

06,13

## Фазовый состав и структура пленки $\text{BiFeO}_3$ , выращенной на подложке $\text{MgO}(001)$ методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере $\text{O}_2$

© А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, С.П. Кубрин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2021 г.

Принята к публикации 4 октября 2021 г.

Представлены результаты исследования структуры и эффекта Мёссбауэра пленки мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ , выращенной на монокристаллической подложке  $\text{MgO}(001)$ . Показано, что пленка имеет высокое кристаллическое совершенство и малую дефектность, что проявилось в узких линиях на  $\theta-2\theta$  и  $\varphi$  сканированиях, а также малой (менее  $0.7^\circ$ ) разориентировке кристаллографических осей пленки и подложки. Установлено, что элементарная ячейка феррита висмута в гетероструктуре  $\text{BiFeO}_3/\text{MgO}(001)$  имеет моноклинную симметрию, а деформация элементарной ячейки незначительная. Мёссбауэровское исследование объекта показало, что в пленке наблюдается пространственная спин-модулированная структура с нулевым параметром ангармонизма, что указывает на смену магнитной анизотропии с типа „легкая ось“ на тип „легкая плоскость“. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, феррит висмута, эффект Мёссбауэра.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51932.215

### 1. Введение

Среди однофазных мультиферроиков в настоящее время наиболее известным является феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), в котором реализуются сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения при комнатной температуре [2]. Температуры обоих фазовых переходов BFO существенно выше комнатной температуры ( $T_C \sim 1100$  К;  $T_N \sim 640$  К) [1–5], а остаточная поляризация вдоль полярного направления [111] достигает достаточно высоких для сегнетоэлектрических материалов величины  $P_r \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [3,4]. Именно это делает феррит висмута перспективным кандидатом для применения в сегнетоэлектрических запоминающих устройствах высокой плотности. Кроме этого, в BFO было обнаружено множество других свойств, таких как магнитоэлектрический, магнитодиэлектрический и фотовольтаический эффекты, двулучепреломление, которые могут в перспективе применять материал в новых устройствах функциональной электроники и разнообразных сенсорах. История исследований BFO насчитывает более 50 лет, он успешно получен в виде керамики, монокристаллов, тонких пленок и различных наноструктур. Однако следует признать, что именно с получением BFO в тонкопленочном виде начиная с 2003 года [5], когда была показана неожиданно большая  $P_r$ , и наличие ферромагнетизма ( $\sim 1.0 \mu_B$  на элементарную ячейку), он стал одним из самых перспективных мультиферроиков в современном физическом материаловедении. На сегодняшний день

тонкие пленки BFO уже получены с использованием различных технологий напыления: импульсное лазерное напыление [6,7], золь-гель-методом [8], магнетронным распылением [9]. В следствии наличия большого количества примесных фаз, возникающих в процессе синтеза BFO, в технологическом цикле изготовления гетероструктур на его основе используют, например, дополнительный отжиг после синтеза [7,8] или предварительное напыление подслоев [6,9], что существенно усложняет внедрение BFO в реальный производственный цикл.

В настоящей работе нами представлены результаты исследований с использованием взаимодополняющих методов рентгендифракционного анализа и мессбауэровской спектроскопии кристаллической и магнитной структур тонких пленок BFO, выращенных на поверхности подложки  $\text{MgO}(001)$  одностадийным методом в атмосфере кислорода.

### 2. Объекты. Методы получения и исследования

Напыление пленок  $\text{BiFeO}_3$  осуществлялось методом высокочастотного распыления на установке „Плазма 50 СЭ“ (ЦКП ЮНЦ РАН № 501994) в атмосфере кислорода. В качестве подложки использовались квадратные монокристаллические пластины  $\text{MgO}$  среза (001) толщиной 0.5 и размером ребра 12 mm. Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки

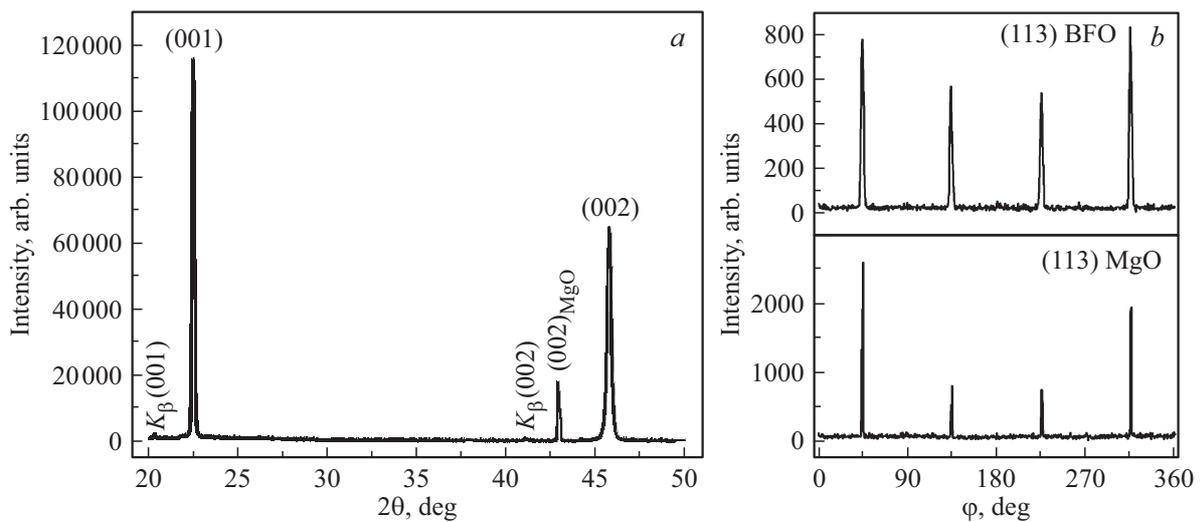


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры  $\text{BFO}/\text{MgO}(001)$ .

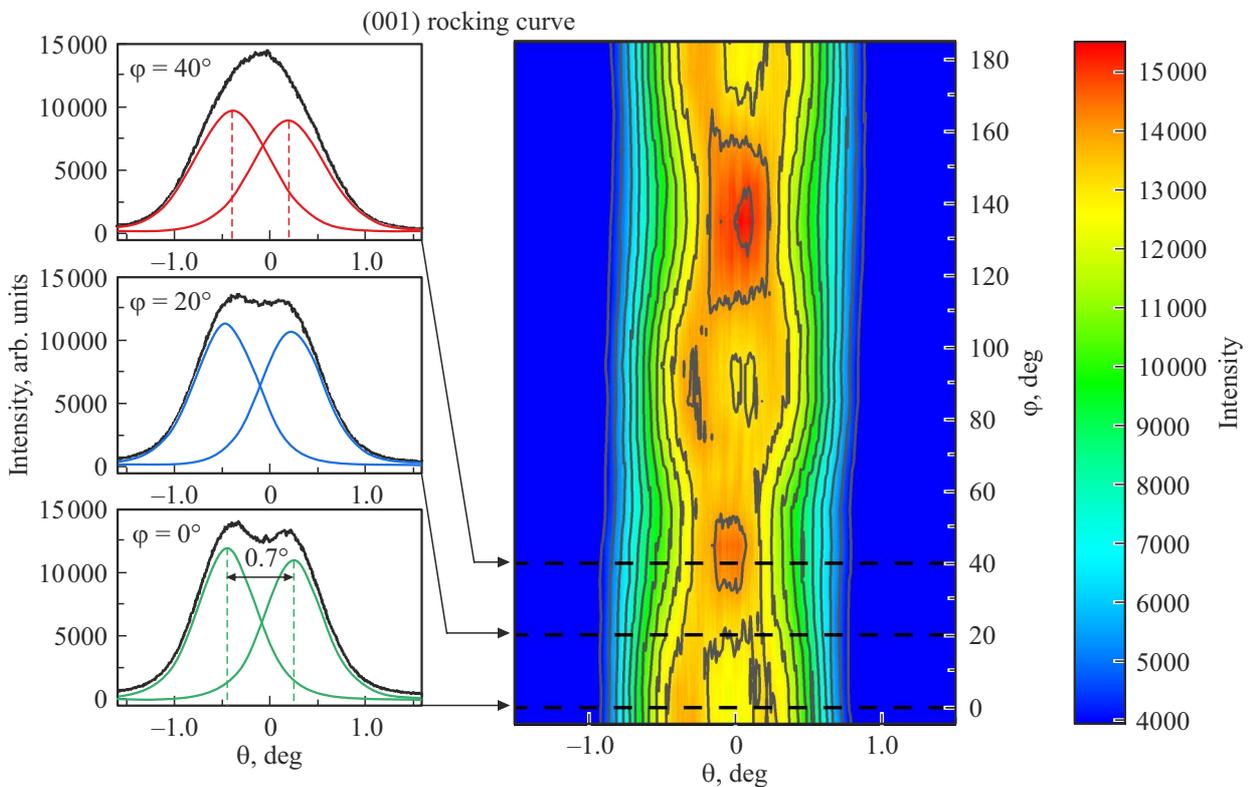


Рис. 2. Кривые качания рефлекса (001) пленки  $\text{BFO}/\text{MgO}$ , снятые при разных углах  $\varphi$ .

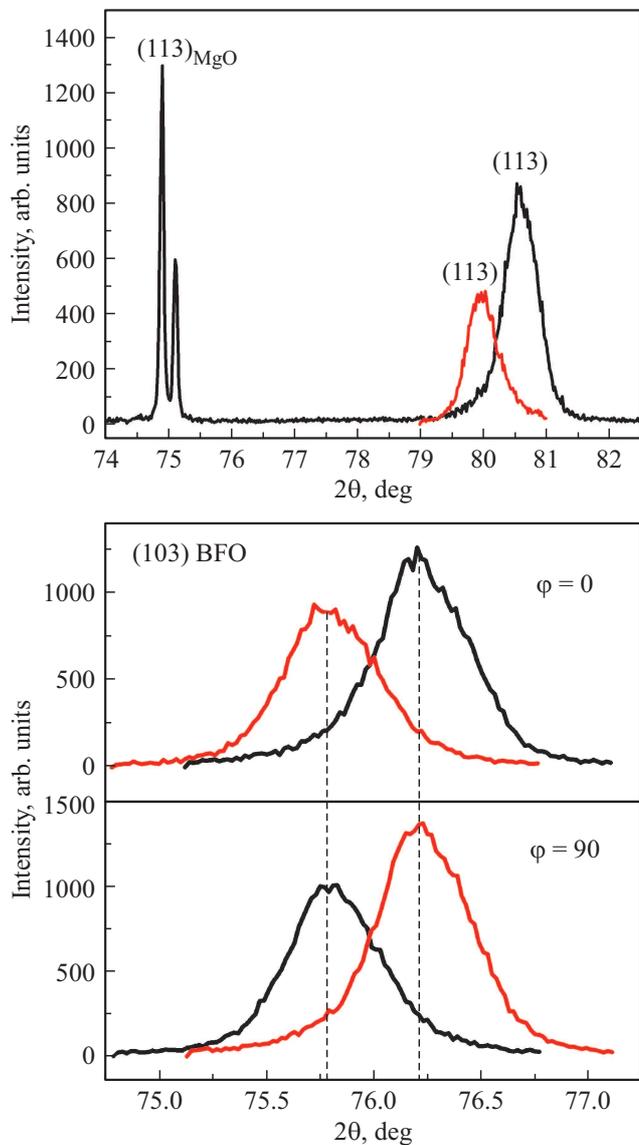
и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием с использованием рентгеновского измерительного комплекса РИКОР (Cu-излучение). Дифрактометр оборудован Ni фильтром, соответственно на всех представленных в работе рентгенограммах рефлексы двойные за счет рассеяния  $\text{CuK}\alpha_1$  и  $\text{CuK}\alpha_2$  компонент излучения. Мёссбауэровские спектры измерены с помощью мёссбауэровского спектрометра MS1104E. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Модельная

расшифровка спектров проводилась с помощью программы SpectrRelax [10]. Изомерные сдвиги приведены относительно металлического  $\alpha$ -Fe.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты рентгенодифракционных исследований пленки  $\text{BFO}/\text{MgO}$  показали, что наблюдается ориенти-

рованный рост и полное отсутствие следов примесных фаз по данным  $\theta - 2\theta$  сканирования (рис. 1, *a*). По результатам  $\varphi$  сканирования (рис. 1, *b*) подтвержден гетероэпитаксиальный рост пленки (кристаллографические оси пленки направлены параллельно осям подложки). Однако при съемке кривых качания обнаружена особенность — вместо ожидаемых одиночных максимумов, наблюдаются двойные максимумы (рис. 2). При этом с поворотом по углу  $\varphi$  максимумы сближаются и потом снова расходятся. Образец устанавливался в дифрактометр таким образом, что угол  $\varphi = 0$  соответствует положению образца, когда рентгеновский пучок направлен вдоль оси [100] подложки MgO, таким образом полученные данные кривых качания с поворотом по  $\varphi$  представляют из себя 4 максимума ориентированных вдоль осей [100] и [010] подложки. Аналогичная картина наблюдается для всех (001) отражений. Расстояние меж-



**Рис. 3.**  $\theta - 2\theta$  рентгенограммы рефлексов (113) и (103) пленки BFO/MgO, черные и красные линии получены при различных углах доворота асимметричной геометрии.

ду максимумами при  $\varphi = 0^\circ$  составляет  $0.7^\circ$ , а ширина на половине высоты каждого из максимумов, характеризующая вертикальную разориентировку осей пленки, не превышала  $1^\circ$ . Наличие расщеплений на кривых качания вдоль осей [100] и [010] подложки может быть связано с наличием наклона оси [001] на  $0.35^\circ$ . Для исследования параметров элементарной ячейки в плоскости сопряжения были получены рентгенограммы рефлексов (113) и (103) в асимметричной геометрии (рис. 3). При анализе выявлено по два максимума каждого из отражений, находящихся при разных углах доворота асимметричной геометрии. Положения этих максимумов не зависят от поворота на  $90^\circ$  по  $\varphi$ , однако меняются местами углы доворота. Положения этих максимумов величины углов доворота асимметричной геометрии, подтверждают предположение о наклоне оси [001] пленки на  $0.35^\circ$  вдоль осей [100] и [010]. Из угловых положений рентгеновских линий определены параметры элементарной ячейки вдоль нормали к поверхности и в плоскости сопряжения, которые оказались равны между собой:  $a = b = 3.96 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.964 \pm 0.001 \text{ \AA}$ . Таким образом, в пленке BFO присутствует 4 типа ростовых блоков с моноклинной элементарной ячейкой, в которой ось [001] наклонена на  $0.35^\circ$  и повернутых на  $0, 90, 180$  и  $270^\circ$  относительно друг друга. В выбранной лабораторной системе координат это соответствует четырем моноклинным ячейкам с одинаковыми параметрами  $a = b = c = 3.964 \text{ \AA}$ , но разными углами: 1)  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 89.65^\circ$ ; 2)  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.35^\circ$ ; 3)  $\alpha = 89.65^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ ; 4)  $\alpha = 90.35^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ . Полученные параметры элементарной ячейки практически совпадают с таковыми для объемного BFO в псевдокубическом приближении ( $a = b = c = 3.965 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.3^\circ$ ), что соответствует практически полной релаксации напряжений. Эти результаты были использованы при позиционировании образца и анализе представленных ниже результатов эффекта Мёссбауэра пленки BFO.

Измеренные при комнатной температуре мёссбауэровские спектры пленки BFO/MgO приведены на рис. 4. В феррите висмута и в твердых растворах на его основе антиферромагнитное упорядочение обладает пространственной спин-модулированной структурой (SSMS). Наличие SSMS приводит к несимметричной структуре и неоднородному уширению линий мёссбауэровских спектров. Для модельной расшифровки подобных спектров применяется модель SSMS циклоидного типа. Данная модель позволяет учесть искажения структуры мёссбауэровского спектра и определить параметры циклоиды SSMS. В модели используется пространственная зависимость угла  $\vartheta(x)$  между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии [11,12]:

$$\cos(\vartheta(x)) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \quad \text{при } K_u > 0, \quad (1)$$

$$\sin(\vartheta(x)) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \quad \text{при } K_u < 0. \quad (2)$$

где  $x$  — координата вдоль направления распространения волны,  $\lambda$  — длина ангармонической волны спиновой

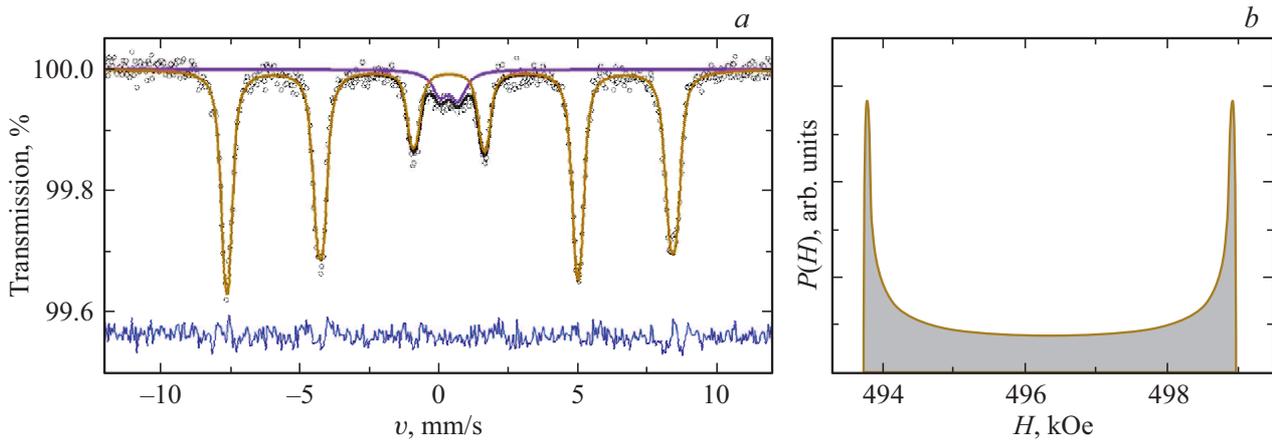


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр пленки  $\text{WFO}/\text{MgO}$  (a) и восстановленное для этого спектра распределение сверхтонких полей (b).

модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  — параметр (ангармонизма) эллиптической функции Якоби  $sn(x, m)$ ,  $K(m)$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

В программе SpectRelax [13] каждому значению  $\vartheta(x)$  из интервала  $0 \leq x \leq \lambda$  соответствует зеемановский секстет со своим значением изомерного сдвига, квадрупольного смещения ( $\epsilon$ ) и сверхтонкого магнитного поля  $H_n(\vartheta)$ . Квадрупольное смещение учитывает квадрупольное смещение, вызванное локальными решеточными искажениями  $\epsilon_{lat}$ , а также смещение, обусловленное искажениями в следствии сильного магнитоэлектрического взаимодействия  $\epsilon_{magn}$  [13]. Сверхтонкое магнитное поле выражается в виде

$$H_n(\vartheta) = H_{is} + H_{an} \frac{(3 \cos^2(\vartheta) - 1)}{2}, \quad (3)$$

где  $H_{is}$  — изотропный вклад, определяемый контактным взаимодействием Ферми с  $s$ -электронами поляризованными магнитным моментов иона,  $H_{an}$  — анизотропный вклад, возникающий в следствии магнитного диполь-дипольного взаимодействия с магнитными моментами ионов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова.

При измерении мёссбауэровского спектра пленка  $\text{WFO}$  была установлена плоскостью (001) перпендикулярно направлению распространению  $\gamma$ -квантов. Мёссбауэровский спектр пленочного образца состоит из парамагнитного дублета и SSMS-секстета. Дублетная компонента с параметрами изомерного сдвига  $\delta = 0.39 \pm 0.01$  mm/s и квадрупольного расщепления  $\Delta = 0.64 \pm 0.01$  mm/s соответствует парамагнитной примеси, содержащей ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Значение площади дублета составляет  $7 \pm 1\%$ . Учитывая, что при рентгendifракционных исследования пленки, при которых анализировалась, в отличие от мёссбауэровских исследований, главным образом ее центральная часть признаков наличия примеси нами не выявлены, вероятнее всего она локализована на краях подложки, где, как известно, по технологическим причинам максимальная температурная неоднородность.

SSMS-секстет обладает изомерным сдвигом  $\delta = 0.39 \pm 0.01$  mm/s, что соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в кислородном октаэдре. Решеточный вклад в квадрупольное смещение составляет  $\epsilon = 0.21 \pm 0.01$  mm/s. При этом, в данном образце вклад от магнитоэлектрического взаимодействия ( $\epsilon_{magn}$ ) отличен от нуля и равен  $\epsilon_{magn} = -0.04 \pm 0.01$  mm/s. Возникновение данного вклада вероятно связано с усилением магнитоэлектрического взаимодействия в исследуемом образце. Параметр ангармонизма пространственной спин-модулированной структуры равен нулю, т.е. циклоида является гармоничной. Нулевое значение параметра  $m$  соответствует промежуточному типу магнитной анизотропии ( $K_u = 0$ ) между типом „легкая ось“ ( $K_u < 0$ ) и „легкая плоскость“ ( $K_u > 0$ ) [14]. Смена типа магнитной анизотропии связана с двумя конкурирующими вкладами в эффективную магнитную анизотропию. Первый вклад есть постоянная анизотропии антиферромагнетизма, а второй вклад определяется слабым ферромагнитным взаимодействием Дзелошинского–Мории [14]. Повышение температуры приведет к возникновению магнитной анизотропии типа „легкая плоскость“, а понижение температуры к формированию анизотропии типа „легкая ось“ [14].

## 4. Выводы

1. С использованием метода ВЧ-катодного напыления были получены эпитаксиальные пленки  $\text{WFO}$  на подложках  $\text{MgO}(001)$ . Установлено что элементарная ячейка имеет моноклинную симметрию, при этом за счет напыления пленки толщиной более 1 мкм удалось достичь практически полной релаксации деформации элементарной ячейки.

2. В пленке  $\text{WFO}$  реализуется антиферромагнитное упорядочение с пространственной спин-модулированной структурой циклоидного типа. Параметр ангармонизма циклоиды равен нулю, что соответствует случаю нулевого значения постоянной анизотропии  $K_u = 0$ .

3. Предположено, что в исследуемом образце в окрестности комнатной температуры происходит смена типа магнитной анизотропии с типа „легкая ось“ на тип „легкая плоскость“.

4. Полученные результаты целесообразно использовать при получении и исследовании свойств гетероструктур на основе тонких пленок феррита висмута.

#### Финансирование работы

Работы проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение № 075-15-2021-953 от 05.10.2021 г.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.F. Scott. *J. Mater. Chem.* **22**, 4567 (2012). DOI: 10.1039/C4NR02557A
- [2] N.A. Hill. *J. Phys. Chem. B* **104**, 29, 6694 (2000). DOI: 10.1021/jp000114x
- [3] R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, F. Zavaliche, S.Y. Yang, R. Ramesh, Y.B. Chen, X.Q. Pan, X. Ke, M.S. Rzchowski, S.K. Streiffer. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242904 (2006). DOI: 10.1063/1.2213347.
- [4] 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). DOI: 10.1063/1.1764944
- [5] 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). DOI: 10.1126/science.1080615
- [6] C.-Y. Kuo, Z. Hu, J.C. Yang, S.-C. Liao, Y.L. Huang, R.K. Vasudevan, M.B. Okatan, S. Jesse, S.V. Kalinin, L. Li, H.J. Liu, C.-H. Lai, T.W. Pi, S. Agrestini, K. Chen, P. Ohresser, A. Tanaka, L.H. Tjeng, Y.H. Chu. *Nature Commun.* **7**, 12712 (2017). DOI: 10.1038/ncomms12712
- [7] F. Aziz, P. Pandey, M. Chandra, A. Khare, D.S. Rana, K.R. Mavani. *J. Magn. Magn. Mater.* **356**, 98 (2014). DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.12.037
- [8] M. Tyagi, R. Chatterjee, P. Sharma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26**, 1987 (2015). DOI: 10.1007/s10854-014-2639-y
- [9] Y.-H. Lee, C.-C. Lee, Z.-X. Liu, C.-S. Liang, J.-M. Wu. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, 5, 38 (2006). DOI: 10.1149/1.2185837
- [10] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012). doi: 10.1063/1.4759488
- [11] I. Sosnowska, A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 167–168 (1995).
- [12] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki. *Solid State Commun.* **140**, 359 (2006). doi: 10.1016/j.ssc.2006.08.046
- [13] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 40 (2014). doi: 10.1063/1.4898609
- [14] V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, A. Pyatakov. *EPJ Web Conf.* **185**, 07010 (2018). <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818507010>
- [15] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365224 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/36/365224.

Редактор К.В. Емцев