

УДК 621.372.8
 © 1990

ЗАТУХАНИЕ ПЭВ ($\nu=103 \text{ см}^{-1}$) И «МЯГКИЕ МОДЫ» В ПЛЕНКАХ $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

В. Вайчижаускас, Г. Н. Жижин, В. А. Яковлев

Исследованы температурные зависимости затухания поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) дальнего ИК диапазона ($\nu=103 \text{ см}^{-1}$) на пленках твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.9$ и 1.0). В точке фазового перехода обнаружен минимум, положение которого менялось от состава пленки. Результаты объясняются температурной зависимостью частоты и затухания «мягкой моды» (ММ). Установлено, что в материалах с сильно разнесенными частотами TO - и LO -фононов константа затухания ПЭВ практически не зависит от частоты ММ, а обусловлена ее затуханием.

Титанат бария является одним из наиболее широко изученных сегнетоэлектриков. BaTiO_3 выше температуры 120°C имеет кубическую структуру, а ниже — тетрагональную. Ряд важных свойств кристаллов связан с так называемыми мягкими модами (ММ) [1]. Для изучения ММ привлекались почти все методы исследования динамики кристаллической решетки, в том числе инфракрасная [2-7], КР [8-10], гиперкомбинационная [11] и поляритонная [12, 13] спектроскопия. Однако из-за неудобного расположения ММ в спектре и одновременно чрезвычайно большой ее интенсивности и ширины ее изучение осложнено. Положение еще более осложняется в случае тонких пленок. ПЭВ к исследованию свойств пленочных сегнетоэлектриков не привлекалась.

Эксперименты проводились с поликристаллическими пленками $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.9$ и 1.0), приготовленными методом реактивного катодного распыления на подложках из плавленого кварца размерами $20 \times 10 \times 2$ мм. Предварительно на подложки наносилась пленка платины ($d=50 \text{ нм}$), толщина которой определялась по времени и скорости распыления. Толщина пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ определялась на микроинтерферометре МИИ-10 (точность $\sim 300 \text{ \AA}$) и составляла 1500 и 4000 \AA . Микроструктуру конденсатов исследовали в электронных микроскопах JEM-100CX и JSM-2 в режиме вторичных электронов (увеличение $100-4000$, разрешение до 5 нм) и в просвечивающем режиме электронного микроскопа JEM-100CX совместно с Институтом химической физики АН СССР.

В зависимости от толщины пленки и температурного режима распыления получались пленки разной зернистости (рис. 1). Пленки толщиной 4000 \AA распылялись при нагреве подложки до 800°C , а пленки толщиной 1500 \AA — почти без нагрева. Размер зерна в этом случае не превышал 1 мкм .

Температура фазового перехода данных пленок зависит от состава x и при $x=0.3$ достигает 300 K [14]. О присутствии ФП тех же пленок свидетельствует исследование температурной зависимости вторично-электронной эмиссии [15]. Максимум тока вторичных электронов свидетельствовал о ФП, который являлся сильно размытым.

ПЭВ эксперименты проводились на частоте $\nu=103 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур $300-540 \text{ K}$. Возбуждение ПЭВ осуществлялось апертурным методом, а обратное преобразование ПЭВ в объемную волну — призмой НРВО, изготовленной из кремния.

Температурная зависимость длины пробега ПЭВ L для пленок с $x=0.9$ представлена на рис. 2. При $T=300$ К наблюдается широкий минимум, который совпадает с температурой ФП из тетрагональной фазы в кубическую. Затухание ПЭВ α ($\alpha=1/L$) в минимуме возрастает почти в полтора раза. Для пленок с $x=1$ также наблюдается минимум в зависимости $L(T)$, только при более высокой температуре (410 К). Это согласуется с результатами работы [14], где наблюдалось уменьшение температуры ФП

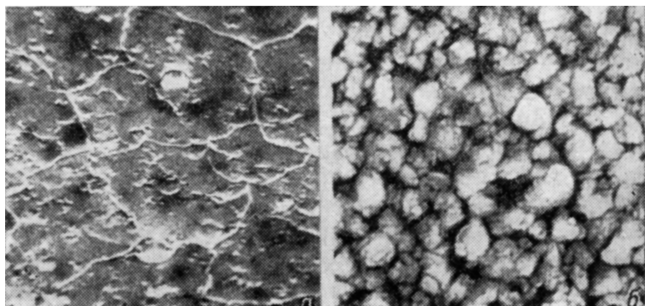


Рис. 1. Микрофотографии пленок $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$.

a — пленки распылялись при нагреве подложки до 1100 К, $d=4000$ Å; b — без нагрева подложки $d=1500$ Å ($\times 10\ 000$).

при увеличении концентрации стронция. Надо отметить, что во всем температурном интервале значения L для пленок BaTiO_3 , выше, чем в пленках твердого раствора. По-видимому, это связано с увеличением рассеяния ПЭВ на дефектах, концентрация которых увеличивается пропорционально $1-x$ [14].

Для пленок обоих типов толщиной 1500 Å наблюдалось увеличение L более чем в два раза по сравнению с пленками $d=4000$ Å. Это в первую очередь связано с особенностями локализации поля ПЭВ.

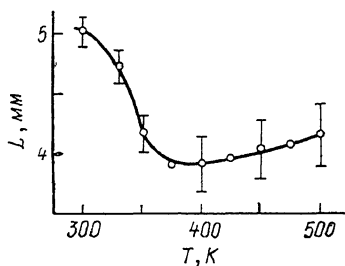


Рис. 2. Температурные зависимости длины пробега ПЭВ L ($x=0.9$, $d=4000$ Å).

Расчеты глубины проникновения поля ПЭВ для тетрагонального BaTiO_3 (300 К) с использованием параметров осцилляторов из [2] показывают, что она больше толщины пленок. Это значит, что «хвост» этого поля будет чувствовать и подложку — металлическую пленку, по поверхности которой ПЭВ распространяется со значительно меньшим затуханием. Используя оптические константы Pt, из [16] получаем значение длины пробега ПЭВ на границе Pt—воздух $L_{\text{Pt}}=46.3$ см. Это на два порядка больше, чем для границы раздела BaTiO_3 —воздух. Таким образом, присутствие более толстых пленок сегнетоэлектрика приводит к большему затуханию ПЭВ. Правильность такого рассуждения доказывают измерения L для пленок, которые наносились прямо на подложку из плавленого кварца или MgO . В этом случае L из-за сильного затухания в подложке резко уменьшалось. Кроме того, расчетные значения L (3.05 см) значительно превышают экспериментальные. Причины этого могут быть следующие. Оказалось, что длина пробега ПЭВ для исследуемой системы очень чувствительна к толщине и проводимости платины. Путем подгонки плазменной частоты ν_p и частоты соударений электронов ν_T пленки Pt ($\nu_p=35\ 000$, $\nu_T=1400$ см $^{-1}$) достигается согласие расчетов с экспериментом при 300 К. Объемные кристаллы Pt обладают более высокой проводимостью $\sigma=\nu_p^2/4\pi\nu_T$ ($\nu_p=41\ 500$,

$\nu_T = 558 \text{ см}^{-1}$) [16]. Это вполне может соответствовать реальности, так как рассеяние электронов в пленках обычно сильнее, чем в кристаллах. Кроме того, поскольку поликристаллическим пленкам обычно характерна оптическая неоднородность, связанная с хаотическим распределением доменов, это также может привести к дополнительным излучательным потерям ПЭВ.

Чтобы рассчитать ход зависимости $L(T)$, необходимо знать температурную зависимость частот и затуханий осцилляторов BaTiO_3 как в тетрагональной, так и в кубической фазах. Однако таких данных о пленочных $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ неизвестно. Температурная зависимость дисперсии диэлектрической проницаемости может быть выражена формулой

$$\epsilon^*(\nu, T) = \epsilon_\infty + \prod_j^2 \frac{S_j(T) \nu_{TOj}^2(T)}{\nu_{TOj}^2 - \nu^2 - i\nu^2 \Gamma_{TOj}(T)}, \quad (1)$$

где ν_{TOj} , Γ_{TOj} , S_j — частоты, затухания и силы осцилляторов; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; $j=1 \div 3$. Так как высокочастотные моды с индексами «2», «3» не чувствительны к температуре, то $\epsilon^*(\nu, T)$ обусловлено только мягкой модой ν_{TO1} . Поэтому (1) можно переписать в следующем виде:

$$\epsilon^*(\nu, T) = \epsilon_\infty + \left(\prod_2^3 \frac{S_2, 3 \nu_{TO2, 3}^2}{\nu_{TO2, 3}^2 - \nu^2 - i\nu \Gamma_{TO2, 3}} \right) \frac{S_1(T) \nu_{TO1}^2(T)}{\nu_{TO1}^2(T) - \nu^2 - i\nu \Gamma_{TO1}(T)}. \quad (2)$$

В кубической фазе ММ типа F_{1u} не активны в КР спектрах, а экспериментальные исследования кристаллов BaTiO_3 противоречивы [4, 6, 7, 11]. Согласно [4, 6], изменение частоты ММ подчиняется классическому закону $\nu_{TO1}^2 \sim (T - T_c)$ и ее частота понижается до очень низких значений ($2-20 \text{ см}^{-1}$). В более поздней работе [7] утверждается, что за 100 К до перехода ММ стабилизируется в спектре на частоте 60 см^{-1} . Данные гиперкомбинационного рассеяния [11] также оказались в противоречии с результатами ИК измерений [6]. Используя результаты разных исследователей [6-10, 12, 13], мы рассчитали значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления ПЭВ (см. таблицу). Хотя разброс значений L сравнительно велик, однако для большинства работ наблюдается тенденция уменьшения L с температурой при $T < T_c$, а также и при $T >$

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, длины пробега ПЭВ L и действительной части показателя преломления ($n'_{эфф} - 1$) в BaTiO_3 , рассчитанные при использовании литературных данных о частоте ν_{TO1} и затухании Γ_{TO1} «мягкой моды» ($\nu = 103 \text{ см}^{-1}$)

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\nu_{TO1}, \text{см}^{-1}$ | $\Gamma_{TO1}, \text{см}^{-1}$ | $-\epsilon'$ | ϵ'' | $L, \text{мм}$ | $(n'_{эфф} - 1)$ | Метод | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|----------------|------------------|------------|-----|
| 20 | 35 | 87.5 [12] | 112 | 113 | 3.43 | 2.21 | Поляритоны | |
| 20 | 38 | 115 [13] | 81 | 111 | 2.61 | 2.14 | | |
| 22 | 34 | 85 [2, 6] | 115 | 111 | 3.53 | 2.24 | ИК | |
| 22 | 38 | 108 [8] | 86 | 111 | 2.63 | 2.24 | } КР | |
| 30 | 39 | 94 [9] | 103 | 116 | 3.20 | 2.15 | | |
| 30 | 36 | 88 [10] | 111 | 113 | 3.41 | 2.20 | | |
| 60 | 45 | 125 [8] | 70 | 113 | 2.41 | 1.98 | | |
| 60 | 50 | 140 [9] | 57 | 110 | 2.16 | 1.83 | | |
| 60 | 41.8 | 92 [10] | 106 | 118 | 3.27 | 2.09 | | |
| 115 | 52 | 156 [8] | 47 | 106 | 1.94 | 1.75 | | |
| 115 | 45 | 88 [10] | 111 | 122 | 3.42 | 2.03 | | |
| 127 | 19.5 | 167 [6] | 76 | 100 | 2.42 | 2.35 | | ИК |
| 135 | 10.9 | 87.2 [11] | 111 | 99 | 2.43 | 2.56 | | ГКР |
| 135 | 60 | 125 [7] | 65 | 132 | 2.52 | 1.49 | } ИК | |
| 180 | 60 | 125 [7] | 65 | 132 | 2.52 | 1.49 | | |
| 177 | 27.5 | 110 [11] | 87 | 106 | 2.73 | 2.31 | ГКР | |
| 200 | 42 | 168 [6] | 44.5 | 96 | 1.79 | 1.96 | ИК | |

$> T_c$ [6, 11]. Эффективный показатель преломления ПЭВ $n_{эф}^*$ обусловлен диэлектрическими проницаемостями граничащих сред. Для границы раздела кристалла $|\epsilon^*| \gg 1$ с воздухом ($\epsilon = 1$) показатель преломления ПЭВ, учитывая (1), выражается в следующем виде [17]:

$$n_{эф}^* = \sqrt{\frac{\epsilon^*}{\epsilon^* + 1}} \approx 1 - \frac{1}{2\epsilon^*} = 1 - \prod_j \frac{v_{TO}^2 - v^2 - i\Gamma_j v}{2(v_{LOj}^2 - v_{TOj}^2)\epsilon_\infty}. \quad (3)$$

Длина пробега ПЭВ L определяется мнимой частью показателя преломления ПЭВ $n_{эф}''$ ($L = 4\pi n_{эф}''$), поэтому из (3) нетрудно получить выражение для длины пробега фонов-поляритона

$$L = \prod_j \frac{(v_{LOj}^2 - v_{TOj}^2)\epsilon_\infty}{2\pi v^2 \Gamma_{TOj}}. \quad (4)$$

Надо отметить, что ПЭВ (моды Фано) существуют в области спектра между частотами поперечных и продольных фононов ($v_{TO} < v < v_{LO}$).

В материалах с широкой областью «остаточных лучей», как $BaTiO_3$ при $T < T_c$ ($v_{LO}^2 \gg v_{TO}^2$), $L(T)$ практически не зависит от частоты ММ, а обусловлена температурным ходом Γ_{TO1} . При высоких температурах v_{TO1} повышается, $L(T)$ описывает выражение (4).

Поведение зависимости $L(T)$ позволяет сделать вывод, что в точке ФП затухание моды F_{1u} в пленках терпит максимум; при этом расчеты указывают на сильно передемпфированный ее характер ($\Gamma_{TO1}, v_{TO1} \approx 8$), что согласуется с данными работ [6, 11] на объемных кристаллах. В кубической фазе при повышении температуры затухание этой моды начинает уменьшаться, что отражается в незначительном увеличении длины пробега ПЭВ (рис. 2). При высоких температурах она становится недодемпфированной [11]. Согласно [7], температурная зависимость Γ_{TO1} выше температуры Дебая носит линейный характер

$$\Gamma_{TO}(T) = \Gamma(0) [n(Q(T))/2 + 1/2], \quad (5)$$

где

$$n = n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \quad (6)$$

Она хорошо описывает экспериментальные данные для объемных кристаллов, за исключением области вблизи T_c , где наблюдается уменьшение затухания с температурой [7]. Такое anomальное поведение затухания ММ объясняется максимальной плотностью низкочастотных колебаний при T_c , приводящих к увеличению члена $kT/\hbar\omega$ в (6). Для объяснения этого предлагается несколько механизмов: флуктуация фононов и (или) доменов, центральные пики, туннельные моды, резонансная релаксация примесей [18].

Для сред, состоящих из нескольких компонентов, каким является твердый раствор $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, для расчета ϵ^* применяется модель эффективной среды [19]. В случае двух сред 1 и 2, одна из которых составляет часть c , а другая $1-c$, эффективная диэлектрическая проницаемость выражается в следующем виде:

$$c \frac{\epsilon_1^* - \epsilon_{эф}^*}{\epsilon_1^* + 2\epsilon_{эф}^*} + (1-c) \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_{эф}^*}{\epsilon_2^* - 2\epsilon_{эф}^*}. \quad (7)$$

Формула (7) выражает связь между эффективной диэлектрической проницаемостью среды $\epsilon_{эф}^*$, которая устанавливается экспериментально с помощью ПЭВ, и аддитивным вкладом каждой составляющей системы в $\epsilon_{эф}^*$. Один из способов нахождения ϵ_1^* и ϵ_2^* — это измерение затухания ПЭВ при составе пленок $x=0$ и 1. В случае твердого раствора с различным температурным поведением отдельных составляющих, каким является $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, их диэлектрические проницаемости ϵ_1^* и ϵ_2^* получаются путем варьирования на ЭВМ до наилучшего совпадения с эксперименталь-

ной кривой $L(T)$. При этом состав пленки измеряется независимым методом. Так как на исследуемой частоте длина пробега ПЭВ обусловлена ММ, то достаточно варьировать только ее параметры, другие осцилляторы считая температурно-независимыми [2]. Однако экспериментально при $x=0.9$, кроме сдвига температуры ФП и уширения минимума, в зависимости $L(T)$ других особенностей не наблюдалось.

Как видно из рис. 2 и таблицы, изменение L с температурой для системы $\text{SiO}_2\text{—Pt—Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($T < T_c$) происходит быстрее, чем на объемных кристаллах. При объяснении этого надо иметь в виду, что ПЭВ является пограничной модой и ее параметры зависят от оптических констант обеих граничащих сред. Так как затухание ПЭВ в ДИК области на границе Pt—воздух значительно меньше, чем затухание, вызванное пленкой, то оно приближенно может быть выражено [17] как

$$n_{\text{эф}}^* \approx \frac{2\pi \nu d}{\sqrt{-\epsilon_{\text{Pt}}^*}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{пл}}^*} - \frac{\epsilon_{\text{пл}}^*}{\epsilon_{\text{Pt}}^*} \right). \quad (8)$$

Согласно [20], удельное сопротивление Pt ρ от температуры понижается по линейному закону, поэтому, используя связь между ρ и ϵ^* ($\epsilon^* = \epsilon' - 4\pi i / \nu \rho$), из (8) легко можно учитывать добавку в зависимости $L(T)$, вносимую пленкой платины.

Таким образом, ПЭВ дальнего ИК диапазона оказались очень чувствительными к температурным изменениям диэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. В точке фазового перехода наблюдалось максимальное затухание ПЭВ, связанное с аномальным ростом диэлектрических потерь. Измерение температурных зависимостей длины пробега ПЭВ позволяет идентифицировать температуру фазового перехода в пленках, которая совпадает с результатами, полученными методом вторичной эмиссии электронов.

Список литературы

- [1] Смоленский Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., 1985.
- [2] Spitzer W. G., Miller C. R., Kleinman D. A., Howarth L. E. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 5. P. 1710.
- [3] Rupprecht G., Bell R. O. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 3A. P. 748.
- [4] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 2104.
- [5] Ballantyne J. M. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 2A. P. 429.
- [6] Barker A. S. Jr. // Phys. Rev. 1966. V. 145. N 2. P. 391.
- [7] Luspín Y., Servoin J. L., Gervais F. // Phys. C.: Sol. St. Phys. 1980. V. 13. P. 3761.
- [8] Scalabrin A., Chaves A. S., Shim D. S., Porto S. P. // Phys. St. Sol. (b). 1977. V. 79. P. 731.
- [9] DiDomenico M., Wemple S. H., Porto S. P. S., Bauman R. P. // Phys. Rev. 1968. V. 174. N 2. P. 522.
- [10] Fleury P. A., Lazay P. D. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. N 21. P. 1331.
- [11] Vogt H., Sanjurjo J. A., Rossbroich G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5904.
- [12] Laughman L., Davis L. N., Nakamura T. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 9. P. 3322.
- [13] Tominaga Y., Nakamura T. // Sol. St. Comm. 1974. V. 15. N 7. P. 1193.
- [14] Томашпольский Ю. Я. Пленочные сегнетоэлектрики. М., 1984.
- [15] Томашпольский Ю. Я., Севостьянов М. А., Колганова Н. В., Попов Ю. М. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 4. С. 829.
- [16] Ordal M. A., Bell R. J., Alexander R. W., Long L. L., Querry M. R. // Appl. Opt. 1985. V. 24. N 24. P. 4493.
- [17] Поверхностные поляритоны / Под ред. В. М. Аграновича. М., 1985.
- [18] Burns G., Burslein E. // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 333—335.
- [19] Carr G. L., Perkovitz S., Tanner D. B. Infrared and millimeter waves / Ed. K. J. Button. N. Y., 1985. V. 13. P. 171.
- [20] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976.

Институт физики АН ЛитССР
Вильнюс

Поступило в Редакцию
10 октября 1989 г.
В окончательной редакции
11 января 1990 г.