

13,09

Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария-стронция

© Г.Н. Толмачев^{1,2}, А.П. Ковтун^{1,2}, И.Н. Захарченко², И.М. Алиев², А.В. Павленко^{1,2},
Л.А. Резниченко², И.А. Вербенко²

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

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tolik_260686@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2015 г.
В окончательной редакции 20 апреля 2015 г.)

Методом высокочастотного RF-напыления в атмосфере кислорода получены пленки твердого раствора $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BSN) на подложке $\text{MgO}(001)$. Изучены спектры оптического свечения разряда при распылении керамической мишени BSN, структура и оптические характеристики пленок BSN/MgO (001) при комнатной температуре. Показано, что пленки BSN растут из дисперсной фазы в разрядном промежутке, а скорость их роста при используемом режиме напыления на начальном этапе составляет 8–9 nm/min. Установлено, что полученные пленки являются монокристаллическими, характеризуются наличием двойников, а поверхности пленок параллельны кристаллографическим плоскостям (001). В семействе кривых зеркального отражения H -поляризованного излучения с длинами волн 500–800 nm от исследуемых пленок при комнатной температуре обнаружен угол, при котором интенсивность отражения не зависит от толщины пленки. Тангенс этого угла равен показателю преломления материала пленок, а его наличие свидетельствует об идентичности оптических характеристик материала пленок различных толщин и низкой шероховатости их поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части госзадания: проект № 2132, тема № 3.1246.2014/К), ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007) и РФФИ (грант № 15-08-05711 А).

1. Введение

В настоящее время тонкие сегнетоэлектрические (СЭ) пленки востребованы при разработке энергонезависимых сегнетоэлектрических запоминающих устройств, микроэлектромеханических систем и пр. [1]. При формировании таких структур используют разнообразные методы: магнетронное [2], импульсное лазерное напыление [3], магнетронное радиочастотное (RF) напыление [4], комбинированное RF-beam + лазерное [5] и др. Среди этих методов выделяется метод RF-напыления при повышенном давлении кислорода [6]. В таком разряде возникают „убегающие электроны“, которые обеспечивают синтез пленок в одну стадию без последующего отжига. Этот режим напыления зарекомендовал себя с наилучшим образом при получении наноразмерных СЭ-пленок твердых растворов (ТР) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, характеризующихся уникальными свойствами (эффект послыоного роста, нелинейный ход электрофизических параметров в зависимости от толщины и др.) [6–9]. Такой механизм роста пленок открывает возможность развития технических средств *in situ* контроля [10,11]. Однако проблема расширения класса сегнетоэлектрических гетероэпитаксиальных пленок, полученных указанным методом, до сих пор остается открытой. Одной из перспективных химических основ для создания тонких СЭ-пленок, в том числе в сочетании с кремниевой тех-

нологией, является бинарная система твердых растворов (ТР) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$. Данные ТР, являясь представителями класса материалов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, характеризуются значительными пьезо- и пироэлектрическим эффектами, большой величиной спонтанной поляризации и высоким линейным электрооптическим коэффициентом [12]. Ранее в работах [13,14] была проведена оптимизация условий получения керамических мишеней ТР $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BSN) и показано, что данный ТР относится к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом, а в [15] с применением отмеченного выше метода получены и исследованы диэлектрические свойства BSN-пленок на подложке Pt/Si(001). Настоящая работа является продолжением и развитием исследований [14,15] и посвящена детальному изучению процесса получения, структуры и оптических характеристик пленок BSN, полученных на поверхности (001) кристаллов MgO.

2. Объекты, методы получения и исследования

Тонкие пленки $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ осаждались на подложки — сколы $\text{MgO}(001)$ — в течение трех (BSN3), пяти (BSN5), десяти (BSN10) и пятнадцати (BSN15) минут напыления. Керамическая мишень BSN была

изготовлена в Отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии НИИ физики ЮФУ. Регламенты синтеза и спекания мишени представлены в работе [14].

Газоразрядное RF-напыление пленок BSN при повышенных давлениях чистого кислорода на монокристаллическую подложку MgO производилось на установке Плазма-50-СЭ согласно методике, подробно описанной в [6]. Начальная температура подложки MgO до включения разряда составляла $\sim 400^\circ\text{C}$, а после включения устанавливалась в диапазоне $550\text{--}600^\circ\text{C}$, давление чистого кислорода в камере $\sim 0.5\text{ Torr}$, высокочастотная (ВЧ) мощность 160 W , расстояние мишень–подложка 12 mm .

Кривые зеркального отражения H -поляризованного излучения с длинами волн $500\text{--}800\text{ nm}$ от исследуемых пленок при комнатной температуре были получены с помощью измерительного комплекса, описание которого представлено в работе [11]. Точность определения углов составляла $\pm 0.05^\circ$, интенсивности — $\pm 1.5\%$.

Эмиссионные спектры плазмы разряда в диапазоне $\lambda = 3000\text{--}9000\text{ \AA}$ измерялись непосредственно в процессе напыления пленок методом, описанным в [6].

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение) с высокоразрешающей схемой, включающей многослойное параболическое зеркало и two bounce cut $\text{Ge}(220)$ -монокроматор. Для регистрации рефлексов использовались методы $2\theta/\omega$, φ - и $2\theta/\chi/\varphi$ -сканирования в геометрии in plane.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен типичный спектр оптического свечения разряда при распылении мишени BSN, дающий информацию о процессе переноса материала от SBN-мишени к подложке MgO. Видно, что в спектре на фоне большого числа линий кислорода (как атомарных, так и ионизированных) в процессе напыления BSN-пленок в области разряда наблюдаются слабые линии стронция ($\lambda \approx 4215$ и 4607 \AA), бария ($\lambda \approx 4309$ и 4554 \AA), в то время как линии ниобия (например, при $\lambda = 4163$ и 4058.9 \AA) вообще не обнаружены. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что, как и в случае синтеза тонких пленок ТР титаната бария-стронция [8,9], пленка BSN растет из дисперсной фазы. Слабое свечение атомов Ba и Sr, скорее всего, обусловлено процессом выброса возбужденных атомов из больших кластеров дисперсной фазы, а атомы ниобия, входящего в ковалентный каркас Nb_2O_6 исходного вещества, не выбрасываются.

На рис. 2 приведены дифрактограммы керамической мишени BSN и одной из пленок BSN10. Материал мишени со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы имел параметры $a = 12.455\text{ \AA}$, $c = 3.943\text{ \AA}$. На рентгенограммах, зарегистрированных методом $2\theta/\omega$,

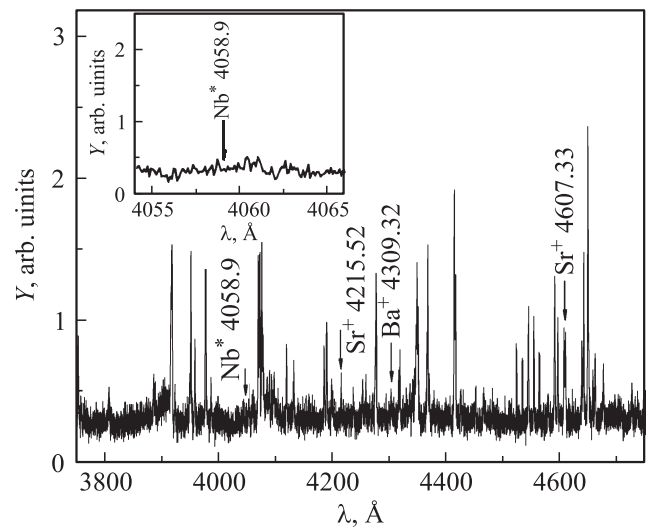


Рис. 1. Спектр оптического свечения разряда при распылении мишени BSN в диапазоне $\lambda = 3750\text{--}4750\text{ \AA}$ при давлении кислорода 0.5 Torr , ВЧ-мощности 160 W . Отмечено возможное положение линии Nb. Линии, не имеющие обозначений, принадлежат атомам или ионам кислорода.

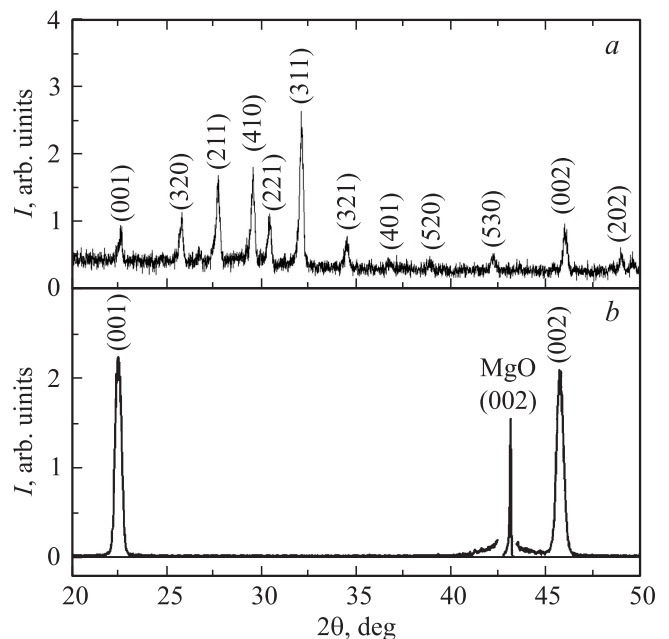


Рис. 2. Дифрактограммы керамической мишени BSN (a) и пленки BSN10 (b).

наблюдались только рефлексы $00l$ (рис. 2, b). Это свидетельствует о том, что плоскость (001) пленок является плоскостью сопряжения с подложками. В некоторых случаях (например, в BSN5) на рентгенограммах отмечалось наличие слабовыраженного дополнительного пика при $2\theta = 44.3^\circ$, возможно обусловленного фазой SrNb_2O_6 [16].

Результаты φ -сканирования рефлексов 320 (в качестве примера на рис. 3, a приведен φ -скан BSN15) и 410

Структурные характеристики пленок BSN/MgO(001)

| Время напыления, min | Параметр элементарной ячейки | | Средний размер областей когерентного рассеяния D , Å (в направлении [001]) | Среднее значение микродеформации ε (в направлении [001]) |
|-------------------------|------------------------------|---------|--|--|
| | c , Å | a , Å | | |
| 3 | 3.955 | 12.276 | 200 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 3.968 | 12.419 | 230 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 10 | 3.960 | 12.580 | 400 | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| 15 | 3.962 | 12.511 | 280 | $2 \cdot 10^{-3}$ |

BSN-пленок, зарегистрированных в геометрии in plane, свидетельствуют о том, что они являются монокристаллическими, азимутальная разориентация блоков в них при этом не превышала $\pm 3.5^\circ$; симметрия углового положения рефлексов соответствовала наличию оси четвертого порядка, перпендикулярной поверхности (001). Анализ углового положения пиков на φ -сканах показал наличие двойников в пленках. На рис. 3, *a* рефлексы, относящиеся к одному компоненту двойника, объединены прямой линией. Угол между одноименными кристаллографическими направлениями в двойниках составил 37.2° . Сопоставление φ -сканов пленки и подложки MgO (рис. 3, *b*) позволило установить взаимную ориентацию направлений в пленке и подложке. Так, вдоль направления [110] MgO расположено направление [320] в одних участках пленки, что соответствует параллельному расположению направлений [100] в пленке и [510] в MgO, при этом угол между направлениями [100]

пленки и подложки $\sim 11.3^\circ$. В других участках пленки направление [100] близко к направлению $[2\bar{1}0]$ MgO, а угол между направлениями [100] пленки и подложки $\sim 25.9^\circ$.

Наличие двойникового в гетероэпитаксиальных пленках TP $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$, выращенных на поверхности MgO (001), неоднократно отмечалось в литературе [16–18]. Для разных значений x величины углов между направлениями [100] MgO и BSN пленок оказывались близкими или к $\pm 31^\circ$, или к $\pm 18.4^\circ$. В наших экспериментах угол 37.2° между одноименными кристаллографическими направлениями в двойниках близок к первому из указанных в литературе, но зеркального расположения направлений $\langle 100 \rangle$ пленки по отношению к [100] MgO не наблюдалось. Причины реализации различных вариантов ориентации пленки и подложки, по-видимому, связаны с физико-химическими механизмами роста при использовании разных технологий напыления.

Параметр c , определявшийся по рефлексам 00 l , и параметр a , определявшийся по указанным рефлексам 320 и 410, оказались близки к параметрам мишени. Структурное совершенство пленок в направлении [001] характеризовалось средними размерами областей когерентного рассеяния и величинами средних микродеформаций, определявшимися методом аппроксимации [19]. Полученные результаты представлены в таблице. Большой средний размер области когерентного рассеяния в пленке, напылявшейся в течение 10 min, сопровождается большим значением средней микродеформации.

На рис. 4 приведены кривые зеркального отражения H -поляризованного излучения с длинами волн $\lambda = 500\text{--}800$ nm от полученных пленок BSN/MgO(001).

Видно, что каждая из кривых характеризуется минимумом (θ_{\min}), а их совокупность в длинноволновой области ($\lambda = 600\text{--}800$ nm) — особой точкой, в которой они все пересекаются при угле θ_2 (далее узел). В случае с $\lambda = 500$ nm узел отсутствует. Существование узла можно объяснить следующим образом. Известно, что амплитуда зеркального отражения H -поляризованного монохроматического излучения с длиной волны λ , падающей из вакуума (среда 1, $n_1 = 1$) на пленку (среда 2, $n = n_2$, толщина пленки h) под углом θ , описывается

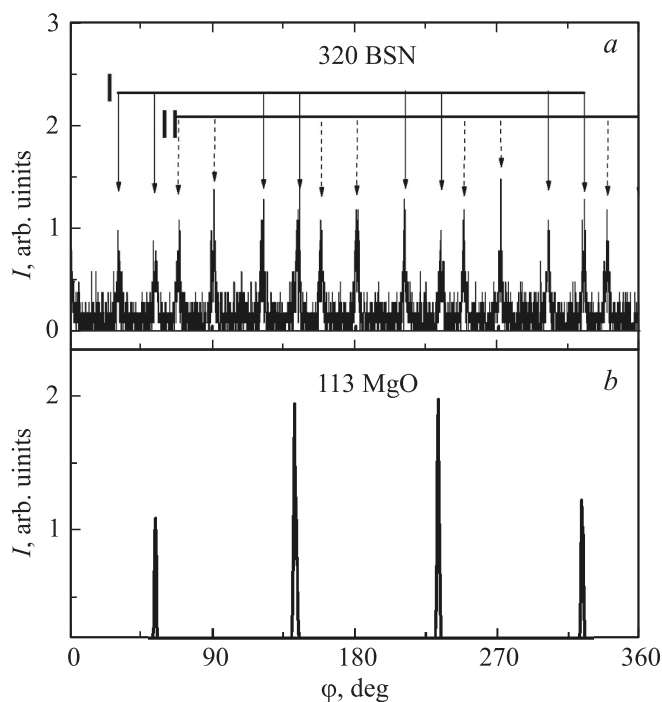


Рис. 3. φ -скан рефлексов 320 пленки BSN15 (геометрия in plane) (*a*) и рефлексов 113 MgO (геометрия out of plane) (*b*).

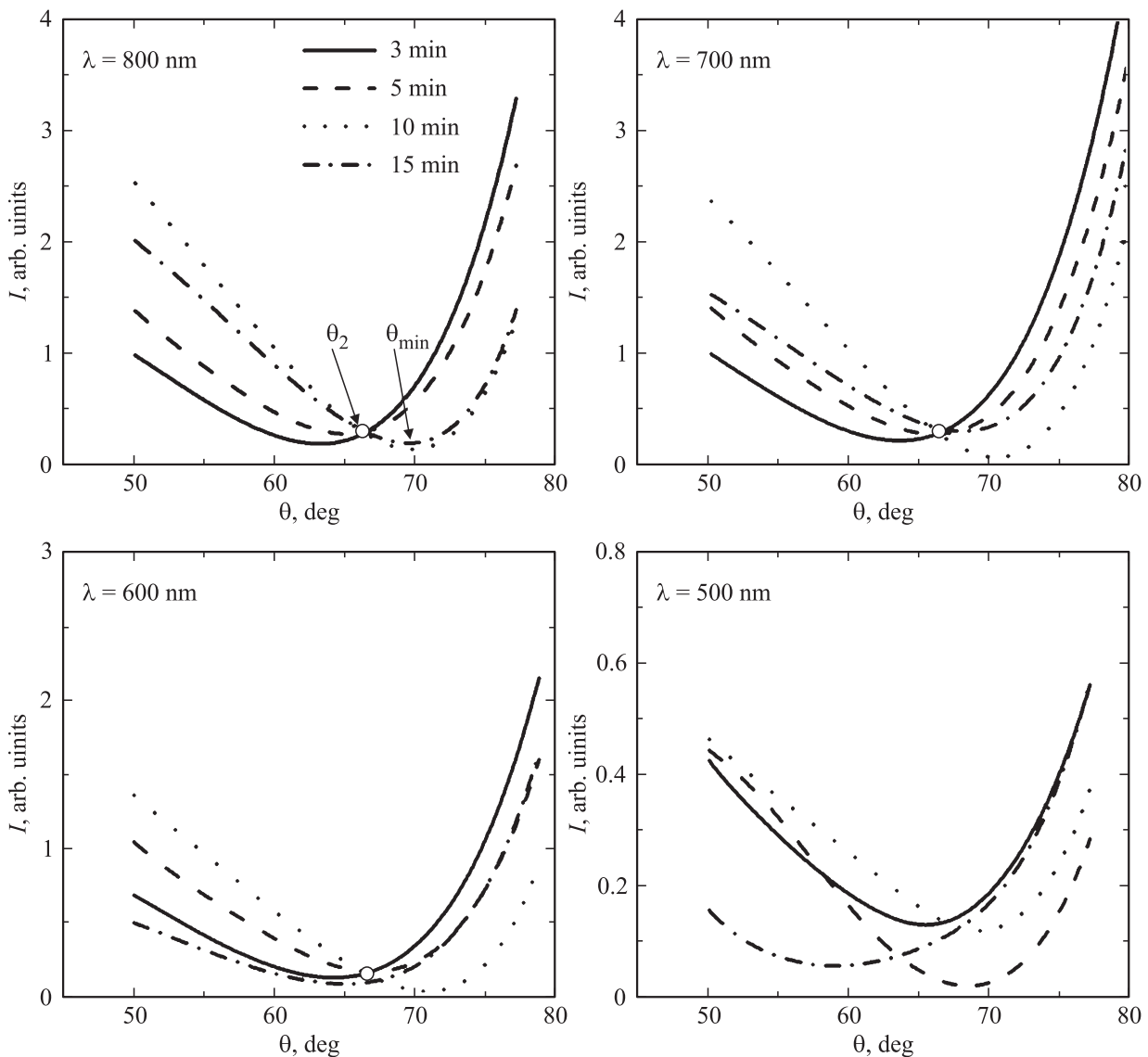


Рис. 4. Кривые зеркального отражения от BSN-пленок H -поляризованного излучения с разными длинами волн λ , представляющие собой этапы напыления (в минутах).

следующим выражением [20]:

$$r = \frac{r_{12} \exp(-2i\psi) + r_{23}}{\exp(-2i\psi) + r_{12}r_{23}}, \quad (1)$$

где

$$\psi = 2\pi \frac{h}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}.$$

В случае прозрачной пленки (поглощение отсутствует) представляет интерес угол θ_2 , при котором $r_{12} = 0$. При этом угле отсутствует интерференция за счет двух границ раздела, и следует ожидать, что коэффициент (или интенсивность) отражения от всей структуры не зависит от толщины пленки. Данное явление и приводит к существованию точки пересечения кривых отражений. Этот угол соответствует углу Брюстера для границы раздела материал пленки–воздух, а тангенс этого угла

равен показателю преломления материала пленки, если в серии пленок этот материал идентичен.

В модели оптически однородной пленки (среда 2) на некоторой подложке (среда 3) можно, следуя [20], в чистом виде выделить вклад подложки. При $h = 0$ амплитуда отражения (1) совпадает с амплитудой отражения от чистой подложки $r_{13}(\theta)$. Тогда эта амплитуда отражения определяется формулой

$$r_{23}(\theta) = \frac{r_{12}(\theta) - r_{13}(\theta)}{r_{12}(\theta)r_{13}(\theta) - 1}. \quad (2)$$

Из отмеченного выше следует, что, предварительно исследовав функцию $r_{13}(\theta)$ (амплитуду отражения от исходной подложки, в том числе и многослойной), можно детально анализировать оптические характеристики и толщину наносимого верхнего слоя, в том числе и в процессе напыления материала.

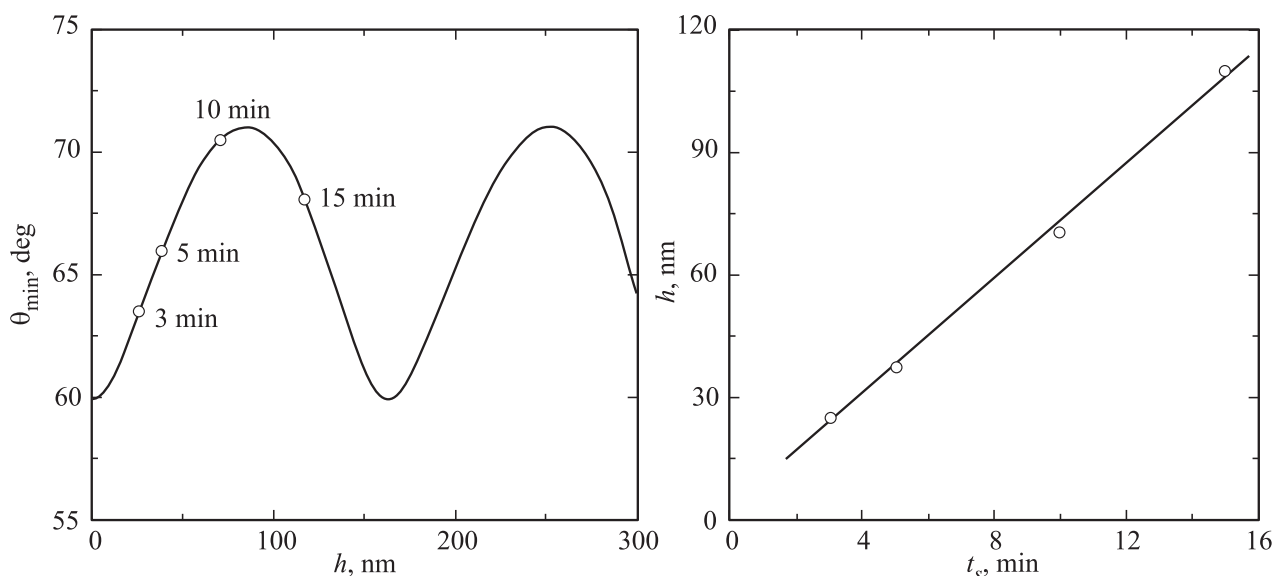


Рис. 5. Зависимости θ_{\min} от толщины пленки (сплошная линия — теория, точки — эксперимент) и толщины пленки от времени напыления.

Таким образом, установленный нами факт существования узла (рис. 4) для серии пленок BSN/MgO(001), различающихся только временем напыления, свидетельствует об идентичности оптических характеристик материала пленок, неизменности амплитуды отражения от границы раздела материал пленки–подложка и низкой шероховатости их поверхности [21]. Для случая $\lambda = 700$ nm $n = 2.26$, что хорошо согласуется с литературными данными [12]. Отсутствие узла в случае $\lambda = 500$ nm и размытие при $\lambda = 600$ nm могут указывать как на проявление эффектов поглощения в материале пленки, так и на изменение амплитуды отражения r_{13} в окрестности угла Брюстера.

Расчеты толщин исследуемых пленок с учетом полученных значений n , k и θ_{\min} показали, что пленкам с временами напыления 3, 5, 10 и 15 min соответствовали толщины 25, 38, 70 и 110 nm (рис. 5), а скорость роста пленки при используемом режиме напыления на начальном этапе составила $\sim 8-9$ nm/min.

Заметим, что изложенная процедура расчета толщин пленок не является однозначной. Только малое время напыления дает гарантию того, что мы находимся на первой осцилляции зависимости $\theta_{\min}(h)$ (рис. 5). Для снятия неоднозначности в случае толстых пленок следует использовать результаты измерений интенсивности зеркального отражения в течение всего процесса напыления пленки с целью определения нужной ветки решения.

4. Заключение

На основе анализа спектров оптического свечения разряда при распылении мишени BSN, структуры и

оптических характеристик пленок BSN/MgO(001) установлено следующее:

- 1) в рамках используемого метода пленки BSN растут из дисперсной фазы, при этом скорость их роста при используемых режимах напыления на начальном этапе составила $8-9$ nm/min;
- 2) пленки являются монокристаллическими, характеризуются наличием двойников;
- 3) семейство кривых зеркального отражения H -поляризованного излучения с длинами волн $\lambda = 500-800$ nm от полученных пленок характеризуется существованием точки пересечения, что свидетельствует об идентичности оптических характеристик материала пленок и низкой шероховатости их поверхности.

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при получении тонких пленок твердого раствора $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ на монокристаллических подложках оксида магния.

Авторы выражают благодарность с.н.с. ЮНЦ РАН Зинченко С.П. за помощь в проведении оптических измерений.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks. Phys. Rev. B **71**, 144 114 (2005).
- [3] P.R. Willmott, J.R. Huber. Rev. Mod. Phys. **72**, 315 (2006).
- [4] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, E. Leroy. Ferroelectrics **288**, 159 (2003).
- [5] G. Purice, N. Dinescu, P. Scarisoreanu, F. Verardi, C. Craciun, M. Galassi. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2937 (2006).

- [6] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.А. Маматов, Г.Н. Толмачев, С.В. Бирюков, С.И. Масычев. Тр. ЮНЦ РАН **2**, 224 (2007).
- [7] V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. *Ferroelectrics* **247**, 75 (2000).
- [8] В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, Г.Н. Толмачев, А.И. Машенко. *ЖТФ* **70**, 1235 (2000).
- [9] В.М. Мухортов, Г.Н. Толмачев, Ю.И. Головки, А.И. Машенко. *ЖТФ* **68**, 9, 99 (1998).
- [10] С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев. Письма в *ЖТФ* **40**, 1, 43 (2014).
- [11] С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев. *ЖТФ* **79**, 11, 128 (2009).
- [12] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [13] А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, Г.Н. Толмачев, С.Х. Алихаджиев, С.В. Хасбулатов. В сб.: Тр. Второго Междунар. междисциплинар. молодеж. симп. „Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)“ („LFPM-2013“) / Под ред. Ю.М. Гуфана. СК НЦВШ ЮФУ, Ростов н/Д (2013). С. 97.
- [14] А.Г. Абубакаров, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.М. Алиев, С.Х. Алихаджиев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **78**, 943 (2014).
- [15] Г.Н. Толмачев, И.М. Алиев, А.П. Ковтун, А.В. Павленко. *Вестн. ЮНЦ*, **10**, 29 (2014).
- [16] Z. Lu, R.K. Feigelson, R.K. Rout, R. Hiskes, S.A. Dicarolis. *Mater. Res. Soc. Proc.* **335**, 59 (1994).
- [17] M. Cunit-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim. *J. Appl. Phys.* **93**, 1718 (2003).
- [18] N.D. Scarisoreanu, G. Dinescu, R. Birjega. *Appl. Phys. A* **93**, 795 (2008).
- [19] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд-во МГУ, М. (1972). 246 с.
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Наука, М. (1982). С. 412.
- [21] I.M. Aliev, A.P. Kovtun, A.V. Pavlenko, G.N. Tolmachev. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **9**, 26 219 (2014).