

## Оптические свойства эпитаксиальных тонких пленок $\text{BiFeO}_3$

© В.Б. Широков,<sup>1,2</sup> Ю.И. Головки,<sup>1</sup> В.М. Мухортов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Южный научный центр РАН,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: shirokov-vb@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2012 г.)

Исследованы свойства наноразмерных пленок  $\text{BiFeO}_3$ , допированных неодимом, на монокристаллических подложках оксида магния, полученных методом высокочастотного распыления по слоевому механизму роста. Структурное совершенство пленок изучено методами рентгеновской дифракции. Пропускание пленок различной толщины 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 оценен для прямых переходов как 2.81 и 2.78 eV для пленок толщиной 14 и 60 нм соответственно.

### Введение

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) единственный на сегодняшний день мультиферроик, обладающий одновременно достаточно большой спонтанной поляризацией и антиферромагнитной структурой при комнатной температуре ( $T_c \sim 1100$  К,  $T_N \sim 640$  К) [1,2]. Такие свойства мультиферроика привлекают большое количество исследователей как со стороны фундаментальных физических исследований, так и возможностью практического использования уникальных свойств данного материала в различных устройствах микроэлектроники [3–5]. Большая спонтанная поляризация и малая ширина запрещенной зоны многообещающи для создания оптоэлектронных устройств.

В настоящей работе исследовались пленки BFO, допированные Nd (0.2%) — NBFO. При замещении висмута неодимом улучшаются сегнетоэлектрические свойства за счет уменьшения электропроводности и меняются магнитные свойства [6,7]. При синтезе пленок NBFO на поверхности (001) монокристаллической подложки MgO-пленки получают развернутыми на  $45^\circ$  по отношению к осям MgO [8,9]. Структура пленки описывается пространственной группой  $Fm2m$  [9], в то время как пленки, синтезированные на поверхности (111) подложки (Nd < 0.1%), соотносятся со структурой объемного образца [7]. При предварительном нанесении подслоя BST08 ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ) ориентация пленки NBFO становится соосной с подложкой MgO [10].

В настоящей работе нами проведены измерения структурных и оптических свойств наноразмерных пленок  $(\text{Bi}_{0.82}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$  (NBFO) толщиной 14 и 60 нм на подложке (001) MgO с подслоем BST08 толщиной 5 нм.

### Экспериментальная часть

Одна из главных задач при создании гетероструктур на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок — обеспечение слоевого механизма роста. Такие пленки обладают высоким структурным совершенством, а также нанометровой шероховатостью. Нами использован способ создания монокристаллических пленок оксидов в режиме слоевого роста, при котором рост пленок происходит из наночастиц сложного оксида, образующихся в плазме сильноточного высокочастотного разряда. Этот метод был успешно применен ранее нами для получения пленок твердых растворов  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  со структурой перовскита на различных монокристаллических подложках. Энергетика наночастиц определялась механизмом диссипации пучковых электронов, эмитирующихся из прикатодной области сильноточного высокочастотного  $\gamma$ -разряда. Такие условия осаждения задавались следующими внешними параметрами: давление кислорода  $\sim 133$  Па, ВЧ-мощность 70–100 Вт/см<sup>2</sup>.

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). Подложки (100) MgO использовались с двухсторонней полировкой для оптических измерений.

Осаждение пленок NBFO показало, что пороговая температура подложки для монокристаллического роста пленки составляла  $350^\circ\text{C}$ . Повышение температуры до  $500^\circ\text{C}$  приводило к конденсации пленки в виде смеси нескольких фаз. Основное отличие гетероструктур BST от NBFO — это влияние температуры подложки на синтез и кристаллизацию. В структурах BST повышение температуры от значения пороговой ( $450^\circ\text{C}$ ) до  $750^\circ\text{C}$  приводило к следующей последовательности: рентгеноаморфная–поликристаллическая–текстурированная–монокристаллическая. В структурах же на основе NBFO состояние конденсата при изменении температуры от  $340^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$  менялось на следующую последовательность: монокристаллическая–текстурированная–поликристаллическая–смесь оксидов.

Рентгendifракционный спектр ( $\Theta-2\Theta$ -сканирование) в интервале углов от 20° до 50° монокристаллической пленки NBFO толщиной 14 nm на подложке (100) MgO приведен рис. 1. На рентгенограмме присутствуют только отражения (001) и (002) перовскитовой фазы NBFO и отражение (002) от подложки, что свидетельствует о том, что ось [001] пленки параллельна оси [001] подложки MgO. Вертикальная разориентировка относительно нормали к подложке, определенная по ширинам кривых качания, составляет  $\sim 2^\circ$ . Для доказательства факта гетероэпитаксиального роста, определения азимутальной разориентировки пленки и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой использован метод  $\phi$ -сканирования псевдокубических отражений (113) пленки и отражений (113) подложки. В пленках присутствует только одна азимутальная ориентировка пленки относительно подложки: оси пленки [100] и [010] ориентированы вдоль направлений [100] и [010] подложки соответственно.

Зависимость параметра элементарной ячейки пленки NBFO вдоль нормали к поверхности подложки MgO от толщины приведена на вставке на рис. 1. Здесь следует заметить, что на практике подложки MgO (структура типа NaCl, параметр решетки  $a_s = 0.4212$  nm) в основном используются для создания растягивающих напряжений в пленках BST, что многократно подтверждалось различными авторами, и нами в частности. Учитывая близость параметров решетки BST и NBFO, увеличение параметров при уменьшении толщины пленок NBFO трудно объяснить в рамках доминирующего влияния несоответствия параметров решетки. Можно предположить, что увеличение параметра по нормали к поверхности пленки происходит за счет сжимающих напряжений, обусловленных возникающей во время синтеза пленки тетрагональной структуры в связи с синтезом и ростом пленки при температуре ниже сегнетоэлектрического и магнитного переходов.

Спектры пропускания пленок NBFO толщиной 14 и 60 nm в диапазоне длин волн 200–1100 nm приведены на

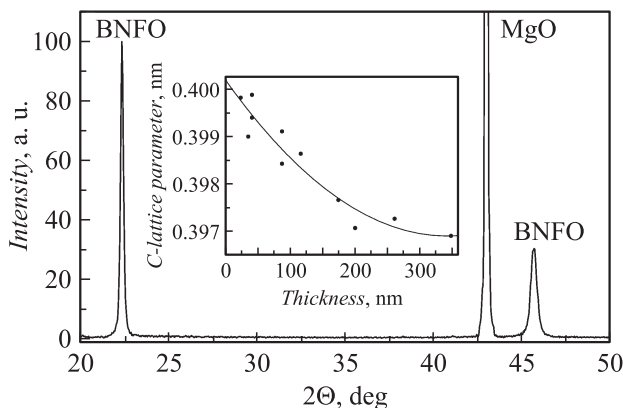


Рис. 1. Типичный рентгendifракционный спектр ( $\Theta-2\Theta$ -сканирование) монокристаллической пленки NBFO на подложке (100) MgO. На вставке приведена зависимость параметра элементарной ячейки от толщины пленки.

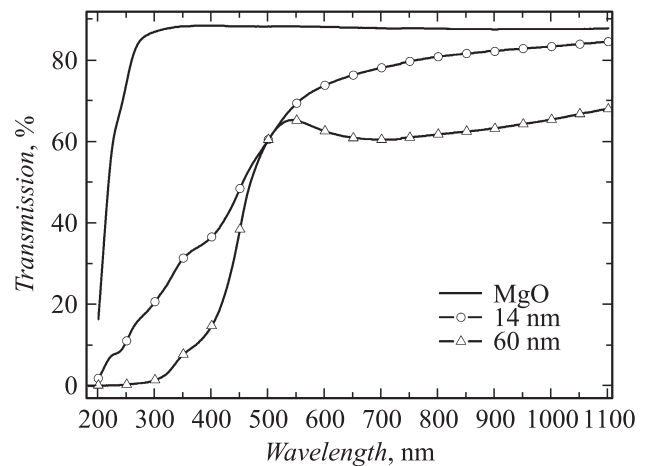


Рис. 2. Дисперсия пропускания тонких пленок NBFO и подложки MgO толщиной 0.5 mm.

рис. 2. Там же приведен спектр пропускания подложки (сплошная линия без символов).

### Обработка спектров пропускания и обсуждение результатов

Для обработки спектров (рис. 2) нами использовалась формула пропускания тонкого слоя на толстой подложке при падении излучения по нормали к плоскости пленки [11]

$$T = \frac{n_s T_f t_s \exp(-2\alpha'')}{1 - R_f r_s \exp(-4\alpha'')} \quad (1)$$

где  $\alpha'' = 2\pi k_s \frac{d}{\lambda}$ ,  $n_s$ ,  $k_s$  — действительная и мнимая части показателя преломления подложки,  $d$  — толщина подложки,  $T_f$  и  $R_f$  — коэффициенты пропускания и отражения соответственно для тонкого слоя, расположенного на верхней границе подложки,  $t_s$  и  $r_s$  — коэффициенты пропускания и отражения соответственно нижней границы подложки, контактирующей с воздухом. Тонкий слой состоит из двух пленок — пленка NBFO и подслоя BST08  $\sim 5$  nm, нанесенный непосредственно на подложку. Для нахождения  $T_f$  и  $R_f$  был использован матричный метод [12] для двух плоскопараллельных пленок при нормальном падении, для  $t_s$  и  $r_s$  — формулы Френеля для нормального падения.

Диэлектрическая проницаемость нами взята в виде суммы осцилляторов с учетом релаксации [13,14] при выполнении правила симметрии  $\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega)$  [15]:

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

где  $E_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $f_i$  — собственная энергия, затухание и интенсивность  $i$ -го осциллятора соответственно,  $f_{R,i}$  — параметр, характеризующий состояние осциллятора под действием падающего излучения [13,14]. Параметры в (2) взяты в размерном виде для удобства сравнения

осцилляторов разной энергии. Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости из (2) имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=0}^N \frac{f_i(E_i^2 - E^2) + \gamma_i f_{R,i} E^2}{(E_i^2 - E^2)^2 + \gamma_i^2 E^2}, \\ \varepsilon'' &= \sum_{i=0}^N \frac{E(\gamma_i f_i - f_{R,i}(E_i^2 - E^2))}{(E_i^2 - E^2)^2 + \gamma_i^2 E^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметры осцилляторов (2) для подложки и подслоя BST08 мы взяли из результатов ранее обработанных спектров пропускания [14]. Толщина подслоя BST08 по нашим оценкам равна 5 nm, поэтому параметры (2) для него взяты из [14] для самой тонкой пленки толщиной 11 nm.

Аппроксимация спектров пропускания пленок NBFO осуществлялась по формуле (1) при увеличении количества осцилляторов (2) до тех пор, пока  $R$ -фактор не станет меньше 1%. Оказалось, что для пленки толщиной 14 nm достаточно учесть три осциллятора (2). Для пленки толщиной 60 nm необходимо использовать четыре осциллятора. Параметры осцилляторов для этих пленок приведены в таблице.

При обработке спектров толщина пленки входила в число варьируемых параметров. Полученная таким образом толщина пленки является оптической толщиной, и для пленки толщиной 14 nm практически совпадала с определенной по времени напыления пленки. Для пленки толщиной 60 nm оптическая толщина оказалась больше — 72.3 nm (таблица). В таблице жирным шрифтом выделены осцилляторы, интенсивность которых почти на порядок превышает интенсивности остальных осцилляторов. Мы относим энергии этих осцилляторов к энергиям основных межзонных переходов в центре зоны Бриллюэна, так как эти переходы, согласно правилам отбора, должны иметь наибольшую интенсивность. Для пленки толщиной 60 nm таких осцилляторов два, в то время как для пленки толщиной 14 nm один. Если оставить три осциллятора для пленки толщиной 60 nm, то  $R$ -фактор увеличивается до 3%.

Параметры осцилляторов (2) для пленок NBFO, вычисленные по спектрам пропускания (рис. 3)

NBFO	$E_i, \text{eV}$	$\gamma_i, \text{eV}$	$f_i, \text{eV}^2$	$f_{R,i}, \text{eV}$
$h = 14.5 \text{ nm}$ $\varepsilon_{\infty} = 1.38$ $R = 0.48\%$	2.99	0.98	7.73	2.93
	3.96	0.85	8.16	0.48
	<b>5.37</b>	<b>2.52</b>	<b>114.9</b>	<b>0.12</b>
$h = 72.3 \text{ nm}$ $\varepsilon_{\infty} = 1.79$ $R = 0.32\%$	2.46	0.40	0.24	0.10
	2.91	0.82	3.63	1.87
	<b>4.18</b>	<b>1.45</b>	<b>25.81</b>	<b>0.59</b>
	<b>5.77</b>	<b>1.74</b>	<b>75.97</b>	<b>0.24</b>

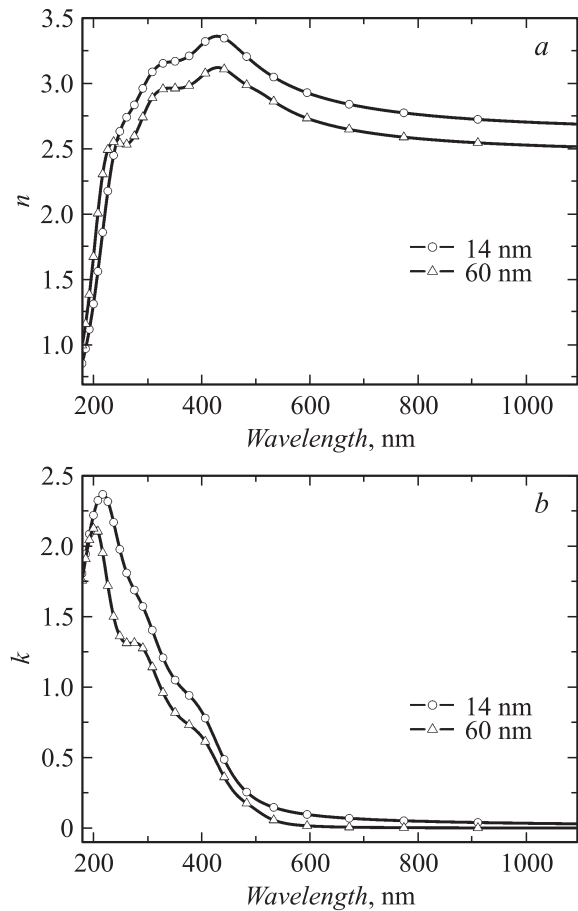
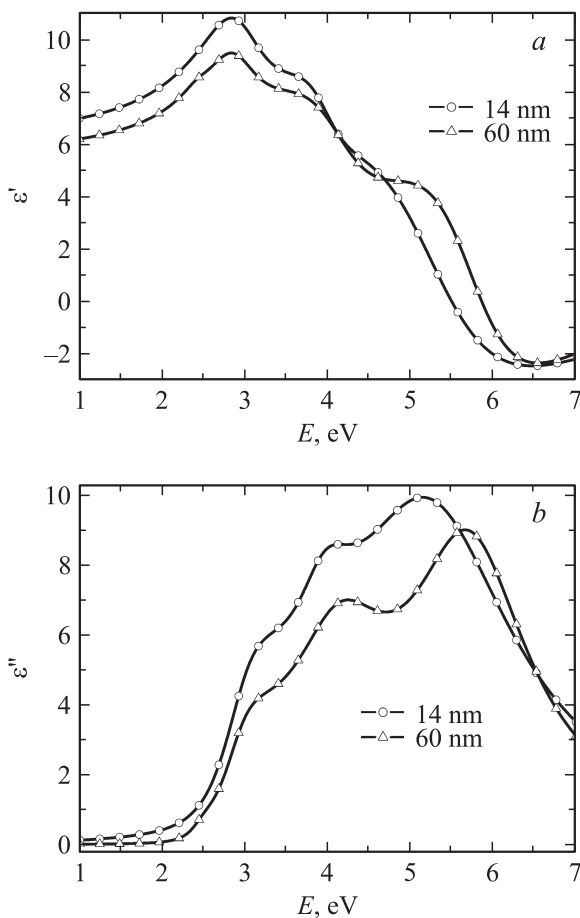


Рис. 3. Действительная часть  $n$  (индекс преломления) (а) и мнимая часть  $k$  (коэффициент экстинкции) (б) показателя преломления эпитаксиальных тонких пленок NBFO.

Различное число осцилляторов характеризует различное электронное строение рассматриваемых пленок. В работе [16] для обработки оптических свойств использована дисперсионная формула с четырьмя осцилляторами 2.46, 3.01, 4.11 и 7.29 eV для пленки толщиной 47 nm. Первые три довольно близки к приведенным в таблице для пленки толщиной 60 nm. Это удивительно, так как в [16] использована плоскость (111) подложки  $\text{SrTiO}_3$ .

В последней колонке таблицы приведены коэффициенты  $f_{R,i}$ , которые характеризуют релаксацию осциллятора от начала возбуждения. Для непрерывного процесса измерения этот коэффициент, учитывая квантовый характер, будет характеризовать заселенность возбужденных уровней соответствующего осциллятора. Как видно из таблицы, наибольшее значение этот коэффициент имеет у осцилляторов с энергией 2.99 и 2.91 eV для пленок 14 и 60 nm соответственно. Поскольку вероятность не прямых переходов меньше вероятности прямых переходов, то при непрерывном падающем излучении уровни вне центра зоны Бриллюэна будут иметь заселенность больше, чем для прямых переходов. Поэтому мы считаем эти два уровня энергии связанными с непрямыми переходами.



**Рис. 4.** Действительная  $\epsilon'$  (a) и мнимая  $\epsilon''$  (b) части диэлектрической проницаемости эпитаксиальных тонких пленок  $\text{NBFO}$ .

На рис. 3 приведены действительная  $n$  (индекс рефракции) и мнимая  $k$  (коэффициент экстинкции) части показателя преломления пленок  $\text{NBFO}$ .

На рис. 4 приведены действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  части диэлектрической проницаемости. Как видно из рис. 3, пленки прозрачны в области длин волн, больших  $600\text{ nm}$ . Показатель преломления  $n$  для этой области энергий меньше для пленки толщиной  $60\text{ nm}$ , и эта пленка более прозрачна. На длине волны  $1000\text{ nm}$  показатель преломления составляет  $2.70$  и  $2.52$  для пленок толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$  соответственно. Из рисунков видно, что поглощение в пленках резко увеличивается в области  $\sim 400\text{--}500\text{ nm}$  ( $\sim 2\text{--}3\text{ eV}$ ). 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  $\alpha''$  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 графика зависимости  $(\alpha''E)^2$  от энергии прямой линией в области резкого подъема поглощения дает значения  $E_g$ ,

равные  $2.81$  и  $2.78\text{ eV}$  для пленок  $\text{NBFO}$  толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$  соответственно. Аналогичная аппроксимация зависимости  $(\alpha''E)^{1/2}$  дает значения  $E_g$ , равные  $2.17$  и  $2.15\text{ eV}$ . Однако в этом случае, ввиду сложной зависимости  $(\alpha''E)^{1/2}$  от энергии проведение прямой линии весьма условно. В работе [16] ширина запрещенной зоны для прямых переходов оценена как  $2.81\text{ eV}$ . Отметим, что в расчетах [17] ширина запрещенной зоны равна  $2.8\text{ eV}$ , но для непрямых переходов.

### Заключение

Методом высокочастотного распыления получены монокристаллические эпитаксиальные сегнетоэлектрические пленки  $\text{NBFO}$  на подложке  $(001)\text{ MgO}$  с подслоем  $\text{BST}$  толщиной  $5\text{ nm}$ . Спектры пропускания пленок исследованы в области  $200\text{--}1100\text{ nm}$  для пленок  $\text{NBFO}$  толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$ . Обработка спектров с учетом дисперсионной формулы для диэлектрической проницаемости в виде суммы осцилляторов дает три осциллятора для пленки толщиной  $14\text{ nm}$  и четыре для пленки толщиной  $60\text{ nm}$ . Из них наибольшую интенсивность имеют один осциллятор с энергией  $5.37\text{ eV}$  для пленки толщиной  $14\text{ nm}$  и два осциллятора с энергиями  $4.18$  и  $5.77\text{ eV}$  для пленки толщиной  $60\text{ nm}$ . Эти энергии мы относим к прямым переходам. По одному осциллятору с энергиями  $2.99$  и  $2.91\text{ eV}$  для пленок толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$  имеют большую релаксационную составляющую. Энергии этих переходов мы относим к непрямых переходам. Из сравнения поведения зависимости  $(\alpha''E)^2$  и  $(\alpha''E)^{1/2}$  от энергии вначале края поглощения больше подходит зависимость  $(\alpha''E)^2$ , что соответствует прямым переходам. Оценка дает границы зон  $2.81$  и  $2.78\text{ eV}$  для пленок толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$  соответственно. Показатель преломления  $n$  в области пропускания для пленки толщиной  $14\text{ nm}$  больше, чем для пленки толщиной  $60\text{ nm}$ . На длине волны  $1000\text{ nm}$  он составляет  $2.70$  и  $2.52$  для пленок толщиной  $14$  и  $60\text{ nm}$  соответственно.

### Список литературы

- [1] Wang K.F., Liu J.-M., Ren Z.F. // Adv. Phys. 2009. Vol. 58. N 4. P. 321.
- [2] Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2463.
- [3] Choi T., Lee S., Choi Y.J., Kiryukhin V., Cheong S.-W. // Science. 2009. Vol. 324. P. 63.
- [4] Yang S.Y., Seidel J., Byrnes S.J., Shafer P., Yang C.-H., Rossell M.D., Yu P., Chu Y.-H., Scott J.F., Ager J.W., Martin L.W., Ramesh R. // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5. P. 143.
- [5] Ma J., Hu J., Li Z., Nan C.-W. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 1062.
- [6] Huang F., Lu X., Lin W., Wu X., Kan Y., Zhu J. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 242914.
- [7] Karimi S., Reaney I.M., Levin I., Sterianou I. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 112903.
- [8] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Юзюк Ю.И. // УФН. 2009. Т. 179. С. 909.

- [9] *Leontyev I.N., Yuzyuk Yu.I., Janolin P-E., El-Marssi M., Chernyshov D., Dmitriev V., Golovko Yu.I., Mukhortov V.M., Dkhil B.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. Vol. 23. P. 332 201.
- [10] *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. С. 1336.
- [11] *Stenzel O.* *The Physics of Thin Film Optical Spectra. An Introduction.* Berlin: Springer, 2005. 276 p.
- [12] *Борн М., Вольф Э.* *Основы оптики.* М.: Наука, 1973. 720 с.
- [13] *Широков В.Б.* // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. №1. С. 137.
- [14] *Широков В.Б., Головки Ю.И., Мухортов В.М.* // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. С. 79.
- [15] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Электродинамика сплошных сред.* М.: ГИИТЛ, 1957. 532 с.
- [16] *Kumar A., Rai R.C., Podraza N.J., Denev S., Ramirez M., Chu Y.-H., Martin L. W., Ihlefeld J., Heeg T., Schubert J., Schlom D.G., Orenstein J., Ramesh R., Collins R.W., Musfeldt J.L., Gopalan V.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. P. 121 915.
- [17] *Clark S.J., Robertson J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 132 903.