

02

## Исследование оптических свойств гетероструктуры $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ , выращенной на подложке $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ методом высокочастотного катодного распыления

© С.В. Кара-Мурза<sup>1</sup>, К.М. Жидель<sup>2</sup>, Н.В. Корчикова<sup>1</sup>, А.Г. Сильчева<sup>1</sup>, Ю.В. Тхетелев<sup>1</sup>, Р.Г. Чижов<sup>1</sup>,  
А.В. Павленко<sup>2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Луганский государственный педагогический университет,  
91011 Луганск, Луганская Народная Республика

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

В окончательной редакции 07.04.2022 г.

Принята к публикации 17.04.2022 г.

С использованием рентгендифракционного анализа, спектрофотометрии и многоугловой эллипсомерии исследованы фазовый состав, структура и оптические свойства гетероструктуры  $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (*c*-срез), полученной методом высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода по технологии прерывистого напыления. Установлено, что слои  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  выросли с ориентацией в направлении кристаллографической оси [111], параллельной нормали к подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что нарушенный слой на поверхности гетероструктуры не превышает 2–3 нм, а признаков наличия пограничных слоёв на границах раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SrTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3\text{--BiFeO}_3$  не выявлено. Рассчитаны дисперсионные зависимости показателей преломления слоев ВФО и СТО. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, мультиферроик, оптические свойства, эллипсометрия, феррит висмута.

DOI: 10.21883/OS.2022.07.52723.3512-22

### Введение

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (ВФО) относится к мультиферроидным материалам, проявляющим магнитные и сегнетоэлектрические свойства. Так, температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_C$  составляет 1103 К, а для антиферромагнитного фазового перехода  $T_N = 643$  К [1]. Именно высокие  $T_C$  и  $T_N$  делают ВФО одним из наиболее изучаемых мультиферроидных материалов [1,2], которые могут найти применение в многофункциональных экологически чистых устройствах электроники с низким энергопотреблением [3]. Известно, что тонкие пленки  $\text{BiFeO}_3$  обладают высокой сегнетоэлектрической поляризацией ( $P_r \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), которая превышает таковые для монокристаллических образцов [4]. В связи с перспективами их применения интерес исследователей к изучению свойств и методов получения наноструктур на основе ВФО значительно возрос [5]. Структура пленок ВФО тесно связана с их эпитаксиальной деформацией при росте на различных подложках. Большинство исследований пленок ВФО проводятся на подложках титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (001) (СТО), в этом случае на пленку действуют сжимающие напряжения, и, как следствие, реализуется тетрагональная фаза. При этом толщина пленки ВФО играет определяющую роль — с ее ростом упругие напряжения снима-

ются за счет образования более стабильной R-подобной фазы ВФО, характерной для больших толщин. Ультратонкие пленки ВФО, выращенные на (001)-подложках  $\text{SrTiO}_3$  с буферным слоем  $\text{SrRuO}_3$ , показали признаки перехода к тетрагональной симметрии [6]. В работе [7] отмечено, что выращенные на (001)  $\text{SrTiO}_3$  пленки ВФО могут иметь тетрагональную структуру с гигантским отношением  $c/a$ , что обусловлено возникновением слоя  $\text{V}_2\text{O}_5$ , который формируется между пленкой и подложкой. В целом исследования зависимости свойств ВФО-пленок от их толщины, материала подложки и буферных слоев нельзя считать завершенными.

Детальный анализ морфологии поверхности и структурных параметров тонких пленок ВФО является необходимым элементом для их практического применения. В частности, знание оптических характеристик пленок ВФО является важным для разработки оптоэлектронных устройств, поскольку модулированием показателя преломления можно управлять их электрооптическими, магнитооптическими и термооптическими свойствами [8]. Вне всякого сомнения, дальнейшее изучение тонких пленок ВФО как на кристаллических подложках титаната стронция, так и с использованием этого материала в качестве буферного слоя является актуальным с практической и теоретической точек зрения.

В настоящей работе нами представляются результаты исследований структуры, фазового состава и оптических свойств гетероструктуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

## Методы получения и исследования образцов

Газоразрядное высокочастотное напыление пленок BFO и STO на предварительно подготовленную под гетероэпитаксиальное осаждение подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C-plane, толщина — 0.43 mm, производитель „MONOCRYSTAL“, г. Ставрополь) осуществлялось на установке Плазма 50-СЭ. Фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки устанавливались рентгенографированием на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ (CuK<sub>α</sub>-излучение).

Исследования оптических свойств пленок выполнялись методами спектрофотометрии и эллипсометрии. Спектр пропускания снимался при комнатной температуре в диапазоне длин волн 450–900 nm спектрофотометром Shimadzu UV-2450 (ограничение со стороны коротких длин волн обусловлено фундаментальным поглощением в подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью многоуглового отражательного нуль-эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера 632.8 nm. Эллипсометрические углы Ψ и Δ, определяющие изменение параметров эллипса поляризации при отражении эллиптически поляризованного света от поверхности твердого тела [9–11], рассчитывались по измеряемым азимутам поляризатора входного плеча эллипсометра и анализатора выходного.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

На рентгенограммах  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования (рис. 1) присутствовали только отражения от плоскостей (111) слоев BFO и STO. Это свидетельствует об отсутствии в объекте примесных фаз и о том, что слои BFO и STO вырастают с преимущественной ориентацией в направлении кристаллографической оси [111], параллельной нормали к подложке (ось [006] подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). По максимумам рефлексов (111) определены параметры элементарной ячейки BFO ( $c = 0.3989$  nm) и STO ( $c = 0.3955$  nm).

На рис. 2 представлен спектр оптического пропускания структуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Низкие значения коэффициента пропускания прозрачной гетероструктуры обусловлены матированной свободной поверхностью подложки. Так как интерференционные экстремумы не связаны с величиной коэффициента пропускания, то для анализа использовалась модель подложки как бесконечной среды [9]. В геометрии системы (рис. 3): 1 — воздух, 2 — пленка BiFeO<sub>3</sub> толщиной  $d_2$  с показателем преломления  $n_2$ , 3 — слой SrTiO<sub>3</sub> толщиной  $d_3 \ll d_2$  с показателем преломления  $n_3$ , 4 — материал подложки с

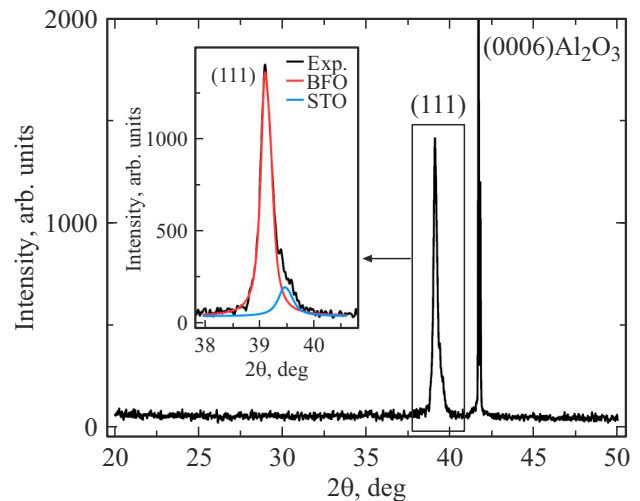


Рис. 1.  $\theta$ – $2\theta$ -рентгенограмма гетероструктуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

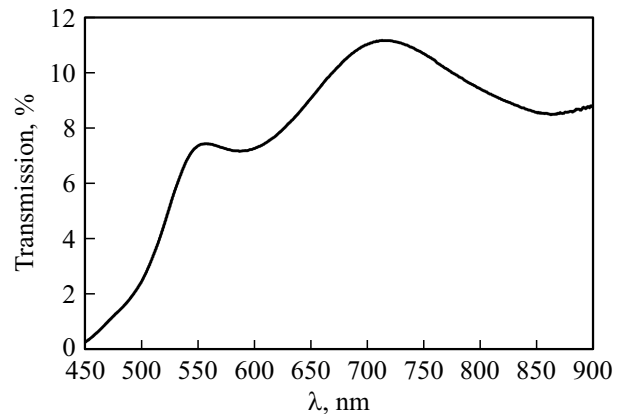


Рис. 2. Спектр пропускания гетероструктуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

показателем преломления  $n_4$ . Коэффициент пропускания системы с точной геометрией можно представить в виде

$$T = \frac{T_0}{1 - A \cos \delta_2 + B \cos \delta_3 - C \cos(\delta_2 + \delta_3)}, \quad (1)$$

где  $T_0 = n_4(t_{12}t_{23}t_{34})^2$ ,  $A = |r_{12}r_{23}|$ ,  $B = |r_{23}r_{34}|$ ,  $C = |r_{12}r_{34}|$  ( $t_{ik}$  и  $r_{ik}$  — соответствующие амплитудные френелевские коэффициенты пропускания и отражения), причем в знаменателе (1) сохранены лишь члены порядка малости не выше двух. Набеги фазы в слоях:

$$\delta_2 = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2, \quad \delta_3 = \frac{4\pi}{\lambda} n_3 d_3, \quad (2)$$

причем  $\delta_3 \ll \delta_2$ . Так как  $|\cos \delta_3|$  — функция, монотонно возрастающая с ростом длины волны, то интерференционные экстремумы в области прозрачности пленки связаны с первым и третьим слагаемыми функции

$$F(\lambda) = -A \cos \delta_2 + B \cos \delta_3 - C \cos(\delta_2 + \delta_3), \quad (3)$$

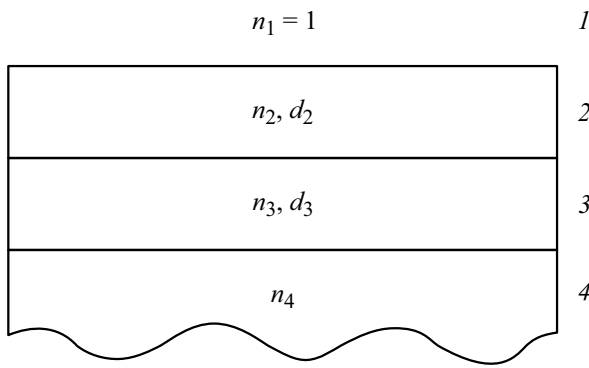


Рис. 3. Оптическая модель гетероструктуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

в которой  $\delta_2 = \delta_2^{(0)} + 2\pi m$  ( $m$  — порядок интерференции).

Кроме интерференционных экстремумов в области прозрачности возможно наблюдение дополнительного максимума оптического пропускания при  $\cos \delta_3 < 0$  и условии

$$A \cos \delta_2^{(0)} + C \cos (\delta_2^{(0)} + \delta_3) = 0. \quad (4)$$

В свою очередь, это условие при определенных соотношениях между коэффициентами  $A$  и  $C$  (между показателями преломления  $n_2, n_3, n_4$ ) может быть выполнено, если  $\delta_2^{(0)}$  лежит в третьей четверти, а  $(\delta_2^{(0)} + \delta_3)$  — в четвертой (или  $\delta_2^{(0)}$  в первой, а  $(\delta_2^{(0)} + \delta_3)$  — во второй четвертях). В этом случае решение уравнения (4) с двумя неизвестными величинами  $\delta_2^{(0)}$  и  $(\delta_2^{(0)} + \delta_3)$  сводится к построению номограммы на соответствующей длине волны в этих переменных с последующим отбором пары решений, удовлетворяющих поставленным условиям. Анализ особенностей спектра пропускания объекта (рис. 2) привел к выводу о том, что в области прозрачности выполняется условие (4), и коротковолновый невысокий максимум обусловлен слагаемым  $B \cos \delta_3$  в (1)–(3), которому соответствует буферный слой  $0.5\pi < \delta_3 < \pi$ .

Оценка толщины пленки BFO и буферного слоя STO выполнялась с использованием табличных значений показателей преломления материалов слоев и подложки. Порядок интерференции в гетероструктуре был определен по характеру изменения эквивалентной фазовой толщины  $(nd)_{eCV} = n_2 d_2 + n_3 d_3$  с ростом длины волны: установлено, что длинноволновому максимуму при  $\lambda = 712$  nm отвечает  $m = 2$ . Вышеизложенным способом по максимуму пропускания на длине волны  $\lambda = 556$  nm оценены толщина буферного слоя STO  $d_3 \sim 35$  nm и, как следствие, толщина пленки BFO  $d_2 \sim 326$  nm.

Уточненные значения толщин слоев и их показателей преломления получены из эллипсометрических измерений [9,10]. Результаты измерений обрабатывались оптимизационными методами [9–11] с погрешностью менее 1%.

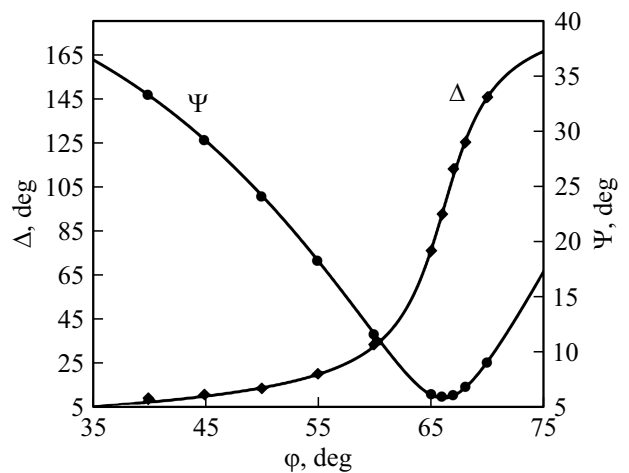


Рис. 4. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения для гетероструктуры BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

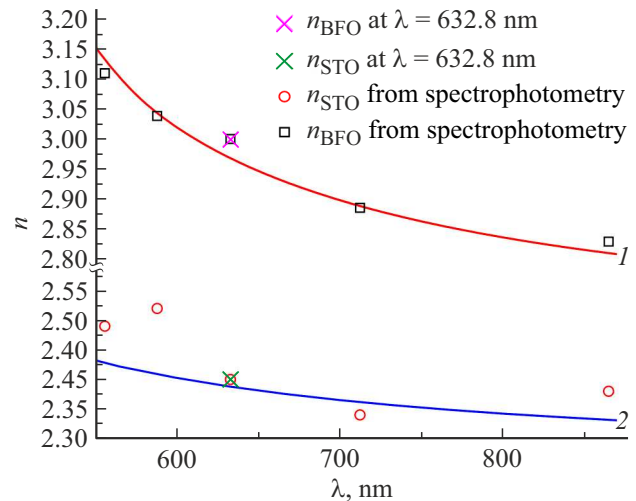


Рис. 5. Спектральные зависимости показателя преломления слоев BFO и STO в гетероструктуре BFO/STO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Линии 1 и 2 —  $n(\lambda)$  для монокристаллов BFO и STO.

На рис. 4 представлены экспериментально полученные точки и расчетные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения зондирующего излучения  $\phi$ . Конечными результатами эллипсометрии являются  $n_2 = 3, d_2 = 324$  nm,  $n_3 = 2.4, d_3 = 37$  nm,  $n_4 = 1.728$ . Такие результаты эллипсометрии дают основание утверждать, что пограничные слои на границах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub> отсутствуют, а толщина нарушенного слоя на свободной поверхности структуры не превышает 2–3 nm. Последнее свидетельствует о достаточно высоком качестве исследуемой пленки.

По данным спектрометрии и результатам эллипсометрии найдена дисперсионная зависимость показателей преломления BFO-пленки и буферного слоя STO (таблица, рис. 5). Как видно из данных таблицы и рис. 5, показатели преломления пленки BFO по результатам спектро-

Дисперсионная зависимость показателей преломления ВFO и STO по данным спектродифракции и многоугловой эллипсометрии

$\lambda$ , nm	556	588	632.8	712	864
BiFeO <sub>3</sub>					
$n$	3.109	3.038	3.00	2.886	2.83
SrTiO <sub>3</sub>					
$n$	2.49	2.52	2.40	2.34	2.38

метрии и многоугловой эллипсометрии ( $\lambda = 632.8$  nm) неплохо согласуются с соответствующими значениями для объемного материала. В то же время наблюдается значительный разброс в значениях показателя преломления буферного слоя STO. Возможно, это связано с малым количеством экспериментальных точек спектродифракции, однако проведенные предварительные исследования оптических свойств данной гетероструктуры с использованием метода спектральной эллипсометрии в диапазоне 550–900 nm (эллипсометр „ЭЛЛИПС-1991“) свидетельствуют в пользу правильности полученных результатов.

## Выводы

1. С использованием метода газоразрядного высокочастотного катодного напыления в атмосфере кислорода изготовлены гетероструктуры ВFO(111)/STO(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) с параметрами элементарной ячейки  $c_{\text{ВFO}} = 0.3989$  nm,  $c_{\text{STO}} = 0.3955$  nm. По данным рентгенофазового анализа и оптических исследований примесных фаз не выявлено.

2. Методом спектродифракции идентифицированы экстремумы на спектре оптического пропускания гетероструктуры ВFO/STO. Установлено, что коротковолновый невысокий максимум обусловлен буферным слоем STO; выполнены оценки толщины слоев STO и ВFO.

3. Применение многоугловой эллипсометрии на длине волны гелий-неонового лазера 632.8 nm позволило с высокой степенью точности определить толщины слоев ( $d_{\text{ВFO}} = 324$  nm,  $d_{\text{STO}} = 37$  nm) и их показатели преломления ( $n_{\text{ВFO}} = 3.0$ ,  $n_{\text{STO}} = 2.4$ ). Пограничные слои Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub> не обнаружены. Нарушенный слой на поверхности гетероструктуры не превышает 2–3 nm.

4. Приведенные из эллипсометрии точные значения толщин слоев позволили найти дисперсионные зависимости показателей преломления ВFO- и STO-слоев.

## Благодарности

Использовано оборудование ЦКП „Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ

РАН (исследование, разработка, апробация)“ и ЦКП „Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел“ НИИ физики ЮФУ. Авторы благодарят к.ф.-м.н., с.н.с. Д.В. Стрюкова за помощь в интерпретации данных рентгенографических исследований.

## Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ)).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N. Wang, X. Luo, L. Han, Z. Zhang, R. Zhang, H. Olin, Y. Yang. *Nano-Micro Lett.*, **12**, 81 (2020). DOI: 10.1007/s40820-020-00420-6
- [2] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.*, **21**, 2463 (2009). DOI: 10.1002/adma.200802849
- [3] S. Seki, X.Z. Yu, S. Ishiwata, Y. Tokura. *Science*, **336**, 198 (2012). DOI: 10.1126/science.1214143
- [4] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttigand, R. Ramesh. *Science*, **299**, 1719 (2003). DOI: 10.1126/science.1080615
- [5] M.H. Lee, D.J. Kim, J.S. Park, S.W. Kim, T.K. Song, M.-H. Kim, W.-J. Kim, D. Do, I.-K. Jeong. *Adv. Mater.*, **27**, 6976 (2015). DOI: 10.1002/adma.201502424
- [6] Y. Yang, C.M. Schlepuetz, C. Adamo, D.G. Schlom, R. Clarke. *APL Mater.*, **1**, 052102 (2013). DOI: 10.1063/1.4827596
- [7] H. Liu, P. Yang, K. Yao, J. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 102902 (2011). DOI: 10.1063/1.3561757
- [8] H. Shima, K. Tsutsumi, M. Suzuki, T. Tadokoro, H. Nagamura, S. Okamura, T. Kamei. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (11S) 11UF10 (2018). DOI: 10.7567/jjap.57.11uf10
- [9] K.M. Zhidel, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, Yu.V. Tekhteliev, A.V. Pavlenko, L.I. Kiseleva. *J. Adv. Dielectr.*, **3** (1), 260014 (2020). DOI: 10.1142/S2010135X21600146
- [10] В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчи́кова, Ю.М. Николаенко, А.А. Тихий. В сб.: *Труды 7-го международного симпозиума „Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы“* (Фонд науки и образования, 2017), вып. 7, с. 53.
- [11] А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Ю.М. Николаенко, В.В. Фарапонов, И.В. Жихарев. *Опт. и спектр.*, **119** (2), 282 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415080231