

## Исследования свойств двухслойной структуры $\text{BiFeO}_3$ /промежуточный слой, полученной методом магнетронного распыления

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, Л.С. Камзина<sup>1</sup>, Н.В. Chang<sup>2</sup>, Y.C. Yu<sup>2</sup>, S.Y. Tu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, Tunghai University, Taichung, Taiwan

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 2015 г.)

Исследованы свойства двухслойных структур (ДС)  $\text{BiFeO}_3$  (BFO)/промежуточный слой/подложка, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления при низких температурах ( $450^\circ\text{C}$ ) и осаждением как на подложки, так и на промежуточные слои между подложкой и пленкой  $\text{BiFeO}_3$  (BFO). В качестве подложки были использованы стеклянные или коммерческие подложки Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (001), а промежуточными слоями служили пленки из FePt-структуры  $L1_0$  или из Pt. Промежуточные слои из Pt и  $L1_0$ -FePt обладают наведенными за счет быстрого термического отжига текстурами (111) и (001) соответственно. При осаждении на коммерческие подложки формируются изотропные пленки BFO, обладающие большой шероховатостью поверхности и состоящие из гранул со структурой перовскита BFO размером около 200 нм. В случае осаждения пленки BFO на промежуточный слой из Pt-текстуры (111) фаза  $\text{BiFeO}_3$  поддается. При осаждении на промежуточный слой из пленки FePt-структуры  $L1_0$  текстуры (001) формируется однофазная пленка BFO с текстурой (001) со структурой перовскита, которая (по сравнению с пленками BFO, выращенными на коммерческой подложке) имеет меньшую шероховатость, меньшие размеры гранул и значительно лучшие сегнетоэлектрические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-91151-ГФЕН\_а) и Министерства науки и технологий Тайваня (проект N MOST-103-2112-M-029-001).

### 1. Введение

Соединение  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) со структурой перовскита является мультиферроиком (MF) с высокой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри  $T_C \approx 830^\circ\text{C}$ ) и антиферромагнитного фазового перехода (температура Нееля  $T_N \approx 370^\circ\text{C}$ ). В области комнатных температур соединение BFO обладает как сегнетоэлектрическим, так и магнитным порядком, а также гигантской остаточной поляризацией. Поэтому этот мультиферроик в последние годы привлекает большое внимание исследователей с точки зрения как фундаментальных исследований, так и потенциальных возможностей применения в устройствах спинтроники и устройствах сегнетоэлектрической памяти высокой плотности с произвольным доступом, использующих взаимосвязи электрической и магнитной поляризации [1–5]. В объемных монокристаллах BFO поляризации невелики и составляют  $3.5$  и  $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  вдоль осей (001) и (111) соответственно [6].

Однако свойства тонких пленок BFO существенно отличаются от свойств монокристаллов. Так, вследствие больших искажений решетки и высоких  $T_C$  пленки BFO могут обладать большой поляризацией при комнатной температуре и слабыми ферромагнитными свойствами (см., например, [7] и ссылки там). Сегнетоэлектрические свойства пленок BFO находятся в сильной зависимости

от текстуры и ориентации [7–11]. Пленка BFO текстуры (001) обладает такими достоинствами, как небольшое коэрцитивное поле ( $E_c$ ), высокое сопротивление усталости и большое значение пьезоэлектрического коэффициента [9–11]. Недостатками пленки BFO текстуры (001) являются малая величина остаточной поляризации ( $P_r$ ) по сравнению с пленками BFO текстуры (111) или (110) [7–12]. Для устранения этих недостатков были проведены комплексные исследования методов получения пленок BFO текстуры (001) на различных промежуточных слоях (ПС) между пленкой BFO и подложкой, таких, например, как  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  или Pt, а также на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  текстуры (100), MgO (100),  $\text{TbScO}_3$  (110) или Si (100) [2,10,11,13,14].

Пленки BFO в основном получают методом импульсного лазерного осаждения [11,14] или химического осаждения из раствора [15]. В [11] было показано, что использование импульсного лазерного распыления и осаждения пленки BFO (001) на промежуточный слой из Pt (001) между пленкой и подложкой из MgO (001) позволяет понизить температуры осаждения до  $500^\circ\text{C}$ . Осаждение пленок BFO методом радиочастотного распыления является относительно менее трудоемким, широко используется в промышленности и позволяет получать высококачественные образцы. Недостатком этого метода, ограничивающим его применение, является необходимость использования высоких температур (до  $670$ – $690^\circ\text{C}$ ) [10–12].

В данной работе методом радиочастотного магнетронного распыления (PMP) предложены способы получения как пленок BFO текстуры (001), так и пленок FePt структуры  $L1_0$  текстуры (001) при низких температурах. Используя разработанные методы магнетронного распыления, мы синтезировали также двухслойные структуры ДС BFO/ПС/подложка, необходимые для практического применения. В качестве ПС служили пленки Pt текстуры (111) или ферромагнитные пленки FePt структуры  $L1_0$  текстуры (001) на стеклянных или на коммерческих подложках Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. Приводятся результаты исследований структуры и сегнетоэлектрических свойств полученных ДС.

## 2. Экспериментальные методики

Тонкие пленки BFO и FePt, а также ДС осаждались с помощью PMP с фоновым давлением меньше чем  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr. Сначала на стеклянные подложки Corning 1737 при комнатной температуре в атмосфере Ar под давлением 5 mTorr осаждался промежуточный слой в виде пленки из Pt толщиной 20 nm или пленки FePt и в течение 10 min проводился быстрый термический отжиг при 400°C и 650°C соответственно. При таком способе отжига в слоях из Pt и из FePt структуры  $L1_0$  формируются текстуры (111) и (001) соответственно. Затем распылением коммерческой мишени  $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$  на ПС при температуре  $T_d = 450^\circ\text{C}$  в смеси газов Ar и O<sub>2</sub> в соотношении 4:1 при рабочем давлении на уровне 10 mTorr осаждалась пленка BFO. Состав полученных пленок был идентифицирован с помощью анализа энергетической дисперсии рентгеновского излучения и дважды проверялся рентгеновским флуоресцентным анализом.

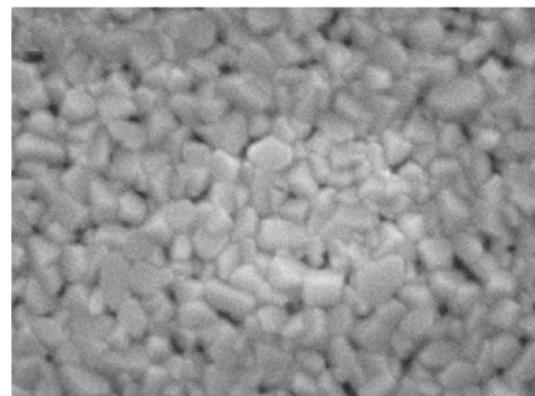
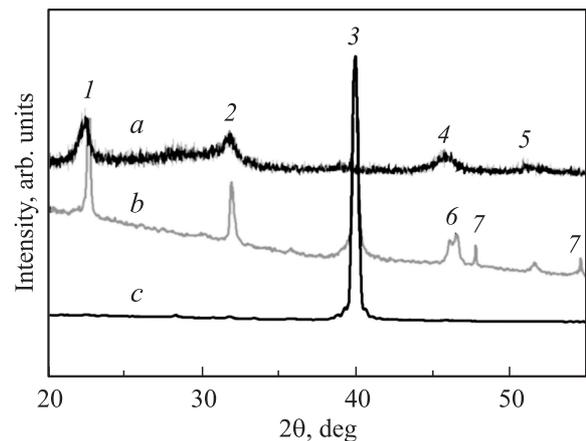
Кристаллографическую структуру пленок исследовали с использованием рентгеновской дифракции (РД) на  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Морфология поверхности изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Для измерений электрических свойств, используя маску, на поверхность пленки напыляли круглые электроды из Pt в диаметре 200  $\mu\text{m}$ . Сегнетоэлектрические свойства при комнатной температуре были изучены с помощью анализатора TF 2000 FE-Module.

Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является Мессбауэровская спектроскопия (МС). Однако традиционная МС неприменима для изучения тонких пленок из-за малости величины сигнал/шум. Поэтому для исследований магнитной структуры и фазового состояния полученных пленок была использована МС на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией конверсионных и Оже-электронов (КЭМС) в геометрии обратного рассеяния. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. При измерениях эффекта Мессбауэра волновой вектор гамма-излучения источника  $\text{Co}^{57}$  активностью 20 mCi в матрице родия был направлен по нормали к поверхности исследуемой пленки. Скоростная шкала

спектрометра калибровалась с использованием фольги альфа-железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Математическая обработка мессбауэровских спектров проводилась по специальной программе [16]. Эта программа позволяет определить из мессбауэровских спектров положения, амплитуды и ширины спектральных линий, с использованием которых рассчитываются величины сверхтонких взаимодействий, а именно: эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа ( $H_{hf}$ ), квадрупольные расщепления (QS) и химические сдвиги (CS). Мессбауэровские спектры исследуемых многослойных структур были получены при комнатной температуре.

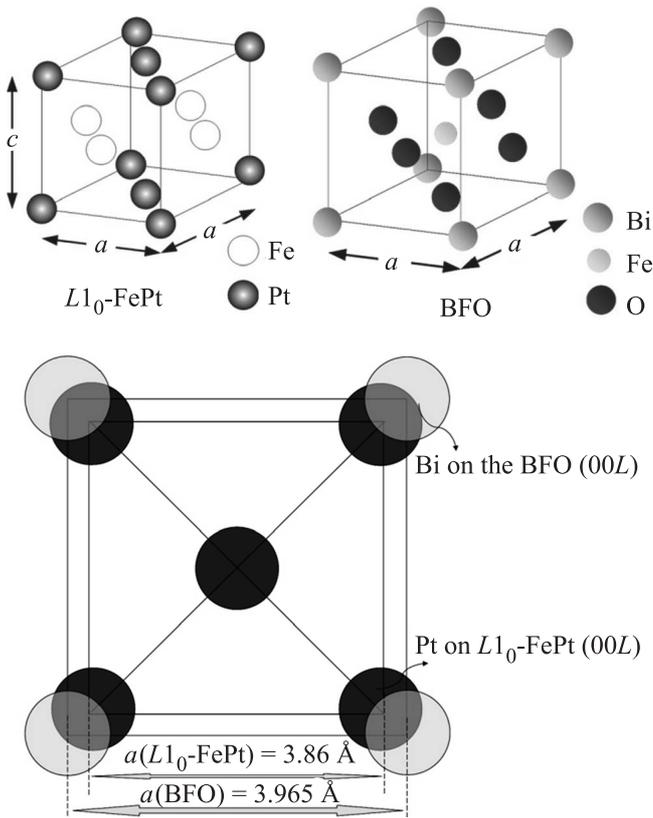
## 3. Результаты экспериментов

На рис. 1, *a* представлены рентгеновские дифрактограммы пленок BFO толщиной 200 nm, осажденных



— 100 nm

**Рис. 1.** Верхний рисунок — рентгенограммы BFO-пленок, осажденных при  $T_d = 450^\circ\text{C}$ : *a* — на стеклянную подложку, *b* — на подложку Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) и *c* — на промежуточный (между пленкой BFO и подложкой) слой Pt (111). 1 — линия, принадлежащая BFO-текстуры (001), 2 — BFO (110), 3 — Pt, 4 — BFO (002), 5 — BFO (210), 6 — Pt (200), 7 — Si. Нижний рисунок — СЭМ-изображение пленки BFO толщиной 200 nm осажденной при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на подложку Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si текстуры (100).



**Рис. 2.** Схематическое изображение плоскостей (00L) в BFO и FePt-фазы L10.

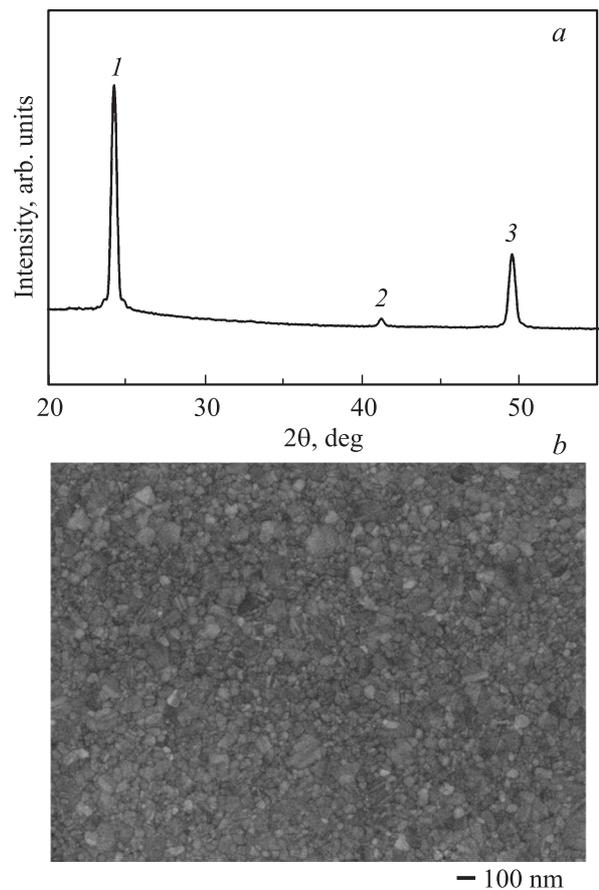
при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на различные подложки и на промежуточный слой из Pt. На дифрактограммах пленок BFO, осажденных на Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)-подложку, наблюдаются четкие линии, указывающие, что пленка обладает структурой однофазного изотропного перовскита. Если при осаждении при более низкой температуре  $T_d = 350\text{--}400^\circ\text{C}$  на дифрактограммах пленок BFO (на рис. 1 не показано) наблюдаются линии большой интенсивности, соответствующие плоскости (110), то осаждение при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  приводит к тому, что на дифрактограммах пленок BFO появляется линия, соответствующая плоскости (001), как это видно на рис. 1, *a*, и эта пленка BFO, как установлено из экспериментов, обладает соответствующими сегнетоэлектрическими свойствами. При осаждении BFO толщиной более 300 nm на стеклянную подложку формируется пленка BFO чистой фазы BFO, тогда как осаждением на слой Pt-текстуры (111) можно подавить фазу BiFeO<sub>3</sub>. На рис. 1, *b* показан полученный с помощью СЭМ снимок пленки BFO, осажденной при оптимальном режиме на подложку Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100). Следует отметить, что на СЭМ-изображениях видна плотная морфология пленки BFO и размер зерен составляет  $\sim 200$  nm.

Приведенные выше результаты указывают на то, что пленки BFO с заданной текстурой можно получать осаждением при достаточно низких температурах на промежуточный слой из металла. Следовательно, для

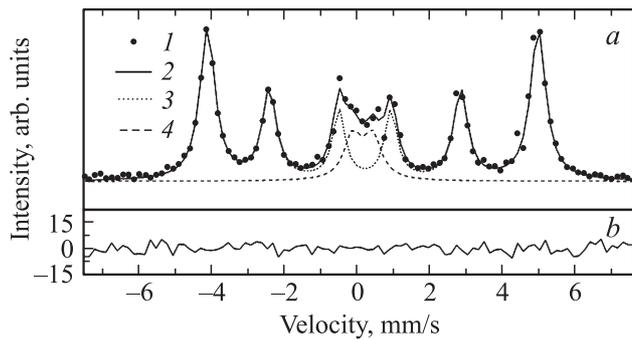
получения пленки BFO текстуры (001) при низких температурах необходим металлический промежуточный слой с текстурой (001) с аналогичным для пленки BFO (001) периодом решетки.

Подходящим материалом с аналогичным для BFO (001) периодом решетки является пленка FePt-структуры L10 текстуры (001). Ранее сообщалось, что ферромагнитную пленку FePt-текстуры (001) можно получить разными способами [17–19], в том числе осаждением при комнатной температуре прямо на стеклянную подложку и последующим быстрым термическим отжигом (см., например [20] и ссылки там). Кроме того, параметр кристаллической решетки (рис. 2) тетрагональной структуры L10-FePt(001) равен 3.86 Å [21] и незначительно отличается от размера параметра псевдокубической структуры BFO, равной 3.965 Å [2]. Такая небольшая разница в размерах решеток позволяет получать пленки BFO преимущественно ориентации (001) при осаждении на промежуточный слой из пленки FePt-структуры L10 текстуры (001).

Пленки FePt непосредственно после осаждения разупорядочены и обладают структурой A1. Для получения сильно текстурированной пленки FePt (001) пленки после осаждения подвергались быстрому (в течение



**Рис. 3.** *a* — рентгенограмма и *b* — СЭМ-изображение пленки FePt-фазы L10 текстуры (001) толщиной 30 nm, осажденной на стеклянную подложку. 1 — линия, принадлежащая FePt текстуры (001), 2 — FePt (111), 3 — FePt (002).



**Рис. 4.** *a* — мессбауэровский спектр осажденной на стеклянную подложку пленки FePt-фазы  $L1_0$  текстуры (001) толщиной 30 nm, используемой в качестве промежуточного слоя в двухслойной структуре BFO/промежуточный слой/стеклянная подложка. 1 — экспериментальный спектр пленки FePt, 2 — модельный спектр, 3 — линии квадрупольного расщепления, 4, 5 — линии зеемановского расщепления, принадлежащие магнитоупорядоченному состоянию пленки FePt. *b* — отклонение модельного спектра от экспериментального.

10 min) отжигу при  $650^\circ\text{C}$ . Такая процедура приводит к формированию в пленке FePt магнитного порядка и текстуры (001), на что указывают линии (001) и (002) дифрактограммы, приведенной на рис. 3, *a*. Снимки, полученные с помощью СЭМ (рис. 3, *b*), указывают на гладкую поверхность полученной пленки FePt-структуры  $L1_0$  текстуры (001) (далее такую пленку будем называть FePt-(001)) и подтверждают ее высокое качество. Гладкая поверхность пленки FePt необходима для осаждения высококачественной пленки BFO с преимущественной ориентацией (001).

На рис. 4 представлен снятый при комнатной температуре КЭМ-спектр пленки FePt-(001), полученной после осаждения на стеклянную подложку и отжига при  $650^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Методом вычитания и удаления линий зеемановского расщепления из спектров пленок FePt-(001) было установлено, что в области нуля скоростей присутствуют линии, принадлежащие ионам железа в неупорядоченном состоянии. Это означает, что ионы Fe в полученных пленках FePt-(001) находятся как в упорядоченном, так и неупорядоченном в магнитном отношении состояниях. Какой-либо асимметрии зеемановских линий спектра не наблюдается.

Из экспериментального мессбауэровского спектра (рис. 4) с использованием программы [16] были рассчитаны полуширины и интенсивности линий, а также параметры сверхтонких взаимодействий, приведенные в табл. 1. Величины квадрупольных расщеплений (КР), рассчитанные из мессбауэровских спектров (рис. 2), близки к  $0.3 \text{ mm/s}$  (табл. 1). Такие значения КР соответствуют пленкам FePt, находящимся в гранецентрированной тетрагональной фазе (ГЦТ), тогда как величины КР для FePt в гранецентрированном кубическом (ГЦК) состоянии близки к нулю [22]. Это означает, что в полученных пленках FePt-(001) наблюдается только ГЦТ-фаза, а ГЦК-фаза отсутствует. Полуширины линий спектров

пленки составляют  $\approx 0.4\text{--}0.5 \text{ mm/s}$ , что несколько больше, чем полуширины линий спектра фольги чистого железа  $\alpha\text{-Fe}$  ( $0.23 \text{ mm/s}$ ). Это указывает на присутствие небольшого разброса эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, обычно наблюдаемого в тонких пленках. Величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа в пленках FePt равны  $\sim 280 \text{ kOe}$ , что меньше значения  $330 \text{ kOe}$  для чистого железа. Такое понижение эффективных полей связано с замещением ионов железа в структуре FePt ионами Pt.

Направление магнитных моментов определяется в мессбауэровской спектроскопии из соотношения интенсивностей вторых (пятых) и первых (шестых) линий ( $A_{2.5}/A_{1.6}$ ) зеемановского секстиплета с использованием формулы

$$\frac{A_{2.5}}{A_{1.6}} = \frac{4}{3} \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \cos^2 \theta)}. \quad (1)$$

Здесь  $\theta$  — угол, определяющий ориентацию эффективного магнитного поля ( $H_{hf}$ ) (или магнитного момента) на ядре мессбауэровского изотопа относительно направления волнового вектора гамма-излучения. В наших экспериментах волновой вектор  $\gamma$ -излучения был ориентирован по нормали к поверхности исследуемого образца, следовательно,  $\theta$  — это угол отклонения магнитных моментов от нормали к поверхности пленки.

На основании данных математической обработки спектра FePt-(001), показанного на рис. 4, рассчитанный по формуле (1) угол отклонения  $\theta$  равен  $52^\circ$ . Значению угла  $\theta$  может соответствовать один из трех вариантов ориентации магнитных моментов, а именно: 1) это средний угол  $\langle \theta \rangle$ , суммирующий направления магнитных моментов от параллельного нормали к поверхности пленки до параллельного поверхности пленки; 2) это максимальный угол в случае его равновероятного по направлению распределения в виде зонтика; 3) угол  $\theta$  является суммой количества магнитных моментов ионов железа в пленке, ориентированных перпендикулярно поверхности и параллельно поверхности пленки. В случае исследуемых пленок FePt-(001) наиболее вероятным является третий вариант, когда часть магнитных моментов в пленке направлена перпендикулярно, а другая часть — параллельно поверхности пленки. Величины, полученные для угла  $\theta = 52^\circ$ , следующие: 45% магнитных моментов ионов железа направлены параллельно, и 55% — перпендикулярно плоскости поверхности пленки.

Рентгенограмма пленки BFO толщиной 200 nm, осажденной при температуре  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на ПС из пленки FePt-(001) толщиной 20 nm, показана на рис. 5, *a*, а на рис. 6, *a* представлена рентгенограмма пленки BFO, осажденной на пленку FePt-(001) толщиной 30 nm. Наблюдаемые на дифрактограммах пленки BFO линии (001) и (002) указывают, что в результате осаждения на ПС из пленки FePt со структурой  $L1_0$  текстуры (001) получена однофазная пленка BFO структуры перовскита с очень сильной (001) текстурой. Присутствие второй фазы не обнаружено. Дифракционные линии соответствуют структуре псевдокубической решетки [22].

**Таблица 1.** Параметры сверхтонких взаимодействий для пленки FePt-30 nm, используемой в качестве подложки для двухслойной пленки BFO/FePt

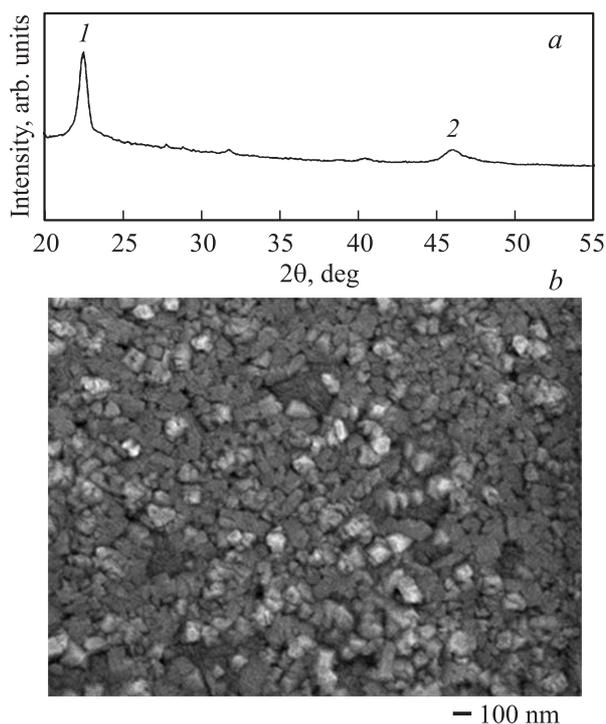
Дублет									
A, imp	Г1, mm/s		IS, mm/s		QS, mm/s		%		
6366 +/- 2216	0.564 +/- 0.433		0.157 +/- 0.089		0.554 +/- 0.203		14.22		
Секстиплет									
A1, imp	A2, imp	A3, imp	Г1, mm/s	Г2, mm/s	Г3, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{eff}, T$	%
22178 +/- 1756	13060 +/- 2120	10158 +/- 3146	0.512 +/- 0.066	0.470 +/- 0.112	0.410 +/- 0.159	0.330 +/- 0.017	-0.216 +/- 0.033	28.334 +/- 0.119	85.78

Примечание. A — интенсивности линий, Г — ширины линий, IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление,  $H_{eff}$  — эффективное магнитное поле на ядре ионов железа, % — доля от общей площади.

**Таблица 2.** Параметры сверхтонких взаимодействий для BFO в двухслойной структуре BFO/FePt

Асимметричный дублет (BFO/FePt 20 nm) (a)						
A1, imp	A2, imp	A1/A2	Г1, mm/s	Г2, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s
45139 +/- 1909	54204 +/- 1909	0.833 +/- 0.078	0.246 +/- 0.011	0.246 +/- 0.000	-3.656 +/- 0.004	0.339 +/- 0.006
Асимметричный дублет (BFO/FePt 30 nm) (b)						
31783 +/- 1787	35054 +/- 1787	0.907 +/- 0.107	0.248 +/- 0.014	0.248 +/- 0.000	-3.652 +/- 0.005	0.344 +/- 0.009

Примечание. A — интенсивности линий, Г — ширины линий, IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление.

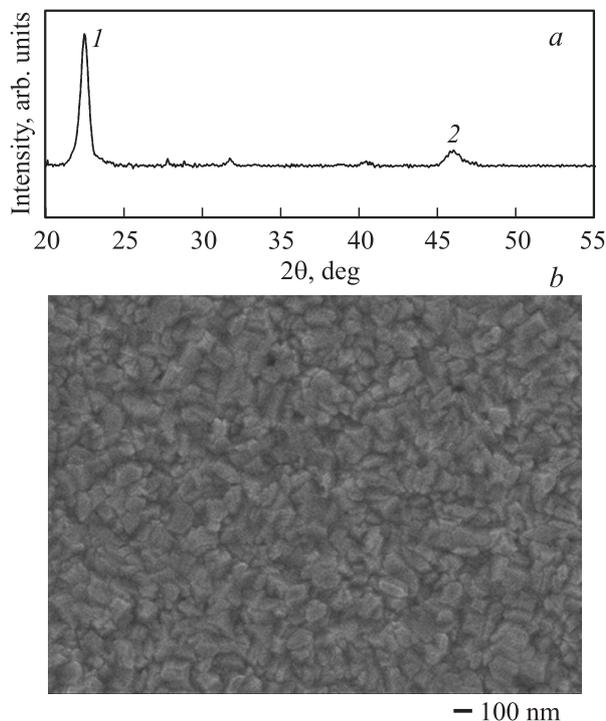


**Рис. 5.** *a* — рентгенограмма и *b* — СЭМ-изображение пленки ВFO толщиной 200 нм, осажденной при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на промежуточный слой из пленки FePt-фазы  $L1_0$  текстуры (001) толщиной 20 нм. 1 — линия, принадлежащая ВFO текстуры (001), 2 — ВFO (002).

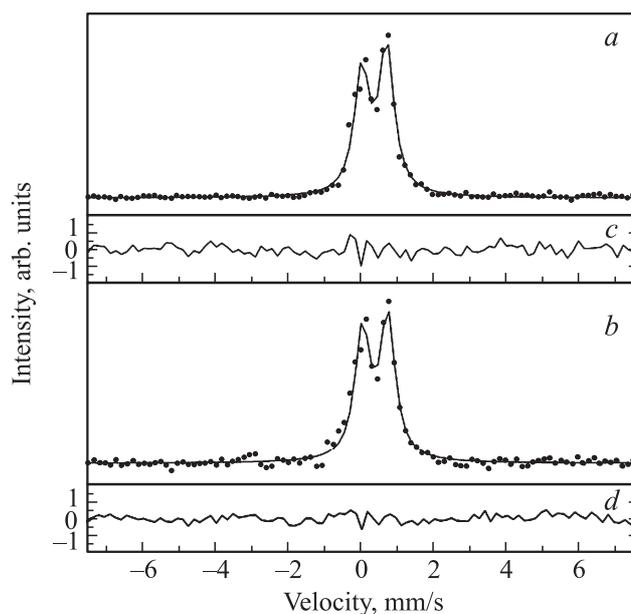
На рис. 5, *b* и 6, *b* показаны полученные с помощью СЭМ снимки пленки ВFO на ПС из пленки FePt-(001) толщиной 20 нм и 30 нм соответственно. На рис. 5, *b* и 6, *b* видно, что пленки ВFO, осажденные на ПС из FePt-(001), не имеют трещин, обладают плоской гладкой поверхностью и плотной микроструктурой. Присутствие гранул неправильной формы не обнаружено. Средний размер гранул в пленке ВFO, на ПС из FePt-(001) находится в диапазоне 50–100 нм. Все это отличает пленки ВFO, осажденные на ПС из пленки FePt-(001), от пленок ВFO, выращенных на коммерческих подложках.

На рис. 7 приведены КЭМ-спектры ДС ВFO/ПС/стеклянная подложка, снятые при комнатной температуре. Здесь в качестве ПС служила пленка FePt-(001) толщиной 20 нм (рис. 7, *a*) и 30 нм (рис. 7, *b*). Экспериментальные мессбауэровские спектры ДС, как видно из рис. 6, состоят только из дублетов, а линий зеемановского расщепления не наблюдается. Отсутствие зеемановских линий, принадлежащих пленке FePt в ПС, можно объяснить тем, что пленка ВFO достаточно толстая и не пропускает конверсионные и Оже-электроны, вылетающие из ПС FePt. Анализ спектров ДС ВFO/ПС/стеклянная подложка, показанных на рис. 7, с помощью программы [16] показал, что они хорошо описываются одним квадрупольным дублетом с асимметричными линиями. Полученные из КЭМ-спектров (рис. 7) полуширины и интенсивности линий, а также параметры сверхтон-

ких взаимодействий приведены в табл. 2. Величины квадрупольных расщеплений (КР) близки к 0.3 мм/с (см. табл. 2). Такие значения КР соответствуют плен-



**Рис. 6.** *a* — рентгенограмма и *b* — СЭМ-изображения пленки ВFO толщиной 200 нм, осажденной при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на промежуточный слой из пленки FePt-фазы  $L1_0$  текстуры (001) толщиной 30 нм. 1 — линия, принадлежащая ВFO текстуры (001), 2 — ВFO (002).



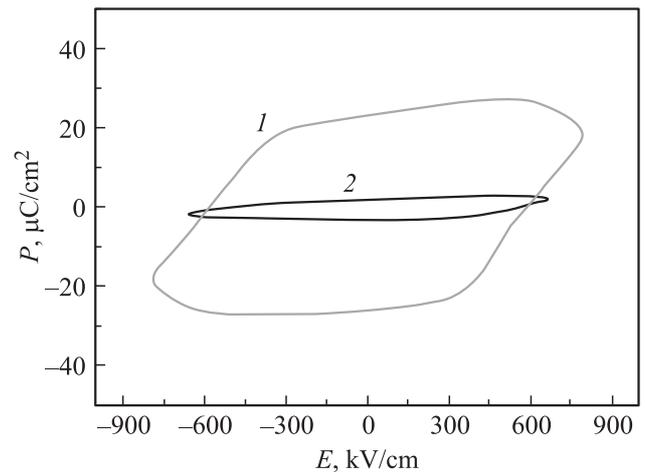
**Рис. 7.** Мессбауэровские спектры пленок ВFO толщиной 200 нм, осажденных на промежуточный (между пленкой ВFO и стеклянной подложкой) слой FePt-фазы  $L1_0$  текстуры (001) толщиной 20 нм (*a*) и 30 нм (*b*).

кам ВFO. Полуширины линий спектров пленки ВFO ( $\approx 0.25$  mm/s) практически равны полуширинам линий спектра фольги чистого железа  $\alpha$ -Fe (0.23 mm/s).

На мессбауэровских спектрах ВFO (рис. 7) имеются только линии квадрупольного расщепления. Эти результаты не согласуются с мессбауэровскими данными, полученными при исследованиях макрокристаллических образцов  $\text{BiFeO}_3$  с помощью мессбауэровской спектроскопии, опубликованными в ряде работ (см., например, [24,25] и ссылки там). Полученные в этих работах спектры были описаны двумя зеемановскими секстиплетами, хорошо согласующимися с экспериментальными данными. Эти два секстиплета соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающим в ВFO два различных кристаллографических положения [20]. В то же время в [25,26] (и в ссылках, указанных в этих работах) на мессбауэровских спектрах керамических образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [26],  $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$  [27],  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  [28] и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  [29] при  $x = 0$  наблюдали один зеемановский секстиплет, соответствующий состоянию ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ . При мессбауэровских исследованиях пленок ВFO было установлено, что экспериментальные мессбауэровские спектры пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  хорошо описываются двумя зеемановскими секстиплетами, соответствующими антиферромагнитному состоянию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [30]. Тогда как в [31] было показано, что для интерпретации КЭМ спектров пленок  $\text{BiFeO}_3$  можно использовать один зеемановский секстиплет, принадлежащий ионам  $\text{Fe}^{3+}$ . В [32] мессбауэровские спектры пленок  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0, 0.05, 0.10$  и  $0.15$ , были описаны с помощью двух квадрупольных дублетов. Рассчитанные из экспериментальных спектров параметры сверхтонких взаимодействий, а именно изомерный химический сдвиг и квадрупольное расщепление, указывают на присутствие только ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В [32] предположили, что возможными объяснениями наблюдения таких спектров пленки ВFO могут быть: 1) пленка находится в аморфном состоянии; 2) частицы, образующие эту пленку, настолько малы, что это приводит к суперпарамагнитному поведению, когда время релаксации в суперпарамагнитной частице меньше времени ларморовой прецессии [33,34].

Анализируя мессбауэровские спектры исследуемой системы ВFO/FePt, можно утверждать, что в пленке ВFO присутствуют только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Наиболее вероятной причиной наблюдения линий квадрупольного дублета является то, что размеры частиц, образующих пленку ВFO в ДС, меньше критических и находятся в суперпарамагнитном состоянии, когда время релаксации суперпарамагнитной частицы меньше времени ларморовой прецессии [33,34]. Этот вывод поддерживается данными, полученными с помощью СЭМ и приведенными на рис. 5, *b* и рис. 6, *b*, из которых видно, что средний размер гранул в пленке ВFO на ПС из FePt находится в диапазоне 50–100 nm.

На рис. 8 показаны петли гистерезиса поляризация–электрическое поле ( $P-E$ ), полученные на пленках



**Рис. 8.** Зависимости поляризации от электрического поля ( $P-E$ ) для пленки ВFO (*1*) толщиной 200 nm, осажденной на промежуточный слой FePt фазы  $L1_0$  текстуры (001), и для пленки ВFO толщиной 200 nm, осажденной на подложку Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  (*2*).

ВFO толщиной 200 nm, осажденных при  $T_d = 450^\circ\text{C}$  на ПС из FePt-структуры  $L1_0$  (кривая *1*), а также на подложку Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) (кривая *2*). Высокотекстурованные пленки ВFO (001), осажденные на ПС из пленки FePt-структуры  $L1_0$  с текстурой (001), обладают превосходными сегнетоэлектрическими свойствами:  $2P_r = 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и  $E_c = 575 \text{ kV}/\text{cm}$ . Эти значения сопоставимы с величинами для пленки ВFO (001), осажденной эпитаксиально на подложку Pt/MgO (001) методом импульсного лазерного осаждения [11].

При использовании метода магнетронного распыления и осаждения на подложку из Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100), как показал анализ данных атомно-силовой микроскопии (здесь не представлены) и СЭМ, приведенных на рис. 1, *b*, пленка ВFO изотропна и обладает грубой морфологией поверхности, большой величиной среднеквадратичного корня значения шероховатости ( $R_{\text{rms}}$ ), равной 24.5 nm, и значительно худшими сегнетоэлектрическими свойствами ( $2P_r = 5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и  $E_c = 547 \text{ kV}/\text{cm}$ ). При магнетронном способе осаждения пленки ВFO на промежуточный слой из FePt-структуры  $L1_0$  текстуры (001) формируется пленка ВFO текстуры (001), которая обладает плотной микроструктурой, малой шероховатостью поверхности ( $R_{\text{rms}} = 3.6 \text{ nm}$ ) и примерно в 10 раз лучшей остаточной поляризацией по сравнению с пленкой ВFO, осажденной на Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) подложку.

#### 4. Заключение

Методом высокочастотного магнетронного распыления и осаждения при достаточно низких температурах ( $450^\circ\text{C}$ ) на промежуточный слой из пленки FePt со структурой  $L1_0$  и текстурой (001) получена пленка ВFO текстуры (001) со структурой псевдокубического перовскита. Установлено, что именно промежуточный слой из

ферромагнитной пленки FePt со структурой  $L1_0$  и текстурой (001) позволяет при низких температурах получить тонкие высокотекстурованные пленки BFO-(001). Они обладают плотной микроструктурой, малой шероховатостью поверхности и лучшими сегнетоэлектрическими свойствами ( $2P_r = 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и  $E_c = 575 \text{ kV}/\text{cm}$ ) по сравнению с изотропной пленкой BFO, осажденной на Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) подложку ( $2P_r = 5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и  $E_c = 547 \text{ kV}/\text{cm}$ ). Таким образом, использование промежуточного слоя из FePt-(001) позволяет формировать пленки BFO с текстурой, необходимой для практического применения.

## Список литературы

- [1] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [2] 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. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [3] C.A.F. Vaz. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 333 201 (2012).
- [4] D. Chiba, T. Ono. *J. Phys. D* **46**, 213 001 (2013).
- [5] Xin Huang, Shuai Dong. *Mod. Phys. Lett. B* **28**, 23, 1 430 010 (2014).
- [6] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **8**, 1073 (1970).
- [7] H.W. Chang, F.T. Yuan, C.W. Shih, C.R. Wang, W.C. Chang, S.U. Jen. *J. Appl. Phys.* **111**, 07D918 (2012).
- [8] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5261 (2004).
- [9] H.W. Jang, S.H. Baek, D. Ortiz, C.M. Folkman, C.B. Eom, Y.H. Chu, P. Shafer, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062 910 (2008).
- [10] J. Wu, J. Wang. *J. Appl. Phys.* **106**, 104 111 (2009).
- [11] S. Ryu, J.Y. Son, Y.H. Shih, H.M. Jang, J.F. Scott. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 242 902 (2009).
- [12] J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2574 (2004).
- [13] J. Wu, J. Wang. *J. Appl. Phys.* **107**, 034 103 (2010).
- [14] C.M. Folkman, S.H. Baek, H.W. Jang, C.B. Eom, C.T. Nelson, X.Q. Pan, Y.L. Li, L.Q. Chen, A. Kumar, V. Gopalan, S.K. Streiffer. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 251 911 (2009).
- [15] H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando. *J. Appl. Phys.* **109**, 07D736 (2011).
- [16] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [17] А.С. Камзин, Fulin Wei, В.Р. Ганесев, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова. *ФТТ* **55**, 9, 1743 (2013).
- [18] А.С. Камзин, F.L. Wei, В. Ганесев, Л.Д. Зарипова. *ФТТ* **54**, 6, 1096 (2012).
- [19] А.С. Камзин, F.L. Wei, В. Ма, В. Ганесев, Л.Д. Зарипова. *Письма в ЖТФ* **38**, 4, 53 (2012).
- [20] J.K. Mei, F.T. Yuan, W.M. Liao, Y.D. Yao, H.M. Lin, H.Y. Lee, J.H. Hsu. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A737 (2011).
- [21] P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase*. Metals Park, OH, ASM (2000).
- [22] V. Karanasos, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, H. Okumura, G.C. Hadjipanayis. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1255 (2001).
- [23] C. Blaauw, F. van der Woude. *J. Phys. C* **6**, 1422 (1973).
- [24] Samar Layek, Santanu Saha, H.C. Verma. *AIP Adv* **3**, 032 140 (2013).
- [25] A. Sobolev, I. Presniakov, V. Rusakov, A. Belik, M. Matsnev, D. Gorchakov, I. Glazkova. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 104 (2014).
- [26] Samar Layek, H.C. Verma. *Adv. Mater. Lett.* **3**, 6, 533 (2012).
- [27] N.A. Lomanova, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov. *J. Alloys and Comp.* **528**, 103 (2012).
- [28] Y.R. Dai, Qingyu Xu, Xiaohong Zheng, Shijun Yuan, Ya Zhai, Mingxiang Xu. *Physica B* **407**, 560 (2012).
- [29] Shahzad Hussain, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari, Naveed Zafar Ali, M. Siddique, S. Ismat Shah. *J. Comp.* **622**, 8 (2015).
- [30] Ren Zheng Xiao, Vasiliy O. Pelenovich, Dejun Fu. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 012 901 (2013).
- [31] Kiyotaka Tanaka, Yuya Fujita, Soichiro Okamura, Yutaka Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PA15 (2014).
- [32] Ren Zheng Xiao, Vasiliy O. Pelenovich, Dejun Fu. *Mater. Lett.* **100**, 26 (2013).
- [33] F.M. Pereira, A.C. Pereira, A.S. Silva, D.S. Schmool, C. Freire. *J. Appl. Phys.* **109**, 114 319 (2011).
- [34] M.J. Clauser. *Phys. Rev. B* **B3**, 583 (1971).