

Нелинейно-оптическая и микрорамановская диагностика тонких пленок и наноструктур сегнетоэлектриков ABO_3

© Е.Д. Мишина, Н.Э. Шерстюк, В.О. Вальднер, А.В. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.С. Сигов, М.Р. De Santo*, Е. Cazzanelli*, R. Barberi*, Th. Rasing**

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), 119454 Москва, Россия

E-mail: mishina_elena57@mail.ru

* Università della Calabria, Rende, Italy

** IMM, Radboud University Nijmegen, The Netherlands

Представлены результаты исследования сегнетоэлектрических композитных двумерных наноструктур сегнетоэлектрик/оксид алюминия. Пористая матрица оксида алюминия использовалась в качестве шаблона, в который внедрялся сегнетоэлектрический прекурсор с последующим отжигом. Полученные наноструктуры исследовались методом генерации второй оптической гармоники и микрорамановского рассеяния.

Авторы благодарят за финансовую поддержку работы Российский фонд фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16945, 04-02-17248), ИНТАС (грант № 01-0075), а также Министерство образования и науки РФ (проект 84-43).

PACS: 77.84.Dy, 78.20.-e

1. Введение

Матричная методика изготовления наноструктур основана на внедрении сегнетоэлектрического материала в пористую мембрану. Эта методика позволяет получать сегнетоэлектрические наноструктуры с заданным размером, формой и расположением отдельных наночастиц. При помощи матричной методики, например, были получены упорядоченные структуры, состоящие из наностержней и нанотрубок диаметром менее $1 \mu\text{m}$ [1].

В работе представлены методика изготовления и результаты исследования наноструктур с существенно меньшими размерами наночастиц, изготовленных из прекурсоров $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (БСТ) и $(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$ (ЦТС), внедренных золь-гель методом в поры мембран оксида алюминия. Показано, что после отжига в оптических свойствах наноструктур (спектрах второй гармоники (ВГ) и комбинационного рассеяния (КР)) проявляются их сегнетоэлектрические свойства.

2. Изготовление образцов и их структура

Для получения композитных наноструктур использовалась традиционная золь-гель методика, применяемая для получения тонких пленок [2]. БСТ (50/50) и ЦТС (53/47) внедрялись в пористую мембрану Al_2O_3 путем погружения в прекурсоры с последующим центрифугированием. Использовались два типа мембран: с размером пор 20–50 нм (M_1), упорядоченных в гексагональную структуру, и неупорядоченных с размером пор 100–200 нм (M_2). Процедура повторялась от трех до пяти раз и завершалась высокотемпературным отжигом, при котором происходит образование кристаллической сегнетоэлектрической фазы в пленках. Морфология пористой подложки, так же как и наноструктур, исследова-

лась при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1 представлены АСМ изображения мембран оксида алюминия с различными размерами пор ($a-b$) и наноструктур на их основе ($c-d$). В случае малых пор (50 нм) доля заполненных пор составляет 50–60% (рис. 1, c). В случае больших пор (100–200 нм, рис. 1, d) доля заполненных пор составляет 100%, однако часть наночастиц имеет форму нанотрубок, а не наностержней.

3. Оптические свойства

3.1. Нелинейно-оптические свойства. Проверка наличия сегнетоэлектрической фазы осуществлялась методом генерации ВГ. Наноструктуры с размером пор порядка 50 нм являются прозрачными, линейное рассеяние в них невелико. Поэтому были исследованы зависимости интенсивности ВГ от угла падения $I^{2\omega}(\alpha)$ в геометрии на просвет (рис. 2). Измерения проводились с использованием фемтосекундного оптического параметрического усилителя (диапазон длин волн 600–800 нм, длительность импульса 200 fs, частота повторения 1 kHz) и системы счета фотонов. Проводилось сравнение $I^{2\omega}(\alpha)$ в отожженных и неотожженных образцах. Для отожженных структур в зависимости $I^{2\omega}(\alpha)$ наблюдается два максимума: I_1 при 40–50° и I_2 при 70–80°. При увеличении длины волны интенсивность I_2 возрастает. Для неотожженных структур наблюдается только один максимум I_1 , причем его интенсивность на порядок меньше, чем для отожженных структур. Интенсивность ВГ от незаполненной мембраны, как отожженной, так и неотожженной, сохраняется на уровне шумов при изменении угла падения. Это означает, что усиление интенсивности ВГ в несколько раз, так же как и изменение угловой зависимости, связано с отжигом материала, заполняющего поры. Поскольку отжиг прекурсора приводит к кристаллизации перовскитной

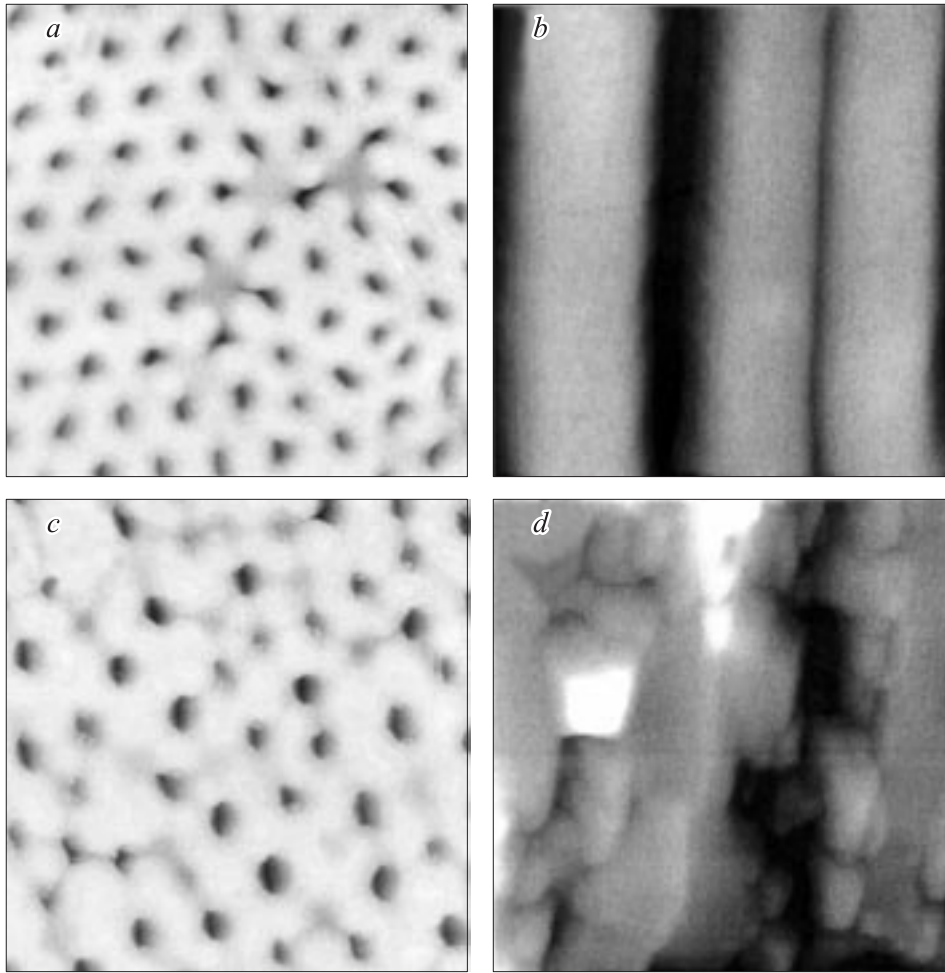


Рис. 1. АСМ изображения мембраны оксида алюминия и композитных наноструктур сегнетоэлектрик/оксид алюминия при различной обработке: *a* и *b* — незаполненная мембрана M_1 и наноструктура ЦТС/ Al_2O_3 (M_1) (поверхность, размер изображения $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$); *c* и *d* — незаполненная мембрана M_2 и наноструктура БСТ/ Al_2O_3 (M_2) (скол, размер изображения $1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

фазы, естественно предположить, что в наноструктуре при этом образуются нанокристаллиты в нецентросимметричной, т. е. сегнетоэлектрической фазе.

Полученные зависимости интенсивности ВГ от угла падения могут быть описаны моделью эффективной среды с учетом многолучевой интерференции. Поскольку 2D наноструктура является анизотропной, для описания линейных оптических свойств использовалась модель Бруггемана, модифицированная для случая анизотропной среды [3]. В этой модели эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_{ii}^{eff} среды, состоящей из эллиптических наночастиц (среда A), внедренных в матрицы (среда B), может быть найдена из уравнения

$$f_A \left[\frac{\epsilon_A - \epsilon_{ii}^{eff}}{\epsilon_{ii}^{eff} + L_i(\epsilon_i - \epsilon_{ii}^{eff})} \right] + f_B \left[\frac{\epsilon_B - \epsilon_{ii}^{eff}}{\epsilon_{ii}^{eff} + L_i(\epsilon_B - \epsilon_{ii}^{eff})} \right] = 0, \quad (1)$$

где f_A , f_B — объемные доли; ϵ_A , ϵ_B — диэлектрические проницаемости доли фазы A и B соответственно; L_i — анизотропный деполяризующий фактор (для

цилиндра использовались значения $L_x = L_y = 0.475$, $L_z = 0.05$ [3]). Нелинейная восприимчивость рассчитывается как

$$\chi^{eff} = f_A \chi_A + f_B \chi_B. \quad (2)$$

Результаты численного моделирования представлены на рис. 2, *b*. Зависимость интенсивности ВГ от длины волны обусловлена зависимостями от длины волны показателей преломления фаз A и B , а также всего нанокompозита. Наличие максимумов в угловых зависимостях обусловлено многолучевой интерференцией. Качественно численные расчеты описывают экспериментальные зависимости интенсивности ВГ от угла падения и их модификацию при изменении длины волны, однако для достижения количественного согласия требуется дальнейшее развитие модели.

Необходимо отметить, что данная экспериментальная методика применима только к наноструктурам, не обладающим заметным рассеянием.

3.2. Микрорамановское рассеяние. Методом микрорамановской спектроскопии были проведены ис-

следования наноструктур БСТ/ Al_2O_3 (M_2) (точки 1 и 2 на рис. 3 соответствуют разным точкам на поверхности одной и той же структуры). Структуры являются сильно рассеивающими, однако это не является препятствием для исследования с использованием микрорамановской методики. Для выявления особенностей спектров КР в наночастицах и матрице спектры наноструктур сравнивались со спектрами тонких пленок БСТ, полученных в идентичных условиях, на различных подложках.

Спектры тонких пленок БСТ, нанесенных на различные подложки, практически совпадают. В этих спектрах наблюдаются отчетливые широкие пики в области $220\text{--}230\text{ cm}^{-1}$, которые можно идентифицировать как моды $A_1(TO_2)$, отвечающие оптическим поперечным фононам, и асимметричные широкие пики в области $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, соответствующие фононным модам $E(TO)$ и $A_1(TO_3)$ [4].

Спектры наноструктур в отличие от пленок обладают более ярко выраженными особенностями в этих областях. В спектрах наноструктур (точки 1 и 2) также наблюдаются характерные особенности в области $220\text{--}300\text{ cm}^{-1}$. В спектре наноструктуры в точке 1 наблюдается асимметричный пик с максимумами в областях 225 и 295 cm^{-1} , тогда как в точке 2 в области 295 cm^{-1} возникает ярко выраженный пик.

В целом спектр КТ в точке 1 более близок к спектрам пленки. В точке 2 в спектре появляются линии, не харак-

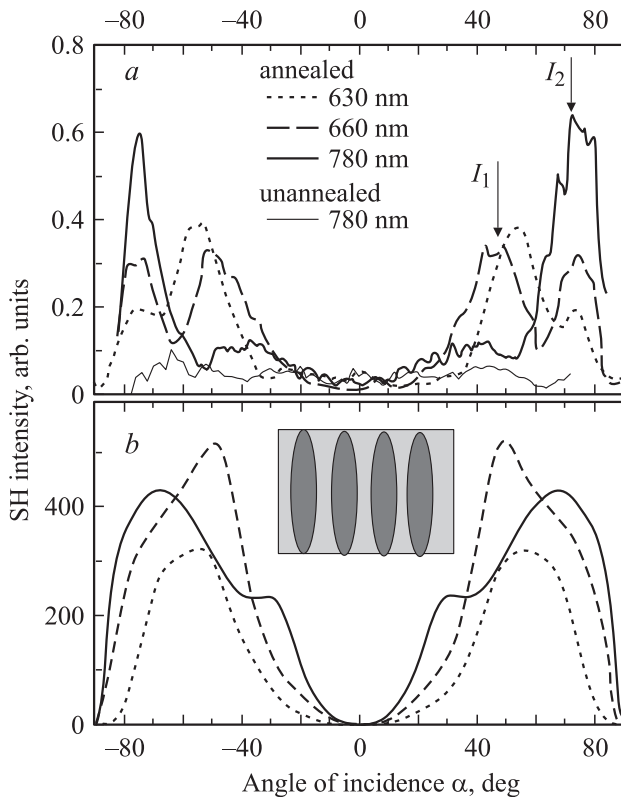


Рис. 2. Зависимости интенсивности ВГ от угла падения излучения накачки $I^{2\omega}(\alpha)$ для различных длин волн наноструктуры ЦТС/ Al_2O_3 (M_1) (a) и соответствующий модельный расчет (b). На вставке — модель наноструктуры.

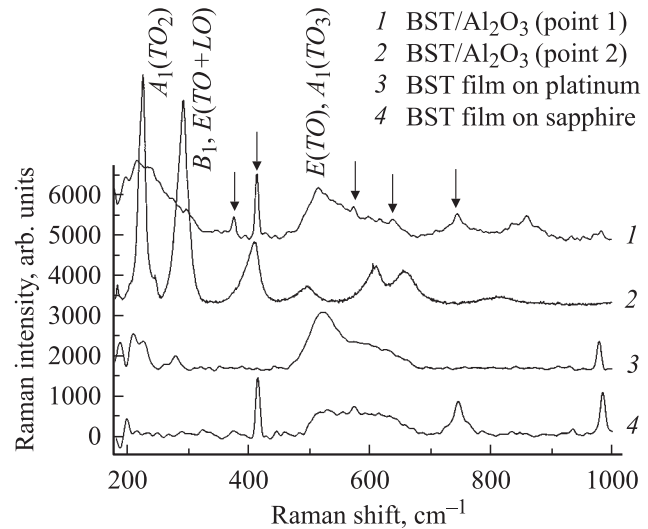


Рис. 3. Спектры микрорамановского рассеяния композитных наноструктур БСТ/ Al_2O_3 (M_2) (кривые 1 и 2), а также пленки БСТ на сапфире (кривая 3) и платине (кривая 4). Отнесение линий Al_2O_3 сделано в соответствии с работой [5].

терные для пленок БСТ данного состава [4]. Сравнение спектров КР в нескольких точках вдоль поверхности наноструктуры свидетельствует о ее существенной неоднородности.

4. Заключение

Таким образом, продемонстрирована эффективность шаблонной методики для формирования сегнетоэлектрических композитных наноструктур. Показано, что для нерассеивающих структур с малыми размерами наночастиц параметры оптической ВГ чувствительны к наличию и доле сегнетоэлектрической фазы, степени заполнения, форме частиц. Рассеивающие наноструктуры не могут быть исследованы методом генерации ВГ. Для рассеивающих структур в то же время может быть использована микрорамановская методика, позволяющая исследовать однородность структур с пространственным разрешением $1\ \mu\text{m}$.

Список литературы

- [1] F.D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Vagarajan, R.B. Wehrspohn, M. Steinhart, J.H. Wendroff, N.D. Zakharov, E.D. Mishina, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, J.F. Scott. *Rev. Adv. Mat. Sci.* **4**, 1 (2003).
- [2] K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.S. Sigov, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **16**, 109 (1999).
- [3] J. Wang, J. Shao, Z. Fan. *Optics Commun.* **247**, 107 (2004).
- [4] S.-Y. Kuo, W.-Y. Liao, W.-F. Hsieh. *Phys. Rev. B* **64**, 224 103 (2001).
- [5] R. Krishnan, R. Kesavamoorthy, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj. *Scripta Mater.* **48**, 1099 (2003).