

06,16

Оптические свойства пленок $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на монокристаллических подложках $\text{MgO}(001)$ и $\text{MgO}(110)$

© Ю.В. Техтелев¹, Н.В. Корчикова¹, А.В. Павленко^{2,3}

¹ Луганский государственный педагогический университет,
Луганск, Россия

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

³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tehtelev@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 марта 2025 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2025 г.

Принята к публикации 7 апреля 2025 г.

Методами спектрофотометрии и эллисометрии исследованы оптические характеристики пленок $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN60) различной толщины, выращенных методом ВЧ катодного распыления в атмосфере кислорода на подложках $\text{MgO}(001)$ и $\text{MgO}(110)$. Установлено, что только при росте пленок SBN60 на подложках $\text{MgO}(110)$ обнаруживается существенная анизотропия их оптических свойств, которая усиливается по мере снижения толщины пленки. Обсуждаются причины выявленных закономерностей, а также роль наноструктуры пленок при анализе их оптических свойств.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид магния, ниобат бария-стронция, спектрофотометрия, эллисометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60552.56-25

1. Введение

Сегнетоэлектрические материалы широко интегрированы в устройства функциональной электроники, медицинской ультразвуковой диагностики, дефектоскопии, СВЧ и пьезотехники. Стремительное развитие в последние десятилетия микро- и нанoeлектроники привело к тому, что в физическом материаловедении большое внимание стало уделяться получению и исследованиям свойств наноразмерных гетероструктур на основе сегнетоэлектрических материалов [1]. К одним из наиболее перспективных сегнетоэлектрических материалов в пленочном исполнении относятся одноосные твердые растворы $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [2]. Сегнетоэлектрические материалы также активно применяются в оптоэлектронике, волоконной оптике и нелинейных оптических устройствах благодаря их уникальным электрооптическим и фоторефрактивным свойствам. Оптические параметры играют ключевую роль в проектировании устройств, поскольку определяют взаимодействие света с материалом, включая фазовую модуляцию, распространение волн и эффективность преобразования сигналов. Анизотропия оптических свойств критична для создания поляризационных элементов и волноводов, а точные значения толщины и однородности пленок влияют на резонансные характеристики и потери в многослойных структурах. Для измерения этих параметров спектрофотометрия (СФМ) и эллисометрия (ЭЛМ) являются взаимодополняющими методами. Спектрофотометрия позволяет анализировать спектры пропускания в широком диапазоне

длин волн, что даёт возможность оценить толщину плёнки, выявить оптические зазоры и дефекты структуры. Эллисометрия же обеспечивает высокоточное определение комплексных оптических постоянных и толщины плёнки. Комбинация этих методов позволяет не только верифицировать результаты, но и исследовать влияние кристаллической ориентации и морфологии поверхности на оптические характеристики. В частности, для плёнок $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN60) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке $\text{MgO}(110)$ [3–5] такое комбинированное применение методов помогло выявить анизотропию, связанную с ориентацией оптической оси, и установить корреляцию между структурными особенностями и функциональными свойствами, что необходимо для оптимизации технологических процессов и интеграции материалов в устройства следующего поколения.

Настоящая работа посвящена исследованиям и анализу оптических свойств тонких пленок SBN60, выращенных в одинаковых условиях на монокристаллических подложках $\text{MgO}(001)$ и $\text{MgO}(110)$.

2. Методы получения и исследования образцов

Синтез наноразмерных пленок ниобатов бария-стронция состава $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ производился методом газоразрядного ВЧ-напыления соответствующих керамических мишеней на установке для осаждения пленок сложных оксидов „Плазма 50СЭ“ (Производитель —

ООО „ЭЛИТЕХ“, Россия). Керамическая мишень стехиометрического состава $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ диаметром 50 mm и толщиной 3 mm была изготовлена в отделе ИМиНТ НИИ физики ЮФУ. В качестве подложки использовались монокристаллы $\text{MgO}(001)$ и $\text{MgO}(110)$ квадратной формы размером 10×10 mm и толщиной 0.5 mm, поверхности которых с обеих сторон были подготовлены под гетероэпитаксиальное осаждение. Начальная температура подложки составляла ~ 673 K, в процессе роста пленки после включения разряда возрастала до 790–823 K, давление кислорода в камере в процессе синтеза составляло 0.5 Torr. Время напыления пленок на подложку $\text{MgO}(001)$ составило 5, 15 и 100 min, а время напыления пленок на подложку $\text{MgO}(110)$ составило 25, 50, 100 и 120 min.

Рентгendifракционные исследования (фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой) осуществлялись на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Морфология поверхности исследуемых пленок изучалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) „Ntegra Academia“ фирмы NT-MDT. Сканирование топографии методом АСМ осуществлялось в полуконтактном режиме с помощью кремниевого кантилевера NS15/50 (радиус закругления зонда ~ 8 nm, жесткость ~ 40 N/m, резонансная частота ~ 315 kHz) на областях размером 4 и $25 \mu\text{m}^2$, скорость сканирования 0.9 Hz. Качество сканирования для областей размером $4 \mu\text{m}^2$ — 400 точек на строку, а для областей $25 \mu\text{m}^2$ — 512 точек на строку. Обработка и визуализация полученных данных проводилась с помощью программы Image Analysis.

Спектры оптического пропускания получены с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–900 nm. Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью отражательного многоуглового нуль-эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера 632.8 nm.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

При исследовании гетероструктур $\text{SBN60}/\text{MgO}(001)$ и $\text{SBN60}/\text{MgO}(110)$ методом рентгendifракционного анализа были обнаружены только яркие рефлексы, относящиеся либо к пленке SBN60 , либо к подложке MgO . Следов примесных фаз не обнаружено. На θ – 2θ рентгенограмме в нормальной геометрии рассеяния для гетероструктур $\text{SBN60}/\text{MgO}(001)$ обнаружены только рефлексы семейства (001), что указывает на ориентацию оси [001] вдоль нормали к поверхности подложки (ось [001] MgO). На θ – 2θ рентгенограмме в нормальной геометрии рассеяния для гетероструктур $\text{SBN60}/\text{MgO}(110)$ обнаружены только рефлексы семейства ($hk0$), что указывает на ориентацию полярной оси [001] параллельно плоскости сопряжения пленки

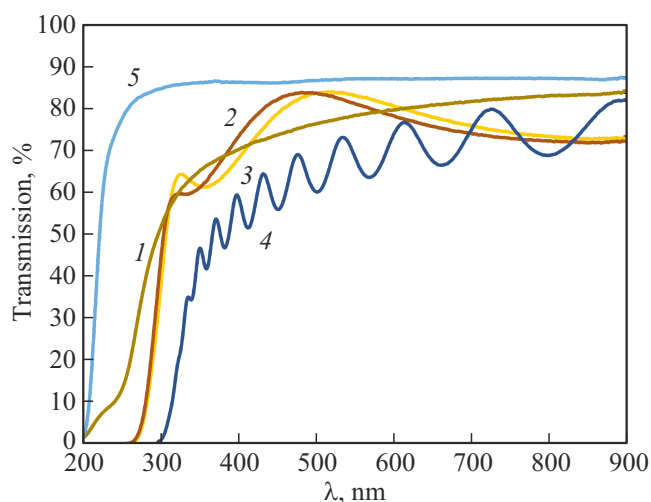


Рис. 1. Спектры пропускания пленок $\text{SBN60}/\text{MgO}(110)$ с различным временем напыления: 1 — 5 min; 2 — 15 min (1); 3 — 15 min (2); 4 — 100 min; 5 — подложка $\text{MgO}(001)$.

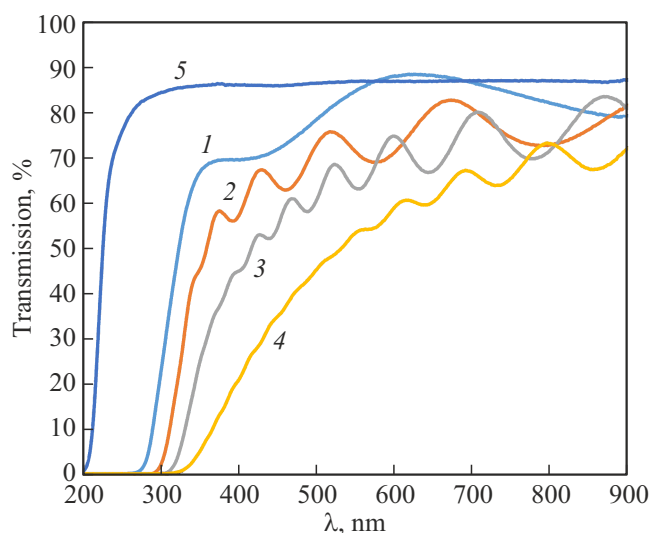


Рис. 2. Спектры пропускания пленок $\text{SBN60}/\text{MgO}(110)$ с различным временем напыления: 1 — 25 min; 2 — 50 min; 3 — 100 min; 4 — 120 min; 5 — подложка $\text{MgO}(110)$.

и подложки. Учитывая, что ниобаты бария-стронция являются с точки зрения оптических свойств одноосными материалами, полученные результаты нами были использованы для интерпретации представленных ниже экспериментальных данных. На спектрах оптического пропускания полученных гетероструктур наблюдаются характерные интерференционные экстремумы (рис. 1, 2), количество которых увеличивается с ростом толщины пленки.

Область оптического пропускания подложек MgO (кривые 5) больше, чем у исследуемых пленок. На рис. 1 цифрами 2 и 3 обозначены спектры пропускания пленки с временем напыления 15 min, снятые в двух разных участках на поверхности. Обработка спектров

Таблица 1. Результаты оптических исследований пленок SBN60/MgO(001)

t, min	d, nm			n $(\lambda = 632 \text{ nm})$	n_{ef} $(\lambda = 632 \text{ nm})$
	СФМ	ЭЛМ			
		Основной слой	Нарушенный слой	ЭЛМ	
5	—	30	3	2.314	1.74
15 (1)	103	111	6	2.374	2.23
15 (2)	93	107	20	2.342	1.77
100	795	755	28	2.334	2.11

пропускания для пленок SBN60/MgO(001) велась по методике, указанной в [6]. На пленке 5 min (1) расчет не проводился, так как одного экстремума недостаточно. Вычисленные толщины отображены в табл. 1. Также был выполнен расчет дисперсии показателя преломления для пленки со временем напыления 120 min (рис. 3): значения хорошо „укладываются“ на кривую дисперсии n_o для кристалла SBN61, а, следовательно, оптическая ось пленки перпендикулярна подложке.

Эллипсометрическим методом [7] были определены точные значения толщины пленок SBN60/MgO(001) и характер их поверхности. Измерения производились для изотропной двухслойной модели пленок, которая включает базовый прозрачный слой толщиной d с показателем преломления n и нарушенный слой с эффективными параметрами d_{ef} и n_{ef} . Результаты эллипсометрических измерений приведены в табл. 1. Пограничный слой пленка-подложка обнаружен не был.

На рис. 4 представлены графики зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от угла падения ϕ для одной из пленок со временем напыления 100 min.

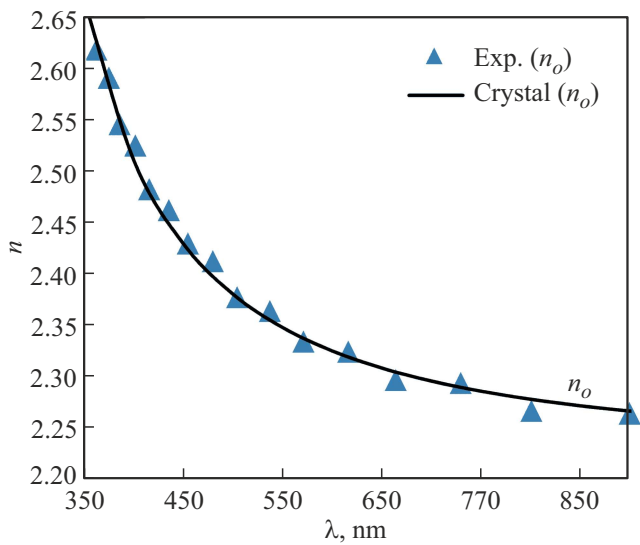


Рис. 3. Дисперсия показателя преломления пленки SBN60/MgO(001) ($t = 100 \text{ min}$).

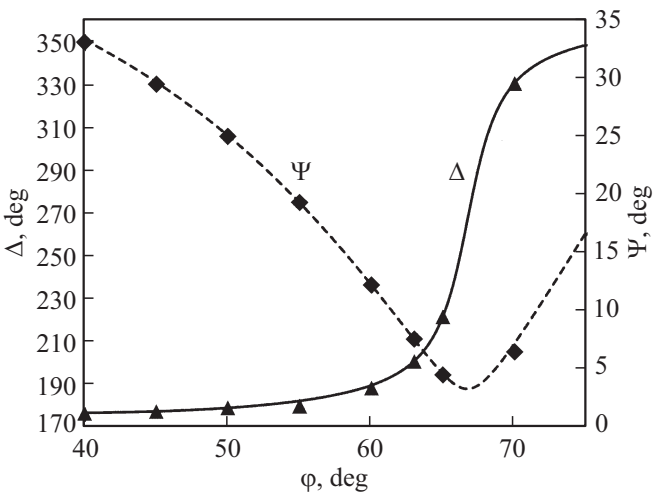


Рис. 4. Расчетные зависимости $\Psi(\phi)$ и $\Delta(\phi)$ для пленки SBN-60/MgO(001) ($t = 100 \text{ min}$).

Можно отметить (табл. 1), что толщины пленок SBN60/MgO(001), определенные двумя оптическими методами, неплохо согласуются между собой. Это косвенно указывает на однородность пленки в процессе ее роста.

При нормальном падении частично поляризованного света при различных углах поворота пленки вокруг оси Z перпендикулярной поверхности подложки были обнаружены сдвиги в спектрах пропускания пленок SBN60/MgO(110). Зачастую это свидетельствует о том, что оптическая ось пленки находится под углом к оси Z. Для определения обыкновенного n_o и необыкновенного n_e показателей преломления и их дисперсии в области прозрачности пленки SBN60/MgO(110) толщиной $d > \lambda/2$ нами анализировались интерференционные экстремумы и их интенсивности на спектрах оптического пропускания. Как правило, направление оптической оси на поверхности пленки неизвестно, однако может быть установлено при снятии спектров в различных плоскостях падения. Так, в изотропной плоскости падения, перпендикулярной оптической оси, интенсивность прошедшего света максимальна, а в плоскости падения,

Таблица 2. Результаты оптических исследований пленок SBN-60/MgO(110)

t, min	d, nm			Δn (СФМ)	n (ЭЛМ)
	СФМ	ЭЛМ			
		Основной слой	Нарушенный слой		
25	135	122 131	64 54	—	$n_o = 2.318$ $n_e = 2.282$
50	442	424 426	41 28	$\Delta n \approx 0.020$	$n_o = 2.314$ $n_e = 2.290$
100	775	736 745	38 29	$\Delta n \approx 0.013$	$n_o = 2.318$ $n_e = 2.302$
120	1048	1010 1012	41 36	$\Delta n \approx 0.008$	$n_o = 2.314$ $n_e = 2.310$

параллельной оптической оси — минимальна. Кроме того, в этих плоскостях соответствующие интерференционные экстремумы максимально смещены по длинам волн, т.к. в этих плоскостях фазовая толщина пленки равна

$$n_o d = m \frac{\lambda^{(o)}}{2} \quad \text{и} \quad n_e d = m \frac{\lambda^{(e)}}{2}, \quad (1)$$

где m — порядок интерференционного экстремума $\lambda^{(o)} > \lambda^{(e)}$.

Измеряя при фиксированном m длины волн $\lambda^{(o)}$ и $\lambda^{(e)}$ на спектрах, полученных в плоскостях нормального падения плоской электромагнитной волны параллельной и перпендикулярной направлению оптической оси, можно найти отношение $n^{(o)}/n^{(e)} = \lambda^{(o)}/\lambda^{(e)}$. Таким образом, определив толщину пленки независимым способом, можно найти зависимости n_o и n_e от длины волны.

Данный расчет был выполнен для всех исследуемых пленок, кроме 25 min, так на спектре пропускания имеется только один четкий экстремум (табл. 2). Интерполяция теоретических значений выполнялась с помощью формулы Зельмейера.

На рис. 5 представлена дисперсия n_o и n_e для одной из пленок SBN-60/MgO(110) со временем напыления 120 min.

Анализ дисперсий n_o и n_e показал, что разность значений $\Delta n = n_o - n_e$ уменьшается с ростом толщины пленки в рассматриваемой серии образцов. При этом для кристаллов аналогичного состава это значение составляет $\Delta n \geq 0.026$ [8]. Такое изменение Δn свидетельствует о том, что проявляющиеся в наноразмерных структурах размерные эффекты играют значительную роль в формировании оптических характеристик, и в нашем случае это наиболее ярко видно для n_e . Обусловлено это может быть тем, что в пленках SBN при сравнении с монокристаллами [2] происходит как усиление температурного размытия области фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрической фазу. Согласно [9] в кристаллах SBN не зависимо от

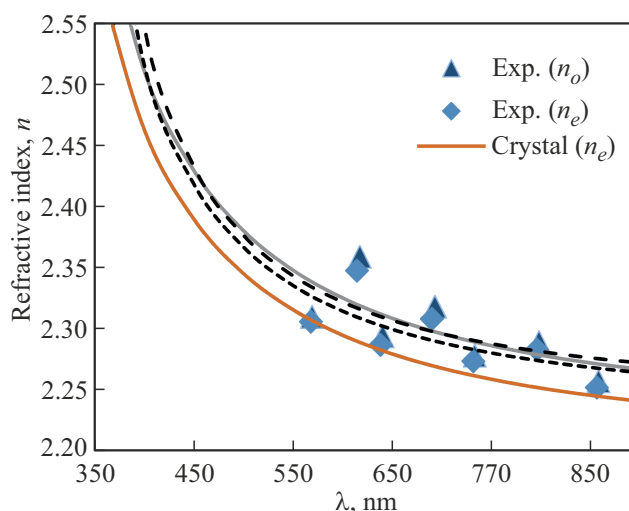


Рис. 5. Дисперсия показателей преломления пленки SBN-60/MgO(110) ($t = 120 \text{ min}$).

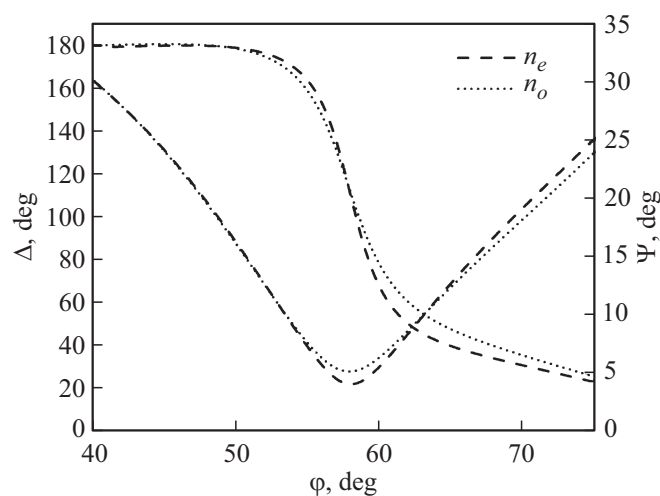


Рис. 6. Расчетные зависимости $\Psi(\varphi)$ и $\Delta(\varphi)$ для пленки SBN60/MgO(110) ($t = 120 \text{ min}$).

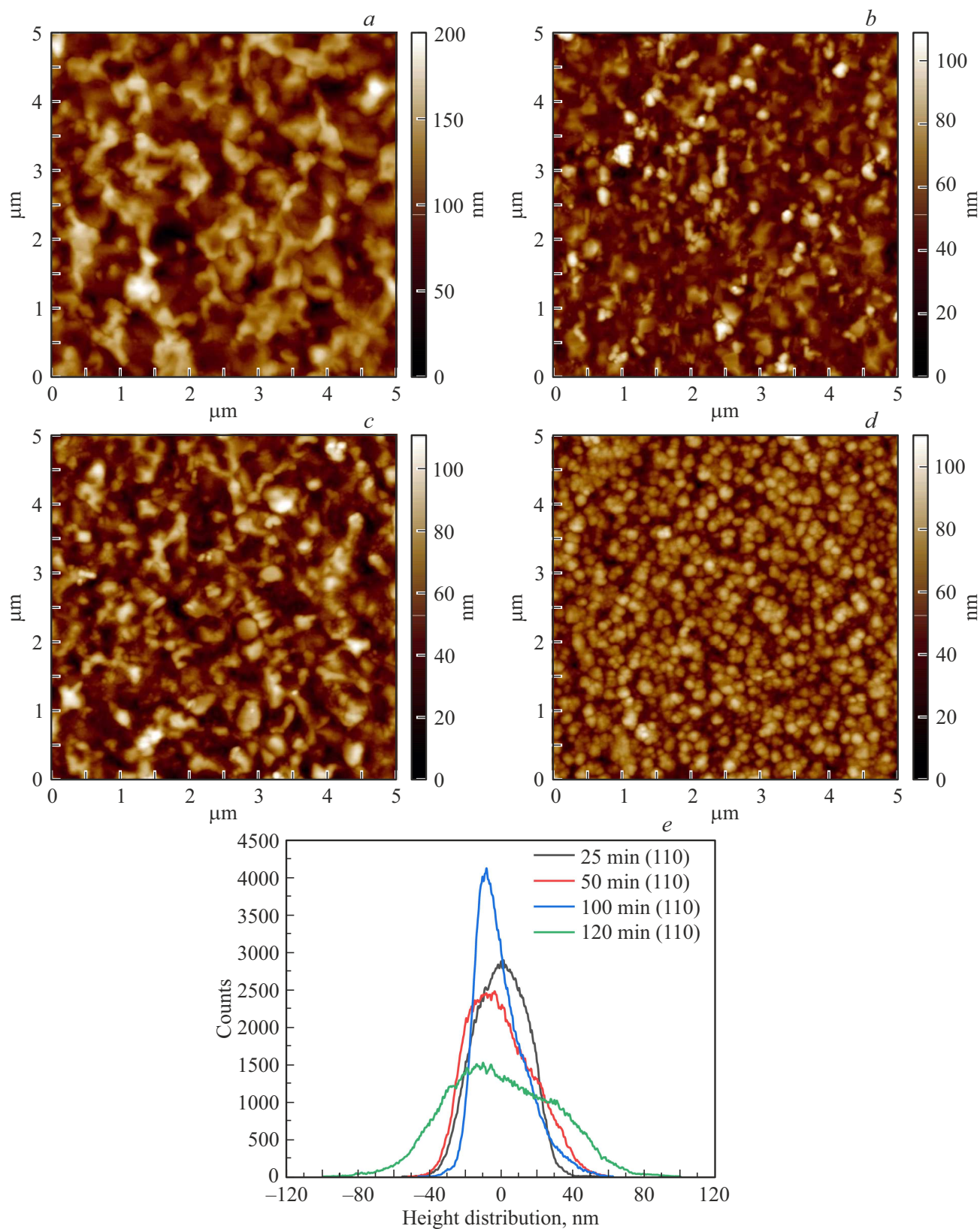


Рис. 7. АСМ-изображения рельефа поверхности гетероструктур SBN60/MgO(110) с различным временем напыления (*a* — 25 min, *b* — 50 min, *c* — 100 min, *d* — 120 min). *e* — гистограмма распределения высот для участков поверхности *a–d*.

состава именно в окрестности ПЭ→СЭ происходят существенные изменения оптических характеристик, а именно — по мере снижения температуры сначала происходит изменение знака оптической анизотропии, а затем величина n_o практически не изменяется, а n_e монотонно снижается. Разумно предположить, что именно это влияние мы и фиксируем.

Эллипсометрическим методом [7] были определены точные значения толщины пленок и характер их поверхности. Измерения производились вдоль направлений соответствующих направлениям MgO [001] и $[-110]$ для изотропной двухслойной модели пленок, которая включает базовый прозрачный слой толщиной d с показателем преломления n и нарушенный слой с эффективными параметрами d_{ef} и n_{ef} . Результаты эллипсометрических измерений приведены в табл. 2. Пограничный слой пленка–подложка обнаружен не был.

На рис. 6 представлены графики зависимости эллипсометрических углов и от угла падения для одной из пленок со временем напыления 120 min.

Из табл. 2 следует, что для пленок с временами напыления 100 и 120 min толщины, найденные двумя оптическими методами, хорошо согласуются. Толщины пленок, время напыления которых 25 и 50 min, уже не совпадают. Связано это с тем, что методика расчета спектров не учитывает значительный вклад поверхностного слоя, а рассматривает всю пленку как единое целое.

Из спектров пропускания (рис. 2) видно, что с увеличением толщины пленки SBN-60/MgO(110) экстремумы „размываются“ и на самой толстой пленке их становится почти не видно на длинах волн 350–500 nm, так как они находятся достаточно близко друг к другу. На более тонких пленках такой эффект тоже присутствует, но меньше, соизмеримо их толщине. „Сглаживание“ экстремумов приводит к их смещению по длинам волн, из-за чего точки располагаются выше и ниже теоретической кривой дисперсии (рис. 2). Такое поведение нельзя списать на рассеяние света в поверхностном слое, потому как на всех пленках его значение слабо изменяется. Данный эффект не наблюдается для пленок на подложке MgO(001) (рис. 1), а причиной его может служить особенности роста пленок ниобатов бария-стронция на подложках MgO(110).

На рис. 7 приведены результаты исследований наноструктуры поверхности пленок SBN60/MgO(110).

Хорошо видно, что по мере роста толщины пленки SBN60 структура ее поверхности постепенно изменяется — происходит укрупнение ростовых блоков, существенно увеличиваются как их латеральный размер, так и вертикальный. Это хорошо видно из представленной на рис. 7, *e* гистограммы распределения высот на поверхности пленок. Минимальная среднеквадратичная шероховатость поверхности 14.3 nm наблюдалась в случае самой тонкой пленки SBN60, а по мере роста её толщины постепенно нарастала и для пленки SBN60 с временем напыления 120 min уже достигала 29.8 nm. Такая эволюция наноструктуры свидетельствует о том,

что полученные пленки SBN60 в рамках используемых технологических условий растут по механизму Вольмера–Вебера (механизм островкового роста). На настоящий момент нам не удалось однозначно определить, являются ли полученные нами пленки SBN60 на подложках MgO(110) монокристаллическими, или же высоко-текстурированными. Выявленные нами закономерности формирования наноструктуры пленок в зависимости от их толщины могут проявляться как в монокристаллических пленках, так и в поликристаллических [10]. Как показал анализ литературы, к сожалению, на настоящий момент сведения об аналогичном типе исследований для ниобатов бария-стронция или же близких к ним по типу сегнетоэлектриков со структурой типа ТВБ отсутствуют. Однако мы считаем, что варьированием режимами получения пленок можно будет добиться как улучшения качества поверхности пленок, так и их структурного совершенства. Это мы планируем реализовать в дальнейших работах.

4. Заключение

1. С использованием метода высокочастотного ка-
тодного распыления в атмосфере кислорода получена серия беспримесных гетероструктур SBN60/MgO(001) и SBN-60/MgO(110) с различными толщинами пленок SBN60, при этом в SBN60/MgO(001) ориентация оси [001] пленки была направлена вдоль нормали к поверхности подложки, а в SBN60/MgO(110) — параллельно плоскости сопряжения пленки и подложки.

2. Спектрометрическим и эллипсометрическим методами определены толщины пленок SBN60 на монокристаллических подложках MgO и дисперсия показателей преломления. Показано, что при одинаковых режимах напыления пленок SBN60 только на подложках MgO(110) обнаруживается существенная анизотропия их оптических свойств.

3. Расчет дисперсионных зависимостей по спектрам пропускания показал, что с ростом толщины пленки SBN60/MgO(110) уменьшается разность показателей преломления Δn , что может свидетельствовать о структурных изменениях в исследуемых пленках. Косвенно на это указывает и „сглаживание“ спектров пропускания.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ).

Благодарности

Использовано оборудование ЦКП „Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] А.В. Павленко, С.П. Зинченко, Д.В. Стрюков, А.П. Ковтун. Наноразмерные пленки ниобата бария-стронция: особенности получения в плазме высокочастотного разряда, структура и физические свойства. Изд-во ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону. (2022). 244 с.
- [3] S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, A.G. Silcheva, Yu.V. Tekhteleev, R.G. Chizhov, K.M. Zhidel, A.V. Pavlenko. PHENMA 2021–2022: Abstracts and Schedule. Southern Federal University Press, Rostov-on-Don. 147 (2022).
- [4] Ю.В. Тхетелев, Р.Г. Чижев, К.М. Жидель, С.В. Кара-Мурза, А.В. Павленко, А.Г. Сильчева. LFPM–2021 **2**, 10, 133 (2021).
- [5] Ю.В. Тхетелев, Н.В. Корчикова, А.Г. Сильчева, А.В. Павленко. LFPM–2024 **2**, 13, 246 (2024).
- [6] S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, Y.V. Tekhteleev, K.M. Zhidel, A.V. Pavlenko, L.I. Kiseleva. Journal of Advanced Dielectrics **11**, 5, 2160014 (2021).
- [7] А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, В.В. Фарапонов, И.В. Жихарев. Оптика и спектроскопия **119**, 2, 282 (2015).
- [8] D. Kip, S. Aulkemeyer, K. Buse, F. Mersch, R. Pankrath, E. Krätzig. Physic Status Solidy (a) **151**, K3 (1996).
- [9] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).

Редактор В.В. Емцев