

05;06

Твердофазная эпитаксия пленок BiFeO_3 с магнитоэлектрическими свойствами на сапфире

© А.Э. Муслимов, А.В. Буташин, В.М. Каневский

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2018 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2018 г.

Исследована сегнетоэлектрическая доменная структура в пленках ромбоэдрической фазы феррита висмута, полученных на ромбоэдрической плоскости сапфира методом твердофазной эпитаксии. Проведена оценка пьезоэлектрического модуля $d_{33} \sim 2 \text{ pm/V}$. В пленках системы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}-\text{BiFeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9-\text{BiFeO}_3$ на сапфире обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения в кристаллитах феррита висмута без нанесения обменно-связанных слоев. Приводятся оценочные значения магнитного момента в кристалликах феррита висмута.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47271.17388

Пленки феррита висмута BiFeO_3 (BFO) являются материалом с большими потенциальными возможностями использования в устройствах современной спинтроники [1,2]. При комнатной температуре формируется ромбоэдрически искаженная прототипическая ячейка пространственной группы $R3c$ с параметрами решетки $a = 3.960(\pm 0.002) \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.46(3)^\circ$, которая обладает как сегнетоэлектрическими ($T_C = 1083 \text{ K}$), так и магнитными ($T_N = 643 \text{ K}$) свойствами. Вектор спонтанной поляризации лежит вдоль направления $[111]$ псевдокубической перовскитной ячейки. В пленках наблюдается слабый ферромагнетизм (величина намагниченности составляет $\sim 5 \text{ G}$ [3]) из-за небольшого скоса магнитных подрешеток. Вместе с тем наблюдается пространственная спин-модулированная структура циклоидного типа [4]. Антиферромагнитно упорядоченные спины поворачиваются в плоскости, содержащей ось третьего порядка (ось c) ромбоэдрической ячейки BFO, с волновым вектором, перпендикулярным этой оси, и периодом $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$, несоразмерным периоду решетки. Наличие спиновой циклоиды приводит к компенсации намагниченности в объеме BFO. Известно несколько способов разрушения спиновой циклоиды. Одним из способов является погружение образца в сильное магнитное поле выше 200 kOe [5]. Помимо этого значительные упругие напряжения на границе раздела BFO–подложка могут позволить существенно снизить величину критического поля, достичь высоких значений магнитоэлектрического эффекта. Это использовано авторами [6], которые показали, что значительные эпитаксиальные напряжения — как сжимающие, так и растягивающие — трансформируют спиновую циклоиду и приводят к псевдоколлинтарному антиферромагнетизму. Нам представляется, что для получения напряженных пленок BFO ромбоэдрической фазы с ярко выраженными магнитными свойствами и магнитоэлектрическим переключением целесообразнее применять ромбоэдрическую плоскость кристаллов

сапфиров с близким по симметрии расположением атомов.

Задача настоящей работы состояла в формировании структур на основе BFO с ярко выраженными мультиферроидными свойствами. Наиболее оптимальным способом формирования монокристаллических оксидных пленок является твердофазная эпитаксия на ориентирующих подложках. Суть метода заключается в высокотемпературной обработке в атмосферных условиях предварительно нанесенных и окисленных на подложке металлических пленок.

Для формирования пленок BFO на сверхгладкие сапфировые подложки R -ориентации наносились чередующиеся слои (20 слоев) $\text{Bi}-\text{Fe}$, после чего образцы отжигались в атмосферных условиях в трубчатой печи. Толщины слоев подбирались с учетом молярных масс и плотностей металлов для достижения необходимого соотношения атомных компонентов в пленке. Фазовый анализ полученных пленок проводился методами рентгеновской дифракции, дифракции быстрых электронов и дополнительно методом комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные структуры исследовались методами микроскопии пьезоотклика (ПО) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Энергодисперсионная спектроскопия проводилась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6000 Neoscope.

Приготовление однофазного BFO осложнено особенностями диаграммы состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (наличием трех соединений), летучестью Bi_2O_3 выше точки его плавления [7] и термодинамической нестабильностью BFO на воздухе в отсутствие равновесного раствора-расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [8]. Наилучшие результаты формирования зернистых пленок BFO ромбоэдрической фазы были получены в результате отжига исходных многослойных структур $\text{Bi}-\text{Fe}$ на сапфире при 650°C в течение 10 min (рис. 1). По данным энергодисперсионной спектроскопии в пленках BFO наблюдался

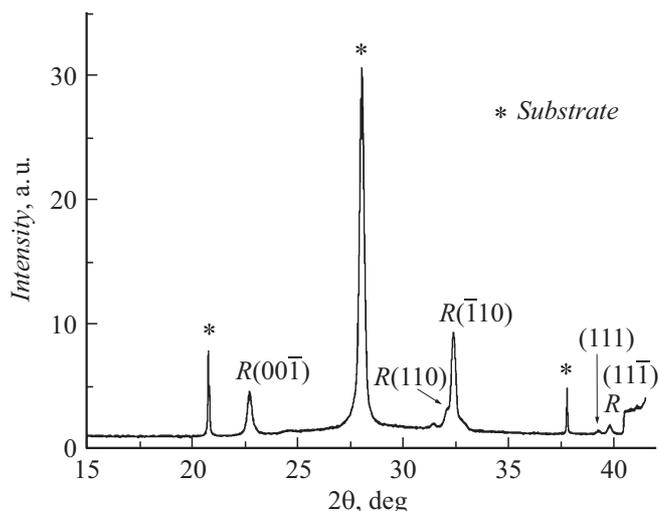


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции пленки ВФО на подложке *R*-сапфира, полученной при 650°C.

избыток атомов железа сверх стехиометрии (порядка 5–7%), что может быть связано с погрешностью контроля толщины при нанесении. На спектре КРС присутствуют наиболее интенсивные пики 139, 172 и 220 cm^{-1} , соответствующие колебательным модам ВФО. Обертоны ВФО на частотах 967, 1087, 1255 cm^{-1} проявляются на длине волны лазера 532 nm. Полное отсутствие тетрагональной фазы ВФО подтверждают результаты работы [9]. В спектрах КРС тетрагональной фазы ВФО наблюдается смещение основных пиков по сравнению с ромбоэдрической фазой в область 147 и 226 cm^{-1} , а также отсутствие пика 172 cm^{-1} . Множественность ориентаций в пленке ВФО на сапфире подтверждает наблюдаемая с применением микроскопии ПО (обратный пьезоэффект) (рис. 2) доменная структура пленок. Исследования проводились в нормальном (рис. 2, *a*) и латеральном (рис. 2, *b*) режимах сканирования одного и того же участка с отображением нормальной и латеральной составляющей вектора поляризации сегнетоэлектрических доменов соответственно. С помощью прямых измерений (с использованием метода атомно-силовой микроскопии) абсолютных деформаций кристаллитов в нормальном направлении был оценен пьезоэлектрический модуль (d_{33}) [10] для пленки феррита висмута: $d_{33} = A_{\text{piezo}}/QU$, где A_{piezo} — усредненная деформация, Q — фактор качества ПО, равный 100, U — напряжение (± 10 V). Найденное значение $d_{33} \sim 2$ pm/V согласуется с полученными ранее данными для пленок феррита висмута.

Исследование полученной пленки методом магнитно-силовой микроскопии не позволило визуализировать какую-либо магнитную структуру с резкими границами, что может быть связано со слабым ферромагнетизмом в феррите висмута. Одним из подходов, позволяющих подавить спиновую циклоиду, является формирование нанопорошков, ансамблей дискретных нанокристаллитов

ВФО с размерами менее 62 nm. В [11] показано, что при отжиге свыше температуры 725°C ВФО диссоциирует в результате того, что фаза Bi_2O_3 улетучивается, а объем обогащается оксидами железа. Для получения ансамблей дискретных нанокристаллитов ВФО исходная многослойная структура Bi–Fe на сапфире отжигалась в течение 30 min при 750°C. Избыток железа в получаемых образцах в совокупности с более высокой температурой отжига (750°C) должен сместить систему Bi_2O_3 – Fe_2O_3 в соответствии с диаграммой состояния [12] в сторону образования смеси фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ –ВФО. На рентгенограмме полученного поликристаллического образца наблюдалась основная антиферромагнитная фаза муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, а также незначительное содержание кристаллитов (110) и $(\bar{1}10)$ ВФО. Поверхность образцов по данным атомно-силовой микроскопии представляла собой зернистую пленку с отдельно выступающими кристаллитами с латеральными размерами 200–500 nm и высотой до 30–40 nm. На образце были проведены исследования магнитоэлектрического эффекта (возникновение в кристаллах намагниченности при помещении их в электрическое поле). Поле величиной 5 V прикладывалось вдоль поверхности. В качестве проводящего зонда использовался магнитный зонд с покрытием Co–Cr. При приложении поля противоположной направленности можно наблюдать, что для кристаллитов ВФО происходит переориентирование магнитного момента на 180°. Подтверждением наличия фазы ВФО является обнаружение в спектре КРС при фокусировке пятна в область кристаллита характерных пиков спектра. Важно отметить, что исследования магнитных свойств проводились без нанесения обменно-связанных слоев.

Следующая партия образцов была получена с избытком висмута, который после отжига при 750°C в течение 30 min в соответствии с диаграммой состояния приводил к смещению системы в сторону формирования смеси фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ –ВФО. На рентгенограмме помимо фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ наблюдалась текстура ВФО, представленная наиболее интенсивными отражениями от плоскостей $(\bar{1}10)$ и (110). Диссоциацию пленки в процессе отжига на две основные фазы силленита и ромбоэдрического феррита висмута можно также наблюдать на РЭМ-изображении (рис. 3, *a*). На поверхности образцов по данным РЭМ наблюдаются кристаллики с латеральными размерами от 500 nm до 3 μm и высотой до 20 nm ромбовидной и квадратной формы. На образце были проведены исследования магнитоэлектрического эффекта при приложении поля величиной ± 10 V вдоль поверхности. В образцах наблюдается эффект переключения направления магнитного момента на 180° (рис. 3, *b, c*) при изменении направления поля на противоположное. Наиболее сильно эффект проявлялся для кристаллитов ромбовидной формы, ориентированных плоскостью $(\bar{1}10)$ параллельно подложке сапфира.

Наблюдающийся в кристалликах ромбовидной формы эффект переключения можно объяснить с учетом направлений распространения спиновых циклоид в кри-

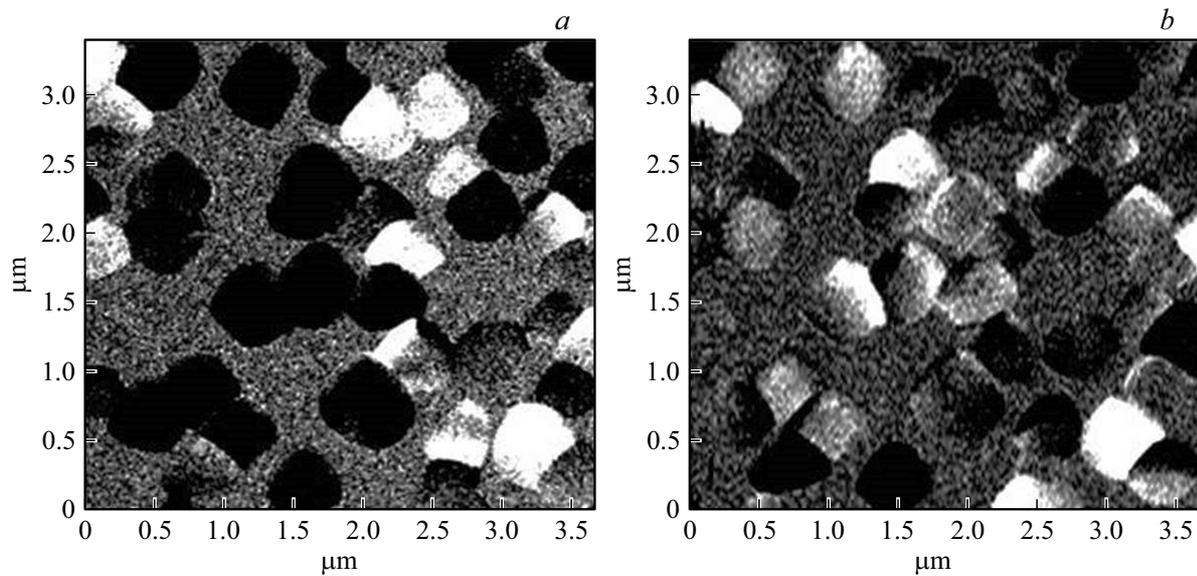


Рис. 2. Исследование пьезоэлектрических свойств пленок в режиме пьезоотклика. *a* — сигнал нормального пьезоотклика, *b* — сигнал латерального пьезоотклика. Сканирование одного участка.

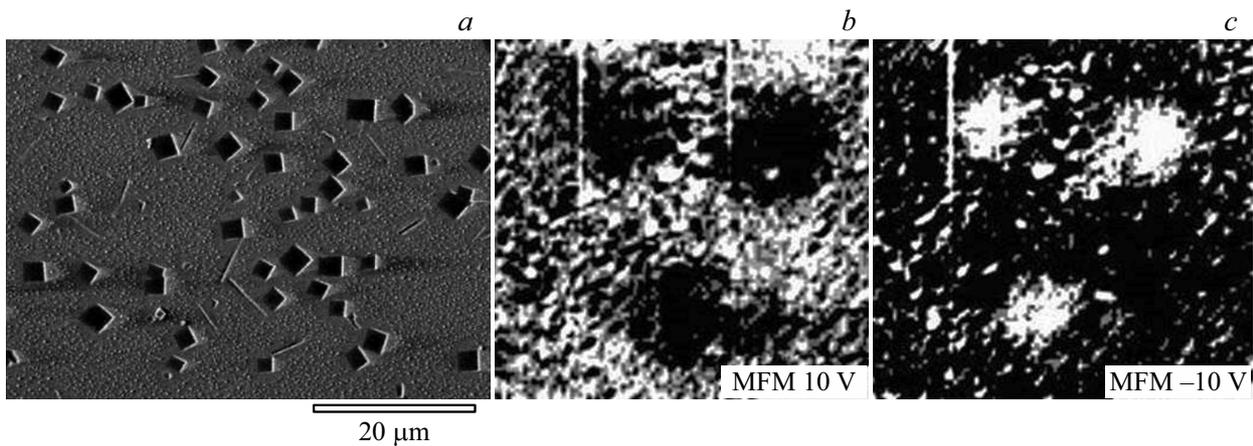


Рис. 3. *a* — РЭМ-изображение структуры $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -BFO на сапфире. *b* и *c* — магнитоэлектрическое переключение в пленках $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -BFO, полученное методом MCM при изменении напряжения на зонде +10 и -10 V соответственно (магнитоконтрастные изображения с одного участка). Размер скана $20 \times 20 \mu\text{m}$.

сталликах BFO и их высоты. Согласно [5], спиновая циклоида по отношению к оси спонтанной поляризации [111] может распространяться в двух взаимно перпендикулярных направлениях: $[\bar{1}10]$ и $[11\bar{2}]$. Нанокристаллики в пленках $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -BFO и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -BFO ориентированы преимущественно вдоль $[\bar{1}10]$. Соответственно направление [111] располагается в плоскости образца. Поскольку высота нанокристалликов существенно меньше периода спиновой циклоиды (62 nm), можно предположить, что в направлении $[\bar{1}10]$ имеется изначально ненулевой результирующий магнитный момент. Приложение электрического поля в направлении [111] приводит к дополнительному смещению подрешеток в BFO и усилению магнитного момента.

Сила взаимодействия F зонда с нанокристалликом в соответствии с [13] имеет вид

$$F = 3\mu_0 p_{m1} p_{m2} / 2\pi z^4,$$

где p_{m1} , p_{m2} — магнитные моменты зонда и нанокристаллика соответственно, z — расстояние между зондом и нанокристалликом, μ_0 — магнитная постоянная.

Угол отклонения балки кантилевера

$$\alpha \approx \text{tg } \alpha = \left. \frac{du}{dy} \right|_{y=l} = \frac{F_z l^2}{2EJ_z} = \frac{3}{2} \frac{\Delta z}{l} = \frac{3}{2} c F_z.$$

Здесь c — коэффициент обратной жесткости. Величина $1/c$ указывается в качестве жесткости в характеристис-

тиках кантилевера [14] и является одним из его важнейших параметров. Для используемого зонда параметр $1/c \sim 3 \text{ N}$. Магнитный момент зонда $\sim 10^{-16} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ [14]. Угол отклонения балки кантилевера $\sim 0.1^\circ$. Расстояние z , на которое отводится зонд на втором проходе, равно 100 nm . Подставляя значение магнитного момента зонда, коэффициент жесткости зонда и зная его угол отклонения, можно получить оценочное значение магнитного момента нанокристаллика с линейными размерами $2 \times 2 \mu\text{m}$ и высотой 20 nm : $\sim 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

В работе исследованы процессы твердофазной эпитаксии пленок феррита висмута на ромбоэдрической плоскости сапфира и визуализирована сегнетоэлектрическая доменная структура методом микроскопии пьезоотклика. Проведена оценка нормального пьезоэлектрического модуля феррита висмута $d_{33} \sim 2 \text{ pm/V}$. Предложена методика формирования систем $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}-\text{BFO}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9-\text{BFO}$ на сапфире, в которых наблюдается эффект магнитоэлектрического переключения при комнатной температуре. Получены оценочные значения магнитного момента $\sim 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ в кристалликах феррита висмута с линейными размерами $2 \times 2 \mu\text{m}$ и высотой 20 nm .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части исследования свойств пленок ферритов висмута и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099мк) в части экспериментов по синтезу пленок ферритов висмута.

Список литературы

- [1] *Catalan G., Scott J.F.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. N 24. P. 2463–2485.
- [2] *Patel R., Sawadh P.S.* // IOSR J. Appl. Phys. 2015. V. 7. N 1. P. 31–35.
- [3] *Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Viehland D.* // Phase Trans. 2006. V. 79. N 12. P. 1019–1042.
- [4] *Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.* // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 23. P. 4835–4846.
- [5] *Гареева З.В., Зvezdin A.K., Ахтарьянов Г.Ф.* // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 2. С. 99–102.
- [6] *Sando D., Agbelele A., Rahmedov D., Liu J., Rovillain P., Toulouse C., Infante I.C., Pyatakov A.P., Fusil S., Jacquet E., Carrétéro C., Deranlot C., Lisenkov S., Wang D., Le Breton J.M., Cazayous M., Sacuto A., Juraszek J., Zvezdin A.K., Bellaiche L., Dkhil B., Barthélémy A., Bibes M.* // Nature Mater. 2013. V. 12. N 7. P. 641–646.
- [7] *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2004. 480 с.
- [8] *Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. N 1. P. 014110.
- [9] *Alikin D., Turygin A., Kholkin A., Shur V.* // Nature Mater. 2017. V. 10. N 1. P. 47.
- [10] *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- [11] *Proksch R., Kalinin S.* Asylum research. PFM. 2007. P. 24. <https://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFM-ANLR.pdf>
- [12] *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П., Денисова Л.Т., Скориков В.М.* // J. Siberian Federal University. Chemistry 2. 2012. № 5. С. 146–167.
- [13] *Safarian H.* // J. Electromagn. Analys. Appl. 2009. V. 1. N 4. P.195–204.
- [14] www.ntmtdt-si.ru [Сайт производителя приборов].