

04,06

Структура, микроструктура и оптические свойства тонких пленок мультиферроика $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, выращенных на подложке $\text{MgO}(001)$

© А.В. Павленко, А.В. Назаренко, К.М. Жидель, Д.В. Стрюков

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: AntVPR@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 июля 2025 г.

В окончательной редакции 5 августа 2025 г.

Принята к публикации 8 августа 2025 г.

Методом высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода выращены пленки мультиферроика $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ на подложке $\text{MgO}(001)$. По данным рентгенодифракционного анализа установлено, что полученные пленки $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ являются однофазными и монокристаллическими, и имеют тетрагональную элементарную ячейку с параметрами $a = b = 3.930 \text{ \AA}$ и $c = 3.964 \text{ \AA}$. Показано, что пленки $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ демонстрируют прозрачность ($T = 62\text{--}75\%$) в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн. Методом спектральной эллисометрии впервые определены дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $k(\lambda)$ пленок ферровольфрамата стронция в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}1100 \text{ nm}$.

Ключевые слова: гетероструктуры, SWFO, эллисометрия, показатель преломления.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61317.219-25

1. Введение

Мультиферроики, в которых электрическое и магнитное упорядочения сосуществуют при превышающих комнатную температурах, интенсивно исследуются в последние десятилетия, что обусловлено перспективами их использования в микроэлектронике и СВЧ-технике [1,2]. Железосодержащие перовскиты $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($A = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) — типичные представителями данного класса материалов. Впервые они были синтезированы в середине 1960-х гг. [2–4], но всесторонне начали исследоваться лишь в последние десятилетия из-за роста интереса к мультиферроикам с высокими температурами магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов [5–8]. $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (SFWO) является одним из наиболее интересных представителей указанной группы материалов, т.к. сочетает при $T_m < 400 \text{ K}$ ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства [9]. В [10] показано, что в SWFO при $T = 420\text{--}550 \text{ K}$ происходит размытый фазовый переход из тетрагональной (сегнетоэлектрической) в кубическую (параэлектрическую) фазу. При совместном анализе рентгеновских фотоэлектронных и мёсбауэровских спектров керамики SWFO при комнатной температуре выявлен дефицит по кислороду, который привел к появлению в их структурах катионов вольфрама в промежуточной степени окисления, тогда как ионы железа находились только в валентном состоянии Fe^{3+} [9]. В свою очередь, в работах [5,11] показано, что SFWO в интервале температур $10\text{--}300 \text{ K}$ обладает тетрагональной структурой (пространственная группа $I4/m$), при температурах ниже 373 K сочетает в себе ферромагнитные и антисегнетоэлектрические свойства

($T_C = 473 \text{ K}$). В [11] отмечено, что увеличение концентрации ионов железа приводит к появлению в структуре SFWO катионов Fe^{4+} и сильному снижению температуры магнитного перехода. Все это свидетельствует о значительной чувствительности структуры и свойств данного материала к термодинамической предыстории изготовления, что, к сожалению, присуще многим высокотемпературным мультиферроикам (BiFeO_3 , BiMnO_3 и др.), в структуру которых входят катионы с переменной валентностью (Fe, Mn) [12,13]. Вероятнее всего, по этой причине соединение SFWO в виде гетероэпитаксиальных пленок на данный момент не изучено. Учитывая, что выращенный в виде тонких пленок на промышленно используемых в СВЧ-технике, оптике и микроэлектронике монокристаллических подложках MgO , Si , LaAlO_3 и Al_2O_3 мультиферроик ферровольфрават стронция может представлять интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, а разработка технологии получения и анализ свойств таких пленок является несомненно актуальным для физического материаловедения.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры и оптических свойств пленок $\text{SFWO}/\text{MgO}(001)$, которые были впервые изготовлены с использованием одностадийного метода высокочастотного катодного распыления.

2. Методы получения и исследования образцов

Рост пленок SFWO реализовывался на установке типа „Плазма 50 СЭ“, в которой в качестве мишени исполь-

зовался специально подготовленный керамический диск стехиометрического состава SFWO диаметром 50 mm, толщиной 5 mm и относительной плотностью $\sim 92\%$. В качестве подложки использовалась подготовленная под гетероэпитаксиальное осаждение монокристаллическая пластина MgO среза (001) (OST Photonics, полировка — двусторонняя, толщина $500\text{ }\mu\text{m}$). Температура подложки в начале напыления — $\sim 400^\circ\text{C}$, расстояние между мишенью и печью — 12 mm. Весь процесс синтеза пленки происходил в атмосфере чистого кислорода при давлении в камере $\sim 0.5\text{ Torr}$, непосредственно напыление пленки происходило в течение 60 min.

Рентгенодифракционные исследования образцов при комнатной температуре проводились на многофункциональном рентгеновском комплексе „РИКОР“ (геометрия Брэгга-Брентано, гониометр с шагом до 0.001° (Crystal Logic Inc.), рентгеновская трубка БСВ21-Cu (АО „Светлана-Рентген“), сцинтилляционный детектор (ООО ИТЦ „Радикон“).

Исследования микроструктуры и элементного состава участков поверхности пленки проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40 (Германия) с дополнительной приставкой энергодисперсионного анализа „Inca Oxford Instruments“. Электронная эмиссия получена при помощи стандартного вольфрамового катода (V-образная вольфрамовая нить диаметром $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$). Напыление дополнительного проводящего слоя на поверхность исследуемой пленки не проводилось. Накопление спектров производилось в режиме повышенного зондового тока $I_{\text{probe}} = 500\text{ pA}$ при ускоряющем напряжении ЕНТ = 20 kV. Рабочее расстояние составило $\text{WD} = 8.5\text{ mm}$, время накопления спектров $\tau = 50\text{ s}$.

Спектры пропускания пленки изучались на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ „Спектр“, Россия) в диапазоне длин волн от 200 до 1100 nm. Для определения оптических констант и толщины тонкопленочных структур были проведены спектральные исследования методом эллипсометрии, основанном на изучении изменения состояния поляризации отраженного света после взаимодействия его с поверхностью границ раздела двух сред. Измерения проводились с помощью спектрального эллипсометра „ЭЛЛИПС-1991“ (ООО НПК „ЦНТ“, Россия), работающего по статической схеме в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}1000\text{ nm}$. Спектральное разрешение составляло 2.5 nm. Время измерения одного спектра не превышало 20 s. Спектральная зависимость эллипсометрических параметров Ψ и Δ снималась с шагом 2 nm при фиксированном угле падения света 65° . Измерения проведены по четырехзонной методике [14]. При этом определялись эллипсометрические углы Ψ и Δ , входящие в основное уравнение эллипсометрии:

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg} \cdot \exp(i\Delta), \quad (1)$$

где $\text{tg} \Psi = |r_p|/|r_s|$ — отношение комплексных коэффициентов отражения r_p и r_s , а $\Delta = \delta r_p - \delta r_s$ — относительное изменение фазы, испытываемое при отражении

между p - и s -компонентами. Для расчета оптических параметров объектов применялось встроенное программное обеспечение „Спектрскан“.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Методом дифракции рентгеновских лучей была исследована кристаллическая структура тонкой пленки SFWO, выращенной на подложке MgO(001). Съемка в стандартной геометрии $\theta - 2\theta$ (рис. 1) показала наличие рефлексов от семейства плоскостей (001), что указывает на соосность осей [001] пленки и подложки.

Для определения ориентации элементарной ячейки пленки относительно подложки были получены φ -сканы рефлексов (103) пленки и (113) подложки (рис. 2, а).

На полученных рентгенограммах присутствуют четыре ярких максимума, относящихся к рассеянию пленкой SFWO, что доказывает ее эпитаксиальный рост. Угловые позиции рефлексов пленки относительно рефлексов подложки свидетельствуют о параллельности всех кристаллографических осей пленки и подложки. Наблюдаемое смещение в 45° связано с выбором рефлексов (103) для пленки и (113) для подложки. Следует отметить, что на всех полученных рентгенограммах при различных геометриях съемки не обнаружено ни единого следа примесных фаз, что в дополнение к малым ширинам всех рефлексов подтверждает высокое качество полученной пленки. Также для пленки характерны низкие величины разориентировки кристаллографических осей: вертикальная разориентировка составляет менее 1° (рис. 2, б), а азимутальная — менее 3.1° (рис. 2, а). Для определения параметров элементарной ячейки были проведены прецизионные съемки семейства рефлексов (00 l) и рефлекса (103). Благодаря съемке четырех порядков рефлекса (00 l) удалось определить параметр $c = 3.964\text{ }\text{\AA}$ с точностью $\pm 0.001\text{ }\text{\AA}$. Рефлекс (103) снимался с поворотом по φ на 90° , где можно заметить, что поворот не приводит к смещению углового положения рефлекса. Таким образом, наиболее вероятно, что пленка SFWO имеет тетрагональную элементарную ячейку с

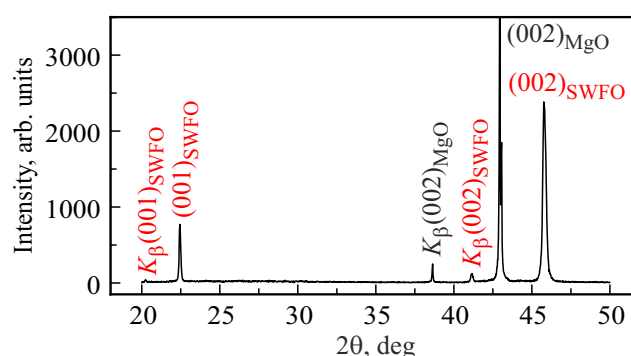


Рис. 1. $\theta - 2\theta$ рентгенограмма пленки SFWO|MgO(001).

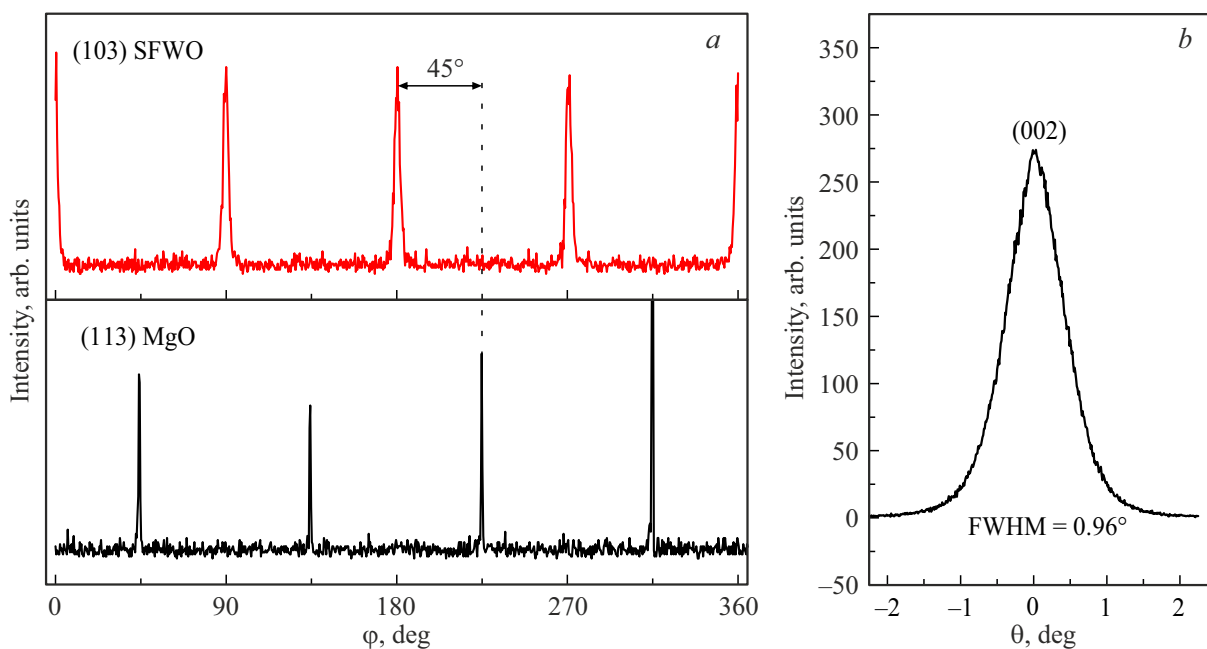


Рис. 2. *a)* ϕ -сканирования рефлексов (103) пленки и (113) подложки для пленки SFWO|MgO(001) и *b)* кривая качания для рефлекса (002) пленки SFWO.

параметром $a = b = 3.93 \text{ \AA}$ с точностью $\pm 0.01 \text{ \AA}$. Деформация элементарной ячейки пленки по сравнению с объемным материалом ($a = 3.943 \text{ \AA}$, $c = 3.955 \text{ \AA}$ [10]) составляет -0.33% в плоскости сопряжения и 0.23% в направлении нормали к поверхности подложки, что говорит о росте степени тетрагональности элементарной ячейки в пленках SFWO.

Анализ микроструктуры показал, что поверхность полученной пленки однородна. Поры, каверны и примесные включения не наблюдаются. В отсутствие дополнительного проводящего слоя на поверхности возникали эффекты зарядки, проявляющиеся в виде неоднородного контраста и темных пятен — областей, откуда электроны мигрировали. Изучение элементного состава проводилось с поверхности размером $\sim 100 \times 80 \mu\text{m}$. Результаты показали наличие элементов, входящих в состав как подложки, так и исследуемой гетероструктуры. Можно отметить, что все элементы распыляемой мишени входят в состав пленки. Однако, поскольку самые интенсивные сигналы из наборов L-линий стронция (Sr) и M-линий вольфрама (W) попадают в одну энергетическую область $E_{\text{Sr-L}} = E_{\text{W-M}} = 1.75\text{--}1.95 \text{ keV}$, рефлексы Sr и W сливаются. Если присутствие элемента W подтверждается наличием достаточно интенсивного пика из набора его L-линий ($E_{\text{W-L}} = 8.3\text{--}8.5 \text{ keV}$), то достоверного подтверждения элемента Sr в спектрах, накопленных по времени τ , не было. Чтобы удостовериться в наличии этих элементов, был получен более детальный спектр (рис. 3), который накапливался не по времени τ , а по количеству зарегистрированных электронов ($N \approx 2 \cdot 10^5$).

Тем самым удалось увеличить интенсивность всего спектра и разрешить часть линий не только из указанных наборов (рис. 3, вставка), но и других электронных оболочек Sr и W. Так, хорошо стало видно наличие дополнительных пиков W в области энергий $E_{\text{W-L}} = 9.5\text{--}10.2 \text{ keV}$, а также появился рефлекс Sr из набора K-линий при $E_{\text{Sr-K}} = 14.0\text{--}14.4 \text{ keV}$. Относительные весовые и атомные соотношения элементов представлены в таблице.

Для повышения достоверности количественных результатов было проведено усреднение данных, получен-

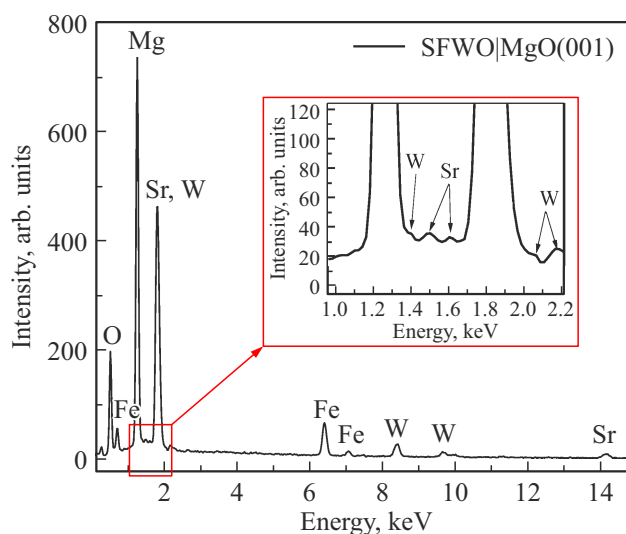


Рис. 3. Типичный энергодисперсионный спектр участка поверхности пленки SFWO|MgO(001).

Результаты количественного анализа элементного состава участка поверхности пленки $\text{SWFO}|\text{MgO}(001)$

Элемент*	Wt%	σ_{wt} , %	At. %
O (K-линия)	25.41	0.51	50.70
Mg (K-линия)	24.50	0.36	32.17
Fe (K-линия)	8.34	0.23	4.71
Sr (L-линия)	26.76	0.59	9.31
W (M-линия)	15.00	0.75	2.62

Примечание. * В скобках приведена основная линия, по которой произведен расчет.

ных на основе энергодисперсионных спектров, накопленных в различных точках поверхности. Результаты количественного анализа показывают хорошее согласие состава пленки и распыляемой мишени [15].

Проведенное картирование химических элементов по всей исследуемой поверхности показало, что все ионы распределены достаточно однородно. Для наглядности на рис. 4 представлены распределения для основных элементов, входящих в пленку.

Видно, что для указанных атомов отсутствуют отдельные скопления, которые могли бы указывать на наличие областей их повышенной концентрации. Это также подтверждает отсутствие примесных включений и хорошее качество полученной гетероструктуры. Различная заселенность Sr, W и Fe, по-видимому, связана с тем, что представленные элементы рассчитываются по электронам с различных электронных оболочек (см. таблицу).

Спектр пропускания гетероструктуры $\text{SWFO}|\text{MgO}$ приведен на рис. 5. Видно, что коэффициент пропуска-

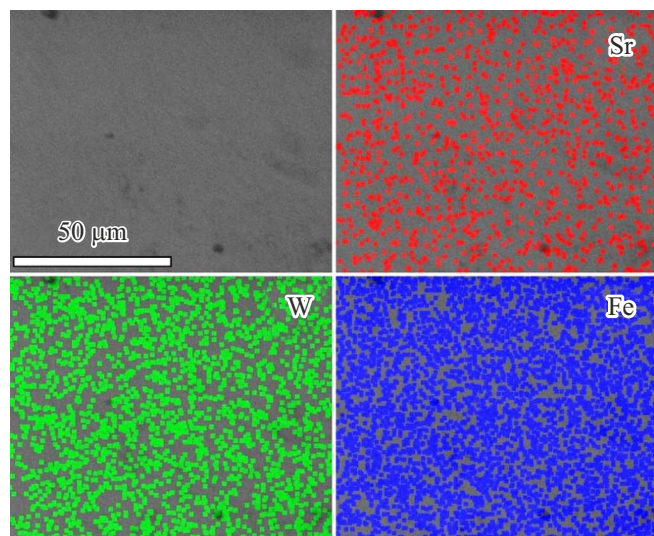


Рис. 4. Результаты картирования элементов Sr, W и Fe по исследуемой части поверхности пленки $\text{SWFO}|\text{MgO}(001)$.

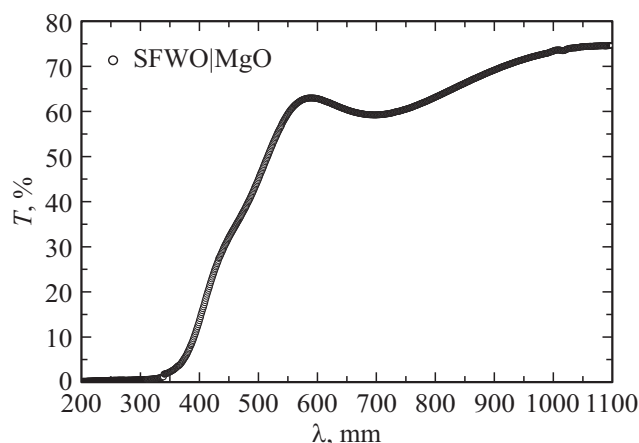


Рис. 5. Спектр пропускания пленок $\text{SWFO}|\text{MgO}$ и подложки MgO.

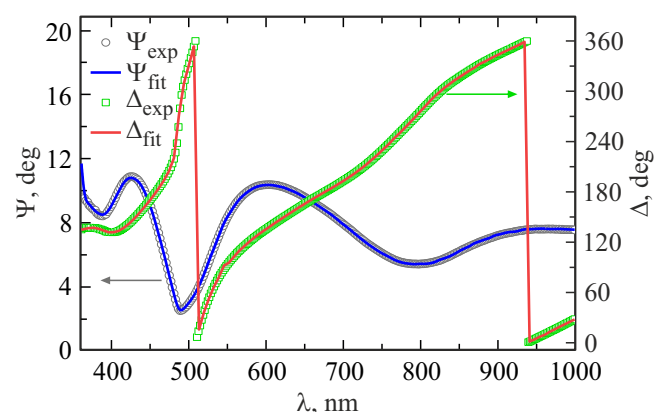


Рис. 6. Зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ пленок $\text{SWFO}|\text{MgO}$.

ния (T) пленок SWFO в спектральном диапазоне от 570 до 1100 nm варьируется в диапазоне от 62 до 75 % на подложке MgO. Спектр пропускания свидетельствует о том, что тонкие пленки SWFO характеризуются плоской поверхностью и демонстрируют хорошую степень однородности. В области края оптического поглощения светопропускание пленок монотонно снижается до нуля. Зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от длины волны для исследуемого образца пленки SWFO на подложке MgO показаны на рис. 6. Для расчета зависимостей оптических констант на основе экспериментальных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ использовалось решение обратной задачи эллипсометрии в соответствии с уравнением (1) для оптической модели „подложка MgO | пленка SWFO | поверхностный слой“. Поверхностный слой описывает наличие шероховатости.

Толщина поверхностного слоя подбиралась так, чтобы минимизировать расхождение между экспериментальными и расчетными значениями. Учет шероховатости при вычислении параметров проводился путем добавления к структуре поверхностного слоя, оптические постоянные которого определялись по модели Бруггемана. Модель

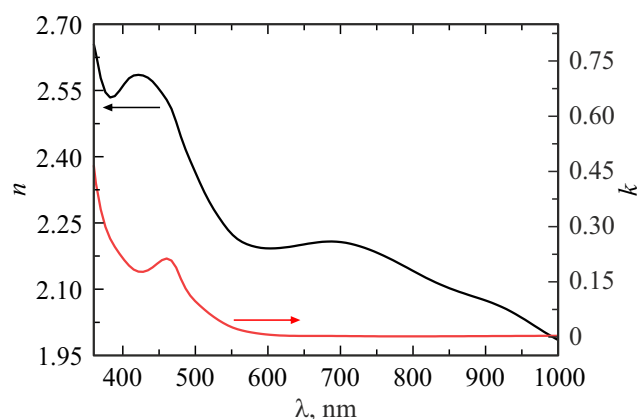


Рис. 7. Зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ пленки SFWO.

поверхностного слоя представляет собой поверхностный слой с теми же оптическими константами, что и основная пленка, но с введенной фракцией пустот (воздуха). Результаты поиска представлены на рис. 6 (сплошные линии). Видно, что наблюдается хорошая сходимость между расчетом и экспериментом. Определенная в рамках использованной оптической модели толщина основного слоя SFWO составила 259 nm. Полученные результаты дают основание утверждать, что пограничные слои на границах MgO-SFWO отсутствуют, а толщина поверхностного слоя на свободной поверхности структуры не превышает 3.2 nm и включает 39 % пустот. Следует отметить, что полученные параметры поверхностного слоя подтверждаются и находятся в согласии с дополнительными исследованиями поверхности пленки SFWO методом атомно-силовой микроскопии (величина среднеквадратичной шероховатости пленки на типичном участке поверхности $25 \mu\text{m}^2$ составила 2.64 nm).

На рис. 7 представлены дисперсионные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$ пленки SFWO.

В рамках настоящего исследования, к сожалению, не удалось обнаружить в литературе данные о величине показателя преломления для объемных материалов ферровольфрамата стронция состава $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. В связи с этим, для целей сравнения был использован показатель преломления слоистого перовскита состава Sr_2FeWO_6 в видимом спектральном диапазоне, рассчитанный по теории функционала плотности из первых принципов и представленный в работе [16]. Разброс значений действительной части показателя преломления Sr_2FeWO_6 находится в диапазоне от 1.7 до 2.8 в зависимости от приложенного давления в интервале от 2 до 10 GPa [16]. Несмотря на отсутствие литературных данных для исследуемого материала, проведенный анализ позволяет провести обоснованное сопоставление на основе имеющихся теоретических расчетов и экспериментальных результатов для родственного соединения. Полученные значения ($n(\lambda) = 1.98\text{--}2.68$ в диапазоне

$\lambda = 350\text{--}1000 \text{ nm}$) близки к представленным в [16] для Sr_2FeWO_6 .

4. Выводы и заключение

Проведенные исследования показали, что с использованием метода высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода на подложке MgO(001) возможно получить монокристаллические пленки SFWO, в которых наблюдается полная параллельная ориентация кристаллографических осей пленки относительно осей подложки и рост степени тетрагональности (c/a) элементарной ячейки с 1.003 до 1.0086. По данным рентгеноструктурного анализа, СЭМ (энергодисперсионного анализа) и спектральной эллипсометрии признаков присутствия примесных фаз, нарушения химического состава или иных дефектов поверхности в гетероструктуре SFWO|MgO(001) выявлено не было.

Анализ с использованием взаимодополняющих методов спектрофотометрии и спектральной эллипсометрии оптических свойств пленки SFWO|MgO(001) показал, что они демонстрируют высокую прозрачность в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн. В свою очередь, показатель преломления в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}1000 \text{ nm}$ составляет $n(\lambda) = 1.98\text{--}2.68$.

Важно отметить, что в полученных нами впервые монокристаллических пленках SFWO даже при толщине $\sim 259 \text{ nm}$ присутствует значительная деформация элементарной ячейки, что позволяет ожидать в них и значительного изменения диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств в сравнении с керамикой, что будет проведено нами в дальнейших работах. Полученные результаты целесообразно учитывать при получении и исследовании свойств гетероструктур на основе пленок SFWO.

Благодарности

Авторы благодарят ЦКП Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (<https://ckprf.ru/catalog/ckp/501994/>) за предоставленное оборудование для проведения исследований.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-00476, <https://rscf.ru/project/25-22-00476/>.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 6962, 55 (2003).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 6, 593 (2012).
[A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. *Phys. — Uspekhi* **55**, 6, 557 (2012).]
- [3] Е.Г. Фесенко. *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [4] G. Blasse. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 5, 993 (1965).
- [5] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof. *Mater. Res. Bull.* **36**, 15, 2585 (2001).
- [6] S.A. Ivanov, S.G. Eriksson J. Erikssen, R. Tellgren, H. Rundlof. *Mater. Res. Bull.* **39**, 4–5, 615 (2004).
- [7] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof, P. Nordblad, J. Eriksen. *J. Solid State Chem.* **179**, 8, 2645 (2006).
- [8] S. Vasala, M. Karppinen. *Progr. Solid State Chem.* **43**, 1–2, 1 (2015).
- [9] A.V. Pavlenko, S.P. Kubrin, A.T. Kozakov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, A.V. Nikolskii, V.V. Stashenko, Y.V. Rusalev, K.S. Petrosyan. *J. Alloys. Compd.* **740**, 1037 (2018).
- [10] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Ю.В. Русалев, Л.А. Резниченко, И.Н. Андриюшина. *ФТТ* **60**, 3, 510 (2018). [A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, Yu.V. Rusalev, L.A. Reznichenko, I.N. Andryushina. *Phys. Solid State* **60**, 3, 515 (2018)]
- [11] M. del C. Viola, M.S. Augsburger, R.M. Pinacca, J.C. Pedregosa, R.E. Carbonio, R.C. Mercader. *J. Solid State Chem.* **175**, 2, 252 (2003).
- [12] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes. *Integrated Ferroelectrics* **126**, 1, 47 (2011).
- [13] D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, D.V. Zhaludkevich, S.I. Latushka, V.V. Sikolenko, D.M. Többens, D. Sheptyakov, V.A. Khomchenko, A.A. Belik. *Mater.* **14**, 19, 5805 (2021).
- [14] V.A. Shvets, E.V. Spesivtsev, S.V. Rykhlytskii. *Optics. Spectroscopy* **97**, 3, 483 (2004).
- [15] А.В. Назаренко, Г.В. Валов, А.В. Павленко. *Наука Юга России* **18**, 1, 12 (2022).
- [16] P. Mondal, N.A. Shahed, S. Khanom, M.K. Hossain, F. Ahmed. *Mater. Sci. Eng.: B* **298**, 9, 116875 (2023).

Редактор Е.В. Толстякова