

Структура и фазовый состав пленок $\text{BiFeO}_3 : \text{La}$, синтезированных методом химического осаждения из растворов

© О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, К.А. Воротилов, Н.М. Котова, А.А. Мазитов, И.С. Серегин, Н.Б. Дьяконова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

E-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru

С помощью просвечивающей электронной микроскопии, энерго-дисперсионного и рентгенофазового анализа исследованы изменения структуры и фазового состава тонких пленок BiFeO_3 и BiFeO_3 , легированных лантаном, синтезированных методом химического осаждения из растворов и отожженных в интервале температур 500–700°C. Установлено, что температура начала кристаллизации с образованием ромбоэдрической фазы BiFeO_3 составляет 500°C. При повышении температуры отжига меняется фазовый состав пленки: появляются фазы $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Легирование лантаном приводит к увеличению температуры начала кристаллизации до 550°C, при этом пленка остается однофазной до $T = 700^\circ\text{C}$.

1. Введение

Последнее время немалый интерес исследователей вызывают материалы, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, — мультиферроики [1]. Характерным представителем этого класса материалов является BiFeO_3 (BFO), который обладает рекордными значениями температуры Нееля ($T_N = 643\text{ K}$) и температуры Кюри ($T_C = 1083\text{ K}$). Для увеличения спонтанной поляризации и намагниченности BiFeO_3 легируют редкоземельными металлами, например лантаном [2,3].

Целью настоящей работы является установление влияния температуры отжига на структуру и фазовый состав пленок мультиферроиков BFO и $\text{BFO} : \text{La}$.

2. Результаты эксперимента

Пленки наносились на подложки $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Pt}$, количество лантана в исходном растворе составляло 0.5 mol.%, отжиг проводился в интервале температур 500–700°C для получения кристаллического состояния. Структура пленок исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в микроскопе *Tespa* G²30 ST при ускоряющем напряжении 300 kV и рентгенофазового анализа на дифрактометре *Rigaku* с использованием монохроматизированного излучения CoK_α . Образцы для ПЭМ-исследований подвергались механической полировке и ионному травлению на установке *Gatan PIPs 691*.

Электронно-микроскопические изображения поперечных срезов композиций свидетельствуют о том, что пленка BFO имеет толщину 160–170 nm, плотно прилегает к подложке, отслоений на межфазной границе пленка/платина не наблюдается. Толщина слоя платины составляет 150–160 nm, адгезионного слоя диоксида титана — 20–50 nm. Кристаллизация пленки BFO начинается на поверхности при $T = 500^\circ\text{C}$ с образования фазы BiFeO_3 с ромбоэдрической решеткой. При этом

большая часть пленки остается в аморфном состоянии. После отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ пленка полностью кристаллизована, размер зерен составляет 20–50 nm. ПЭМ-исследование пленки выявило структурные неоднородности: на светлопольных изображениях присутствуют области более темного контраста произвольной формы размером 0,1–0,5 μm (рис. 1, a). Карты распределения химических элементов, полученные с использованием энергодисперсионного анализа, показали, что эти области обогащены Bi и O (рис. 1, b, c). Рентгенофазовый анализ, проведенный во всем интервале

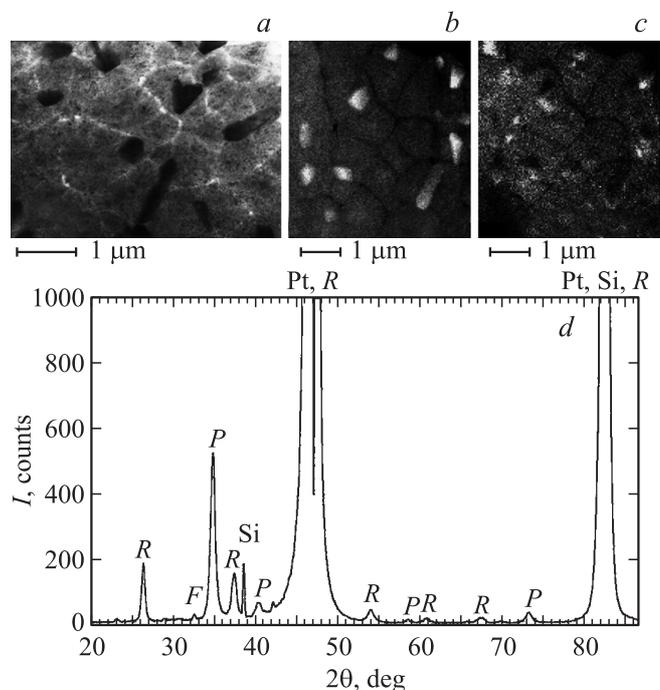


Рис. 1. Фазовый состав пленок BFO после отжига при температуре 650°C. a — ПЭМ-изображение, b — карты распределения Bi и O соответственно. d — рентгенограмма (R-фаза BFO с ромбоэдрической решеткой, F — фаза $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$, P — фаза $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

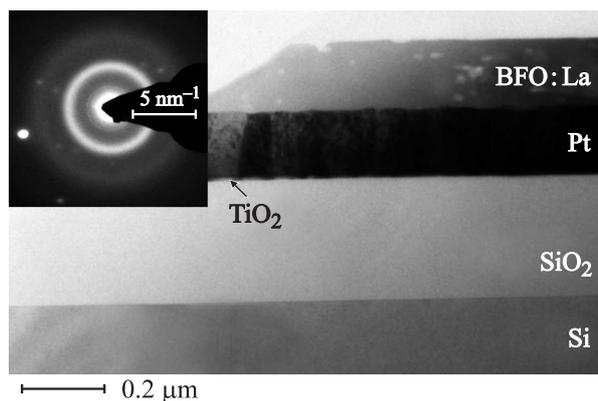


Рис. 2. ПЭМ-изображение поперечного среза и дифракционная картина от пленки BFO : La, отжиг при $T = 500^\circ\text{C}$.

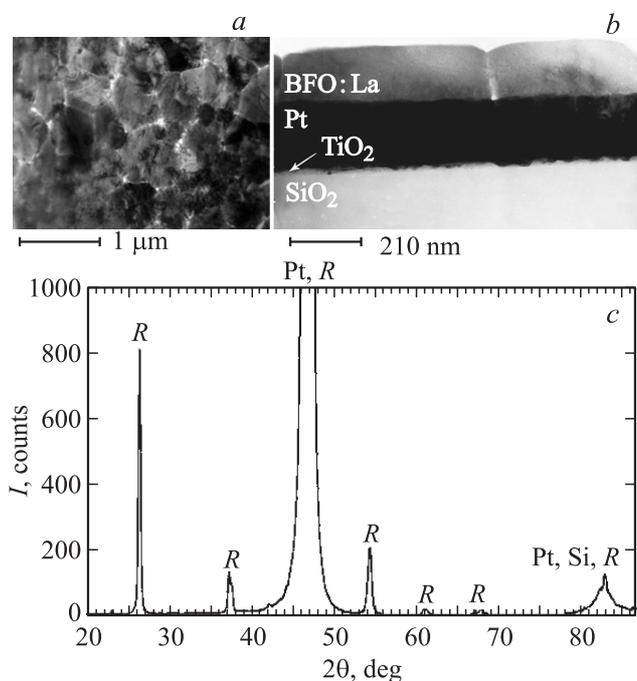


Рис. 3. ПЭМ-изображения структуры пленки BFO : La в плоскости (a) и поперечное сечение (b); c — рентгенограмма (R — фаза BFO). Отжиг при $T = 650^\circ\text{C}$.

температур отжига, показал, что в пленке присутствуют три фазы: ромбоэдрическая BiFeO_3 , фаза с высоким содержанием Bi ($\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$) с ГЦК-решеткой, а также фаза $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 1, d), причем образование фазы, обогащенной висмутом, начинается уже при $T = 550^\circ\text{C}$, а $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ — после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$.

В отличие от пленок BFO отжиг при $T = 500^\circ\text{C}$ не приводит даже к частичной кристаллизации пленок, легированных лантаном. Кристаллы ромбоэдрической фазы на поверхности пленки или слоя платины не обнаружены. На электронограмме видны аморфное гало от пленки и рефлексы от слоя платины (рис. 2). После отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ пленка кристаллизуется с

образованием столбчатых зерен ромбоэдрической фазы, по их границам располагаются поры. Структура пленок, отожженных при $T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$, принципиально не изменяется (рис. 3, a, b). Размер зерен составляет $0.3\text{--}0.5\ \mu\text{m}$. На рентгенограммах присутствуют только пики от ромбоэдрической фазы. При повышении температуры отжига наблюдается значительное увеличение высоты пика (101), что свидетельствует об увеличении количества зерен с такой ориентацией (рис. 3, c).

3. Заключение

Проведено исследование структуры и фазового состава тонких пленок BFO и BFO : La в интервале температур отжига $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Установлено, что температура начала кристаллизации ромбоэдрической фазы BiFeO_3 составляет 500°C . Размер зерен составляет $20\text{--}50\ \text{nm}$ после отжига при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$. При повышении температуры отжига меняется фазовый состав пленки: появляются фазы $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Их количество возрастает с увеличением температуры отжига. Присутствие лантана в структуре пленки приводит к увеличению температуры начала кристаллизации до 550°C , пленка остается однофазной до $T = 700^\circ\text{C}$, размер зерен составляет $0.3\text{--}0.5\ \mu\text{m}$. Таким образом, легирование пленок лантаном повышает температуру кристаллизации и предотвращает образование нежелательных фаз.

Список литературы

- [1] A.K. Zvezdin, A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov, A.P. Pyatakov, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 224 (2006).
- [2] Y.-H. Lee, J.-M. Wu, Ch.-H. Lai. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042 903 (2006).
- [3] D. Lee, M.G. Kim, S. Ryu, H.M. Jang. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222 903 (2005).