

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

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 SrTiO₃ 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 SrTiO₃, *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 SrTiO₃ (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.

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

*LIST OF PUBLICATIONS OF THE CANDIDATE BY THE TOPIC OF THE
DISSERTATION*

Scientific works in which the main results of the dissertation are published:

4. N.V. Krainyukova, **V.O. Hamalii**, A.V. Peschanskii, A.I. Popov, E.A. Kotomin, Low temperature structural transformations on the (001) surface of SrTiO₃ single crystals, *Low Temperature Physics* **46**, 740 (2020).
<https://doi.org/10.1063/10.0001372> Q3
5. **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
6. 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 SrTiO₃, *Applied Surface Science* **615**, 156297 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156297> Q1

Scientific works certifying the approbation of the results:

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.

V. O. Hamalii, N. V. Krainyukova, “In plane contraction on SrTiO₃ (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.

Володимир ГАМАЛІЙ

