

06,13

Терагерцевая-инфракрасная электродинамика пленок цирконата-титаната свинца на платиновом подслое

© Г.А. Командин¹, О.Е. Породинков¹, И.Е. Спектор¹, А.А. Волков¹,
К.А. Воротилов², Д.С. Серегин², А.С. Сигов²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2014 г.)

В диапазоне частот $10\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ измерены спектры пропускания-отражения двухслойной структуры, сформированной на подложке из монокристаллического кремния с переходными слоями ($\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$) и состоящей из тонкой сегнетоэлектрической пленки $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ и слоя поликристаллической платины. Методом дисперсионного анализа смоделированы частотные зависимости действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частей диэлектрической проницаемости и определены параметры решеточных возбуждений в пленке цирконата-титаната свинца. Показано, что решающее влияние на формирование диэлектрического отклика во всем исследованном диапазоне частот оказывает низкочастотная терагерцевая динамика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58614X0008 (соглашение № 14.586.21.0008) и РФФИ (грант № 12-02-00203а).

1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие пленки активно изучаются более четверти века, как важные физические объекты, обладающие большим потенциалом применения в качестве нелинейной среды для создания нового поколения устройств приема, обработки и хранения информации [1,2]. Наиболее яркие достижения последних лет в области сегнетоэлектрических тонких пленок связаны с созданием наноразмерных эпитаксиальных структур [3]. Однако такие структуры являются пока модельными объектами, поскольку их синтез требует сложного процесса подбора пары пленка–подложка и обеспечивает формирование образцов лишь малого размера.

Магистральным направлением остается интеграция сегнетоэлектриков в полупроводниковые технологии [2,4]. Это предполагает использование в качестве подложек стандартных пластин монокристаллического кремния (современное микроэлектронное производство использует пластины диаметром $200\text{--}450\text{ мм}$). Для формирования сегнетоэлектрика на такой пластине используют многослойную гетероструктуру, каждый слой которой выполняет определенные функции. Обычно это изолирующий слой (оксид кремния или силикатное стекло), барьерный и адгезионный слои (оксид титана, оксид иридия) и нижний проводящий электрод (платина, иридий), на котором формируется сегнетоэлектрический слой, наследующий поликристаллическую структуру металла.

Одним из наиболее востребованных сегнетоэлектрических материалов является релаксорный твердый раствор цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), обладающий высокой величиной спонтанной поляризации

и относительно низкой температурой образования перовскитной фазы. Возможность получения пленок из этого материала золь-гель методом делает их привлекательными с точки зрения технологичности и стоимости оборудования. Известно много работ, в которых электродинамические характеристики системы PZT исследовались в широком частотном диапазоне при разных температурах и концентрациях x . Объектами исследований были объемные керамические образцы [5–9] и тонкопленочные образцы на диэлектрических подложках [10–12]. Основное внимание уделялось изучению колебательного спектра (в том числе динамике мягкой моды) и размытых структурных фазовых переходов.

Электродинамика структуры пленки PZT на металлической подложке в инфракрасном (IR) диапазоне впервые исследовалась Берриманом [13]. Он обнаружил в области частот продольных оптических мод резкие интенсивные полосы поглощения излучения, падающего под углом к нормали в p -поляризации, и приписал это поглощение LO-фононам. Позже полупроводниковые и диэлектрические пленки на металлическом слое исследовались в [14–16]. Авторы двух последних работ с интерпретацией Берримана не согласились и показали, что поглощение вблизи частот LO-колебаний обусловлено поверхностными поляритами на границе раздела металл–диэлектрик. Во всех отмеченных работах анализ электродинамического отклика структуры пленка–металл проводился для частот выше 100 см^{-1} . Вместе с тем для релаксорных сегнетоэлектриков в общем случае и для системы PZT, в частности особенно важным в формировании диэлектрических свойств является более низкочастотный (ниже 100 см^{-1}), терагерцевый (THz) участок спектра.

Цель настоящей работы — исследовать THz–IR-электродинамику практически значимой гетероструктуры на подложке из монокристаллического кремния с переходными слоями ($\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$) с нанесенной на платиновый слой пленкой PZT состава $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT52/48), имеющей максимальную статическую диэлектрическую проницаемость в семействе твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [17].

2. Приготовление образцов

В качестве подложки для нанесения пленок PZT в настоящей работе использована многослойная структура Pt (150 nm)– TiO_2 (10 nm)– SiO_2 (300 nm), сформированная на стандартной пластине монокристаллического кремния толщиной 0.5 mm. Изолирующий слой SiO_2 формировался методом химического осаждения из газовой фазы, адгезионный слой TiO_2 получался путем термического окисления предварительно напыленного Ti, слой Pt осаждался методом магнетронного распыления. Для приготовления пленкообразующего раствора использованы моносолеват изопропилата циркония $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4(\text{CH}_3)_2\text{СНОН}$, тетраизопропоксид титана $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4$ и обезвоженный ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, полученный методом твердофазного синтеза [18]. Пленкообразующий раствор наносился на платиновый слой структуры методом центрифугирования со скоростью вращения ~ 2700 rpm. Термообработка синтезированных пленок проводилась в несколько этапов. После нанесения каждого слоя пленка высушивалась в инфракрасной печи ($\sim 150^\circ\text{C}$), а затем подвергалась пиролизу при температуре 400°C в течение 10 min. После нанесения каждых пяти слоев проводилась кристаллизация пленки при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 15 min. Толщина пленки и ее показатель преломления n измерялись с помощью спектрального эллипсометра SE-850 после каждого этапа кристаллизации. Цикл повторялся до достижения толщины пленки не менее 1000 nm. Для диэлектрических измерений была сформирована структура с пленкой PZT толщиной 1165 nm ($n = 2.53$). Пленка такой толщины, с одной стороны, является тонкой, поскольку ее толщина много меньше длины волны зондирующего излучения, а с другой — она достаточно толстая, чтобы минимизировать влияние деполаризующих эффектов на спектр поперечных оптических возбуждений. Так называемая толщина Берримана, при которой сказываются эти эффекты, по оценкам [15] составляет около 50 nm.

3. Методика спектральных измерений и дисперсионного моделирования

Для диэлектрических измерений были применены две взаимодополняющие спектрометрические методики. Измерялись спектры отражения гетероструктуры со стороны пленки PZT на инфракрасном Фурье-спектрометре

Bruker IFS-113v в диапазоне $30\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ и на монокроматическом терагерцевом ЛОВ-спектрометре в области $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ для калибровки низкочастотного участка спектра (ЛОВ — лампа обратной волны) [19,20]. Поскольку слой Pt полностью отражает излучение, в диэлектрической пленке одновременно реализовались условия прохождения излучения в геометриях и пропускания, и отражения. В измерительных схемах и на Фурье-, и на ЛОВ-спектрометре угол падения излучения на образец был близок к нормальному [19]. На обоих спектрометрах сигнал от образца сравнивался с опорным от золотого зеркала.

Дисперсионный анализ экспериментальных спектров проводился с использованием формул Френеля для пропускания-отражения двухслойной среды и аддитивной модели гармонических осцилляторов с тремя подгоночными параметрами (ν_j — собственная частота, $\Delta\varepsilon_j$ — диэлектрический вклад, γ_j — константа затухания j -го гармонического осциллятора)

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где ε_∞ — действительная часть высокочастотного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Для описания асимметричных контуров в спектрах использована модель взаимодействующих осцилляторов, в которой за искажение их формы отвечает мнимая часть δ комплексной константы связи $\alpha + i\delta$:

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + \Delta\varepsilon_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{\Delta\varepsilon_1\Delta\varepsilon_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2} \quad (2)$$

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 для структуры PZT52/48–Pt представлены экспериментальный спектр пропускания-отражения (точки) и расчетные спектры (линии 2–4), полученные при нескольких допущениях, справедливых в ограниченных областях спектра.

На высоких частотах соотношение оптической толщины пленки PZT, уровня поглощения в ней и длины волны зондирующего излучения формирует условие для интерференции. Линией 2 показан модельный (без учета высокочастотных потерь) спектр этой интерференции, по периоду которой были определены $\varepsilon_\infty \sim 6.5$ и величина $n \sim 2.55$, соответствующая в пределах погрешности эксперимента данным эллипсометрии при измерении толщины пленки PZT. Видно, что первый интерференционный минимум расположен в районе 850 cm^{-1} . Следовательно, интерференция не оказывает влияния на колебательный спектр пленки, расположенный ниже по частоте.

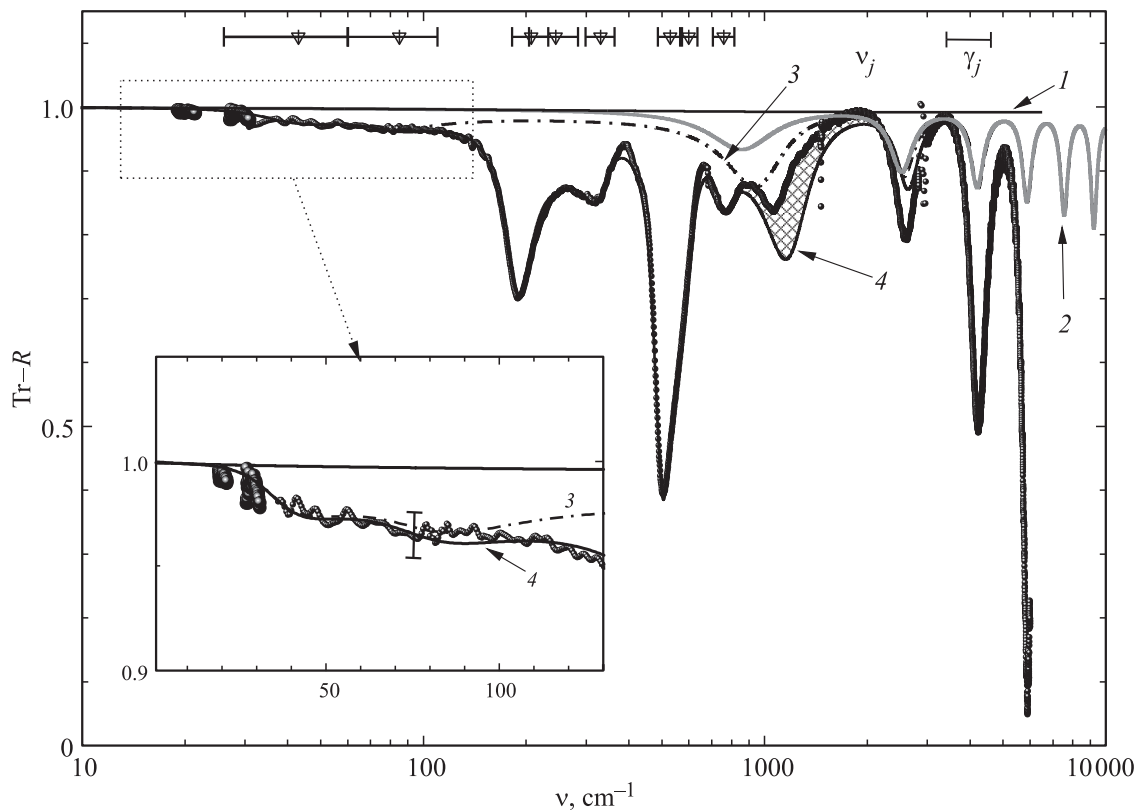


Рис. 1. Спектры пропускания-отражения тонкой пленки PZT52/48 на платиновом слое. Мелкие точки — данные инфракрасной Фурье-спектроскопии, крупные точки — данные ЛОВ-спектроскопии. 1 — расчетный спектр отражения Pt, 2 — расчетный спектр интерференции в пленке без учета высокочастотного поглощения, 3 — расчетный спектр с учетом вклада только THz-полосы, 4 — полный расчетный спектр пропускания-отражения.

Линией 1 показан спектр отражения слоя Pt, рассчитанный по модели проводимости Друде в низкочастотном приближении Хагена–Рубенса. В THz-области ниже 100 cm^{-1} наблюдается размытая полоса дисперсии, снижающая величину пропускания-отражения структуры до ~ 0.97 (вставка на рис. 1). Модельный спектр с учетом только этой полосы, описанной в гармоническом приближении двумя осцилляторами (с частотами 43 и 85 cm^{-1}), показан линией 3. Подбор параметров при моделировании был проведен так, чтобы не выйти за предел экспериментального спектра в области первого интерференционного минимума на частоте 850 cm^{-1} . Как видно, присутствие в спектре THz-полосы проявляется в широком частотном диапазоне. С учетом ее вклада была выполнена подгонка остальных полос в спектре. Окончательный расчетный спектр, адекватно описывающий экспериментальный вплоть до 1000 cm^{-1} , показан линией 4. Дисперсионные параметры этого моделирования приведены в таблице.

На рис. 1 над спектром треугольниками отмечены положения собственных частот модельных осцилляторов, ширина которых γ на полувысоте показана отрезками. Осцилляторы группируются на четырех спектральных участках. Полагаем, что, как в спектрах кубических перовскитов, наша THz-полоса ниже 100 cm^{-1}

соответствует мягкой моде и обусловлена динамикой ионов свинца. В диапазоне $100\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ проявляются колебания ионов Zr и Ti относительно кислородных октаэдров. В области $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ полосы поглощения определены изгибными движениями кислородных октаэдров. На частоте 760 cm^{-1} наблюдается дополнительная полоса с достаточно высокой силой осциллятора. На участке $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ расчетный спектр заметно расходится с экспериментальным. Это обусловлено, возможно, допущением о независимости затухания модельных осцилляторов от частоты. В работе [21] расчеты функции $\gamma(\nu)$, проведенные для двухатомных щелочно-галогидных кристаллов, показали ее сильную немонотонность, сопровождающуюся резким спадом на частотах выше LO-резонансов. Вместе с тем влияние этого различия в спектрах в указанной области частот на диэлектрический отклик пленки незначительно. Из таблицы следует, что основной вклад (примерно 93%) в диэлектрическую проницаемость сформирован в THz диапазоне (осцилляторы $E(\text{TO})$ и $E(\text{TO1})$ с соответствующими резонансными частотами 43 и 85 cm^{-1}), а с учетом осциллятора $E(\text{TO2})$ на частоте 207 cm^{-1} этот вклад составляет 98%.

На рис. 2 представлены спектры действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частей диэлектрической проницаемо-

Дисперсионные параметры дипольных возбуждений PZT52/48, полученные в настоящей работе, в сравнении с данными литературных источников ($\epsilon_\infty \sim 6.5$; Σ — суммарные многофононные процессы)

Керамика PZT [9]			Пленка PZT/MgO [12]			Пленка PZT/Pt			
Мода [9]	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	$\Delta\epsilon$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	$\Delta\epsilon$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	$\Delta\epsilon$
<i>E</i> (TO)	30.1	66.0	360	23	68	300	43	35	420
<i>E</i> (TO1)	69.5	50.5	19	60	52	81	85	50	45
<i>A</i> ₁ (TO)	134.6	45.6	3						
<i>E</i> (TO2)	203.3	42.0	16	203	57	20	207	50	24.5
<i>E</i> (TO2')	228.0	29.4	0.5				244	80	5
<i>E</i> (TO— <i>F</i> _{2u})	285.0	52.7	0.5						
<i>A</i> ₁ (TO2)	337.5	43.4	0.3	312	70	1.2	331	63	1.8
<i>A</i> ₁ (TO2')	370.0	37.8	0.05						
<i>E</i> (TO3)	518.0	78.4	1.6	522	66	0.8	529	86	2.5
<i>A</i> ₁ (TO3)	586.3	51.2	0.1	586	62	0.2	600	70	0.8
Σ							760	110	0.11

Примечание. Жирным шрифтом выделены параметры терагерцевой полосы.

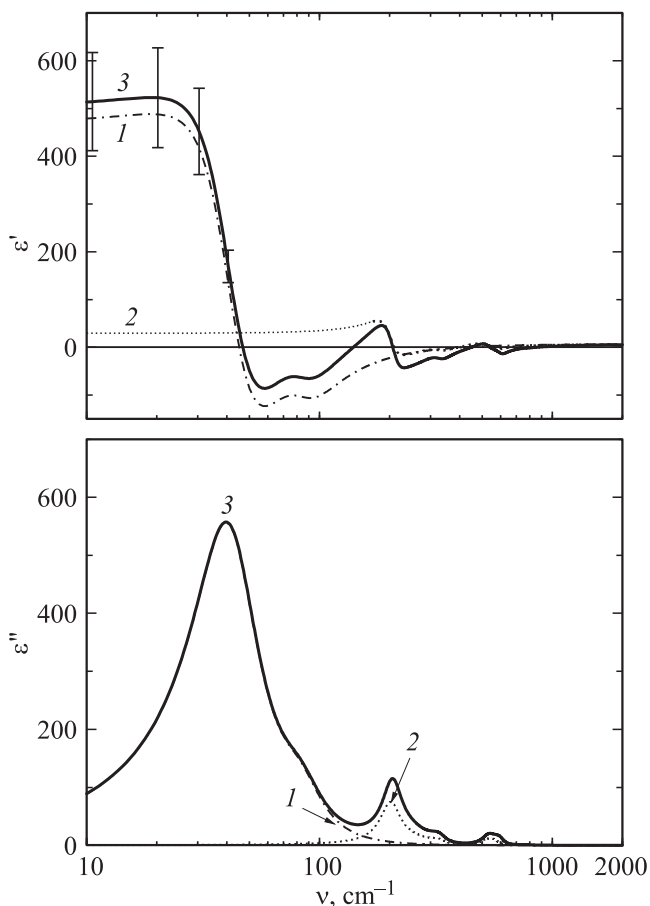


Рис. 2. Расчетные спектры комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ пленки PZT52/48 на слое Pt. 1 — расчетный спектр по параметрам THz-полосы, 2 — расчетные спектры IR-полос поглощения в пленке без учета вклада THz-полосы (пунктирная линия — экстраполяция этого расчета в THz-область), 3 — полный расчетный спектр диэлектрического отклика пленки PZT.

сти. Как было отмечено выше, в спектрах доминирует THz-полоса, модельно представленная гармоническими осцилляторами *E*(TO), *E*(TO1) (штрихпунктирная линия 1). Полный спектр диэлектрического отклика, полученный по THz-IR-экспериментальным данным, показан сплошной линией 3. Даже с учетом погрешности в определении диэлектрической проницаемости в THz-области вклад THz-полосы существенно больше суммарного вклада, рассчитанного без ее учета (линия 2). Следует отметить, что в этом случае низкочастотная диэлектрическая проницаемость в THz-области соответствует полученной для аморфной пленки PZT на подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в [12].

В таблице для сравнения приведены также результаты исследований керамических [9] и тонкопленочных образцов PZT52/48 на подложке MgO [12]. В работе [9] выполнен наиболее полный анализ колебательного спектра керамики PZT. Авторы рассчитали все возможные типы колебаний с указанием их симметрии. В таблице приведены параметры только поперечных оптических колебаний с отличным от нуля диэлектрическим вкладом. Низкочастотная *F*_{1u}-мода кубического перовскита в низкосимметричной фазе расщеплена на моды *E* и *A*₁-типа. В тонких пленках нами зарегистрированы низкочастотные возбуждения *E*(TO), *E*(TO1), определяющие релаксационную полосу ниже 100 cm^{-1} . Моды симметрии *A*₁ не удалось выявить не только в наших экспериментах, но и в предшествующих работах по тонким пленкам. Вторая мода *F*_{1u} распадается на четыре колебания *E*- и *A*₁-типов. Интенсивным является колебание симметрии *A*₁ на частоте 330 cm^{-1} . В районе 240 cm^{-1} в образце на платинированной подложке проявилась мода типа *E*(TO2'), которую не удавалось зарегистрировать ранее в пленках на диэлектрических подложках. Высокочастотный участок содержит два высокочастотных колебания *E*(TO3) и *A*₁(TO3) и колебание, резонансная частота которого выше частоты границы колебательного

спектра первого порядка. Можно допустить, что его происхождение определено суммарными многофононными процессами поглощения [22]. Наблюдаемый сдвиг собственных частот колебаний пленки на платинированной подложке в высокочастотную область по сравнению с наблюдаемыми для пленки на подложке MgO, на наш взгляд, нетривиален и требует дополнительного анализа.

5. Заключение

Впервые получены данные по дисперсии диэлектрической проницаемости тонких пленок PZT, осажденных на платинированную подложку из монокристаллического кремния с переходными слоями. Экспериментально установлено наличие на THz-участке спектра ниже 100 cm^{-1} мощной полосы диэлектрических потерь. В рамках гармонической модели дисперсии определены ее параметры и полностью описан спектр дипольных колебаний тонкой пленки PZT на металлическом слое. Обнаружено высокочастотное смещение спектра решеточных колебаний пленки на платинированной подложке по сравнению с таковым для пленки на диэлектрической подложке. Установлено, что 93% вклада в статическую диэлектрическую проницаемость пленки PZT на слое Pt формируется двумя низкочастотными модами, как и в случае пленки на подложке MgO. Показано, что экспериментальные спектры пропускания-отражения в высокочастотной области чувствительны к проявлениям ангармонизма, обусловленным частотной зависимостью коэффициента затухания соответствующих дипольных колебаний.

Список литературы

- [1] Physics of ferroelectrics. A modern perspective / Eds K.M. Rabe, Ch.H. Ahn, J.-M. Triscone. Ser. Topics in Appl. Phys. Springer (2007). V. 105. 388 p.
- [2] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [3] V.M. Mukhortov, Y.U.I. Golovko, P.A. Zelenchuk, Y.U.I. Yuzyuk. Integr. Ferroelectrics **107**, 1, 83 (2009).
- [4] К.А. Воротилов, А.С. Сигов. ФТТ **54**, 5, 843 (2012).
- [5] G. Burns, B.A. Scott. Phys. Rev. Lett. **25**, 167 (1970).
- [6] L. Sun, Y.-F. Chen, L. He, C.-Z. Ge, D.-S. Ding, T. Yu, M.-S. Zhang, N.-B. Ming. Phys. Rev. B **55**, 12 218 (1997).
- [7] A.G. Souza Filho, K.C.V. Lima, A.P. Ayala, I. Guedes, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, E.B. Araújo, J.A. Eiras. Phys. Rev., B **66**, 132 107 (2002).
- [8] V. Sivasubramanian, V.R.K. Murthy, B. Viswanathan, M. Sieskind. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 2447 (1996).
- [9] E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, L. Jin, D. Damjanovic. Phys. Rev. B **84**, 184 302, (2011).
- [10] I. Fedorov, J. Petzelt, V. Zelezny, G.A. Komandin, A.A. Volkov, K. Brooks, Y. Huang, N. Setter. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 4313 (1995).
- [11] V. Zelezny, I. Fedorov, J. Petzelt. Czech. J. Phys. **48**, 537 (1998).
- [12] Г.А. Командин, О.Е. Породинков, Л.Д. Исакова, И.Е. Спектор, А.А. Волков, К.А. Воротилов, Д.С. Серегин, А.С. Сигов. ФТТ **56**, 11, 2135 (2014).
- [13] D.W. Berreman. Phys. Rev. **130**, 6, 2193 (1963).
- [14] B. Habrecke, B. Heinz, P. Grosse. Appl. Phys. A **38**, 263 (1985).
- [15] G.N. Zhizhin, M.A. Moskalova, E.V. Shomina, V.A. Yakovlev. In: Modern problems in condensed matter physics. Surfaces polaritons / Eds V.M. Agranovich, D.L. Mills. North Holland Publ. Company, Amsterdam—N.Y.—Oxford (1982). P. 93–144.
- [16] Е.А. Виноградов, И.А. Дорофеев. Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел. Физматлит, М. (2010), 483 с.
- [17] U. Böttger, G. Arlt. Ferroelectrics **127**, 95, (1992).
- [18] Н.М. Котова, Ю.В. Подгорный, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Нано- и микросистемная техника. **10**, 11 (2010).
- [19] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. Topics Appl. Phys. **74**, 51 (1998).
- [20] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Infrared Phys. **25**, 369 (1985).
- [21] H. Bilz, L. Genzel, H. Happ. Z. Phys. **160**, 535 (1960).
- [22] E. Burstein, F.A. Johnson, R. Loudon. Phys. Rev. **139**, 4A, A1239 (1965).