

11,09

Оптические свойства пленок ниобата бария стронция SBN61

© В.Б. Широков^{1,2}, А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков^{1,2}, Ю.В. Ревинский¹

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

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 6 июля 2017 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2017 г.)

Методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода получены гетероэпитаксиальные пленки $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложках MgO (001). Ориентация пленок относительно подложки исследована по данным измерений рентгеновской дифракции. По результатам оптических измерений спектров пропускания определены параметры дисперсии диэлектрической проницаемости в видимом диапазоне. Установлено, что полученные пленки, по сравнению с монокристаллом, имеют большую ширину щели запрещенной зоны и меньший показатель преломления.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247).

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45801.228

1. Введение

Твердые растворы ниобата стронция-бария $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) [1] привлекают большое внимание исследователей благодаря своим электрооптическим [2], пироэлектрическим [3] и пьезоэлектрическим [4] свойствам, которые открывают большие перспективы их использования в устройствах микроэлектроники. Кристаллы SBN являются привлекательными материалами для новых оптико-электронных устройств. Особый интерес вызывают высокая фоторефрактивная чувствительность и большой электрооптический коэффициент r_{33} [5], что позволяет применять его для современных устройств оптической обработки данных [6], оптических накопителей [7] и оптического сопряжения [8].

Твердые растворы SBN при концентрации стронция x от 0.2 до 0.8 принадлежат к структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы [9]. Пространственная группа структуры — $P4bm$, а элементарная ячейка содержит пять формульных единиц $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ [10]. Параметры ячейки для состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) — $a = 12.456(1) \text{ \AA}$ и $c = 3.936(2) \text{ \AA}$ [11]. В структуре SBN имеются два неэквивалентных NbO_6 октаэдра, в центре которых расположены катионы ниобия. Катионы стронция заполняют каналы квадратного сечения. Каналы больших размеров (пятиугольного сечения) заполняют катионы и стронция и бария [12,13]. При изменении концентрационного соотношения Ba/Sr меняются параметры решетки [5,14], происходит перераспределение заполнения каналов атомами Ba и Sr [10,12,13]. При этом претерпевают изменения диэлектрические [5,15], оптические [16] и электрооптические [17,18] свойства. Перспективным материалом для применения являются тонкие пленки SBN. Наиболее интересны гетероэпитаксиальные пленки, которые получают методами

лазерной абляции (PLD) [19–25] и высокочастотным распылением [26,27] мишеней.

В данной работе исследуются свойства тонких пленок SBN61, синтезированных методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода на монокристаллических подложках MgO (001) среза. Для адекватного учета интерференционных эффектов при оптических измерениях использованы подложки с двухсторонней полировкой.

2. Методы получения и исследования объектов

Напыление пленок SBN61 на монокристаллические подложки MgO (001) выполнено на установке Плазма-50-СЭ по методике, описанной в [28]. Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались методами рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре „ДРОН-3М“ (CuK_α -излучение), оснащенного интенсиметром ИР-2, с использованием симметричного и асимметричного сканирования брэгговских отражений. Топография поверхности пленок SBN61 анализировалась на атомно-силовом микроскопе NTEGRA PRIMA фирмы НТ-МДТ (Россия). Измерения коэффициентов пропускания пленок SBN61 в оптическом диапазоне длин волн 190–1100 nm (1.1–6.5 eV) выполнены на спектрометре Backman Du800.

3. Экспериментальные результаты

В результате рентгенодифракционного сканирования в исследованных пленках не выявлено примесных фаз.

Рентгенограммы $\theta/2\theta$ сканирования исследованных гетероструктур SBN61/MgO (рис. 1) представляют собой набор (00 l) отражений от плоскостей пленки и подложки. Это указывает на сонаправленность осей [001] пленки и [001] подложки. Из полученных рентгенограмм определены одинаковые параметры решетки $a = 12.37(3) \text{ \AA}$, $c = 3.953(1) \text{ \AA}$; для пленок SBN61 35 и 115 min соответственно. Толщина пленок, по результатам предварительных исследований, на подложках-сколах линейно связана со временем напыления. Для выбранного режима напыления одна минута напыления соответствует толщине порядка 6 nm.

Доказательством эпитаксиального роста пленок SBN61 на подложке MgO является сопоставление φ сканирования рефлексов (221) пленки и (113) подложки (рис. 2, a, b). На φ сканировании отражения (221)

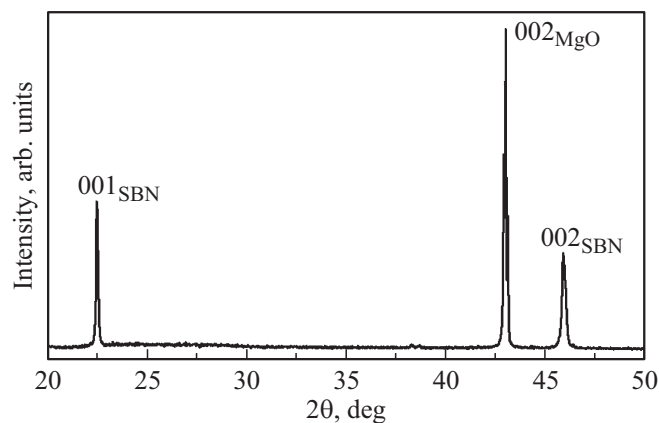


Рис. 1. Рентгенограмма $\theta/2\theta$ пленки SBN61/MgO толщиной 202 nm (35 min).

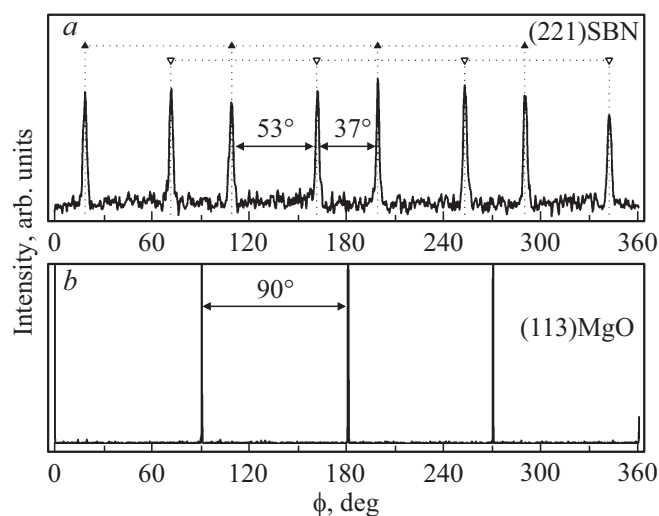


Рис. 2. a) — φ сканирование рефлекса (221) пленки SBN61, где заполненные символы соответствуют ориентационному домену с $+18.43^\circ$ между осями 100 пленки и 100 подложки, пустые символы соответствуют -18.43° ; b) — φ сканирование рефлекса (113) подложки MgO.

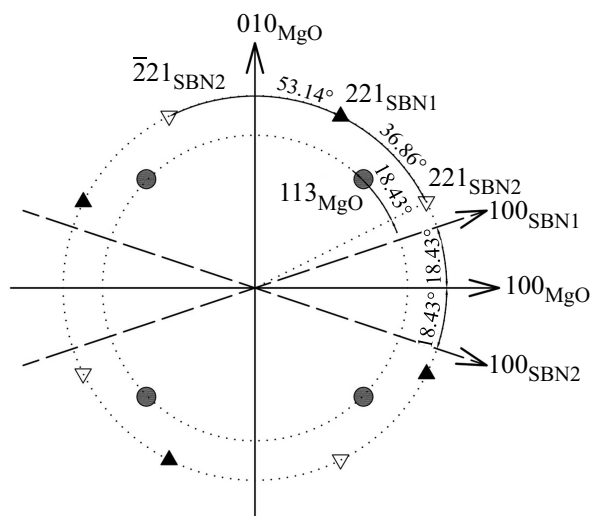


Рис. 3. Схема относительной ориентации рефлексов 221 пленки SBN и 113 подложки MgO, где заполненные треугольники (SBN1) соответствуют фазе с $+18.43^\circ$ между осями 100 пленки и 100 подложки, пустые треугольники (SBN2) соответствует -18.43° , а заполненные кружки соответствуют отражениям 113 подложки MgO.

пленки присутствует 8 максимумов, такое распределение максимумов соответствует двум ориентационным доменам SBN61 с углом между ними в 36.87° . Угловые положения отражений (113) подложки находятся на равном удалении (18.43°) от двух ближайших максимумов отражений (221) пленки, причем эти максимумы относятся к разным ориентационным доменам. Таким образом, получаем две симметричные относительно подложки ориентации с углом $\pm 18.43^\circ$ между осями [110] каждого из ориентационных доменов пленки и осью [110] подложки. Эпитаксиальные соотношения для исследованных пленок приведены в табл. 1 и графически проиллюстрированы на рис. 3. Вертикальная разориентировка (ширина на половине высоты кривой качания) слоев пленки составляет порядка 0.9° . Анализ полуширин асимметричных отражений от слоев пленки при φ сканировании, показал, что азимутальная разориентировка составляет менее 0.4° .

Топография поверхности полученных пленок SBN61 представлена на рис. 4. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок 1.9 и 4.0 nm для времен напыления 35 и 115 min соответственно. С учетом

Таблица 1. Эпитаксиальные соотношения для исследованных пленок SBN61 на монокристаллических подложках MgO

SBN1 ($+18.4^\circ$)	SBN2 (-18.4°)
$[001]_{\text{film}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$	$[001]_{\text{film}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$
$[010]_{\text{film}} \parallel [310]_{\text{MgO}}$	$[010]_{\text{film}} \parallel [3\bar{1}0]_{\text{MgO}}$
$[100]_{\text{film}} \parallel [\bar{1}30]_{\text{MgO}}$	$[100]_{\text{film}} \parallel [130]_{\text{MgO}}$

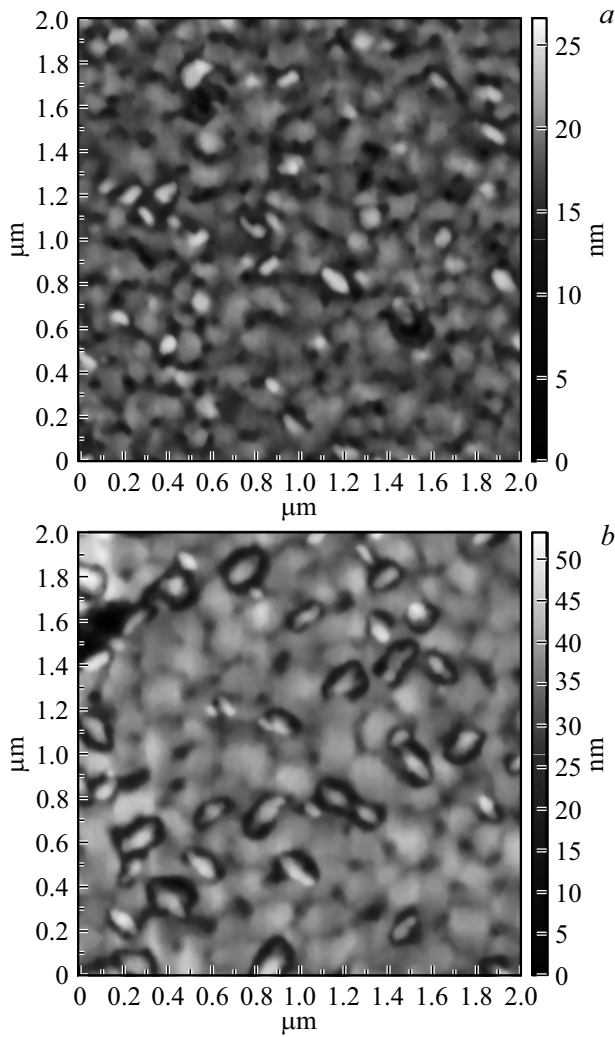


Рис. 4. АСМ изображение поверхности пленок SBN61 с временем (толщиной) напыления 35 min (a) и 115 min (b).

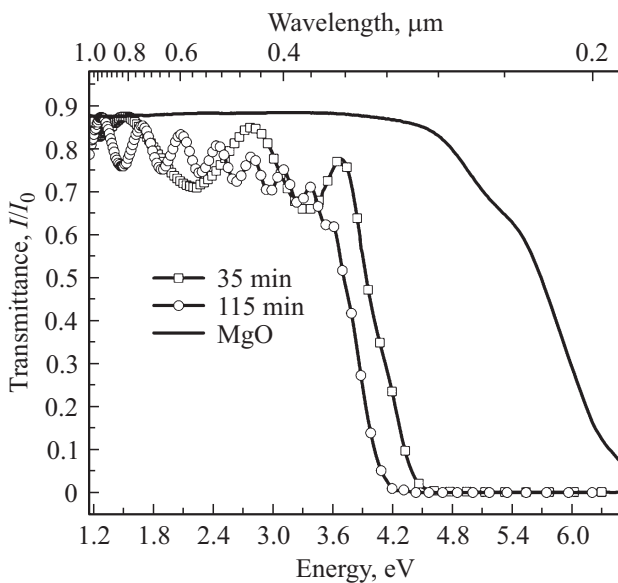


Рис. 5. Спектры пропускания пленок SBN61 на подложке MgO.

результатов измерений пленок с меньшим временем напыления наблюдается увеличение шероховатости при увеличении времени напыления.

Спектры пропускания подложки MgO и гетероструктур SBN61/MgO в оптическом диапазоне длин волн 190–1100 nm (1.1–6.5 eV) представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, граница спектра (край поглощения) пленок по энергиям уменьшается с увеличением их толщины. Для обработки спектров пропускания использована формула для пропускания тонкой пленки на толстой подложке при падении излучения по нормали к плоскости пленки [29]

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

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

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

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

Индекс 1 относится к воздуху: $n_1 = 1$, $k_1 = 0$, индекс 2 соответствует пленке: $n_2 = n_f$, $k_2 = k_f$, а индекс 3 нумерует показатель преломления подложки: $n_3 = n_S$, $k_3 = k_S$.

Дисперсионная формула для диэлектрической проницаемости нами взята в виде суммы осцилляторов с учетом релаксации [30,31] при выполнении правила симметрии $\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega)$ [32]

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

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. Параметры в (3) взяты в размерном виде для удобства сравнения осцилляторов разной энергии. Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости из (3) имеем

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

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

где действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости определены в (4).

Показатель преломления, используемый в вышеприведенных формулах (1) и (2), связан с диэлектрической

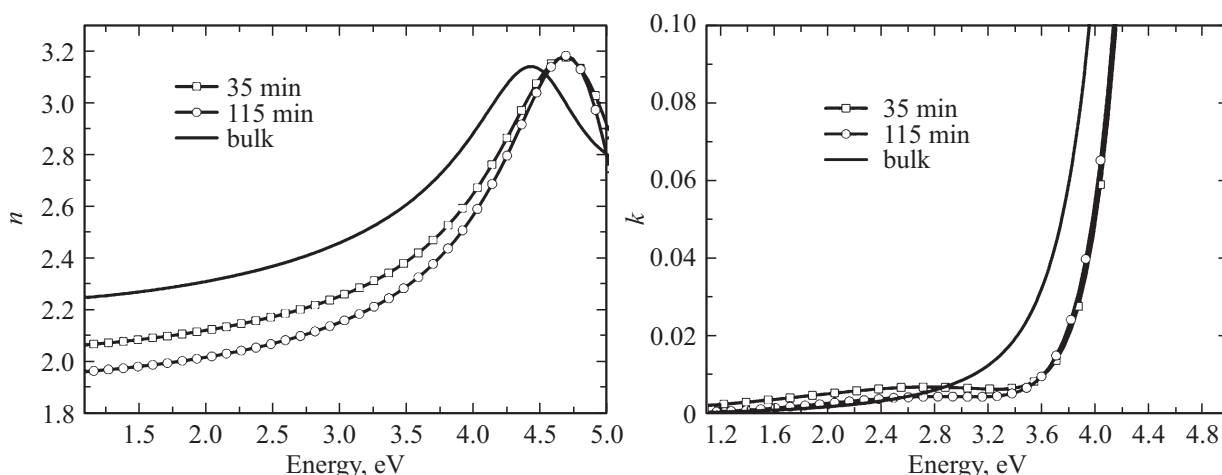


Рис. 6. Действительная часть n (индекс рефракции) и мнимая часть k (коэффициент экстинкции) показателя преломления тонких пленок SBN61 разной толщины.

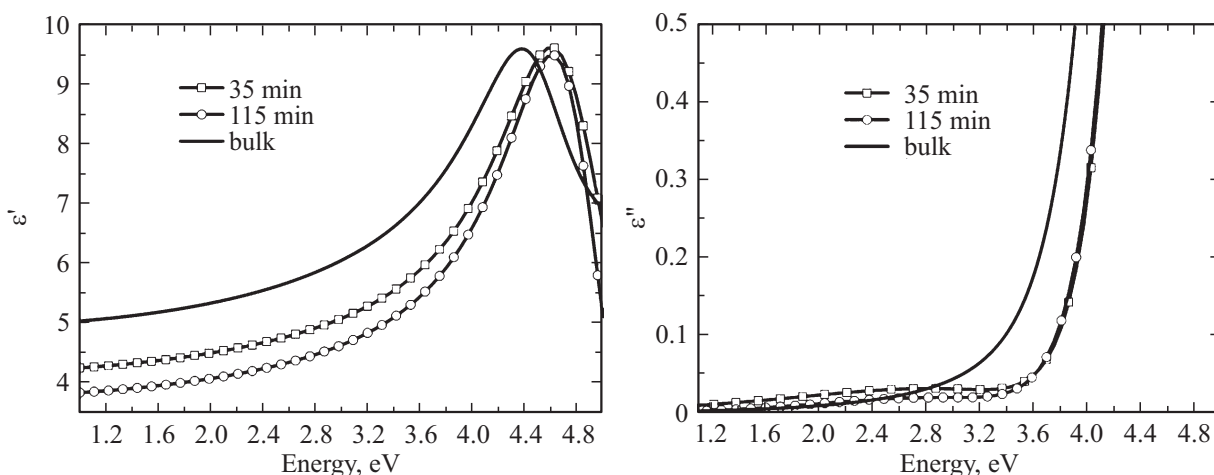


Рис. 7. Действительная часть ϵ' (слева) и мнимая часть ϵ'' (справа) диэлектрической проницаемости тонких пленок SBN61 разной толщины.

проницаемостью следующим образом

$$n = \frac{1}{2} \sqrt{2\epsilon' + 2\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}},$$

$$k = \frac{\epsilon''}{\sqrt{2\epsilon' + 2\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}}}. \quad (5)$$

Экспериментальные данные (рис. 2) обрабатывались по методу наименьших квадратов с использованием формул (1)–(5). Параметры осцилляторов для подложки MgO были определены ранее [30,31] и здесь не приводятся. Дисперсионная формула диэлектрической проницаемости для пленки SBN61 взята в виде двух осцилляторов из следующих соображений. Согласно расчетам из первых принципов, край поглощения в ниобатах с кислородным октаэдрическим окружением, формируется электронными переходами между зонами, образованными состояниями O^{2p} и Nb^{4d} . Энергии этих межзонных оптических переходов порядка 4.4 и 5.3 eV

(см., например, [33]). При вычислениях, толщина пленки входила в число варьируемых параметров. Полученная таким образом толщина пленки — оптическая толщина. Вычисления проводились до достижения сред-

Таблица 2. Параметры осцилляторов (5) для пленок SBN61 и подложки MgO, вычисленные по спектрам пропускания (рис. 5). (Обозначение параметров согласно формуле (4), σ — среднеквадратичное отклонение коэффициента пропускания (1) от экспериментальных значений.)

SBN61	h	ϵ_∞	E_i (eV)	γ_i	f_i	$f_{R,i}$
35 min $\sigma = 0.7\%$	202 nm	1.28	4.78	1.09	19.97	6.85
			5.91	4.85	70.74	0.6
115 min $\sigma = 1.4\%$	736 nm	1.35	4.84	0.95	31.35	5.90
			5.21	4.99	29.11	0.04
bulk $\sigma = 1.9\%$	—	1.90	4.52	0.90	10.55	2.89
			6.55	2.01	108.4	0.0

неквадратичного отклонения порядка одного процента. Результаты вычислений приведены в табл. 2. В таблице приведены также параметры для диэлектрической проницаемости объемного образца (bulk). Эти значения получены в результате обработки дисперсионных кривых для диэлектрической проницаемости (действительной и мнимой части), полученных в работе [34] по результатам эллипсометрических измерений для монокристалла SBN61.

На рис. 6 приведены дисперсионные кривые для действительной n (индекс рефракции) и мнимой k (коэффициент экстинкции) частей показателя преломления. На рис. 7 представлены дисперсионные кривые для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Здесь же приведены соответствующие кривые для объемного образца из [34]. Как видно из правой части рисунков, в длинноволновой части спектра ($E < 3.5$ eV), пленки 35 и 115 nm практически прозрачны.

Количественно оптическая ширина запрещенной щели E_g может быть оценена из спектральной зависимости соотношения $(\alpha''E)^2 = \text{const}(E - E_g)$ для прямых межзонных переходов, где коэффициент поглощения α'' связан с мнимой частью показателя преломления следующим образом

$$\alpha'' = \frac{2}{\hbar c} kE.$$

Аппроксимация графика зависимости $(\alpha''E)^2$ от энергии прямой линией в области резкого подъема поглощения дает значения 4.6 и 4.62 eV для пленок SBN61 с временем напыления 35 и 115 min соответственно. Для монокристалла вычисления дают значение 4.31 eV.

4. Обсуждение и выводы

Гетроэпитаксиальные пленки SBN61 разной толщины нанесены эпитаксиально на монокристаллические подложки MgO (001). Рентгенодифракционные данные показали соосность пленок и подложки вдоль тетрагонального (001) направления. В плоскости подложки пленки ориентированы двояко: ось $[100]_{\text{SBN}}$ пленки развернута на угол $\pm 18.43^\circ$ относительно оси $[100]_{\text{MgO}}$. Разворот в плоскости, по мнению [19], происходит из-за того, что такое расположение пленки соответствует минимуму деформации, а эти две ориентации ($\pm 18.43^\circ$) отвечают двум антифазным доменам. Объемный кристалл имеет параметры решетки $a_0 = 12.456 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.936 \text{ \AA}$ [11]. Из наших измерений следует, что параметры решетки пленок 35 и 115 nm равны $a = 12.37 \text{ \AA}$, $c = 3.953 \text{ \AA}$, т.е. пленки сжаты в плоскости подложки и вытянуты вдоль нормали к плоскости подложки. Для вынужденной деформации в плоскости пленки имеем $u_m = (a - a_0)/a_0 = -0.7\%$. Отметим, что объем элементарной ячейки пленки меньше, чем у объемного кристалла на 1%. Аналогичное явление наблюдается в пленках твердых растворов титаната бария стронция при слоевом механизме роста [35]. Данные работы [28]

и наши предварительные рентгеноструктурные исследования показали, что в пленках SBN61 при толщинах менее 150 nm наблюдается изменение параметров элементарной ячейки. Рассматриваемые пленки одинаково деформированы относительно объемного кристалла, поэтому интересен вопрос различия других свойств этих пленок, чем и был вызван выбор пленок этих толщин.

Выполнены измерения коэффициентов пропускания пленок в оптическом диапазоне, по которым определены параметры дисперсии диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Дисперсионные кривые для пленок 35 (202 nm) и 115 nm (736 nm) подобны дисперсионным кривым объемного кристалла, однако имеют меньшее значение действительной части показателя преломления. Пленки имеют прозрачный вид без цветовых оттенков.

Как видно из спектров пропускания, край оптического поглощения сдвигается в область меньших энергий при увеличении толщины пленки, что должно соответствовать уменьшению ширины запрещенной зоны пленок. Однако вычисления по формуле Тауца (Таус) не дают такой последовательности. Возможно, это связано с существованием в пленках сегнетоэлектрических доменов и структурных дефектов, нарушающих трансляционную периодичность, которая лежит в основе вывода формулы. Мы считаем, что более корректно, для оценки края поглощения и энергии перехода, характеризующего ширину запрещенной зоны, провести аппроксимацию спектров при учете в дисперсионной формуле для диэлектрической проницаемости только одного осциллятора. Энергия такого осциллятора будет соответствовать первому уровню энергии межзонного перехода, а минимальная энергия сечения на половине высоты пика мнимой части диэлектрической проницаемости будет качественно характеризовать ширину запрещенной зоны. В нашем случае такие вычисления дают значения энергии осцилляторов 4.67 и 4.40 eV для пленок SBN61 с временем напыления 35 и 115 min соответственно. Для ширины запрещенной зоны из таких вычислений получим соответственно 4.61 и 4.39 eV. Из сравнения видно, что ширина (затухание) осциллятора может вносить существенные коррективы в величину запрещенной зоны.

Авторы выражают благодарность Л.И. Ивлевой за предоставление порошка SBN61, Л.А. Резниченко за помощь в изготовлении керамической мишени

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] P.V. Lenzo, E.G. Spencer, A.A. Ballman. Appl. Phys. Lett. **11**, 23 (1967).
- [3] A.M. Glass. J. Appl. Phys. **40**, 4699 (1969).
- [4] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver. Ferroelectrics **51**, 3 (1983).

- [5] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, M.D. Ewbank, W. Hall. *Opt. Eng.* **26**, 392 (1987).
- [6] P. Yeh, A.E.T. Chiou. *Opt. Lett.* **12**, 138 (1987).
- [7] J.E. Ford, Y. Fainman. *J. Opt. Soc. Am. A* **9**, 1183 (1992).
- [8] G.L. Wood, W.W. Clark, M.J. Miller, E.J. Sharp, G.J. Salano, R.R. Neurgaonkar. *IEEE J. Quantum Electron* **23**, 2126 (1987).
- [9] J.R. Carruthers, M. Grasso. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1426 (1970).
- [10] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968).
- [11] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, И.В. Верин, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. *Кристаллография* **42**, 421 (1997).
- [12] M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith. *J. Mater. Sci.* **31**, 1435 (1996).
- [13] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. *ФТТ* **42**, 1668 (2000).
- [14] S. Podlozhenov, H.A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler. *Acta Cryst. B* **62**, 960 (2006).
- [15] T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski. *J. Cryst. Growth* **310**, 1464 (2008).
- [16] K. Dorywalski, B. Andriyevsky, C. Cobet, M. Piasecki, I.V. Kityk, N. Esser, T. Łukasiewicz, A. Patryn. *Opt. Mater.* **35**, 887 (2013).
- [17] А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов, И.А. Масляницын, В.Н. Молчанов, А.А. Русаков, В.И. Симонов, В.Д. Шигорин, Г.П. Шипуло. *Кристаллография* **20**, 1094 (1984).
- [18] R.R. Neurgaonkar, W.F. Hall, J.R. Oliver, W.W. Ho, W.K. Cory. *Ferroelectrics* **87**, 167 (1988).
- [19] S. Schwyn Thöny, K.E. Youden, J.S. Harris jr, L. Hesselink. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2018 (1994).
- [20] C.M. Rouleau, G.E. Jellison jr, D.B. Beach. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2990 (2003).
- [21] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy. *J. Appl. Phys.* **93**, 1718 (2003).
- [22] Z.R. Shen, H. Ye, C.L. Mak, T.Y. Yum, K.H. Wong. *Thin Solid Films* **515**, 3475 (2007).
- [23] A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, A. Tagantsev, N. Setter. *J. Eur. Cer. Soc.* **24**, 1573 (2004).
- [24] Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, H.L. Tam, K.W. Cheah. *Thin Solid Films* **519**, 52 (2010).
- [25] Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong. *AIP Advances* **1**, 032172 (2011).
- [26] M.K. Ryu, S.H. Lee, H.J. Joo, J.P. Kim, M.S. Jang, Y.S. Yang. *Ferroelectrics* **260**, 99 (2001).
- [27] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy. *J. Appl. Phys.* **93**, 1718 (2003).
- [28] Г.Н. Толмачев, А.П. Ковтун, И.Н. Захарченко, И.М. Алиев, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. *ФТТ* **57**, 2050 (2015).
- [29] O. Stenzel. *The Physics of Thin Film Optical Spectra. An Introduction.* Springer, Berlin (2005). 276 p.
- [30] В.Б. Широков. *Оптика и спектроскопия* **112**, 137 (2012).
- [31] В.Б. Широков, Ю.И. Головки, В.М. Мухортов. *ЖТФ* **82**, 79 (2012).
- [32] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред.* ГИТТЛ, М. (1957). 532 с.
- [33] S. Mamoun, A.E. Merad, L. Guilbert. *Comput. Mater. Sci.* **79**, 125 (2013).
- [34] K. Dorywalski, I. Maciejewski, T. Krzyżyński. *Mechatronics* **37**, 33 (2016).
- [35] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, С.В. Бирюков, А. Анохин, Ю.И. Юзюк. *ЖТФ* **86**, 93 (2016).