

УДК 537.311

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $\text{BiFeO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{PbNi}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНО-ИМПУЛЬСНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

К.Э. АВДЖЯН¹, В.В. БУНИАТЯН², А.Р. ДАШТОЯН^{2†}

¹Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак

²Государственный инженерный университет Армении, Ереван

†e-mail: harut77-88@mail.ru

(Поступила в редакцию 26 декабря 2012 г.)

Методом лазерно-импульсного осаждения получены наноразмерные (30–100 нм) пленки $\text{BiFeO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{PbNi}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ сложного состава. Изучены оптические свойства пленок в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Показано, что оптические свойства аморфных пленок, осажденных при комнатной температуре, объясняются моделью Тауца для аморфного полупроводника. С уменьшением толщины пленки наблюдается увеличение оптической щели от 1.7 эВ до 1.95 эВ. После отжига в пленках, вне зависимости от толщины, наблюдаются разрешенные прямозонные переходы ($E_g = 3.1$ эВ).

1. Введение

В последнее время большое внимание привлекают материалы, которые одновременно обладают как ферромагнитными, так и сегнетоэлектрическими свойствами. Такие материалы (мультиферроики (МФ)), имеющие значительный магнитоэлектрический эффект, находят широкое применение в области информационных технологий, датчиков и устройств интенсивно развивающейся спинтроники [1,2]. Однако на данном этапе наиболее изучены только некоторые однофазные МФ, такие как BiFeO_3 и RMnO_3 (R – редкоземельный металл). Оптические же свойства пленок этих материалов подробно изучены недавно [3-5].

В связи с интенсивным развитием спинтроники как конкурирующего направления увеличения эффективной частоты работы процессоров и плотности записи информации, а также из-за коммерческого запрета использования свинца (lead-free) в материалах функциональной электроники, значительно вырос спрос на пленки новых многофазных МФ материалов, несмотря на то, что получение качественных многофазных МФ пленок продолжает оставаться весьма сложной задачей.

В данной работе методом лазерно-импульсного осаждения впервые получены наноразмерные композитные пленки $\text{BiFeO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{PbNi}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{BFO}/\text{PbTO}/\text{PNZF}$) состава и исследованы их оптические свойства.

2. Методика эксперимента

Методом вакуумного (4×10^{-5} мм рт. ст.) лазерно-импульсного (длина волны 1.064 мкм, длительность импульса 30 нс, энергия 0.7 Дж, интенсивность в зоне облучения мишени $\sim 10^9$ Вт/см², частота следования испаряющих импульсов 1 Гц) осаждения из мишени $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3-y\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = y = 0.3$) на сапфировой ($\text{c-Al}_2\text{O}_3$) подложке получены наноразмерные (толщина 30–100 нм) пленки сложного состава. Подложки $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ обезжиривались в чистом ацетоне, промывались в бидистиллированной воде и сушились под струей сжатого воздуха. Кратковременный (20–30 мин) отжиг подложек был произведен при температуре 100°C и вакууме 4×10^{-5} мм рт. ст. до осаждения пленок. Пленки были осаждены при комнатной температуре (RT) и при температуре подложки 400°C.

Кристаллическая структура пленок исследовалась методом дифракции электронов высокой энергии в режиме отражения (ускоряющее напряжение 75 кВ) на электронографе ЭМР-100М. Толщина пленок измерялась на профилометре AMBIOS XP-2. Толщина за один испаряющий импульс определялась делением измеренной толщины относительно толстого слоя на число испаряющих лазерных импульсов. Измерения показали, что толщина осажденного за один испаряющий импульс слоя составляет 0.7–1 нм.

Были проведены независимые измерения коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) на спектрометре StellarNet BLK-CXR-SR (диапазон длин волн 250–1000 нм). Частотная зависимость коэффициента поглощения пленок α определялась на основе этих данных. Исследована также кристаллическая структура и оптические свойства пленок, отожженных на воздухе при температуре 750°C в течение двух часов.

3. Результаты и их обсуждение

Из электронно-дифракционных исследований установлено, что полученные при RT и 400°C пленки имеют аморфную структуру вне зависимости от их толщины. Отожженные же пленки имели поликристаллическую структуру. Следует отметить, что после отжига пленок, осажденных при RT, наблюдается некоторое увеличение их толщины.

Оптические свойства осажденных пленок (толщина 30–100 нм) исследовались в диапазоне длин волн 250–1000 нм (при меньших толщинах для отожженных пленок увеличивается погрешность эксперимента из-за слабого поглощения). Проведены независимые измерения T и R при нормальном падении света. На рис.1 приведены спектры пропускания пленок различной толщины, осажденных при RT. Для сравнения на рис.1 приведен также спектр пропускания осажденной при RT пленки (толщина 80 нм) после отжига.

Сравнение спектров пропускания полученных пленок показало, что имеет место слабое отличие пропускания пленок, полученных при RT и 400°C. Заметное увеличение пропускания в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн наблюдается после отжига пленок, осажденных при RT (рис.1).

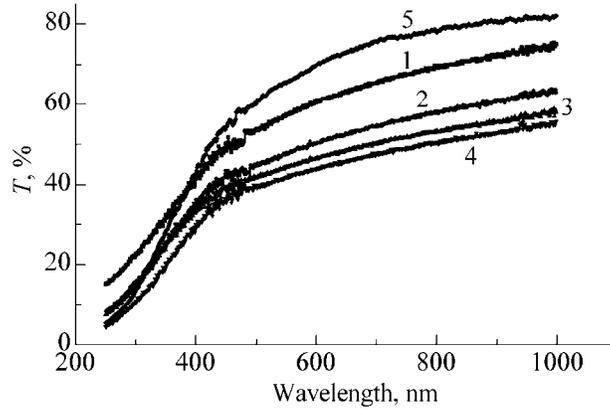


Рис.1. Спектры пропускания пленок ВФО/ПВТО/ПNZF различной толщины, осажденных при RT: (1) 35 нм, (2) 45 нм, (3) 56 нм, (4) 80 нм и после отжига 80 нм пленки (5).

Частотная зависимость α для полученных пленок определена с помощью известной формулы $T = (1 - R)^2 / (1 - R^2 e^{-2\alpha d})$ [6], где d – толщина пленки. Для дальнейшей обработки полученных измерений было учтено, что оптические свойства как аморфных, так и кристаллических веществ могут быть полностью выведены из общего одноэлектронного выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\omega)$ [7]. В кристалле поведение ε_2 определяется требованием сохранения импульса в оптических переходах. Характерной же для аморфных полупроводников особенностью, обусловленной нарушением правила сохранения импульса, является квадратичная зависимость края поглощения от энергии фотонов. Для веществ с магнитными свойствами в общем случае надо учитывать также магнитную проницаемость (μ) и ее дисперсию, зависящие от внутренней структуры материала. Для объемных веществ зависимостью оптических постоянных от μ , даже в ферромагнитных материалах, в спектральной области видимого и ультрафиолетового диапазона можно пренебречь, так как при таких частотах электромагнитного поля μ мало отличается от единицы. Для пленок это утверждение не всегда правомерно, однако для дальнейшего описания оптических свойств аморфных пленок, полученных нами при RT, принято, что $\mu = 1$. В этом случае задача нахождения ε_2 облегчается. Используя понятия коэффициента преломления (n) и экстинкции (k), вводимых при взаимодействии электромагнитной волны с изотропной средой, а также соотношения, связывающие различные оптические функции: $\alpha = 4\pi k/\lambda$, $R = \left(\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right)^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$, и учитывая полученные нами экспериментальные данные для α , были вычислены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 . Для аморфных пленок, полученных при RT, частотная зависимость ε_2 линейризуется в координатах $h\omega(\varepsilon_2)^{1/2}$ от $h\omega$ во всем исследованном диапазоне толщин (рис.2). Оптическая ширина запрещенной зоны пленок ($E_{\text{Тauc}}$) определяется отсечкой линейной части графиков на ось $h\omega$ (оптическая щель по Тауцу) [8].

Из рис.2 видно также, что для наноразмерных аморфных пленок ВФОПВТОПНЗФ с уменьшением толщины увеличивается оптическая щель от 1.7 эВ до 1.95 эВ. Такое поведение можно объяснить воздействием кислорода в нормальных условиях на тонкие пленки. Чем меньше толщина пленки, тем большую часть объема захватывает кислород, насыщая присутствующие в аморфной пленке оборванные связи и приводя к увеличению оптической ширины запрещенной зоны.

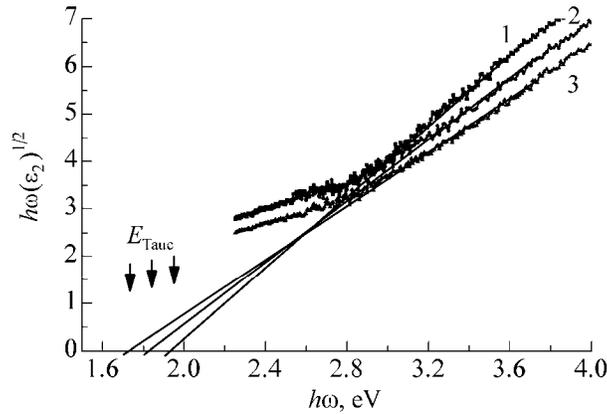


Рис.2. Зависимость $h\omega(\epsilon_2)^{1/2}$ от $h\omega$ для пленок ВФОПВТОПНЗФ различной толщины: (1) 35 нм, (2) 56 нм, (3) 80 нм, осажденных при RT.

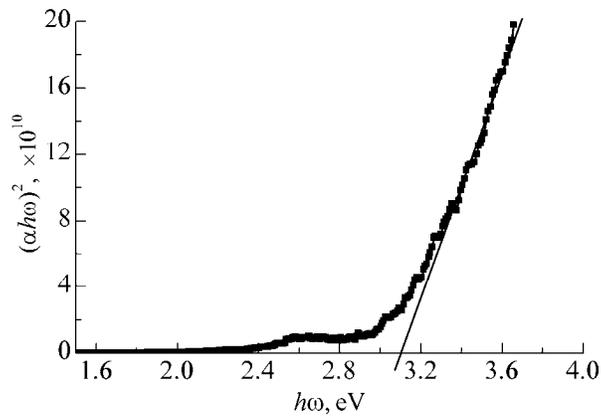


Рис.3. Зависимость $(\alpha h\omega)^2$ от $h\omega$ для отожженной пленки толщиной 100 нм.

После отжига пленок, полученных при RT, наблюдается заметное увеличение пропускания (см. рис.1), которое связано с изменением структуры пленок. Анализ оптических свойств отожженных пленок был проведен таким же способом, что и для пленок, полученных при RT. Однако в данном случае не имеет места линеаризация зависимости $h\omega(\epsilon_2)^{1/2}$ от $h\omega$, что указывает на факт несоответствия модели Тауца. Воспользуемся другим подходом для решения

данной задачи. При квантово-механическом описании процессов поглощения в веществах, с учетом параболического закона дисперсии в зонах, справедлива формула, где коэффициент поглощения α связан с оптической шириной запрещенной зоны E_g следующим образом: $\alpha h\omega = \alpha_0 (h\omega - E_g)^\gamma$, где $\gamma = 1/2$ соответствует разрешенным прямозонным оптическим переходам, а $\gamma = 2$ – разрешенным не прямозонным переходам [6,9]. Анализ E_g для пленок, полученных после отжига, показал присутствие разрешенных прямозонных переходов вне зависимости от толщины пленок ($E_g = 3.1$ эВ). На рис.3 приведен график зависимости $(\alpha h\omega)^2$ от $h\omega$ для пленки толщиной в 100 нм.

4. Заключение

Методом лазерно-импульсного осаждения получены наноразмерные композитные пленки $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ состава. На основе проведенных оптических исследований пленок установлено, что оптические свойства аморфных пленок, осажденных при РТ, согласуются с моделью Тауца для аморфного изотропного полупроводника. С уменьшением толщины оптическая щель увеличивается от 1.7 эВ до 1.95 эВ. После отжига вне зависимости от толщины в пленках наблюдаются разрешенные прямозонные переходы ($E_g = 3.1$ эВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. **S.Gevorgyan.** *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems.* London, Springer, 2009.
2. **И.П.Суздаев.** *Успехи химии*, **78**, 267 (2009).
3. **S.R.Basu, L.W.Martin, Y.H.Chu, et al.** *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 091905 (2008).
4. **J.F.Ihlefeld, N.J.Podraza, Z.K.Liu, et al.** *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 142908 (2008).
5. **P.Chen, N.J.Podraza, X.S.Xu, A.Melville, et al.** *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 131907 (2010).
6. **R.K.Willardson, A.C.Beer.** *Semiconductors and Semimetals.* New York, London, Academic Press, 1967.
7. **M.H.Brodsky.** *Amorphous Semiconductors.* Berlin, New York, Springer, 1979.
8. **J.Tauc et al.** *Phys. Stat. Sol.*, **15**, 627 (1966).
9. **L.A.Kosyachenko, V.M.Sklyarchuk, et al.** *Semiconductors*, **45**, 1273 (2011).

OPTICAL PROPERTIES OF NANOSCALE $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ COMPOSITE FILMS OBTAINED BY THE PULSED-LASER DEPOSITION METHOD

K.E. AVJYAN, V.V. BUNIATYAN, H.R. DASHTOYAN

Nanoscale (30–100 nm) films of $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ complex composition have been obtained by the pulsed-laser deposition method. Optical properties of the films were studied in the wavelength range of 250–1000 nm. It is shown that the optical properties of amorphous films deposited at room temperature are explained by the Tauc model for amorphous semiconductors. An increase in the optical gap from 1.7 to 1.95 eV was observed with decreasing film thickness. Allowed direct-band transitions were observed after annealing of films ($E_g = 3.1$ eV).