

Терагерцевые диэлектрические спектры тонких пленок (Ba,Sr)TiO₃

© Г.А. Командин, А.А. Волков, И.Е. Спектор, К.А. Воротилов*, В.М. Мухортов**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия* Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
Москва, Россия** Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: komandin@ran.gpi.ru

Измерены спектры отражения и пропускания пленок Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ с толщинами 36 и 800 нм на подложке из MgO на частотах 8–1000 см⁻¹ при комнатной температуре. Методом моделирования извлечены диэлектрические параметры материала пленок. Найдена зависимость диэлектрической проницаемости от толщины пленки. Выявлено сильное влияние спектра поглощения излучения в подложке на расчетные диэлектрические спектры материала пленки. Показана необходимость учета при моделировании подфоновых диэлектрических потерь в подложке.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-16199-а).

PACS: 77.22.Gm, 77.55.+f, 78.30.-j

Пленки титаната бария–стронция с высокой диэлектрической проницаемостью перспективны для создания электронных устройств управления излучением в оптическом и СВЧ-диапазонах [1]. Начиная с 90-х годов они интенсивно исследуются всеми доступными методами, в том числе методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии. Одной из проблем остается часто наблюдаемое несоответствие данных по диэлектрическим свойствам пленок, полученных контактными импедансными методами на радиочастотах и бесконтактными оптическими методами ИК-спектроскопии [2]. Настоящая работа выполнена в рамках второго подхода и посвящена выяснению влияния параметров подложки на значения расчетных диэлектрических характеристик тонких пленок Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ (BST), осажденных на подложку из монокристаллического MgO [3].

Экспериментальными данными для анализа послужили спектры пропускания и отражения подложки MgO (10×10×0.5 мм) и гетероструктур BST/MgO (с толщинами пленок BST 36 и 800 нм), измеренные при комнатной температуре на субмиллиметровом ЛЮВ-спектрометре (в диапазоне 8–24 см⁻¹) и инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v (25–1000 см⁻¹). Использовались гетероструктуры BST/MgO, диэлектрические свойства которых уже исследовались импедансным методом на радиочастотах [4]. Метод оптических измерений описан в [5]. Коэффициент отражения гетероструктур измерялся при нормальном падении излучения со стороны пленки.

Частотные панорамы полученных для MgO и BST/MgO данных представлены на рис. 1 и 2. Необходимо было смоделировать эти экспериментальные спектры с помощью формул взаимодействия плоской электромагнитной волны со слоистой средой [6] в предположении резонансного отклика среды. Обычно при таком моделировании спектр однофононного отклика ИК-активных мод для ионных диэлектриков задается

аддитивной осцилляторной моделью

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i \nu^2}{\nu_i^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_i}, \quad (1)$$

где ν_i , $\Delta\varepsilon_i$, γ_i и ε_∞ — решеточные параметры среды, частота i -й моды, диэлектрический вклад, затухание и суммарный высокочастотный вклад соответственно. Для сильно уширенных и перекрывающихся по частоте мод одной поляризации существен вклад, обусловленный взаимодействием осцилляторов. Для описания этого эффекта успешно используется дисперсионная модель, предложенная в [7],

$$\varepsilon_i = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где $s_1 = \Delta\varepsilon_i \nu_i^2$ — сила осциллятора, α и δ — действительная и мнимая части константы связи. Методика моделирования этими формулами электродинамического отклика однослойной среды нами подробно описана в [5]. С помощью подгонки расчетных кривых под эксперимент находятся решеточные параметры, наилучшим образом передающие экспериментально наблюдаемую частотную панораму электродинамического отклика образца.

В случае двухслойной среды BST/MgO моделирование разбивается на два этапа: 1) нахождение решеточных параметров MgO путем описания электродинамического отклика пластинки MgO и 2) подбор решеточных параметров BST путем описания отклика двухслойной структуры BST/MgO с учетом параметров MgO, уже фиксированных на втором этапе.

Решеточные свойства монокристалла MgO хорошо известны из анализа многократно измерявшихся в разных работах спектров ИК-отражения [8]. Диэлектрический спектр MgO формируется двукратно вырожденным по-

Таблица 1. Параметры осцилляторной модели диэлектрического спектра MgO (Osc.1) с учетом вкладов суммарных (Osc.2) и разностных (D_1 – D_4) многофононных процессов (толщина подложки 0.5 mm)

Модель	$\Delta\epsilon_i$	ν_i, cm^{-1}	γ_i, cm^{-1}	δ_i, cm^{-1}
Osc.1	6.38	396	6.7	
Osc.2	0.05	641	104	–1.3
D_1	0.022	100	21	
D_2	0.041	147	65	–38.5
D_3	0.002	170	16	
D_4	0.006	193	39	–3.9

Примечание. $\Sigma\Delta\epsilon_i = 9.50 \pm 0.02$, $\epsilon_\infty = 3.0$.

перечным и одним продольным оптическими фононами. Поперечный фонon дает в спектре отражения классическую П-образную „полосу остаточных лучей“, которая в целом хорошо передается простой одноосцилляторной моделью (спектр *I* на рис. 1, *a*). Описание провала на верхнем участке полосы достигается путем учета суммарного двухфононного процесса поглощения, что осуществляется введением в модель дополнительного слабого осциллятора, связанного с основным (линия 2 на рис. 1, *a*) [9]. Параметры первого и второго осцилляторов для нашего MgO (Osc.1 и Osc.2) приведены в табл. 1. Низкочастотный хвост полосы отражения ниже 400 cm^{-1} нетривиальных особенностей не содержит и поэтому дальнейших усовершенствований модели не требует.

Расчетный спектр пропускания подложки MgO в рамках описанной модели представлен на рис. 1, *b* линией *I*. Спектр имеет известное и особенно важное для нашего моделирования свойство: в низкочастотной области он изрезан частыми интерференционными осцилляциями, вызванными многократными отражениями электромагнитной волны в пластинке MgO. В результате многолучевой интерференции осцилляции (их период и размах) очень чувствительны к толщине пластинки и диэлектрическим свойствам MgO. Необходимость совместить расчетные осцилляции с экспериментально наблюдаемыми определяет очень резкую зависимость качества описания спектра от значения варьируемых параметров модели. Наличие осцилляций дает возможность нахождения точного привязочного значения низкочастотной (статической) диэлектрической проницаемости ϵ_0 материала подложки, необходимого для дальнейших расчетов. В нашем случае для MgO $\epsilon_0 = 9.50 \pm 0.02$.

На подфононных частотах (в области 100 – 200 cm^{-1}) экспериментальный спектр пропускания демонстрирует резкую аномалию. Расчетная кривая *I* в области аномалии очень далека от правильного описания экспериментального спектра *3*. По аналогии с тем, что в области высоких частот спектры отражения MgO деформируются суммарными многофононными процессами поглощения, можно предположить, что и спектры пропускания искажаются многофононными процессами, но уже низкочастотными разностными. Эту низкочастотную полосу

поглощения мы смоделировали двумя парами связанных осцилляторов (осцилляторы *D* в табл. 1). Как видно из рис. 1, *b* (линия 3), введенная в модель поправка радикально улучшает описание данных эксперимента по пропусканию и, что нетривиально, практически не сказывается на низкочастотном поведении коэффициента отражения.

С учетом параметров из табл. 1 мы описали изображенные на рис. 2 спектры пропускания и отражения гетероструктур BST/MgO набором из пяти осцилляторов, параметры которых приведены в табл. 2.

На рис. 2 точками представлены спектры отражения и пропускания BST/MgO с толщинами пленок 36 и 800 nm. В низкочастотной области (ниже 100 cm^{-1}), где одновременно низким оказывается поглощение в пленке и подложке, спектры, как и в случае свободной подложки MgO, промодулированы короткопериодическими интерференционными осцилляциями. На высоких частотах в спектрах отражения доминирует П-образная полоса фонonного отражения MgO, прорезанная в центре ха-

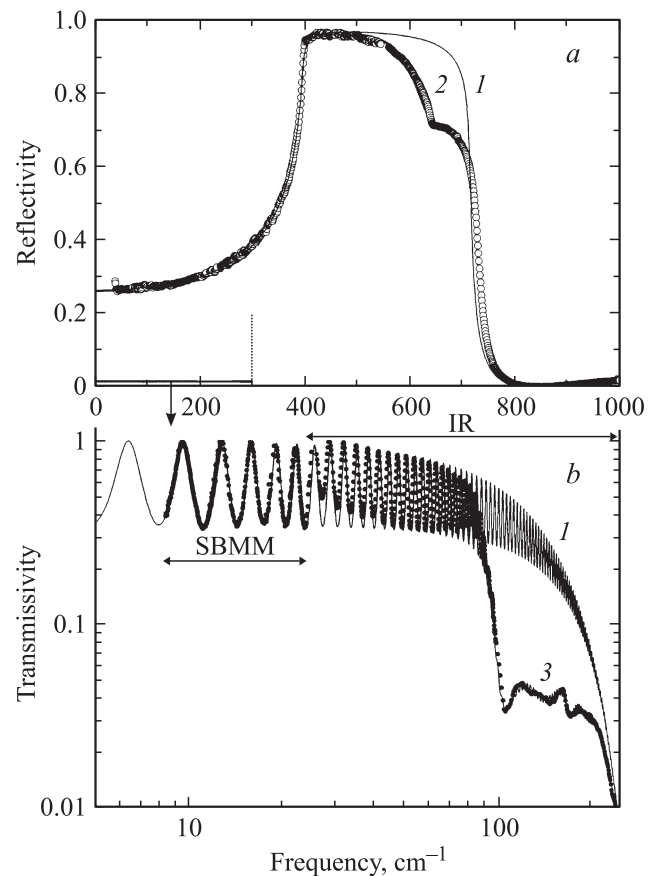


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные спектры отражения (*a*) и пропускания (*b*) пластинки MgO толщиной 0.5 mm. Точки — эксперимент, линии *I* — расчет в рамках простой модели однофононного поглощения, линии 2 и 3 — расчет с учетом суммарных и разностных многофононных процессов соответственно. Вертикальная стрелка указывает на укрупнение частотного масштаба. Горизонтальными стрелками отмечены использованные рабочие диапазоны субмиллиметрового и инфракрасного спектрометров.

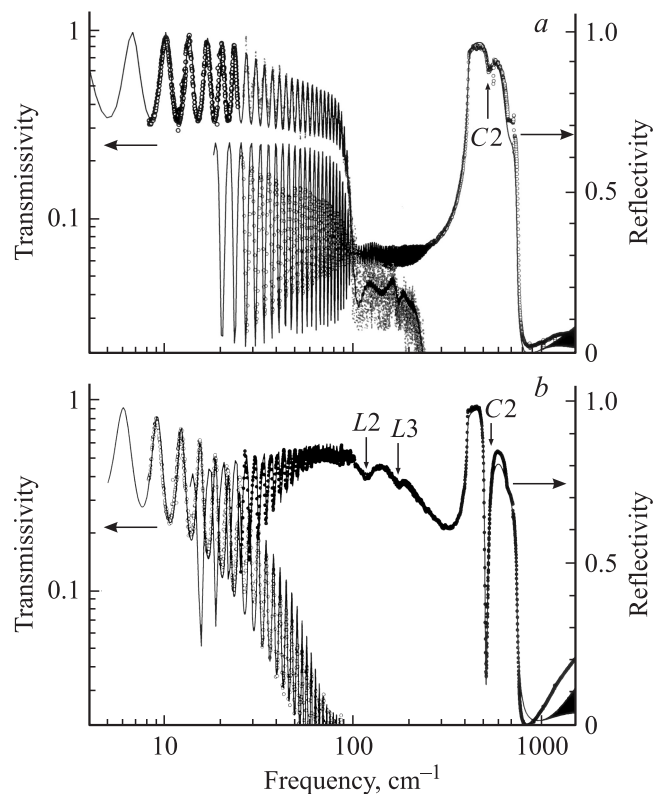


Рис. 2. Спектры отражения и пропускания гетероструктур BST/MgO с пленками BST толщиной 36 (а) и 800 нм (b). Толщина подложки MgO 0.5 мм. Точки — эксперимент, линии — расчет по многоосцилляторной модели.

рактным для перовскитов, к которым относится BST, провалом C_2 . Глубина провала очень чувствительна к толщине пленки и увеличивается по мере увеличения ее толщины. Вместе с увеличением толщины увеличивается и коэффициент отражения пленки на частотах ниже 300 cm^{-1} . На его фоне становятся отчетливо видны обусловленные BST слабые моды L_2 и L_3 .

Если короткопериодические осцилляции спектров пропускания гетероструктуры BST/MgO обусловлены в основном подложкой MgO, то огибающая их гладкая кривая определяется пленкой BST и зависит от ее толщины. Для нанометровой по толщине пленки BST частота первого интерференционного провала в спектре коэффициента пропускания лежит заведомо выше частотного диапазона наших измерений. Пленка BST толщиной 36 нм (рис. 2, а) с оценочным показателем преломления порядка 20 дает интерференционный провал в районе 2500 cm^{-1} . В нашем эксперименте он проявляется в виде легкого подавления спектра пропускания в области $20\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$. В пленке BST толщиной 800 нм (рис. 2, б) первый интерференционный провал сдвигается вниз по частоте примерно до 200 cm^{-1} , и соответственно подавление спектра пропускания становится выраженным очень ярко: выше 100 cm^{-1} гетероструктура полностью непрозрачна для изучения.

На рис. 3 приведены модельные диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$, построенные по совокупности

всех найденных с помощью моделирования параметров. В панораме выделяется мощная широкая полоса потерь, принадлежащая BST, с большим диэлектрическим вкладом величиной 400–600. Для твердого сегнетоэлектрического раствора BST (релаксора) такая диэлектрическая аномалия естественна и ожидаема. Именно ее свойства определяют ценность пленок BST для приложений на радиочастотах. Подобная полоса уже наблюдалась ранее в BST других составов и обсуждалась в качестве сегнетоэлектрической мягкой моды BST [10]. Отмечался неоднородный характер уширения этой моды. Параметры осцилляторов, формирующих мягкую моду в нашем случае, приведены в табл. 2.

Важнейшим параметром BST как материала является абсолютное значение диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ сегнетоэлектрической моды в статическое значение диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Используемая нами многоосцилляторная модель автоматически удовлетворяет соотношениям Крамерса–Кронига, площади под спектрами поглощения на рис. 3 однозначно определяют величины ϵ_0 . При небольших толщинах пленки BST, когда зондирующее излучение со стороны пленки достигает подложки, наличие поглощения в последней, очевидно, должно сказаться на коэффициенте отражения гетероструктуры. В свободной от пленки BST подложке MgO, как отмечалось, слабые многофононные потери в MgO на коэффициент отражения пластинки MgO практически не влияют и при стандартном способе расчета ϵ_0 из спектра отражения (модельно или по формулам Крамерса–Кронига) на расчетной величине ϵ_0 для MgO не сказываются. В случае же гетероструктуры, если поглощение излучения внутри толстой подложки MgO игнорируется, его вклад в отражение переносится моделированием на счет многократно более тонкой пленки BST. Расчетное значение ϵ_0 для BST в результате этого оказывается завышенным. На рис. 4 показано проявление эффекта в диэлектрических спектрах тонкой

Таблица 2. Параметры осцилляторной модели диэлектрического спектра BST, описывающие совместно с параметрами для MgO из табл. 1 электродинамический отклик гетероструктуры BST/MgO на рис. 2

Толщина пленки, nm	Осциллятор	$\Delta\epsilon_i$	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_i, \text{ cm}^{-1}$	$\delta_i, \text{ cm}^{-1}$
36	Мягкая мода 1	354	41	36	57.1
	L_2	12	126	30	
	L_3	1.5	178	24	
	Мягкая мода 2	204	72	57	
	C_2	1.2	506	43	
800	Мягкая мода 1	124	45	46	28.7
	L_2	12	126	30	
	L_3	1.5	178	24	
	Мягкая мода 2	269	72	36	
	C_2	1.3	518	16	

Примечание. $\epsilon_\infty = 5.0$; $\Sigma\Delta\epsilon_i = 573 \pm 5$ для пленки толщиной 36 нм и 408 ± 5 для пленки толщиной 800 нм.

пленки толщиной 36 nm: пренебрежение поглощением в подложке дает кажущиеся усиление спектра потерь в BST на высоких частотах и соответственно фиктивное двукратное увеличение статического значения ϵ_0 .

При корректном моделировании электродинамических свойств гетероструктуры BST/MgO наш эксперимент обнаруживает в BST в 1.5 раза большее значение ϵ_0 для более тонкой пленки (табл. 2). Для обоснованного объяснения этого факта данных настоящей работы недостаточно. Вопрос о связи диэлектрических характеристик материала пленки с их толщиной и качеством постоянно дискутируется в литературе и остается открытым [11,12]. Решение проблемы требует дальнейшего накопления экспериментальных данных.

Таким образом, в работе показано, что учет многофононного поглощения излучения в подложке гетероструктуры BST/MgO оказывает заметное влияние на результаты моделирования спектра дипольных возбуждений пленки BST, входящей в состав гетероструктуры. Из-за значительной разницы толщин пленки и подложки вклад в общее поглощение гетероструктуры от многофононных процессов поглощения в подложке сравним со вкладом от более интенсивных (на четыре порядка) инфракрасных полярных мод пленки и может даже превышать его. Учет этого фактора является необходимым условием адекватного описания спектра электродинамического отклика гетероструктур на подложке из MgO и получения в результате моделирования правильных

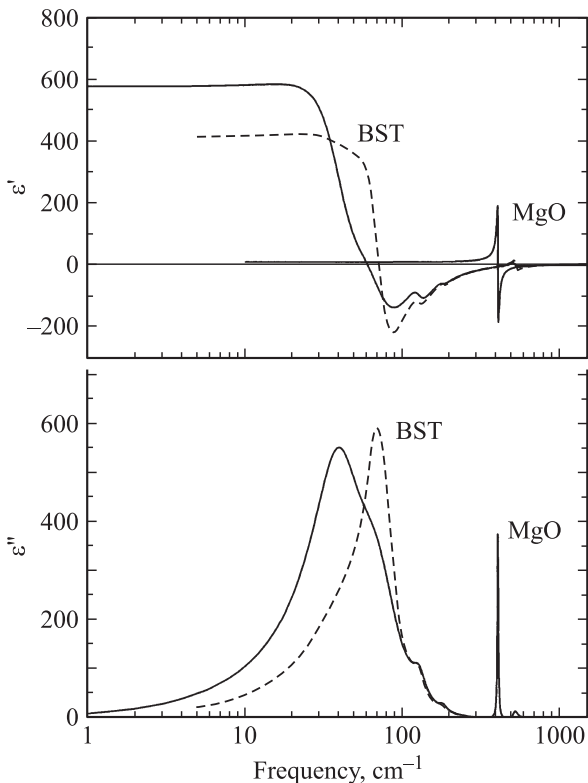


Рис. 3. Диэлектрические спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ MgO и BST для толщин пленки 36 nm (сплошная линия) и 800 nm (штриховая линия).

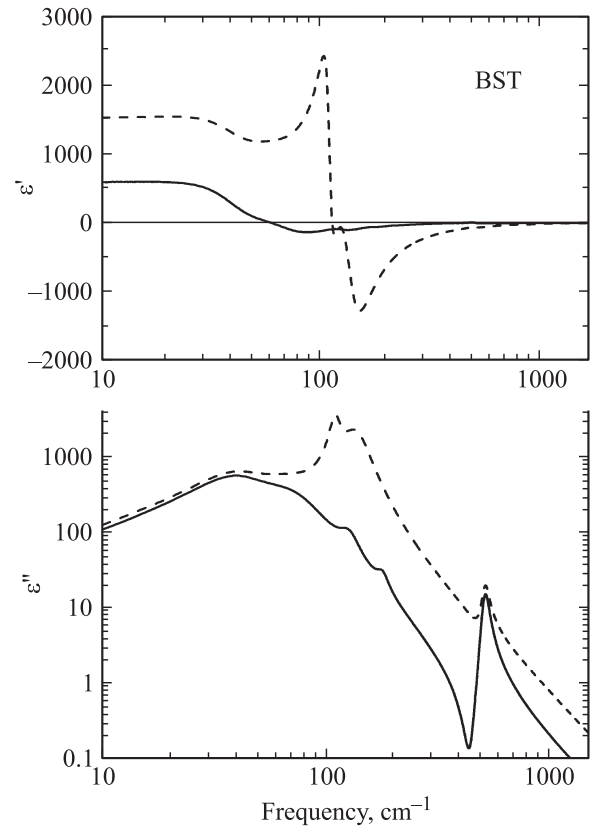


Рис. 4. Диэлектрические спектры BST для пленки толщиной 36 nm, рассчитанные с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) многофононных процессов поглощения в MgO.

значений диэлектрических параметров сегнетоэлектрических пленок, нанесенных на MgO.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [2] A.A. Sirenko, C. Bernhatd, A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W. Si, X.X. Xi. *Nature* **404**, 373 (2000).
- [3] V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. *Ferroelectrics* **247**, 75 (2000).
- [4] В.М. Мухортов, С.И. Масычев, Ю.И. Головки. *ЖТФ* **76**, 106 (2006).
- [5] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. *ФТТ* **46**, 899 (2004).
- [6] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1970). 855 с.
- [7] A.S. Barker, jr., J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A 1732 (1964).
- [8] J.R. Jasperse, A. Kahan, J.N. Plendl, S.S. Mitra. *Phys. Rev.* **146**, 526 (1966).
- [9] J.T. Gourley, W.A. Runciman. *J. Phys. C* **6**, 583 (1973).
- [10] J. Petzelt, T. Ostapchuk, A. Pashkin, I. Rychetsky. *J. Eur. Cer. Soc.* **23**, 2627 (2003).
- [11] J. Petzelt, P. Kuzel, I. Rychetsky, A. Pashkin, T. Ostapchuk. *Ferroelectrics* **288**, 169 (2003).
- [12] J. Oh, T. Moon, T.-G. Kim, C. Kim, J.H. Lee, S.Y. Lee, B. Park. *Current Appl. Phys.* **7**, 168 (2007).