

Оптические свойства сверхрешетки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(\text{Bi}_{0.82},\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$

© В.Б. Широков,^{1,2} Ю.И. Головки,¹ В.М. Мухортов,^{1,2} Ю.В. Ревинский¹

¹ Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 12 июля 2013 г.)

Гетероэпитаксиальная многослойная структура $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/(\text{Bi}_{0.82},\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ получена методом последовательного напыления 20 слоев $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и $(\text{Bi}_{0.82},\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ толщиной 4 нм каждый методом высокочастотного распыления по слоевому механизму роста на монокристаллической подложке оксида магния. Структурное совершенство пленок изучено методами рентгеновской дифракции. Пропускание исследовано в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Спектры обработаны с использованием дисперсионной формулы для диэлектрической проницаемости в виде суммы осцилляторов с учетом релаксации, что позволило выделить прямые и непрямые переходы. Край поглощения сверхрешетки оценен для прямых переходов как 3.78 eV при общей толщине 80 нм.

Введение

Многослойные структуры в виде периодически чередующихся пар слоев разных материалов, получивших название сверхрешетки (СР), давно привлекают внимание исследователей, так как присутствие дополнительной периодичности в многослойных материалах часто приводит к уникальным физическим свойствам. СР также являются полезными системами для изучения тонких пленок, границ раздела и эффектов роста одного материала на другом. Создание многослойных структур сегнетоэлектрик–мультиферроик является альтернативным подходом к управлению электрофизическими свойствами мультиферроиков (повышения его магнитной восприимчивости). В последние годы предприняты попытки по созданию многослойных гетероструктур для нескольких соединений сегнетоэлектриков и магнитоэлектрических веществ таких как $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [1–3], $(\text{Pr}_{0.88}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3)/(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3)$ [4], $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [5], $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ [6], где в качестве подложки используется срез SrTiO_3 (100) или использование $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ в качестве буферного слоя [7] при осаждении BiFeO_3 (BFO), легированного Nd, на MgO.

В настоящей работе нами проведены измерения структурных и оптических свойств весьма перспективных многослойных структур с чередующимися слоями сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) и мультиферроика $(\text{Bi}_{0.82},\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO), выращенных на монокристаллической подложке (001) MgO с двухсторонней полировкой.

Экспериментальная часть

Для получения многослойных структур BNFO/BST на (001) срезах монокристаллов MgO использовались

высокочастотные (ВЧ) распылительные системы „Плазма 50 СЭ“, где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Основное отличие используемой методики осаждения от известных аналогов состоит в использовании сильноточного высокочастотного разряда. Подводимая ВЧ мощность (80 W/cm^2), высокое давление кислорода (0.6 Torr) и специальная геометрия электродов позволяли распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц сложного оксида, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки. Используемая нами методика высокочастотного распыления ранее была успешно применена для получения эпитаксиальных пленок титаната бария–стронция [8]. Керамическая мишень, использованная для осаждения пленок BNFO, имеет ромбоэдрически искаженную перовскитную ячейку с параметрами при комнатной температуре (в гексагональной установке) $a = b = 0.558 \text{ nm}$, $c = 1.39 \text{ nm}$. Температура подложки в процессе напыления BNFO на MgO (100) для монокристаллического роста пленки составляет 613 К, что ниже температур T_N и T_C для BFO. Оптимальная температура подложки при осаждении BST в монокристаллическом состоянии составляла 870 К. Проведенное дополнительное исследование показало, что при осаждении BST на предварительно осажденную пленку BNFO не приводит в последней к структурным и фазовым изменениям.

Толщина пленок определялась по времени напыления и уточнялась по глубине канавки травления, измеренной на атомном силовом микроскопе (АСМ) „Интегра“ фирмы НТ-МДТ. Спектрофотометрия коэффициента пропускания для пленок осуществлялась на спектрометре Backman Du800 в диапазоне длин волн 190–1100 нм (1.1–6.5 eV).

Формирование сверхрешетки было выявлено для структур, состоящих из чередующихся слоев BST и

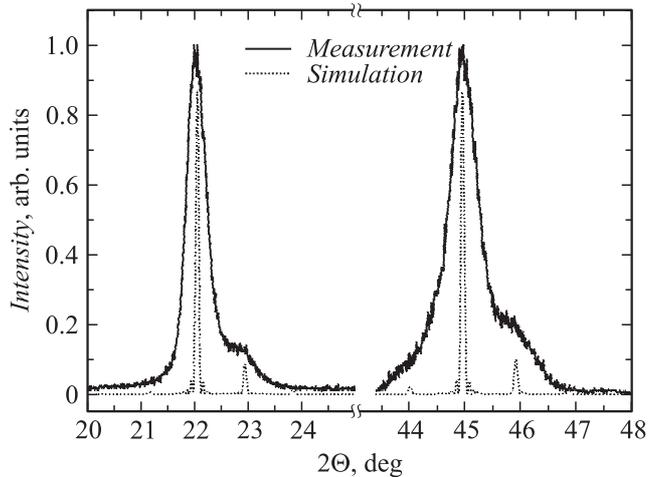


Рис. 1. Экспериментальный профиль отражений (001) и (002) и их представление в виде трех линий.

BNFO при толщине каждого слоя меньше 40 nm. На рис. 1 приведены результаты рентгенодифракционного 2θ -сканирования в интервале углов от 20° до 50° многослойной структуры, состоящей из 20 чередующихся пар слоев BST–BNFO, на подложке MgO (100). На рентгенограмме присутствуют только отражения (001) от многослойной структуры BST–BNFO и отражения (002) от подложки MgO (на рисунке не приведены), что свидетельствует об ориентации оси [001] пленки параллельно оси [001] подложки MgO. Примесные фазы обнаружены не были. Вертикальная разориентировка относительно нормали к подложке, определенная по ширинам кривых качания отражения (002) пленки, составляет $\sim 2^\circ$.

Качественный анализ формы экспериментальных кривых отражения (002) (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что полученная многослойная структура представляет собой сверхрешетку. Полученную экспериментальную кривую нельзя интерпретировать как наложение двух независимых слоев от BST и BNFO. Данный профиль можно представить как состоящий из трех линий так называемых сателлитов, свидетельствующих о наличии сверхрешетки с периодом $L = L_{BST} + L_{BNFO}$. Используя связь углового расстояния между сателлитами с периодом L [9]:

$$L = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n)},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, n — позиция сателлита, L_{BST} — толщина слоя BST, L_{BNFO} — толщина слоя BNFO, получаем следующий результат: $L = 8$ nm. Это значение совпадает со значением, определенным по скорости роста пленки.

Нами смоделирована рентгенограмма для этой многослойной структуры (рис. 1), следуя процедуре, описанной в работе [9]. Моделирование основано на стандартной рентгенодифракционной теории с использованием

в качестве переменных параметров межплоскостные расстояния BST и BNFO, а также индивидуальные толщины каждого слоя. В этой модели не учитывалась взаимная диффузия на границе раздела между слоями. В результате моделирования получено, что параметры ячейки вдоль нормали к подложке равны для слоя BST с толщиной в 10 элементарных ячеек $c = 0.4056$ nm, для слоя BNFO с толщиной в 10 элементарных ячеек $c = 0.3990$ nm. Расхождения в интенсивностях экспериментальных и теоретических пиков могут быть вызваны разной толщиной слоев, разупорядочением на границе раздела и т.д.

Рентгеновский дифрактометр предоставляет уникальную возможность непосредственного определения параметров элементарной ячейки, которые лежат в плоскости подложки по отражениям типа $hk0$. Для регистрации рефлексов $hk0$ от пленки использовалась съемка в горизонтальной плоскости в геометрии скользящего падения. При этом первичный пучок падает на поверхность пленки под углом $\omega = 0.3^\circ$, близким к критическому, а отражение регистрируется под углом 0.3° к поверхности образца. При такой геометрии съемки отражения от подложки не регистрируются.

В результате 2θ - ϕ -сканирования установлено, что угол между осями [100] и [010] как для BST, так и для BNFO равен 90° . Параметры примитивной перовскитной ячейки в плоскости подложки для слоев BST и для слоев BNFO одинаковы ($a = b = 0.3970$ nm) и меньше, чем у объемного материала, что свидетельствует о присутствии в пленке в плоскости подложки двумерных сжимающих напряжений.

Спектры пропускания многослойной структуры $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/(Bi_{0.82},Nd_{0.02})FeO_3$ в диапазоне длин волн 190–1100 nm приведены на рис. 2. На этом же рисунке приведен спектр пропускания подложки (сплошная линия без символов).

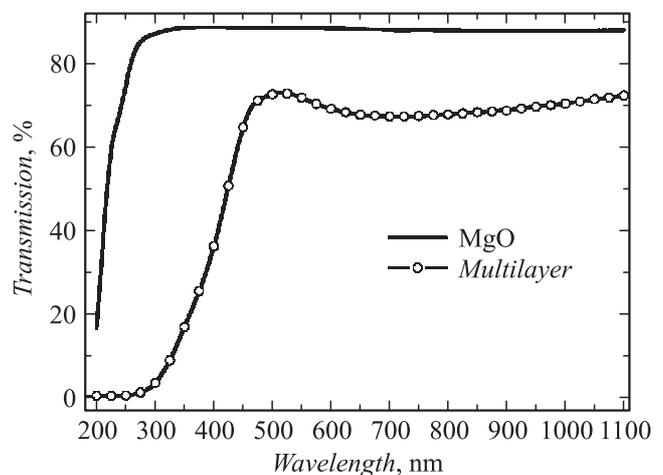


Рис. 2. Дисперсия пропускания многослойника $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/(Bi_{0.82},Nd_{0.02})FeO_3$ и подложки MgO толщиной 0.5 mm.

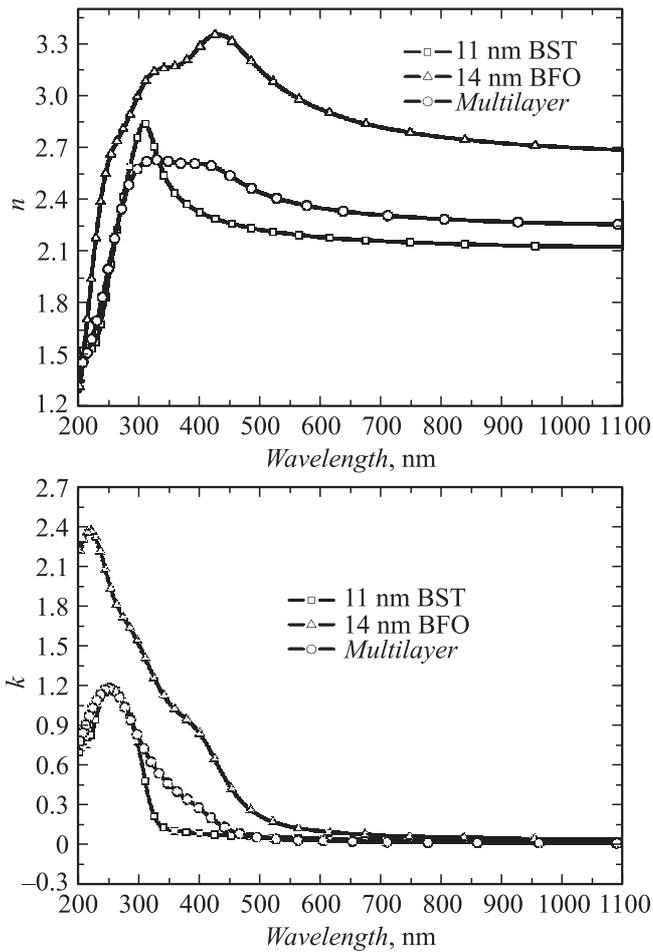


Рис. 3. Действительная часть n (индекс рефракции) и мнимая часть k (коэффициент экстинкции) показателя преломления эпитаксиальных тонких пленок BST, BNFO и многослойника.

Дисперсия показателя преломления

По результатам рентгеноструктурных данных полученную многослойную структуру из 20 слоев толщиной по 4 нм можно представить как однофазную пленку суммарной толщины, обладающей материальными константами, общими для всей многослойной структуры. Для обработки спектров (рис. 3) нами использовалась формула пропускания тонкой пленки на толстой подложке при падении излучения по нормали к плоскости пленки [10,11]

$$T = \frac{n_3 |t_{123}|^2 |t_{31}|^2 \exp(-2\alpha'')}{1 - |r_{321}|^2 |r_{31}|^2 \exp(-4\alpha'')}, \quad (1)$$

где $\alpha'' = 2\pi k_3 \frac{d}{\lambda}$, n_3, k_3 — действительная и мнимая части показателя преломления подложки, d — толщина подложки, а

$$t_{123} = \frac{t_{12} t_{23} \exp(i\delta)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(2i\delta)}, \quad r_{321} = \frac{r_{32} + r_{21} \exp(i\delta)}{1 + r_{32} r_{21} \exp(2i\delta)}. \quad (2)$$

Здесь

$$r_{ij} = \frac{n_j + ik_j - 1}{n_i + ik_i + 1}, \quad t_{ij} = 1 - r_{ij}, \quad \text{а } \delta = 2\pi(n_f + ik_f) \frac{h}{\lambda}.$$

Индекс 1 относится к воздуху: $n_1 = 1, k_1 = 0$, индекс 2 соответствует пленке, а индекс 3 — подложке.

Диэлектрическая проницаемость нами взята в виде суммы осцилляторов с учетом релаксации [12,13] при выполнении правила симметрии $\varepsilon(-\omega) = \varepsilon^*(\omega)$ [14]

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{i=0}^N \frac{f_i - if_{R,i}E}{E_i^2 - E^2 - i\gamma_i E}, \quad (3)$$

где E_i, γ_i, f_i — собственная энергия, затухание и интенсивность i -го осциллятора соответственно, $f_{R,i}$ — параметр, характеризующий состояние осциллятора под действием падающего излучения [12,13]. Параметры в (3) взяты в размерном виде для удобства сравнения осцилляторов разной энергии. Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости из (3) имеем

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \sum_{i=0}^N \frac{f_i(E_i^2 - E^2) + \gamma_i f_{R,i} E^2}{(E_i^2 - E^2)^2 + \gamma_i^2 E^2},$$

$$\varepsilon'' = \sum_{i=0}^N \frac{E(\gamma_i f_i - f_{R,i}(E_i^2 - E^2))}{(E_i^2 - E^2)^2 + \gamma_i^2 E^2}. \quad (4)$$

Параметры осцилляторов (3) для подложки мы взяли из результатов ранее обработанных спектров пропускания [13].

Аппроксимация спектров пропускания многослойной структуры осуществлялась по формуле (1) при увеличении количества осцилляторов (3) до тех пор, пока R -фактор не станет меньше 1%. Оказалось, что для нашей многослойной структуры достаточно учесть два осциллятора (3). Параметры осцилляторов многослойной структуры приведены в таблице.

При обработке спектров толщина многослойной структуры входила в число варьируемых параметров. Полученная таким образом толщина пленки является оптической толщиной. Расчетная толщина, оцененная по времени напыления — 80 нм, что ненамного отличается от оптической толщины 88.4 нм (таблица). В таблице жирным шрифтом выделен осциллятор, интенсивность которого почти на два порядка превышает интенсивность второго осциллятора. В последней

Параметры осцилляторов (3) многослойной структуры, вычисленные по спектрам пропускания (рис. 2)

	E_i , eV	γ_i , eV	f_i , eV ²	$f_{R,i}$, eV
$h = 88.4$ нм	2.96	0.85	0.24	0.59
$\varepsilon_\infty = 2.36$	4.62	2.11	47.82	3.0
$R = 0.28\%$				

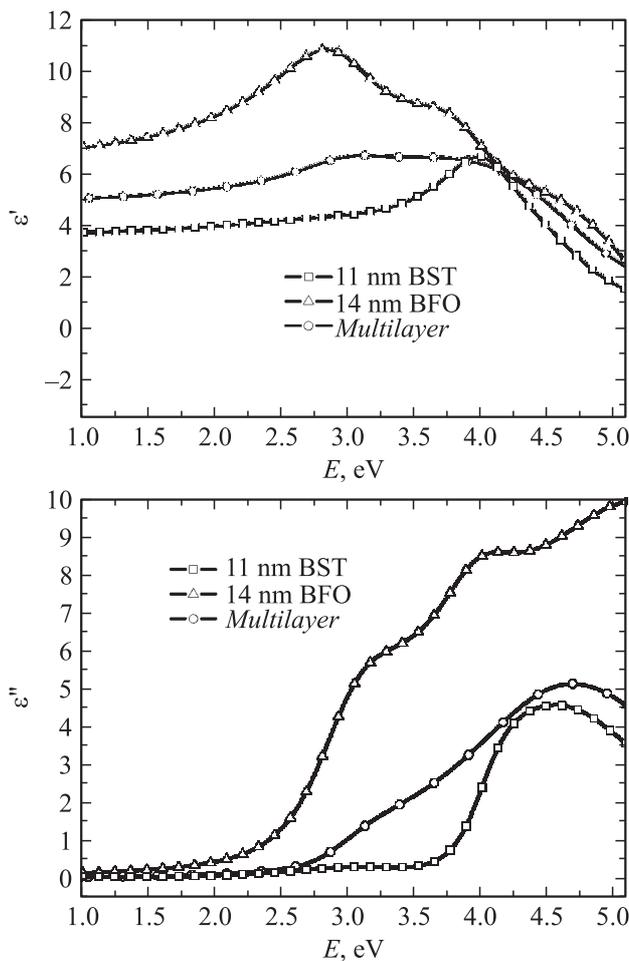


Рис. 4. Действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части диэлектрической проницаемости эпитаксиальных тонких пленок BST, BNFO и многослойника.

колонке таблицы приведены коэффициенты $f_{R,i}$, которые характеризуют релаксацию осциллятора от начала возбуждения классического осциллятора [12,13]. Для непрерывного процесса измерения этот коэффициент, учитывая квантовый характер, будет характеризовать заселенность возбужденных уровней соответствующего осциллятора. Наибольшую интенсивность в спектре возбуждения должны иметь прямые разрешенные переходы, как имеющие наибольшую вероятность. Поэтому осциллятор с энергией 4.6 eV следует отнести к основному межзонному переходу.

Сравнивая полученные результаты с предыдущими исследованиями монокристаллических пленок BST [13] и BNFO [15], можно утверждать, что электронная структура многослойника, характеризуемая краем поглощения, соответствует единой сверхструктуре. Константа $f_{R,i}$ (таблица) для основного перехода многослойника существенно больше, чем аналогичная для монокристаллических пленок [13,15], что говорит о большей степени заселенности уровня или о меньшей скорости перехода в основное состояние.

На рис. 3 приведены действительная n (индекс рефракции) и мнимая k (коэффициент экстинкции) части показателя преломления пленок BST, BNFO и многослойника. На рис. 4 приведены действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части диэлектрической проницаемости. Как видно из рис. 3, пленки прозрачны в области длин волн больших 600 nm. Показатель преломления многослойника, как и должно быть, занимает промежуточное значение между показателем преломления BST и BFO во всей области прозрачности.

Количественно оптическая ширина запрещенной щели E_g по зонной теории может быть оценена из спектральной зависимости соотношения $(\alpha''E)^2 = \text{const}(E - E_g)$ для прямых межзонных переходов (формула Таус-а), где коэффициент поглощения ϵ'' следующим образом связан с мнимой частью показателя преломления: $\alpha'' = \frac{2}{\hbar c} kE$. Для непрямых переходов степенная зависимость меняется: $(\alpha''E)^{1/2} = \text{const}(E - E_g)$. Аппроксимация графиков зависимостей $(\alpha''E)^2$ от энергии прямой линией в области резкого подъема поглощения дает значения E_g , равные 3.95, 2.81 и 3.78 eV, для пленок BST, BNFO и многослойника соответственно.

Заключение

Методом ВЧ-распыления получена гетероэпитаксиальная многослойная СР с периодом 8 nm $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/(Bi_{0.82},Nd_{0.02})FeO_3$ на подложке MgO (001). Рентгеноструктурные исследования подтвердили образование сверхрешетки по характерным для такой структуры сателлитам. Результаты теоретического моделирования полученных дифрактограмм позволили определить параметры ячейки вдоль нормали к подложке отдельных слоев BST и BNFO, которые равны $c = 0.3990$ и $c = 0.4056$ nm соответственно.

Рассматривая сверхрешетку как некоторый сплошной мегаматериал по своим основным оптическим характеристикам, он занимает промежуточное положение между BST и BNFO. Однако энергия основного (межзонного перехода) имеет значение 4.62 eV, что меньше чем BNFO (4.77 eV) и BST (5.37 eV), которые для пленочного состояния соответствуют значениям объемного материала.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-02-00251a, № 11-02-91056-НЦНИ_a).

Список литературы

- [1] Ortega N., Kumar A., Katiyar R.S., Rinaldi C. // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 5127–5142.
- [2] Zhou J.-P., He H., Shi Z., Nan C.-W. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 013 111(1–3).
- [3] Ortega N., Bhattacharya P., Katiyar R.S., Dutta P., Manivannan A., Seehra M.S., Takeuchi I., Majumder S.B. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 126 105(1–3).

- [4] *Murugavel P., Singh M.P., Prellier W., Mercey B., Simon Ch., Raveau B.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 103 914(1–4).
- [5] *Zheng H., Wang J., Loand S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R.* // Science. 2004. Vol. 303. P. 661–663.
- [6] *Toupet H., Shvartsman V.V., LeMarrec F., Borisov P., Kleemann W., Karkut M.* // Integrat. Ferroelectr. 2008. Vol. 100. P. 165–176.
- [7] *Головки Ю.И., Мухортов В.М., Бунина О.А., Захарченко И.Н., Анохин А.С., Широков В.Б., Юзюк Ю.И.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 7. С. 1336–1341.
- [8] *Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Tolmachev G.N., Klevtsov A.N.* // Ferroelectr. 2000. Vol. 247. P. 75–83; Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение // Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [9] *Le Marrec F., Farhi R., El Marssi M., Dellis J.L., Karkut M.G., Ariosa D.* // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. R6447.
- [10] *Stenzel O.* The Physics of Thin Film Optical Spectra. An Introduction. Berlin: Springer, 2005. 276 p.
- [11] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
- [12] *Широков В.Б.* // Опт. и спектр. 2012. Т. 112. № 1. С. 137–139.
- [13] *Широков В.Б., Головки Ю.И., Мухортов В.М.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 79–84.
- [14] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М: ГИТТЛ, 1957. 532 с.
- [15] *Широков В.Б., Головки Ю.И., Мухортов В.М.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 104–108.