

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 107—114.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-107-114

УДК 535.39+539.23

## Определение оптических параметров пленок ниобата лития методом спектрофотометрии

© 2017 г. Н. С. Козлова<sup>1,§</sup>, В. Р. Шаяпов<sup>2</sup>, Е. В. Забелина<sup>1</sup>, А. П. Козлова<sup>1</sup>,  
Р. Н. Жуков<sup>1</sup>, Д. А. Киселев<sup>1</sup>, М. Д. Малинкович<sup>1</sup>, М. И. Воронова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>2</sup> *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия*

**Аннотация.** Высоочастотным магнетронным распылением мишени синтезированы пленки ниобата лития на кремниевых подложках. Полученные таким образом пленки представляли собой поликристаллического ниобата лития. Методом спектрофотометрии получены спектральные зависимости коэффициентов отражения в диапазоне длин волн 300—700 нм при малых углах падения. Угловые зависимости отражения света при *p*- и *s*-поляризациях измерены для дискретного набора длин волн от 300 до 700 нм с шагом по длинам волн 50 нм, а по углам с шагом 1°. Значения показателей преломления, толщины пленок и коэффициентов экстинкции определены с использованием численного метода решения обратных задач. В качестве модели оптической системы выбрана модель однослойной изотропной поглощающей пленки на полубесконечной поглощающей подложке с резкой границей раздела. Начальные приближения для решения обратных задач найдены с применением методик, основанных на определении положения интерференционных экстремумов на спектрально-угловых зависимостях отражения. Обнаружено, что значения показателей преломления пленки отличаются от значений, характерных для монокристаллического LiNbO<sub>3</sub>. Последние получены как из справочной литературы, так и путем измерений прямым гониометрическим методом показателей преломления аттестованного стандартного образца предприятия, изготовленного из монокристалла LiNbO<sub>3</sub>. Проведены дополнительные исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии. Показано, что причинами отклонений значений показателей преломления являются неоднородность пленки, наличие второй фазы и разупорядочение структуры. Включения второй фазы в виде кристаллитов наблюдаются с преимущественной ориентацией вдоль оси *Z*.

**Ключевые слова:** ниобат лития, пленки, спектрофотометрия отражения, показатель преломления, коэффициент экстинкции, дисперсия

### Введение

Ниобат лития — известный пьезо- и сегнетоэлектрический материал, широко используемый в различных областях оптоэлектроники, лазерной техники и нелинейной оптики [1, 2]. В настоящее время новыми перспективными направлениями

применения ниобата лития являются нанооптика и нанофотоника, в частности градиентная нанооптика с использованием слоев ниобата лития. На базе таких слоистых структур возможно создание новой оптической техники: зеркал, фильтров, устройств с отрицательным коэффициентом преломления для управления излучением в терагерцовом и ви-

**Козлова Нина Семеновна**<sup>1,§</sup> — канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией, e-mail: kozlova\_nina@mail.ru; **Шаяпов Владимир Равильевич**<sup>2</sup> — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: shayapov@niic.nsc.ru; **Забелина Евгения Викторовна**<sup>1</sup> — ведущий инженер, e-mail: zabev@mail.ru; **Козлова Анна Петровна**<sup>1</sup> — ведущий инженер, e-mail: ane4kot@mail.ru; **Жуков Роман Николаевич**<sup>1</sup> — инженер, e-mail: rom\_zhuk@mail.ru; **Киселев Дмитрий Александрович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dm.kiselev@misis.ru; **Малинкович Михаил Давыдович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; **Воронова Марина Игоревна**<sup>1</sup> — инженер.

§ Автор для переписки

димом диапазонах, лазерных резонаторов и т. д. [3, 4]. Однако получение слоистых структур с высокой однородностью состава и свойств или с заданным их градиентом является сложной задачей. Авторами работы [3] показано, что наиболее целесообразным для получения слоистых структур является метод импульсного (высокочастотного) реакционного магнетронного распыления, так как он обеспечивает выпуск высококачественной оптической продукции, соответствующей высоким требованиям по устойчивости к внешним воздействиям. Благодаря своим электрооптическим свойствам слой ниобата лития может играть в устройствах градиентной нанооптики роль подстроечного элемента, необходимого для обеспечения прецизионности работы градиентной структуры [4]. Приборы, изготовленные на основе градиентной нанооптики, компактны, высококомпактны и удобны в применении.

Важнейшей задачей при исследовании таких структур является определение наиболее информативных параметров для описания их свойств: толщины  $d$ , показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$ . Однако эти параметры очень сильно зависят от ряда таких факторов, как условия получения подложки и пленки, однородность подложки и ее собственные оптические свойства, однородность полученных пленок и внешние воздействия на готовую структуру [5—9]. Известно, что отклонение соотношения [Li]/[Nb] от стехиометрического оказывает существенное влияние на физические свойства ниобата лития [10, 11].

По мере развития технологий получения слоистых тонкопленочных структур проблема разработки неразрушающих комплексных методов измерения свойств структур продолжает оставаться актуальной. Фундаментальные подходы к определению параметров слоистых тонкопленочных структур принципиально отличаются от определения оптических параметров объемных материалов. Для определения оптических параметров пленок, как правило, используют метод эллипсометрии — оптический метод, основанный на анализе состояния поляризации отраженного от образца света. В настоящее время существенно возросли возможности другого неразрушающего оптического метода — многоугловой спектrophотометрии отражения [12, 13]. С помощью специальных приставок к спектrophотометрам возможно определение спектральных и угловых (от угла падения) зависимостей коэффициентов отражения при заданной поляризации падающего света.

Цель работы — определение оптических характеристик (показателя преломления, коэффициента экстинкции) и толщины тонких пленок ниобата лития, полученных высокочастотным магнетронным распылением.

## Образцы и методы исследования

Образцы слоистых структур ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  на подложках из пластин монокристаллического кремния с ориентацией (001) синтезировали методом высокочастотного магнетронного распыления в вакуумной технологической камере SUNPLA 40TM при температуре  $575^\circ\text{C}$  [14]. Процесс синтеза проходил в среде аргона и кислорода ( $\text{Ar}/\text{O} = 1$ ) при давлении 0,5 Па, мощности магнетрона 60 Вт, во внешнем электромагнитном поле с напряженностью 100 В ( $\sim 7$  В/см). Кремниевые подложки предварительно очищали ионной пушкой в течение 5 мин. Ионную пушку применяли для удаления только органических примесей с поверхности подложки без травливания оксидного слоя. При распылении в качестве мишени использовали пластину ниобата лития Z-среза, закрепленную на медном основании. Полученная таким образом пленка представляла собой поликристаллический ниобат лития.

Для определения оптических параметров пленки был выбран типичный образец, на котором проводили все измерения.

Измерения спектров отражения и их угловых зависимостей выполняли в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» на спектrophотометре Cary 5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory). В приставке UMA реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, вращающегося на  $360^\circ$ , и независимого детектора, перемещающегося вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов  $10\text{—}350^\circ$ . Эта приставка предназначена для измерений в неполяризованном свете в спектральной области  $190\text{—}2800$  нм пропускания при углах падения света  $0\text{—}85^\circ$  и зеркального отражения в диапазоне углов падения  $5\text{—}85^\circ$  с минимальным шагом  $0,02^\circ$ . Возможна работа при  $s$ - и  $p$ -поляризации падающего света в интервале длин волн  $250\text{—}2500$  нм.

Спектры отражения  $R$  подложек и пленок ниобата лития на подложках регистрировали в диапазоне длин волн  $200\text{—}1000$  нм с шагом 50 нм при разных углах падения с шагом  $1^\circ$  при  $s$ - и  $p$ -поляризации света ( $R_s$  и  $R_p$  соответственно), а также в неполяризованном свете при малых углах падения.

Топографию пленок  $\text{LiNbO}_3$  визуализировали с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, USA) в полуконтактной моде (AC Air topography) с применением кантилевера Asyelec-01 (резонансная частота 70 кГц, жесткость  $k = 2$  Н/м).

Рентгенодифракционный фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (Германия). Излучение —  $\text{CuK}\alpha$ , режим съемки  $40 \text{ кВ} \times 40 \text{ мА}$ .

### Результаты и их обсуждение

Для оценки показателей преломления и толщины пленок использовали метод отражения при двух углах падения [15].

Этот метод применим только в спектральной области, где пленка прозрачна, или ее поглощение настолько мало, что им можно пренебречь. Для выявления этой области получены спектральные зависимости отражения пленки и подложки при угле падения неполяризованного света  $6^\circ$  (рис. 1).

Вид спектральных зависимостей (см. рис. 1) свидетельствует о том, что в исследованном диапа-

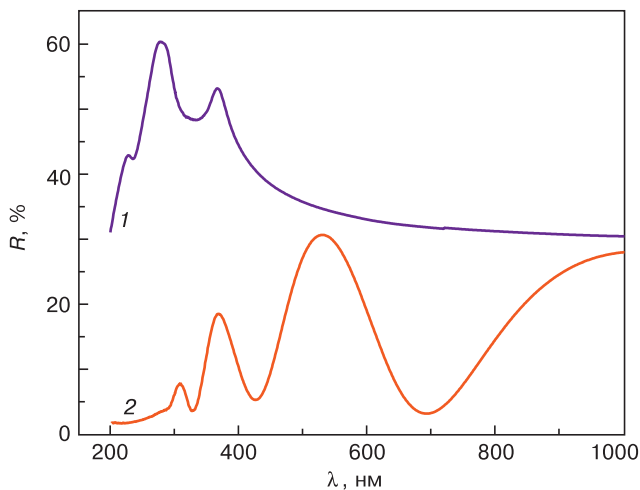


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения чистой подложки Si (1) и пленки  $\text{LiNbO}_3$  на Si (2) при угле падения  $6^\circ$

Fig. 1. Spectral dependences of reflectance for (1) pure Si substrate and (2)  $\text{LiNbO}_3$  film on Si for  $6^\circ$  incidence angle

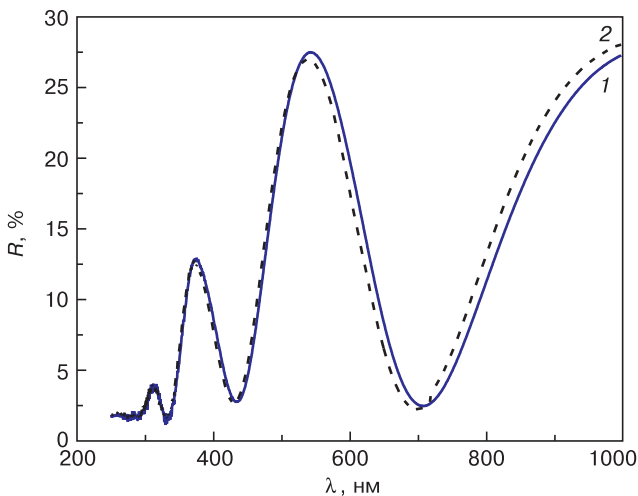


Рис. 2. Спектральные зависимости отражения неполяризованного света при двух углах падения: 1 —  $6^\circ$ ; 2 —  $20^\circ$  для образца пленки  $\text{LiNbO}_3$

Fig. 2. Spectral dependences of unpolarized light reflectance for two incidence angles: (1)  $6^\circ$ ; (2)  $20^\circ$  for  $\text{LiNbO}_3$  film specimen

зоне длин волн в пленках наблюдается поглощение, увеличивающееся при уменьшении длины волны. На спектре отражения образца (кривая 2) хорошо видны интерференционные экстремумы, связанные с интерференцией двух лучей, отраженных от границ раздела среда—пленка и пленка—подложка. На спектре отражения кремния (кривая 1) проявляются полосы поглощения, соответствующие прямым межзонным переходам [16].

Признак, который указывает на наличие поглощения в пленках, — коэффициент отражения в интерференционном максимуме. В случае, если пленка прозрачна, коэффициент отражения в интерференционном максимуме достигает значения, характерного для подложки. Чем выше поглощение в пленке, тем больше разница между коэффициентом отражения в максимуме интерференции пленки и соответствующим коэффициентом отражения подложки при той же длине волны. Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что метод отражения при двух углах падения применим только при длинах волн свыше  $500 \text{ нм}$ , так как здесь поглощение минимально.

Для оценки показателя преломления нанесенного слоя использовали спектральные зависимости отражения света, полученные при двух различных углах падения неполяризованного света: при  $\varphi_1 = 6^\circ$  и  $\varphi_2 = 20^\circ$  (рис. 2). На полученных спектрах отражения выбирают  $\lambda_{\varphi_1}$  и  $\lambda_{\varphi_2}$  — длины волн, соответствующие одному и тому же интерференционному экстремуму при углах падения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно, и определяют показатель преломления пленки по формуле [15]

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 = \frac{\sin^2 \varphi_1 - \beta \sin^2 \varphi_2}{1 - \beta}, \quad (1)$$

где  $n_0$  — показатель преломления среды, в рассматриваемом случае воздуха,  $n_0 = 1$ ;  $\beta$  — коэффициент, который определяется соотношением

$$\beta = \left(\frac{\lambda_{\varphi_1}}{\lambda_{\varphi_2}}\right)^2. \quad (2)$$

Рассчитанные по формуле (1) значения показателей преломления пленки  $n$  представлены ниже:

$\lambda_{\varphi_1}, \text{ нм} (6^\circ)$	$\lambda_{\varphi_2}, \text{ нм} (20^\circ)$	$n$
543,62	539,25	$2,58 \pm 0,01$
708,83	700,12	$2,09 \pm 0,01$

Оптическую толщину пленки  $dn$  рассчитывали по положению соседних интерференционных максимумов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  при одном (малом) угле падения света по формуле [15]

$$dn = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (3)$$

Толщина пленки, оцененная путем деления оптической толщины  $dn$  на величину показателя преломления  $n$  составила  $250 \pm 30$  нм.

К сожалению, для данной методики характерна значительная чувствительность величин показателей преломления к точности определения длин волн в экстремумах. Таким образом, данная методика пригодна только для предварительных оценок показателей преломления, приемлемых для выбора начальных приближений или интервалов поиска при решении обратных задач.

Полученные оценочные значения показателей преломления и толщин пленки, были использованы в качестве начальных условий для решения обратных задач. Так как пленка является поглощающей (см. рис. 1), то в качестве модели оптической системы была выбрана модель однослойной изотропной поглощающей пленки на полубесконечной поглощающей подложке с резкой границей раздела (рис. 3).

Это наиболее простая модель, которую можно построить на основе имеющихся сведений о материале пленки.

Исследуемая структура, схематично представленная на рис. 3, характеризуется следующими параметрами: угол падения света на образец; показатели преломления среды, пленки и подложки; коэффициенты экстинкции пленки и подложки; толщина пленки.

Для поглощающих сред введены комплексные показатели преломления  $N_1 = n_1 - ik_1$ ,  $N_2 = n_2 - ik_2$ . Используя комплексные показатели преломления, можно рассчитать косинусы комплексных углов преломления и комплексную фазовую толщину пленки по формулам [17]

$$\cos\theta_1 = \sqrt{1 - \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_0}{N_1}}; \quad \cos\theta_2 = \sqrt{1 - \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_0}{N_2}}; \quad \delta = \frac{2\pi d_1 N_1 \cos\theta_1}{\lambda}. \quad (4)$$

Коэффициенты Френеля для границы раздела пленка—среда ( $r_{1p}$  и  $r_{1s}$ ) и для границы раздела пленка—подложка ( $r_{2p}$  и  $r_{2s}$ ) вычисляются следующим образом [17, 18]:

$$r_{1p} = \frac{N_1 \cos\theta_0 - n_0 \cos\theta_1}{N_1 \cos\theta_0 + n_0 \cos\theta_1}; \quad r_{1s} = \frac{n_0 \cos\theta_0 - N_1 \cos\theta_1}{n_0 \cos\theta_0 + N_1 \cos\theta_1}; \quad r_{2p} = \frac{N_2 \cos\theta_1 - N_1 \cos\theta_2}{N_2 \cos\theta_1 + N_1 \cos\theta_2}; \quad r_{2s} = \frac{N_1 \cos\theta_1 - N_2 \cos\theta_2}{N_1 \cos\theta_1 + N_2 \cos\theta_2}. \quad (5)$$

В принятой оптической модели коэффициенты отражения для  $p$ - и  $s$ -поляризаций определяют по формулам [17, 18]

$$R_p = \left| \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-2i\delta}} \right|^2; \quad R_s = \left| \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-2i\delta}} \right|^2. \quad (6)$$

Показатели преломления, коэффициенты экстинкции и толщину пленки с большей точностью можно определить из угловых зависимостей  $R_p$  и  $R_s$  путем решения обратных задач, состоящих в минимизации целевой функции  $s$ , описывающей отклонение расчетных и экспериментальных угловых зависимостей по формуле

$$s = \sum_{i=1}^L (R_{pic} - R_{pie})^2 + \sum_{i=1}^L (R_{sic} - R_{sie})^2, \quad (7)$$

где  $L$  — число углов падения;  $R_{pie}$ ,  $R_{sie}$  — экспериментальные значения  $R_p$  и  $R_s$  соответственно;  $R_{pic}$ ,  $R_{sic}$  — соответствующие расчетные значения, вычисленные по формулам (6).

Метод решения обратных задач, использованный в данной работе, — прямой сеточный поиск по многомерной сетке [19]. При поиске минимума предусмотрено сжатие интервалов поиска вокруг точки с наименьшим значением среднеквадратического отклонения **MSE** (*mean square error*). Этот метод выбран в связи с его надежностью и высокой вероятностью достижения глобального экстремума. Искомые параметры — показатели преломления, коэффициенты экстинкции пленки и толщина пленки. Начальные интервалы для решения обратных задач брали на основе величин  $n_1$  и  $d_1$ , полученных спектрофотометрическими методами. Оптические константы кремния брали из работы [20].

Критерием качества совпадения расчетных и экспериментальных угловых зависимостей  $R_p$  и  $R_s$

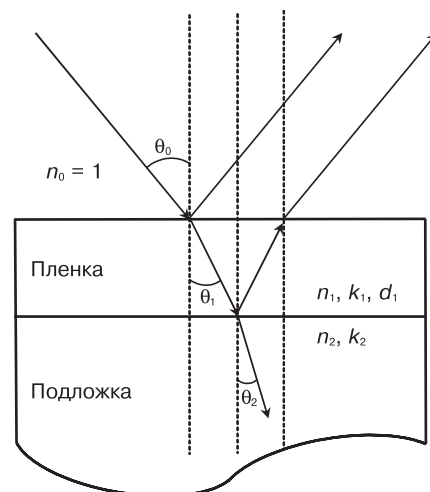


Рис. 3. Модель системы пленка—подложка:  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  — показатели преломления воздуха, пленки и подложки соответственно;  $\theta_0$  — угол падения света;  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  — углы преломления света;  $k_1$ ,  $k_2$  — коэффициенты экстинкции пленки и подложки;  $d_1$  — толщина пленки

Fig. 3. Film/substrate system model: ( $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ) refractive indices of air, film and substrate, respectively; ( $\theta_0$ ) light incidence angle; ( $\theta_1$  and  $\theta_2$ ) light refraction angles; ( $k_1$  and  $k_2$ ) extinction coefficients of film and substrate, respectively; ( $d_1$ ) film thickness

служили величины среднеквадратического отклонения  $MSE$ :

$$MSE = \sqrt{\frac{s}{2L}}. \quad (8)$$

Полученные величины  $MSE$  принимали значения от 0,08 до 0,008 и уменьшались при увеличении длины волны. Это связано, по-видимому, с уменьшением шумов в исходных спектрах отражения.

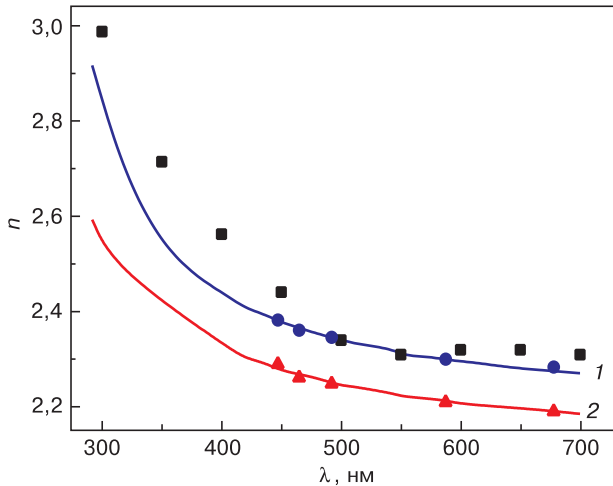


Рис. 4. Дисперсионные зависимости показателя преломления пленки (■) и монокристалла (1, 2, ●, ▲): 1, 2 — обычный и необыкновенный показатель преломления соответственно [14]; ●, ▲ — экспериментальные значения обычного и необыкновенного показателей преломления, соответственно

Fig. 4. Dispersion dependences of refractive index for (■) film and (1, 2, ●, ▲) single crystal: (1 and 2) ordinary and extraordinary refractive indices, respectively [14]; (● and ▲) experimental ordinary and extraordinary refractive indices, respectively

#### Значения показателей преломления ниобата лития, полученные разными методами на образцах разного типа

[Lithium niobate refractive index obtained by different methods for different types of specimens]

$\lambda$ , нм	Пленка	Монокристалл			
	Обратные задачи	Прямые измерения методом призмы		Литературный источник [20]	
		$n$	$N_o$	$N_e$	$N_o$
300	2,98	—	—	—	—
350	2,71	—	—	—	—
400	2,56	—	—	—	—
447,1	—	2,3819	2,2904	—	—
450	2,44	—	—	2,378	2,277
465	—	2,3610	2,2624	—	—
492,1	—	2,3461	2,2498	—	—
500	2,34	—	—	2,341	2,246
550	2,31	—	—	2,3132	2,2237
587,5	—	2,3006	2,2113	2,3002	2,2146
600	2,32	—	—	2,2967	2,2082
650	2,32	—	—	—	—
678	—	2,2846	2,1923	—	—
700	2,31	—	—	2,2716	2,1874

Толщина пленки, полученная методом обратных задач, составила  $230 \pm 30$  нм.

Дисперсионная зависимость показателя преломления пленки  $\text{LiNbO}_3$ , полученная методом решения обратных задач, представлена на рис. 4 и в таблице.

Значения полученных показателей преломления сопоставлены со справочными данными [20] и с результатами измерений аттестованного стандартного образца предприятия (СОП) из монокристаллического ниобата лития. Измерения выполняли на поверенном гониометре-спектрометре ГС-2 в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений показателя преломления в видимой области спектра методом призмы (Свидетельство об аттестации 1/99 выдано ГНМЦ ВНИИОФИ). Результаты гониометрических измерений и справочные данные [20] практически совпадают. Дисперсионные зависимости показателя преломления пленки и обычного показателя преломления монокристаллического  $\text{LiNbO}_3$  близки как по общему характеру зависимости, так и по значениям показателей преломления. В ближнем спектральном ультрафиолетовом диапазоне расчетные значения показателей преломления пленки превышают экспериментальные значения  $N_o$  монокристалла на  $\sim 0,1$ , а в видимом диапазоне — на  $\sim 0,03$ . Причины, обуславливающие полученные отклонения значений показателей преломления, требуют дополнительных исследований.

Расчетный спектр коэффициента экстинкции пленки в диапазоне длин волн 300—700 нм, значительно (в десятки раз) превышает значения  $k_o$  и  $k_e$  монокристалла  $\text{LiNbO}_3$ , которые пренебрежимо малы [20]. Полученные коэффициенты экстинкции пленки следует рассматривать как качественные. Резкое увеличение значений коэффициента экстинкции в пленке происходит во всем исследованном спектральном диапазоне. Это может свидетельствовать о структурной разупорядоченности компонента, отвечающего за световые потери (поглощение и рассеяние) в пленке. Имеющиеся на сегодняшний момент результаты исследований пленок ниобата лития не позволяют точно определить этот компонент. Кроме того, полученные значения  $k_1$ , вероятно, содержат в себе составляющую, связанную не только с фундаментальным поглощением в материале, но и с рассеянием на границах кристаллитов. Определяемые из спектрофотометрических данных экстинкции всегда обусловлены влиянием истинного поглощения и рассеяния.

Для более глубокого понимания структуры пленок  $\text{LiNbO}_3$  проведены дополнительные исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии.

На рис. 5 показано изображение поверхности пленки, полученное с помощью атомно-силового микроскопа в контактном режиме (рис. 5, а), и про-

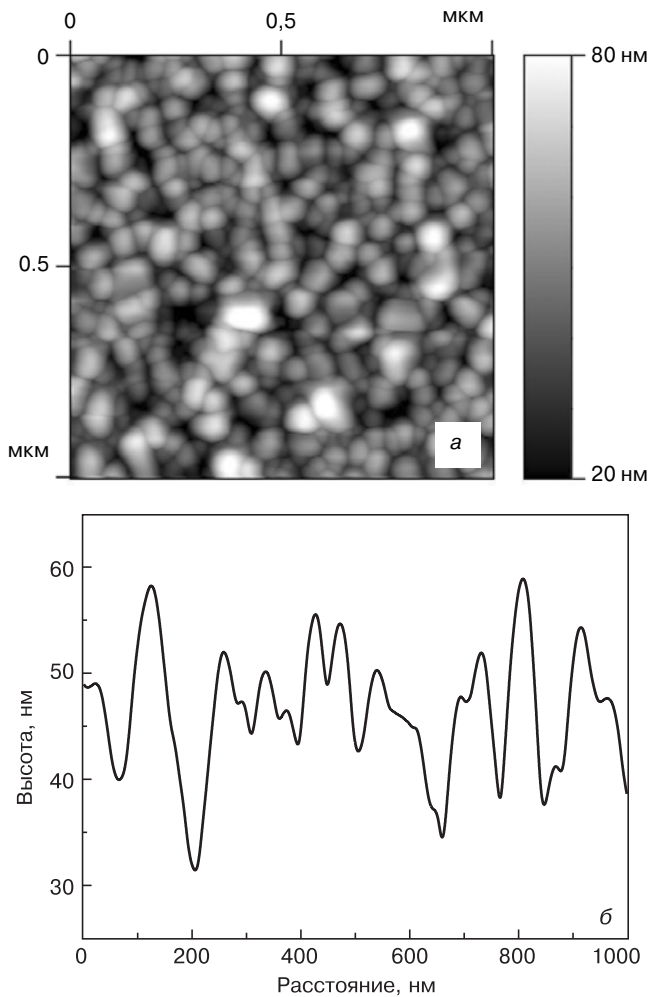


Рис. 5. Изображение поверхности пленки  $\text{LiNbO}_3$  (а) и профиль ее сечения (б)

Fig. 5. (a)  $\text{LiNbO}_3$  film surface image and (b) profile

филь сечения топографии поверхности, проведенный в середине сканируемой области (рис. 5, б).

Статистический анализ поверхности, сделанный в программе обработки изображений Gwyddion,

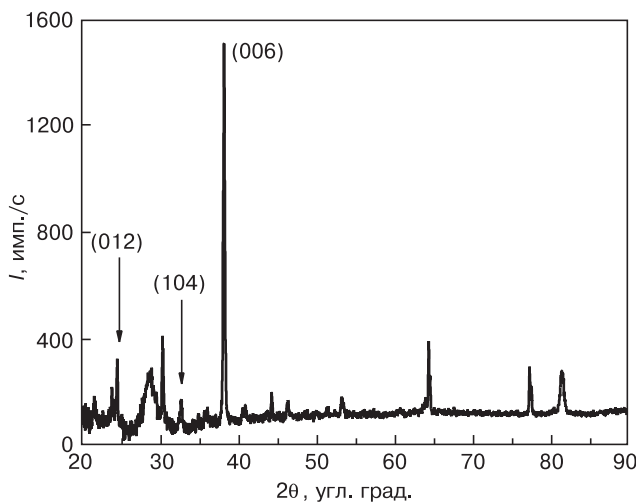


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма и результаты фазового анализа пленки  $\text{LiNbO}_3$

Figure 6. X-ray diffraction pattern and phase analysis data for  $\text{LiNbO}_3$  film

показал, что значение среднеквадратичной шероховатости ( $Rms$ ) не превышает 8 нм. Полученное значение  $Rms$  довольно мало по сравнению с общей толщиной пленки и не смогло бы вызвать наблюдаемые отклонения определяемых оптических параметров. Это же относится и к слою естественного оксида на кремнии, на поверхность которого наносили пленку. Таким образом, отклонения оптических параметров пленки  $\text{LiNbO}_3$  от значений, характерных для монокристалла, должны быть связаны с особенностями состава и структуры пленки.

Рентгеновская дифрактограмма исследованной пленки (рис. 6) содержит рефлексы, характерные для ниобата лития и триниобата лития ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ).

$\text{LiNb}_3\text{O}_8$  относится к моноклинному классу симметрии, пространственная группа симметрии  $P2_1/a$  [21], и, следовательно, характеризуется наличием трех показателей преломления, которые, в частности, для длины волны  $\lambda = 633$  нм составляют  $n_1 = 2,28$ ,  $n_2 = 2,36$ ,  $n_3 = 2,4$  [22]. Эти величины превышают значения показателей преломления монокристаллического  $\text{LiNbO}_3$  на этой же длине волны:  $N_o = 2,29$  и  $N_e = 2,208$  [22]. Полученные в нашей работе значения показателей преломления пленки, по-видимому, являются совокупностью показателей преломления указанных выше двух фаз.

Учитывая явное преобладание интенсивности отражения от плоскости (006), можно предположить, что кристаллиты в пленке обладают преимущественной ориентацией вдоль оси Z.

Это явление может сказаться на результате оптических исследований, так как при решении обратной задачи принималась модель изотропной пленки.

## Заключение

Методом магнетронного распыления получены поликристаллические пленки ниобата лития на кремниевой подложке.

Измерены угловые зависимости коэффициентов отражения пленок при s- и p-поляризациях падающего света на нескольких длинах волн. По измеренным угловым зависимостям отражения путем решения обратных задач рассчитаны толщина пленки и показатели преломления. Толщина пленки составила  $230 \pm 30$  нм. Полученная расчетным путем дисперсионная зависимость показателя преломления пленок близка к дисперсионной зависимости обыкновенного показателя преломления монокристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . В ближнем спектральном ультрафиолетовом диапазоне расчетные величины показателей преломления пленки превышают экспериментальные значения  $N_o$  монокристалла на  $\sim 0,1$ , а в видимом диапазоне на  $\sim 0,03$ . Причинами отклонений являются разупорядочение структуры, обусловленное преимущественной ориентацией кристаллитов, и поглощение в пленке.

## Библиографический список

- Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. EMIS Datareviews Series No. 5. London: The Institution of Engineers, 1989. 234 p.
- Вольпян О. Д., Кузьмичёв А. И. Применение импульсного магнетронного распыления для получения оптических метапокрытий с продольным наноградиентом показателя преломления // *Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии»*. 2010. Вып. 2. С. 28—33.
- Zhukov R. N., Ksenich S. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Synthesis and properties of the LiNbO<sub>3</sub> thin films intended for nanogradient structures // *PIERS Proc.* 2013. P. 98—101. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
- Shih W.-Ch., Wang Tz.-L., Sun X.-Y., Wu M.-Sh. Growth of c-axis-oriented LiNbO<sub>3</sub> Films on ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by pulsed laser deposition for surface acoustic wave applications // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47, N 5. P. 4056—4059. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
- Simoës A. Z., Gonzalez A. H. M., Ries A., Zagheté M. A., Stojanovic B. D., Varela J. A. Influence of thickness on crystallization and properties of LiNbO<sub>3</sub> thin films // *Materials Characterization*. 2003. V. 50. P. 239—244. DOI: 10.1016/S1044-5803(03)00089-5
- Shandilya S., Sreemvas K., Katiyar R. S., Gupta V. Structural and optical studies on texture LiNbO<sub>3</sub> thin film on (0001) sapphire // *Indian J. Engineering and Materials Sciences*. 2008. V. 15, Iss. 4. P. 355—357.
- Jelínek M., Havránek V., Remsa J., Kocourek T., Vincze A., Bruncko J., Studnička V., Rubešová K. Composition, XRD and morphology study of laser prepared LiNbO<sub>3</sub> films // *Appl. Phys. A*. 2013. V. 110, Iss. 4. P. 883—888. DOI: 10.1007/s00339-012-7191-0
- Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of LiNbO<sub>3</sub>/ZnO/n-Si heterojunction // *AIP Advances*. 2013. V. 3, Iss. 4. P. 042106-1—042106-15. DOI: 10.1063/1.4800705
- Блистанов А. А., Гераськин В. В., Гореева Ж. А., Ключиха Ю. В. Определение параметров векторного ООЕ-синхронизма в LiNbO<sub>3</sub> // *Кристаллография*. 2004. Т. 49, № 2. С. 268—270.
- Блистанов А. А., Гераськин В. В., Гореева Ж. А., Ключиха Ю. В. Определение соотношения Li/Nb в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> по углу внешнего конуса излучения второй гармоники // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2003. Т. 67, Вып. 8. С. 1124—1127.
- Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova Sytchkova A., Grilli M. L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production // *Appl. Opt.* 2011. V. 50, N 9. P. C1—C12. DOI: 10.1364/AO.50.000C75
- Tikhonravov A. V., Amotchkina T. V., Trubetskov M. K., Francis R. J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multi-angle spectroscopy // *Appl. Optics*. 2012. V. 51, N 2. P. 245—254. DOI: 10.1364/AO.51.000245
- Киселев Д. А., Жуков Р. Н., Быков А. С., Воронова М. И., Щербачев К. Д., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Влияние отжига на структуру и фазовый состав тонких электрооптических пленок ниобата лития // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50, № 4. С. 453. DOI: 10.7868/S0002337X14040071
- Аюпов Б. М., Зарубин И. А., Лабусов В. А., Суляева В. С., Шаяпов В. Р. Поиск первоначального приближения при решении обратных задач в эллипсометрии и спектрофотометрии // *Оптический журнал*. 2011. Т. 78, № 6. С. 3—9.
- Соболев В. В., Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 424 с.
- Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с.
- Константинова А. Ф., Гречушников Б. Н., Бокуть Б. В., Валяшко Е. Г. Основы оптики. Минск: Наука і техника, 1995. 302 с.
- Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 536 с.
- Handbook of optical constants of solids / Ed. by E. D. Palik. N.-Y.: Acad. Press, 1998. 804 p.
- Lundberg M. The crystal structure of LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> // *Acta Chemica Scandinavica*. 1971. V. 25. P. 3337—3346. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-3337
- Muir A. C. Interactions of single-crystal lithium niobate surfaces with ultra-violet laser radiation. Doctoral Thesis. Southampton (UK): University of Southampton, 2008. 227 p. URL: <https://eprints.soton.ac.uk/63325/>

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8), № 11.9706.2017/ИТР (11.9706.2017/7.8) и РФФИ (Грант № 16-32-50032).*

*Исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии проведены в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».*

*Статья поступила в редакцию 10 июля 2016 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 107—114. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-107-114

## Determination of optical parameters of lithium niobate films by spectrophotometry

N. S. Kozlova<sup>1,§</sup>, V. R. Shayapov<sup>2</sup>, E. V. Zabelina<sup>1</sup>, A. P. Kozlova<sup>1</sup>, R. N. Zhukov<sup>1</sup>,  
D. A. Kiselev<sup>1</sup>, M. D. Malinkovich<sup>1</sup>, M. I. Voronova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

**Abstract.** Lithium niobate films on silicon substrates were synthesized by high-frequency magnetron sputtering of a target. The resultant film was a layer of polycrystalline lithium niobate. By the method of spectrophotometry we obtained the spectral dependences of the reflectance in the wavelength range 300—700 nm at small angles of incidence. The angular dependence of p- and s- polarized light were measured for a discrete set of wavelengths from 300 to 700 nm increments of wavelength 50 nm and increments for angles of 1°. The values of the refractive indices, film thickness and extinction coefficients were determined using a numerical method for solving inverse problems. As the film is absorbing we accepted the simulation optical system as an isotropic monolayer absorbing film on a semi-infinite absorbing substrate with a sharp

interface. Initial approximation for the solution of inverse problems were defined by the methods based on the estimation of the interference extrema position in the reflection-angular spectra. Values of the refractive indices of the film differ from the values typical for LiNbO<sub>3</sub> single crystals obtained both from the reference literature, and by refractive indices direct goniometric method measurements of a certified standard enterprise sample (SES) made from a lithium niobate single crystal. We additionally studied the specimens with X-ray diffraction and scanning probe microscopy. These deviations are attributed to the film inhomogeneity, the presence of the second phase, and disordering of the structure. Inclusions of the second phase in the form of crystallites with a predominant orientation along the Z axis are observed.

**Keywords:** lithium niobate, films, reflection spectrophotometry, refractive index, extinction coefficient, dispersion

### References

1. Kuzminov Yu. S. *Elektroopticheskii i nelineino opticheskii kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical Lithium niobate crystal]. Moscow: Nauka, 1987, 264 p. (In Russ.)
2. Abrahams S.C. Properties of lithium niobate. EMIS Datareviews Series No. 5. London: The Institution of Engineers, 1989, 234 p.
3. Volpyn O. D., Kuzmichyov A. I. Application of pulse magnetron sputtering for obtaining of meta-coatings with longitudinal refractive index nanogradient. *Elektronika i svyaz. Tematicheskii vypusk «Elektronika i nanotekhnologii» = Electronics and communications. Special issue «Electronics and nanotechnology»*. 2010, no. 2, pp. 28–33. (In Russ.)
4. Zhukov R. N., Ksenich S. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Synthesis and properties of the LiNbO<sub>3</sub> thin films intended for nanogradient structures. *PIERS Proceedings*, 2013, pp. 98–101. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
5. Shih W.-Ch., Wang Tz.-L., Sun X.-Y., Wu M.-Sh. Growth of c-axis-oriented LiNbO<sub>3</sub> films on ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by pulsed laser deposition for surface acoustic wave applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47, no. 5, p. 4056–4059. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
6. Simoes A. Z., Gonzalez A. H. M., Ries A., Zaghete M. A., Stojanovic B. D., Varela J. A. Influence of thickness on crystallization and properties of LiNbO<sub>3</sub> thin films. *Materials Characterization*, 2003, vol. 50, pp. 239–244. DOI: 10.1016/S1044-5803(03)00089-5
7. Shandilya S., Sreemvas K., Katiyar R. S., Gupta V. Structural and optical studies on texture LiNbO<sub>3</sub> thin film on (0001) sapphire. *Indian J. Engineering and Materials Sciences*, 2008, vol. 15, no. 4, pp. 355–357.
8. Jelínek M., Havránek V., Remsa J., Kocourek T., Vincze A., Bruncko J., Studnička V., Rubešová K. Composition, XRD and morphology study of laser prepared LiNbO<sub>3</sub> films. *Appl. Phys. A*, 2013, vol. 110, no. 4, pp. 883–888. DOI: 10.1007/s00339-012-7191-0
9. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of LiNbO<sub>3</sub>/ZnO/n-Si heterojunction. *AIP Advances*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 042106-1–042106-15. DOI: 10.1063/1.4800705
10. Bliстанov A. A., Geras'kin V. V., Goreeva Zh. A., Klyukhina Yu. V. Determination of the parameters of vector OOE phase matching in LiNbO<sub>3</sub>. *Crystallography Reports*, 2004, vol. 49, no. 2, pp. 217–219. DOI: 10.1134/1.1690420
11. Bliстанov A. A., Geras'kin V. V., Goreeva Zh. A., Klyukhina Yu. V. Determination of Li/Nb ratio in LiNbO<sub>3</sub> crystals by angle of external cone of second harmonic radiation. *Izvestiya Akademii Nauk. Ser. Fizicheskaya*, 2003, vol. 67, no. 8, pp. 1124–1127. (In Russ.)
12. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova Sytchkova A., Grilli M. L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics*, 2011, vol. 50, no. 9, pp. C1–C12. DOI: 10.1364/AO.50.000C75
13. Tikhonravov A. V., Amotchkina T. V., Trubetskov M. K., Francis R. J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multi-angle spectroscopy. *Applied Optics*, 2012, vol. 51, no. 2, pp. 245–254. DOI: 10.1364/AO.51.000245
14. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Bykov A. S., Voronova M. I., Shcherbachev K. D., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Effect of annealing on the structure and phase composition of thin electro-optical lithium niobate films. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 419–422. DOI: 10.1134/S0020168514040074
15. Ayupov B. M., Zarubin I. A., Labusov V. A., Sulyaeva V. S., Shayapov V. R. Searching for the starting approximation when solving inverse problems in ellipsometry and spectrophotometry. *J. Opt. Technol.*, 2011, vol. 78, no. 6, pp. 350–354. DOI: 10.1364/JOT.78.000350
16. Sobolev V. V., Nemoshkalenko V. V. *Metody vychislitel'noi fiziki v teorii tverdogo tela. Elektronnaya struktura poluprovodnikov* [Methods of computational physics in solid state theory]. Kiev: Naukova dumka, 1988. 424 p. (In Russ.)
17. Born M., Wolf E. *Principles of Optics*. Oxford: Pergamon Press, 1970, 855 p.
18. Konstantinova A. F., Grechushnikov B. N., Bokut' B. V., Valyashko E. G. *Opticheskie svoistva kristallov* [Optical properties of crystals]. Minsk: Navuka i tehnika, 1995, 302 p. (In Russ.)
19. Himmellblau D. M. *Applied Nonlinear Programming*. New York: McGraw-Hill, 1972, 498 p.
20. *Handbook of optical constants of solids*. Ed. by E. D. Palik. New York: Academic Press, 1998, 804 p.
21. Lundberg M. The crystal structure of LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Acta Chemica Scandinavica*, 1971, vol. 25, pp. 3337–3346. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-3337.
22. Muir A. C. Interactions of single-crystal lithium niobate surfaces with ultra-violet laser radiation. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2008, 227 p. Available at: <https://eprints.soton.ac.uk/63325/>

### Information about authors:

**Nina S. Kozlova**<sup>1,§</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova\_nina@mail.ru); **Vladimir R. Shayapov**<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (shayapov@niic.nsc.ru); **Anna P. Kozlova**<sup>1</sup>: Leading Engineer (ane4kot@mail.ru); **Evgeniya V. Zabelina**<sup>1</sup>: Leading Engineer (zabev@mail.ru); **Roman N. Zhukov**<sup>1</sup>: Engineer (rom\_zhuk@mail.ru); **Dmitry A. Kiselev**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Reseacher (dm.kiselev@misis.ru); **Mikhail D. Malinkovich**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Marina I. Voronova**<sup>1</sup>: Engineer (mvoron@bk.ru)

§ Corresponding author

\* \* \*

Received July 10, 2016