thin films, *Thin Solid Films* **400**, 76 (2001).
71. Y.-Y. Pai, A. Tylan-Tyler, P. Irvin, J. Levy, Physics of SrTiO<sub>3</sub>-based heterostructures and nanostructures: a review, *Rep. Prog. Phys.* **81**, 036503 (2018).
72. D. Lee, H. Lu, Y. Gu, S.-Y. Choi, S.-D. Li, S. Ryu, T.R. Paudel, K. Song, E. Mikheev, S. Lee, S. Stemmer, D.A. Tenne, S.H. Oh, E.Y. Tsybal, X. Wu, L.-Q. Chen, A. Gruverman, C.B. Eom, Emergence of room-temperature ferroelectricity at reduced dimensions, *Science* **349**, 1314 (2015).



73. J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom, Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>, *Nature* **430**, 758 (2004).
74. E. Heifets, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel, First-principles calculations for SrTiO<sub>3</sub>(100) surface structure, *Surface Science* **513**, 211 (2002).
75. E. Heifets, S. Piskunov, E.A. Kotomin, Y.F. Zhukovskii, D.E. Ellis, Electronic structure and thermodynamic stability of double-layered SrTiO<sub>3</sub>(001) surfaces: Ab initio simulations, *Phys. Rev. B* **75**, (2007).
76. T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P.C. McIntyre, The Properties of Ferroelectric Films at Small Dimensions, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 263 (2000).
77. T. Li, S. Deng, H. Liu, S. Sun, H. Li, S. Hu, S. Liu, X. Xing, J. Chen, Strong Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO<sub>3</sub> Homoepitaxial Film, *Advanced Materials* **33**, (2021).
78. J. Woicik, H. Li, P. Zschack, E. Karapetrova, P. Ryan, C. Ashman, C. Hellberg, Anomalous lattice expansion of coherently strained SrTiO<sub>3</sub> thin films grown on Si(001) by kinetically controlled sequential deposition, *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
79. M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura, Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
80. A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W. Si, X.X. Xi, Soft-mode hardening in SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Nature* **404**, 373 (2000).
81. E.A. Kotomin, V. Alexandrov, D. Gryaznov, R.A. Evarestov, J. Maier, Confinement effects for ionic carriers in SrTiO<sub>3</sub> ultrathin films: first-principles calculations of oxygen vacancies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 923 (2011).

82. M. Arrigoni, E.A. Kotomin, J. Maier, First-principles Study of Perovskite Ultrathin Films: Stability and Confinement Effects, *Israel Journal of Chemistry* **57**, 509 (2016).
83. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Atomic Control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface, *Science* **266**, 1540 (1994).
84. L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **68**, 89 (2010).
85. A. Ikeda, T. Nishimura, T. Morishita, Y. Kido, Surface relaxation and rumpling of TiO<sub>2</sub>-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) determined by medium energy ion scattering, *Surface Science* **433-435**, 520 (1999).
86. M. Arrigoni, T.S. Bjørheim, E. Kotomin, J. Maier, First principles study of confinement effects for oxygen vacancies in BaZrO<sub>3</sub>(001) ultra-thin films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9902 (2016).
87. C. Cheng, K. Kunc, M.H. Lee, Structural relaxation and longitudinal dipole moment of SrTiO<sub>3</sub>(001)(1×1) Surfaces, *Phys. Rev. B* **62**, 10409 (2000).
88. A. Márquez-Herrera, V.M. Ovando-Medina, M.A. Corona-Rivera, E. Hernandez-Rodriguez, M. Zapata-Torres, E. Campos-Gonzalez, A. Guillen-Cervantes, O. Zelaya-Angel, M. Meléndez-Lira, A novel solvothermal route for obtaining strontium titanate nanoparticles, *J Nanopart Res* **15**, (2013).
89. J.M. Kiat, C. Bogicevic, P. Gemeiner, A. Al-Zein, F. Karolak, N. Guiblin, F. Porcher, B. Hehlen, Ll. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, R. Haumont, Structural investigation of strontium titanate nanoparticles and the core-shell model, *Phys. Rev. B* **87**, (2013).
90. T. Goto, P. Pulpan, T. Takei, Y. Kuroiwa, S. Wada, Preparation of Strontium Titanate / Barium Titanate Complex Nanoparticles Using New Titanium Chelate Compounds, *KEM* **445**, 175 (2010).

91. F. Voigts, T. Damjanovic, G. Borchardt, C. Argirusis, W. Maus-Friedrichs, Synthesis and Characterization of Strontium Titanate Nanoparticles as Potential High Temperature Oxygen Sensor Material, *Journal of Nanomaterials* **2006**, 1 (2006).
92. D.L. Polla, L.F. Francis, Ferroelectric Thin Films in Microelectromechanical Systems Applications, *MRS Bull.* **21**, 59 (1996).
93. J.G. Bednorz, K.A. Müller, Perovskite-Type Oxides — the New Approach to High- $T_c$  Superconductivity, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 735 (1988).
94. X. Li, B. Fauqué, Z. Zhu, K. Behnia, Phonon Thermal Hall Effect in Strontium Titanate, *Phys. Rev. Lett.* **124**, (2020).
95. S.R. Popuri, A.J.M. Scott, R.A. Downie, M.A. Hall, E. Suard, R. Decourt, M. Pollet, J.-W.G. Bos, Glass-like thermal conductivity in SrTiO<sub>3</sub> thermoelectrics induced by A-site vacancies, *RSC Adv.* **4**, 33720 (2014).
96. Z. Lu, H. Zhang, W. Lei, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient SrTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Chem. Mater.* **28**, 925 (2016).
97. J.J. Urban, W.S. Yun, Q. Gu, H. Park, Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanorods Composed of Barium Titanate and Strontium Titanate, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1186 (2002).
98. J.R. Arce-Gamboa, G.G. Guzmán-Verri, Quantum ferroelectric instabilities in superconducting SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Materials* **2**, (2018).
99. D. van der Marel, F. Barantani, C.W. Rischau, Possible mechanism for superconductivity in doped SrTiO<sub>3</sub> *Phys. Rev. Research* **1**, (2019).
100. K. Ahadi, L. Galletti, Y. Li, S. Salmani-Rezaie, W. Wu, S. Stemmer, Enhancing superconductivity in SrTiO<sub>3</sub> films with strain, *Sci. Adv.* **5**, (2019).
101. Y. Tomioka, N. Shirakawa, K. Shibuya, I.H. Inoue, Enhanced superconductivity close to a non-magnetic quantum critical point in electron-doped strontium titanate, *Nat Commun* **10**, (2019).

102. C.S. Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.* **163**, 380 (1967).
103. A. Ohtomo, H.Y. Hwang, A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface, *Nature* **427**, 423 (2004).
104. S. Gariglio, M. Gabay, J.-M. Triscone, Research Update: Conductivity and beyond at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface, *APL Materials* **4**, 060701 (2016).
105. M. Minohara, Y. Hikita, C. Bell, H. Inoue, M. Hosoda, H.K. Sato, H. Kumigashira, M. Oshima, E. Ikenaga, H.Y. Hwang, Dielectric collapse at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) heterointerface under applied electric field, *Sci Rep* **7**, (2017).
106. M.N. Gastiasoro, J. Ruhman, R.M. Fernandes, Superconductivity in dilute SrTiO<sub>3</sub>: A review, *Annals of Physics* **417**, 168107 (2020).
107. I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, I. Sveklo, Epitaxial Strain and Superconductivity in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002).
108. A.P. Ramirez, Colossal magnetoresistance, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
109. J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials*, second ed., Wiley, New Jersey (2022).
110. R.A. McKee, F.J. Walker, M.F. Chisholm, Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3014 (1998).
111. G.Z. Yang, H.B. Lu, F. Chen, T. Zhao, Z.H. Chen, Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films, *Journal of Crystal Growth* **227-228**, 929 (2001).
112. J. Mannhart, D.G. Schlom, Oxide Interfaces — An Opportunity for Electronics, *Science* **327**, 1607 (2010).

113. D.-W. Kim, D.-H. Kim, B.-S. Kang, T.W. Noh, D.R. Lee, K.-B. Lee, Roles of the first atomic layers in growth of SrTiO<sub>3</sub> films on LaAlO<sub>3</sub> substrates, *Applied Physics Letters* **74**, 2176 (1999).
114. G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, G. Hollinger, Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems, *Phys. Rev. B* **80**, (2009).
115. M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, History and challenges of barium titanate: Part II, *SCI SINTER* **40**, 235 (2008).
116. T.K. Song, J. Kim, S.-I. Kwun, Size effects on the quantum paraelectric SrTiO<sub>3</sub> nanocrystals, *Solid State Communications* **97**, 143 (1996).
117. G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics* **58**, 1619 (1985).
118. J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis, *ACS Catal.* **4**, 2917 (2014).
119. E.A. Lombardo, M.A. Ulla, Perovskite oxides in catalysis: Past, present and future, *Res. Chem. Intermed.* **24**, 581 (1998).
120. G. Pudmich, Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* **135**, 433 (2000).
121. T. Kolodiazhnyi, A. Petric, The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO<sub>3</sub> for SOFC Anodes, *J Electroceram* **15**, 5 (2005).
122. J. Pérez-Ramírez, B. Vigeland, Perovskite Membranes in Ammonia Oxidation: Towards Process Intensification in Nitric Acid Manufacture, *Angew Chem Int Ed* **44**, 1112 (2005).
123. O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, The Physics of Ferroelectric Memories, *Physics Today* **51**, 22 (1998).
124. Basceri, C., Streiffer, S.K., Kingon, A.I., Waser, R., The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-

textured (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films grown by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **82** (5), 2497-2504 (1997).

125. M. Popovici, A. Belmonte, H. Oh, G. Potoms, J. Meersschaut, O. Richard, H. Hody, S. Van Elshocht, R. Delhougne, L. Goux, G.S. Kar, High-performance (EOT<0.4nm, Jg~10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>) ALD-deposited Ru/SrTiO<sub>3</sub> stack for next generations DRAM pillar capacitor, 2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) (2018).

126. S.-Y. Chung, I.-D. Kim, S.-J.L. Kang, Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate, *Nature Mater* **3**, 774 (2004).

127. R. Khachatryan, J. Wehner, Y.A. Genenko, Correlated polarization-switching kinetics in bulk polycrystalline ferroelectrics: A self-consistent mesoscopic switching model, *Phys. Rev. B* **96**, (2017).

128. R. Khachatryan, Y.A. Genenko, Correlated polarization-switching kinetics in bulk polycrystalline ferroelectrics. II. Impact of crystalline phase symmetries, *Phys. Rev. B* **98**, (2018).

129. Y.A. Genenko, R. Khachatryan, J. Schultheiß, A. Ossipov, J.E. Daniels, J. Koruza, Stochastic multistep polarization switching in ferroelectrics, *Phys. Rev. B* **97**, (2018).

130. S. Brittman, G.W.P. Adhyaksa, E.C. Garnett, The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications, *MRS Communications* **5**, 7 (2015).

131. E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, G. Sangiovanni, Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells, *Phys. Rev. Lett.* **110**, (2013).

132. L. Wang, Y. Li, A. Bera, C. Ma, F. Jin, K. Yuan, W. Yin, A. David, W. Chen, W. Wu, W. Prellier, S. Wei, T. Wu, Device Performance of the Mott Insulator LaVO<sub>3</sub> as a Photovoltaic Material, *Phys. Rev. Applied* **3**, (2015).

133. B.K. Ravidas, A. Das, M.K. Roy, D.P. Samajdar, An Exploration of Photovoltaic Performance of the Rb<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> using DFT and SCAPS-1D, 2023 IEEE Devices for Integrated Circuit (DevIC) (2023).
134. M.C. Tarun, F.A. Selim, M.D. McCluskey, Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate, *Phys. Rev. Lett.* **111**, (2013).
135. M. Naito, H. Sato, Reflection high-energy electron diffraction study on the SrTiO<sub>3</sub> surface structure, *Physica C: Superconductivity* **229**, 1 (1994).
136. N.V. Krainyukova, V.V. Butskii, Evidence for a low-temperature phase transition on the SrTiO<sub>3</sub> (001) surface, *Surface Science* **454-456**, 628 (2000).
137. L. Gu, H. Wei, Z. Peng, H. Wu, Defects enhanced photocatalytic performances in SrTiO<sub>3</sub> using laser-melting treatment, *J. Mater. Res.* **32**, 748 (2016).
138. Yu.I. Yuzyuk, Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review, *Phys. Solid State* **54**, 1026 (2012).
139. S. Hasegawa, Reflection High-Energy Electron Diffraction, *Characterization of Materials* **1** (2012).
140. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush et al., *CRYSTAL17 User's Manual*, University of Torino (2017)
141. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *WIREs Comput Mol Sci* **8**, (2018).
142. D.I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, and Ph. Ghosez, Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction

of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides, *Phys. Rev. B* **77**, (2008).

143. L.L. Rusevich, M. Tyunina, E.A. Kotomin, N. Nepomniashchaia, A. Dejneka, The electronic properties of  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  with oxygen vacancies or substitutions, *Sci Rep* **11**, (2021).

144. L.L. Rusevich, G. Zvejniaks, E.A. Kotomin, M.M. Kržmanc, A. Meden, Š. Kunej, I.D. Vlaicu, Theoretical and Experimental Study of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  Perovskite Solid Solutions and  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  Heterostructures, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2031 (2019).

145. G. Zvejniaks, L.L. Rusevich, D. Gryaznov, E.A. Kotomin, Interface-induced enhancement of piezoelectricity in the  $(\text{SrTiO}_3)_m/(\text{BaTiO}_3)_{M-m}$  superlattice for energy harvesting applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 23541 (2019).

146. S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Bulk properties and electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  perovskites: an ab initio HF/DFT study, *Computational Materials Science* **29**, 165 (2004).

147. N.V. Krainyukova and V.V. Butskii, Incommensurability imposed by the low-temperature phase transition at the (001) surface of  $\text{SrTiO}_3$ , *Applied Surface Science* **235**, 43 (2004).

148. C. Song, X. Li, Y. Jiang, X. Wang, J. Yao, S. Meng, J. Zhang, Real-Space Imaging of Orbital Selectivity on  $\text{SrTiO}_3(001)$  Surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 37279 (2019).

149. N.V. Krainyukova, V.V. Butskii, RHEED study of stepped (001) surface of strontium titanate, *Applied Surface Science* **235**, 32 (2004).



## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, E.A. Kotomin, Low temperature structural transformations on the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *Low Temperature Physics* **46**, 740 (2020).

Q3

DOI: [10.1063/10.0001372](https://doi.org/10.1063/10.0001372)

2. **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, N.V. Krainyukova, Intrinsic nanostructures on the (001) surface of strontium titanate at low temperatures, *Low Temperature Physics* **46**, 1170 (2020). Q3

DOI: [10.1063/10.0002470](https://doi.org/10.1063/10.0002470)

3. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, L.L. Rusevich, E.A. Kotomin, i J. Maier, Effect of ‘in-plane’ contraction on the (001) surface of the model perovskite SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Surface Science* **615**, 156297 (2023). Q1

DOI: [10.1016/j.apsusc.2022.156297](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156297)

**ДОДАТОК Б****ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020", (CM&LTP 2020), 8-14 June, 2020, Kharkiv, Ukraine
2. II International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021", (CM&LTP 2021), 6-12 June, 2021, Kharkiv, Ukraine
3. III International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2023", (CM&LTP 2023), 5-11 June, 2023, Kharkiv, Ukraine