

05,08

Влияние буферного слоя ZnO на магнитные свойства тонкой пленки BiFeO₃ на сапфире

© С.Н. Каллаев¹, С.А. Садыков², Н.М. Р.Алиханов^{1,2}, М.Р. Джамалудинов¹,
А.В. Павленко³, З.М. Омаров¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр РАН,
Ростов на Дону, Россия.

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2024 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2024 г.

Принята к публикации 9 декабря 2024 г.

Методом газоразрядного высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава BiFeO₃ в атмосфере кислорода синтезированы тонкие слои феррита висмута на сапфировой подложке Al₂O₃ (C-plane) с буферным слоем оксида цинка ZnO. Исследованы структура, магнитные и оптические свойства пленки BiFeO₃/ZnO/Al₂O₃. Измерения рентгеновской дифракции и спектры комбинационного рассеяния света нанесенных пленок подтверждают образование кристаллической фазы тонких слоев BiFeO₃ и ZnO. По результатам оптических исследований определена ширина запрещенной зоны для прямого перехода — 2.51 eV. Петли магнитного гистерезиса ($M - H$) тонкой пленки BiFeO₃ с буферным слоем ZnO демонстрируют характерное для ферромагнетиков поведение. Показано, что намагниченность BiFeO₃ существенно выше (почти в пять раз) в пленке BiFeO₃/ZnO/Al₂O₃ по сравнению с пленкой без буферного слоя, что указывает на важную роль буферного слоя ZnO в улучшении магнитных свойств феррита висмута для практических приложений.

Ключевые слова: мультиферроики, BiFeO₃, ZnO, тонкие пленки, магнитные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59607.271

1. Введение

Сегнетомагнитные соединения-мультиферроики рассматриваются как перспективные материалы для создания устройств хранения информации нового поколения наноэлектроники и спинтроники [1]. Одними из наиболее перспективных соединений являются мультиферроики на основе феррита висмута BiFeO₃ (BFO), что в значительной мере связано с его высокими значениями температур антиферромагнитного ($T_N \sim 643$ К) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C \sim 1103$ К) [2]. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [3,4]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто легированием феррита висмута редкоземельными элементами, созданием нанокристаллических материалов (тонких пленок) и др. За последнее десятилетие были достигнуты определенные успехи в улучшении мультиферроидных характеристик BFO, тем не менее, BiFeO₃ имеет ряд проблем, в частности,

которые связаны присутствием сопутствующих фаз, с нестехиометрическим дефицитом кислорода [5–7] и др.

В настоящее время повышенный интерес проявляется к низкоразмерным мультиферроикам на основе BFO, в которых наблюдаются высокие значения магнитоэлектрического эффекта [8–10]. В ряде работ показано, что для усиления намагниченности и поляризации (т.е. магнитоэлектрического эффекта) пленок на основе BFO можно использовать буферные слои (в частности, оксид цинка), что расширяет возможности практического применения этих материалов [11]. Создание гетероструктур на базе пленок ZnO и BiFeO₃ в качестве элемента функциональной техники раскрывает широкие перспективы для применения в различных областях, в частности возможности создания высокопроизводительных фотоэлектрических устройств с широкополосным откликом, а также в энергонезависимых запоминающих устройствах, управляемые светом [12–14]. Оксид цинка ZnO представляет собой полупроводниковый оксид, который демонстрирует пьезоэлектрическую структуру вюрцита и, следовательно, необратимую спонтанную поляризацию. Таким образом, исследование возможности использования ZnO в качестве буферного слоя для роста тонкой пленки BiFeO₃ и перспектива дальнейшего практического приложения представляется актуальным.

Кроме того, имеется мало сообщений об образовании сегнетоэлектриков на ZnO, в частности мультиферроиков BiFeO_3 . Оксид цинка ZnO представляет собой полупроводниковый оксид, который демонстрирует пьезоэлектрическую структуру вюрцита и, следовательно, необратимую спонтанную поляризацию. Целью данной работы является синтез тонких слоев BFO с буферным слоем оксида цинка с целью увеличения намагниченности (и соответственно усиления магнитоэлектрического эффекта).

В работе представлены исследования структуры и магнитных свойств тонкой пленки BiFeO_3 на сапфире с буферным слоем оксида цинка, полученных магнетронным распылением.

2. Образцы и методы исследования

Газоразрядное ВЧ-напыление пленок BiFeO_3 производилось на установке „Плазма 50СЭ“ (Производитель ООО „ЭЛИТЕХ“, Россия), предназначенной для получения методом реактивного ВЧ-распыления тонких монокристаллических пленок сложных оксидов. В качестве подложки использовался монокристаллический Al_2O_3 (толщиной 0.5 mm) с буферным слоем из тонкой пленки оксида цинка ZnO. Начальная температура подложки ~ 670 K, давление кислорода в камере — 80 Pa, вводимая ВЧ-мощность — 140 W. В качестве мишени выступал керамический диск стехиометрического состава BiFeO_3 диаметром 50 mm и толщиной 3 mm. Она вводится в рабочий объем со стороны вертикального основания и располагается перпендикулярно ее оси. Мишень крепится к держателю из алюминиевого сплава с помощью клеевой композиции, состоящей из высокотемпературного вакуумоуплотненного клея K-400 и наполнителя в виде порошка нитрида бора, который используется для увеличения диэлектрической проницаемости клеевого соединения и уменьшения падения напряжения. Буферный слой из тонкой пленки оксида цинка ZnO на подложку сапфира Al_2O_3 (а-срез 0001) наносился методом магнетронного распыления при следующих параметрах синтеза: температура подложки ~ 650 K и время напыления 30 min. Давление в камере — 1.2×10^{-2} mm Hg, рабочий газ- O_2 . Толщина, изготовленной таким образом пленки составила величину 150 nm.

Рентгеновская дифрактограмма образца тонкой пленки на подложке снималась на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Образец помещался на приставку для исследования тонких пленок и проводилась съемка. Параметры съемки были следующие: напряжение на трубке 30 kV, ток 30 mA; длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK} = 1.5406$ Å; схема фокусировки лучей — геометрия скользящего отражения (Grazing incidence X-Ray diffraction — GIXD); щель на падающем пучке $\text{DS} = 0.15$; графитовый монохроматор на отраженном пучке. Измерения проводились при комнатной температуре $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K).

Для измерения топологии поверхности выращенных образцов и записи спектров комбинационного рассеяния света (лазер $\lambda = 532$ nm) использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Spectra. Магнитные измерения проводились при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра Lakeshore VSM 7404. Химический состав пленки определялся с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-спектры, ASPEX Express). Для измерения оптических свойств использовалась интегрирующая сфера Avasphere-50 (Avantes, Apeldoorn, Nederland) в диапазоне длин волн $\lambda \sim 350\text{--}1000$ nm. В качестве источника света использовалась комбинированная дейтериевая/галогеновая лампа AvaLight-DH-S-BAL (Avantes, Apeldoorn, Nederland), излучение которой подавалось на образцы через оптоволоконный световод $600\ \mu\text{m}$. Фотонные сигналы собирались с помощью раздвоенного световода $600\ \mu\text{m}$ и регистрировались спектрометром MS3504i (SOL-Instruments, Минск, Беларусь), совмещенным с ПЗС-камерой HS-101(HR)-2048 \times 122 (Hamamatsu, Хамамацу, Япония) и персональным компьютером.

3. Результаты и обсуждения

Рентгеновские дифракционные картины пленок ZnO и $\text{BiFeO}_3/\text{ZnO}$ представлены на рис. 1 (для лучшего разрешения пиков с малой интенсивностью графики представлены в полулогарифмическом масштабе рис. 1, b). На пленке ZnO, помимо дифракционных пиков относящихся к сапфировой подложке (37.88° и 80.76°), наблюдаются характерные пики дифракции (002) и (004) для пленки ZnO расположенные примерно 34.4° и $72, 44^\circ$. Пленка ZnO демонстрирует характерные пики гексагональной структуры вюрцита, свидетельствующее об образовании хорошо кристаллизованной чистой фазы ZnO. В свою очередь, пленка $\text{BiFeO}_3/\text{ZnO}$ демонстрирует схожую дифракционную картину, что и пленка ZnO с дополнительными набором пиков, относящихся к фазе BiFeO_3 : (012) ~ 22.54 , (110) ~ 31.86 , (220) ~ 66.42 . Помимо этого, также наблюдается пик при $\sim 27.92^\circ$, относящийся к фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Кроме того, был проведен анализ химического состава пленок с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Спектры EDX (рис. 2) были сняты в нескольких выбранных областях образца, и все они показали ожидаемое присутствие элементов Bi, Fe, Zn и O, содержание которых дополнительно подтверждает чистоту и сосуществование BFO и ZnO в пленке $\text{BiFeO}_3/\text{ZnO}$.

Комбинационное рассеяние света (КРС) — один из наиболее важных инструментов, используемых для изучения структурных особенностей. Несмотря на то, что BFO широко изучался с помощью рамановской спектроскопии, в литературе имеются расхождения в

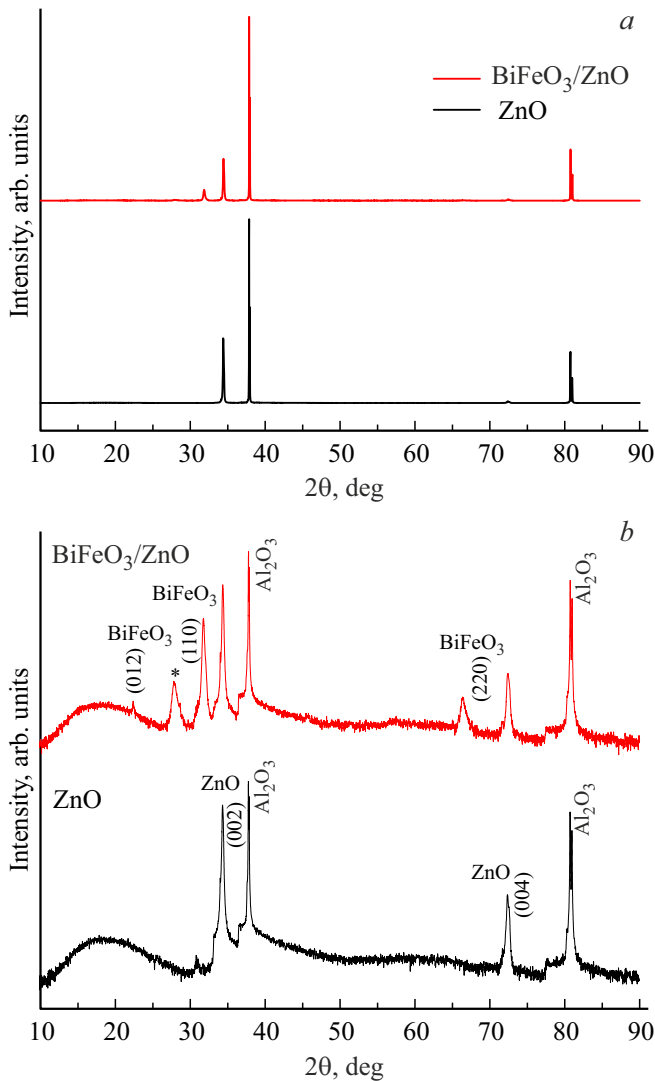


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки BiFeO₃/ZnO и ZnO на подложке Al₂O₃.

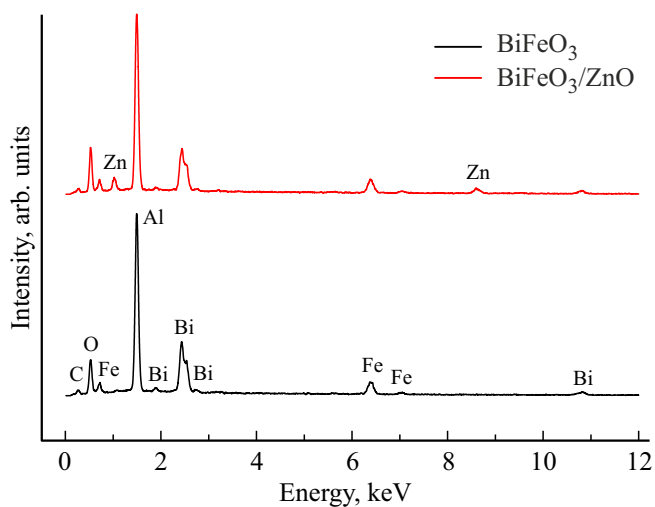


Рис. 2. Спектры EDX пленок BiFeO₃ и BiFeO₃/ZnO.

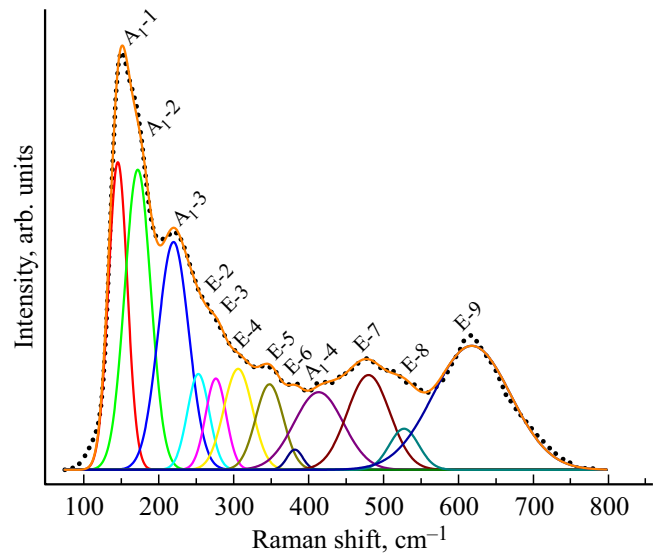


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния тонкой пленки BiFeO₃/ZnO.

результатах. На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света тонкой пленки BiFeO₃/ZnO при комнатной температуре. Согласно теории групп [15], ромбоэдрический BFO с пространственной группой R3c характеризуется тринадцатью (4A₁ + 9E) активными модами. Для лучшего разрешения и уточнения положения пиков, спектр был подогнан с использованием функции Гаусса и разложен на отдельные пики.

Наблюдаемые и зарегистрированные моды комбинационного рассеяния для BiFeO₃ приведены в табл. 1. Всего нами было обнаружено 12 мод. Три с наиболее интенсивными пиками при 146.64, 170.59, 218, а также еще один слабый пик при 413.65 см⁻¹ могут быть отнесены к поперечным оптическим (ТО) модам A₁, а остальные пики могут быть отнесены к E(ТО) модам, как отмечено в табл. 1.

Наблюдаемые результаты согласуются с результатами в предыдущих исследованиях [15–20], однако наблюдаются некоторые отличия в положении пиков, а также их интенсивностей, что может быть следствием наличия сильной угловой дисперсии между падающим лазерным светом и направлением псевдокубического кристалла [111] [16,21]. Также различия, возможно, могут быть вызваны из-за использования различных методов получения пленок и различных типов подложек.

Спектры КРС исследуемого материала соответствуют ожидаемым и подтверждают образование BiFeO₃. Стоит отметить отсутствие пиков характерных для ZnO, вероятно связанное с толщиной слоя BiFeO₃.

Оптические свойства тонкой пленки BiFeO₃/ZnO были исследованы в диапазоне длин волн λ ~ 350–1000 nm. Спектр поглощения представлен на рис. 4, а. Образец демонстрирует поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях света. Оптическую ширину запрещенной

Таблица 1.

Моды	BiFeO ₃ /ZnO	Пленка BiFeO ₃ /c-sapphire [9]	Пленка [10]	Порошок [11]	Расчет. значения [12]	Монокристалл [13]
E-1	—	75		72	102	77
A1-1	145.82	142	139	139	152	147
A1-2	172.36	172	170	170	167	176
A1-3	220	219	217	216	237	227
E-2	253.12	260	261	—	266	136
E-3	276.5	275	274	270	274	265
E-4	306.2	—	—	—	318	279
E-5	348	343	346	344	335	351
E-6	381.86	370	370	—	378	375
A1-4	413.65	522	430	466	409	490
E-7	480.1	468	470	—	—	437
E-8	527.45	548	522	547	509	473
E-9	617.9	609	605	621	517	525

Таблица 2.

Образец	M_s , (emu/cm ³)	M_r , (emu/cm ³)	H_c , (Oe)	M_r/M_s
BiFeO ₃	4.92	1.13	99.46	0.23
BiFeO ₃ /ZnO	21.88	4.26	74.5	0.19

зоны (E_g) можно оценить с помощью соотношения Тауца [22]:

$$(\alpha h\nu) = K(h\nu - E_g)^n,$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона, K — константа, n — коэффициент, характеризующий прямой или непрямой оптический переход. Значение ширины запрещенной зоны определяется путем интерполяции линейной части графика на ось X (рис. 4, *b*).

В данном случае наблюдается прямой оптический переход с шириной запрещенной зоны 2.51 eV. Существующая литература указывает на широкий диапазон ширины запрещенной зоны (2.1–2.8 eV) для BiFeO₃ и указывает на существование как прямого, так и косвенного электронного фотовозбуждения при комнатной температуре в BiFeO₃. Однако считается, что косвенный механизм переноса заряда преобладает при низких комнатных температурах [23].

На рис. 5 представлены кривые намагниченности ($M-H$) пленок BiFeO₃/Al₂O₃ и BiFeO₃/ZnO/Al₂O₃ демонстрирующие ферромагнитный характер намагниченности.

Значения коэрцитивной силы (H_c), намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r) пленок, определенные по зависимостям ($M-H$), представлены в табл. 2. Видно, что намагниченность насыщения ($M_s \sim 21.88$) и остаточная намагниченности ($M_r \sim 4.26$) пленки с буферным слоем BiFeO₃/ZnO почти в пять раз выше чем пленки BiFeO₃ ($M_s \sim 4.92$, $M_r \sim 1.13$).

Как видно из рис. 5, намагниченность насыщения при повышении магнитного поля до 2 Т немного уменьшается, что может быть связано с сильными анизотропными

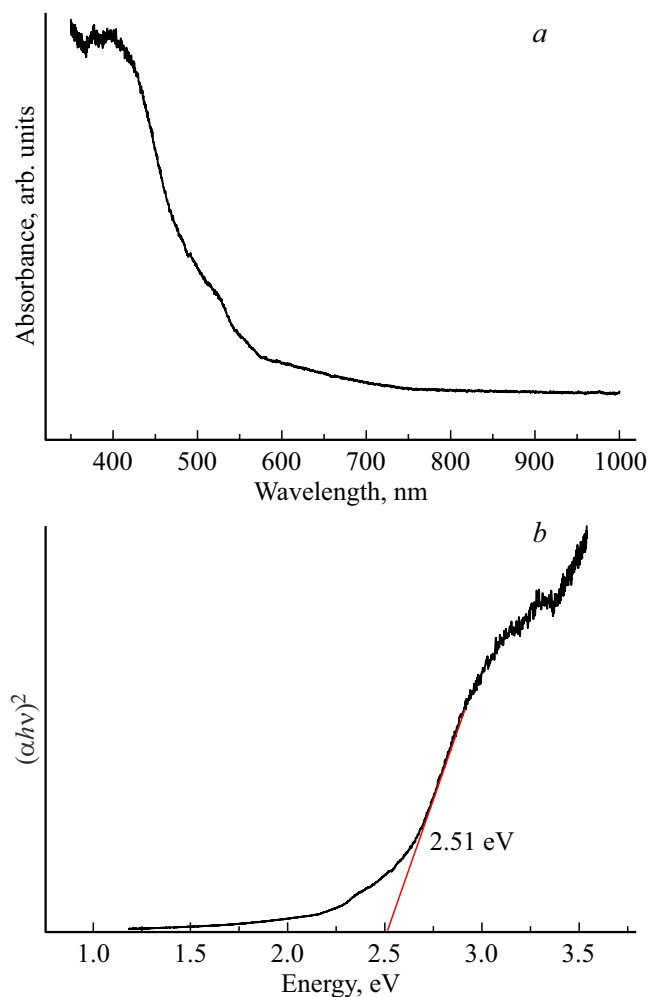


Рис. 4. УФ-видимый спектр тонкой пленки BiFeO₃/ZnO (*a*) и график Тауца $(\alpha h\nu)^2$ в зависимости от $h\nu$ (*b*).

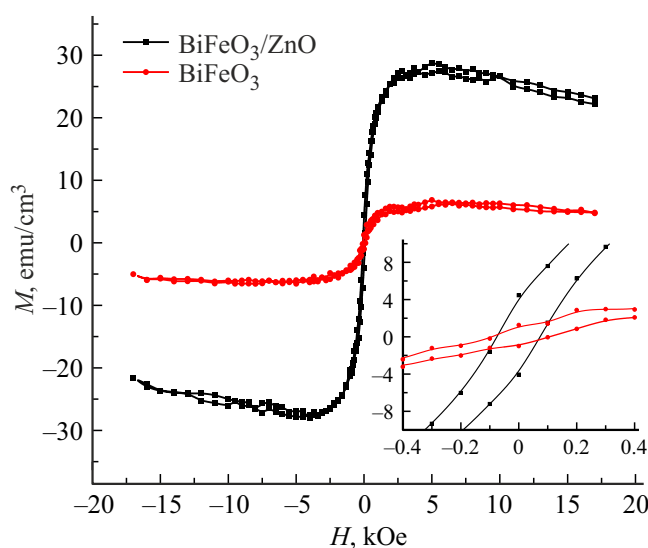


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса $M-H$ пленок BiFeO₃/ZnO и BiFeO₃.

эффектами в пленке BiFeO₃/ZnO. В работе [11] при исследовании пленок BiFeO₃/ZnO/Si также наблюдали повышенную намагниченность насыщения по сравнению с пленкой BiFeO₃/Si. Это указывает на то, что спиновая структура нашей пленки BiFeO₃ в значительной степени изменена нижним буферным слоем ZnO в пленке BiFeO₃/ZnO/Al₂O₃. Обычно усиление намагниченности в BiFeO₃ сводится к размерным эффектам (когда размер зерен становится меньше периода спиновой циклоиды ~ 62 nm) или к появлению валентности Fe²⁺ (наряду с Fe³⁺) при толщинах менее 100 nm вследствие наличия кислородных вакансий [24,25]. В работе [25] подробно исследовано влияние содержания Fe²⁺ на намагниченность пленок BiFeO₃ в диапазоне толщин от 30 до 120 nm. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при толщинах пленок более 100 nm содержание Fe²⁺, возникающее за счет кислородных вакансий, не наблюдается, т.е. намагниченность в пленках BiFeO₃ толщиной 100 nm (и более) намного меньше [25]. В нашем случае толщина полученных пленок BiFeO₃ составляла ≈ 150 nm, поэтому возможность влияния Fe²⁺, возникающее за счет кислородных вакансий, можно не учитывать.

Таким образом, можно предположить, что использование наноструктурированного буферного слоя ZnO в пленке BiFeO₃ приводит к нарушению антиферромагнитного порядка с подавлением циклоидальной спиновой структуры, что наряду с индуцирует дополнительный магнитный момент, усиливающий намагниченность.

4. Заключение

В работе методом газоразрядного высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехио-

метрического состава BiFeO₃ в атмосфере кислорода синтезированы тонкие пленки BiFeO₃ на сапфировой подложке Al₂O₃ с буферным слоем оксида цинка ZnO. Исследованы структура и магнитные свойства тонких слоев BiFeO₃/ZnO на подложке Al₂O₃. Намагниченность пленки BiFeO₃/ZnO примерно в пять раз выше, чем у пленки без буферного слоя. Такое усиление ферромагнетизма может быть следствием подавления антиферромагнитной спиральной спиновой структуры буферным слоем ZnO. Усиление намагниченности BFO за счет использования буферного слоя ZnO оказывается эффективным способом регулирования магнитоэлектрического эффекта мультиферроиков на основе BiFeO₃.

Финансирование работы

Данное исследование финансировалось Российским научным фондом (РНФ) в рамках проекта № 23-22-00130.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.M. Yakout. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 2, 317 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05764-z>
- [2] G.A. Smolenskii, V.M. Yudin. *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
- [3] G. Catalan, F. Scott. *Adv. Mat.* **21**, 2463 (2009).
- [4] Ramesh R. *Nature materials* **18**, 203 (2019).
- [5] A. Wrzesińska, A. Khort, M. Witkowski, J. Szczytko, J. Ryl, J. Gurgul, D.S. Kharitonov, K. Łątka, T. Szumiata, A. Wypych-Puszkarcz. *Scientific Reports* **11**, 22746 (2021)
- [6] F. Pedro-Garcia, F. Sanchez-De Jesus, A.M. Bolarin-Miro, A. Barba-Pingarron, C.A. Cortes-Escobedo. *Journal of Alloys and Compounds* **857**, 157549 (2021)
- [7] F.E.N. Ramirez, E. Marinho Jr., C.R. Lenão, J.A. Souza. *Journal of Alloys and Compounds* **720**, 4753 (2017)
- [8] W. Zheng, W. Zheng, D. Zheng, D. Li, P. Li, L. Zhang, J. Gong, S. Pan, C. Jin, S. Zhang, H. Bai. *Thin Solid Films* **695**, 137741 (2020).
- [9] L.W. Martin, S.P. Crane, Y-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H. Yang, N. Balke and R. Ramesh. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434220 (2008).
- [10] Zeinab. Ali, Ali Atta, Y.M. Abbas. *Thin Solid Films* **577**, 124–127 (2015).
- [11] R. Rajalakshmi, N. Kambhala, S. Angappane. *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 11, 908 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.04.014>
- [12] J. Wu, J. Wang. *J. Appl. Phys.* **108**, 9, 094107 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3500498>
- [13] J. Wu, X. Lou, Y. Wang, J. Wang. *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, 2, 9 (2010). <https://doi.org/10.1149/1.3264093>
- [14] 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**, 5613, 1719 (2003). <https://doi.org/10.1126/science.1080615>

- [15] M. Tyagi. *Physica B: Condensed Matter*. **448**, 128 (2014).
- [16] Z. Duan. *Thin Solid Films*. **525**, 188 (2012).
- [17] L. Jin. *Journal of Materials Chemistry C*. **3**, 41, 10742 (2015).
- [18] X.L. Liang, J.Q. Dai, C.C. Zhang. *Ceramics International* **48**, 5, 6347 (2022).
- [19] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, P. Ghosez. *Phys. Rev. B* **75**, 220102 (2007)
- [20] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. *J. Magn. Mater.* **310**, 367 (2007)
- [21] J. Bielecki, P. Svedlindh, D.T. Tibebu, S. Cai, S.G. Eriksson, L. Börjesson, C.S. Knee. *Phys. Rev. B* **86**, 184422 (2012)
- [22] S. Zeljković, T. Ivas; H. Maruyama; J.C. Nino. *Ceram Int.* **45**, 19793 (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.234.
- [23] S.K. Paswan, S. Kumari, M. Kar, A. Singh, H. Pathak, J.P. Borah, L. Kumar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **151**, 109928 (2021). doi:10.1016/J.JPCS.2020.109928.
- [24] S.W. Chen, C.C. Lee, M.T. Chen, J.M. Wu. *Nanotechnology* **22**, 115605 (2011).
- [25] J. Wang, A. Scholl, H. Zheng, S.B. Ogale, D. Viehland, D.G. Schlom, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, L. Mohaddes, J. Neaton, U. Waghmare, T. Zhao, R. Ramesh. *Science* **307**, 1203b (2005).

Редактор Т.Н. Василевская