

На правах рукописи



КАРТАВЦЕВА МАРИЯ СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
ПЛЕНОК BiFeO_3 И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Москва – 2008

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук
Горбенко Олег Юрьевич

Научный консультант:

кандидат физико-математических наук
Мурзина Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Ходан Анатолий Николаевич
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина

доктор физико-математических наук, профессор,
Фетисов Юрий Константинович
Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики

Ведущая организация:


Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я.Карпова

Защита состоится “26” декабря 2008 года в 13 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, МГУ, корпус Б, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан “26” ноября 2008 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.05
кандидат химических наук

 Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В настоящее время происходит бурное развитие новой отрасли микроэлектроники – спиновой электроники (спинтроники), в которой для физического представления информации наряду с зарядом (как в электронике на базе полупроводников) используется спин носителей. Открытие в 1988 году эффекта гигантского магнетосопротивления (изменение сопротивления под действием приложенного магнитного поля) дало начало развитию этой новой области электроники, в которой уже созданы считывающие головки для жестких дисков с более высокой плотностью записи информации, сенсоры магнитного поля и новое поколение магнитной памяти MRAM (Magnetic Random Access Memory). Главная проблема спиновой электроники – это преобразование информации в форме намагниченности в электрическое напряжение. Магнитоэлектрический эффект открывает возможность изменять электрическую поляризацию приложением магнитного поля, и, наоборот, изменять намагниченность материала приложением электрического поля. Его применение открывает пути миниатюризации электронных устройств и существенной экономии энергии. Приборы, работающие на магнитоэлектрическом эффекте, в перспективе должны составить конкуренцию устройствам, использующим эффект гигантского магнетосопротивления. *Мультиферроики* дают возможность комбинировать преимущества сегнетоэлектрических и магнитных материалов.

Феррит висмута BiFeO_3 является единственным материалом, проявляющим как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) уже при комнатной температуре, что необходимо для практического применения мультиферроиков. Однако, несоизмерность сегнетоэлектрического и циклоидального магнитного упорядочения приводит к практически полному подавлению магнитоэлектрического эффекта в объемных материалах BiFeO_3 . Переход к соразмерному ферромагнитному упорядочению требует огромных магнитных полей ~ 20 Т [1]. К началу данной работы в литературе появились сообщения, что высокие значения электрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта удалось достичь в тонких пленках BiFeO_3 , полученных методом лазерного напыления [2], за счет сильных эпитаксиальных напряжений, разрушающих магнитное циклоидальное упорядочение.

К сожалению, такие методы получения структурно-совершенных напряженных эпитаксиальных пленок, как лазерное напыление или молекулярно-лучевая эпитаксия имеют мало перспектив широкого применения в массовой технологии тонкопленочных материалов. С учетом этих факторов, несомненно, является **актуальной задачей** разработка более технологичных методов осаждения пленок, как, например, метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD), а также исследовать закономерности возникновения и релаксации эпитаксиальных напряжений в полученных этим методом пленках. Не меньший интерес представляет поиск способов разрушения магнитной циклоиды в тонких пленках, в частности идея использовать размерный фактор за счет образования структурных нанодоменов, а также легирование в катионные подрешетки перовскитной структуры слоев BiFeO_3 для преодоления проблемы высоких токов утечки в конденсаторных тонкопленочных гетероструктурах на основе таких слоев.

Таким образом, основной **целью** настоящей работы было направленное получение тонких эпитаксиальных пленок и гетероструктур на основе феррита висмута BiFeO_3 , с заданными магнитными и электрическими характеристиками, методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Найти условия процесса MOCVD для получения однофазных пленок эпитаксиального качества.
2. Изучить структурные особенности пленок BiFeO_3 и влияние величины эпитаксиальных напряжений на магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение в них.
3. Получить варианты наноструктур в пленках BiFeO_3 и исследовать возможности контроля магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения за счет размерного фактора.

4. Получить тонкопленочные материалы (пленки, гетероструктуры) на основе BiFeO_3 и изучить их магнитные и электрические свойства методами SQUID магнетометрии, генерации второй оптической гармоники, атомной силовой микроскопии пьезоотклика.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

1. Впервые получены эпитаксиальные перовскитные пленки BiFeO_3 на монокристаллических подложках со структурой перовскита ((001) SrTiO_3 , (001) LaAlO_3), шпинели ((001) MgAl_2O_4) и флюорита ((001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$) методом химического осаждения их паровой фазы (MOCVD).
2. Предложен способ решения проблемы получения однофазных пленок BiFeO_3 . Пленки с заведомым избытком висмута (содержащие примесь силленит $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$) подвергаются изопиестическому отжигу на воздухе в керамическом контейнере из двухфазного геттера $\text{BiFeO}_3+\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Этот подход позволяет также устранить за счет перекристаллизации примесные ориентации фазы BiFeO_3 в пленке.
3. Показано, что начальная стадия роста пленок BiFeO_3 на монокристаллической подложке (001) SrTiO_3 отвечает образованию псевдоморфного эпитаксиального слоя. Эпитаксиальные напряжения варьируются в широких пределах в ходе механической релаксации при увеличении толщины пленок.
4. Впервые показано снижение сегнетоэлектрической температуры Кюри и температуры Нееля с ростом эпитаксиальных напряжений в пленках. Обнаружен переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами вместо перехода в параэлектрическую фазу в напряженных пленках BiFeO_3 .
5. Впервые получены эпитаксиальные варианты структуры в пленках BiFeO_3 на подложке (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Методами ГВГ и СКВИД-магнетометрии установлено разрушение магнитного циклоидного упорядочения в таких структурах с нанометрическим размером доменов.
6. Впервые получены эпитаксиальные перовскитные гетероструктуры, содержащие BiFeO_3 и твердые растворы на его основе (при легировании Nb, Ti, Cr, Mn и Lu) в качестве сегнетоэлектрического слоя и электродные слои манганитов с металлической проводимостью ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$). Изучение сегнетоэлектрических свойств конденсаторных гетероструктур методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика показало улучшение сегнетоэлектрических свойств при допировании высокозарядными катионами.

Практическая значимость настоящей работы заключается в:

1. Разработке метода синтеза тонких эпитаксиальных пленок феррита висмута и твердых растворов на его основе методом осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений, имеющим, в отличие известных из литературы физических методов напыления, большие технологические перспективы для применений в электронике.
2. Новом способе разрушения магнитного циклоидального упорядочения, не описанном ранее в литературе. Этот подход заключается в образовании вариантов нанодоменов в случае роста пленок BiFeO_3 на подложке флюорита (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Это существенно для получения больших величин магнитоэлектрического эффекта.

Полученные автором результаты использованы в экспериментальной работе по химической фотолитографии специального практикума для обучения студентов старших курсов химического факультета и факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 06-03-33070.

Личный вклад автора заключается в разработке экспериментального применения метода MOCVD для синтеза пленок BiFeO_3 , твердых растворов $\text{BiR}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($R = \text{Nb, Ti, Cr, Mn}$) и $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($R = \text{Lu}$), а также конденсаторных гетероструктур с использованием манганитов в качестве электродных слоев, реализации изопиестического отжига пленок, магнитных и электрических измерений на полученных образцах. Автор непосредственно участвовал в экспериментах по исследованию сегнетоэлектрических свойств конденсаторных гетероструктур и обработке их результатов в ходе стажировки объединенной физической лаборатории национального центра исследований (Thales/CNRS, Франция), а также в планировании,

постановке и обработке результатов всех других структурных и физических измерений, выполненных в сотрудничестве в рамках данной работы.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертационной работы отражены в 10 публикациях, в том числе в 5 статьях (в российских и зарубежных журналах) и тезисах 5 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы докладывались на международных конференциях «ICDS – 2007», Екатеринбург (2007), E-MRS Spring Meeting, Ницца (2006), E-MRS 2007 Spring Meeting, Страсбург (2007), «EuroCVD-16», Гаага (2007), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005», Москва (2005), «Функциональные материалы и высокочистые вещества», Суздаль (2008), школе-семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» Звенигород (2005), (2006).

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 172 страницах машинописного текста, иллюстрирована 119 рисунками и 24 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 185 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, цитируемой литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель исследования.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В **обзоре литературы** рассмотрен вопрос о сосуществовании магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения в перовскитах, а также условия возникновения сегнетоэлектрического эффекта. Подробно описаны существующие однофазные и композитные материалы со свойствами мультиферроиков. Рассмотрены особенности кристаллической и магнитной структуры, а также сегнетоэлектрических свойств феррита висмута, как в объемном, так и в тонкопленочном состоянии, способы контроля магнитных и электрических характеристик конденсаторных тонкопленочных структур.

В заключении сформулированы основные нерешенные проблемы в данной области и поставлены задачи исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тонкопленочных образцов

Все образцы пленок были получены на установке MOCVD с единым источником прекурсоров (импульсного типа, рис. 1) при температуре 650-750°C, общем давлении 12-18 мбар с использованием смеси летучих прекурсоров: дивалоилметаната железа и трифенилвисмута. Также проводился ряд нанесений с использованием ацетата и дивалоилметаната висмута. Конструкция дозатора обеспечивала постепенное истирание таблетки прекурсоров абразивным кругом (расход летучих комплексов 50 – 120 мг за эксперимент). Скорость истирания регулировалась скоростью подачи таблетки с помощью шагового мотора. Полученный порошок попадал в вертикальный трубчатый испаритель, куда подавался также поток газа-носителя (аргон). Расход газов контролировался электронным регулятором потока. Пары прекурсоров транспортировались по горячей линии в зону осаждения. Температура испарителя и горячей линии задавалась электронными регуляторами Метакон (Россия) и поддерживалась на уровне 250°C.

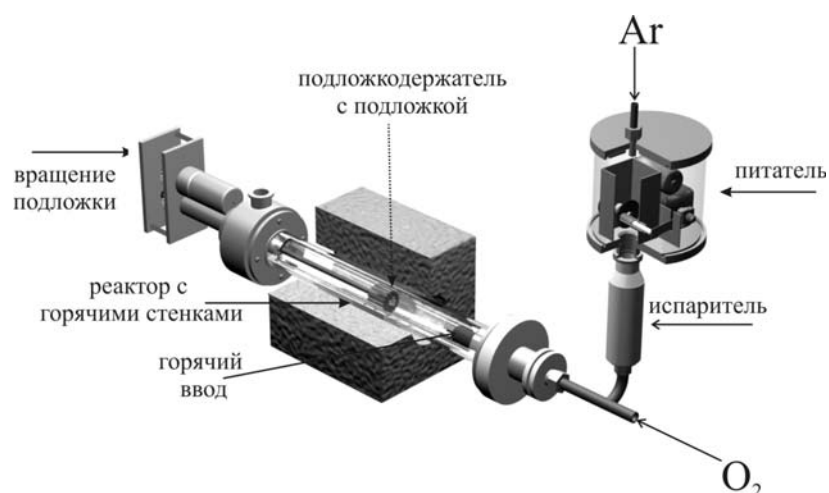


Рис.1. Схема установки MOCVD с единым источником паров прекурсоров.

Подложки крепили на массивном подложкодержателе из нержавеющей стали. В зоне осаждения газовый поток направлен перпендикулярно поверхности подложки. В ходе осаждения подложкодержатель вращался со скоростью 30 об/мин для улучшения однородности пленок. Блок подложкодержателя снабжен термопарой, спай которой расположен в 1 мм под поверхностью, на которой находится подложка. Нагрев проводился с помощью резистивной печи, снабженной отдельной термопарой, подключенной к терморегулятору.

Синтез летучих прекурсоров

Синтез летучих соединений, дипивалоилметаната железа ($\text{Fe}(\text{thd})_3$), дипивалоилметаната висмута ($\text{Bi}(\text{thd})_3$) и ацетата висмута $\text{Bi}(\text{ac})_3$ проводили по методикам описанным в литературе. Очистку полученных соединений осуществляли препаративной вакуумной сублимацией в стеклянной ампуле при динамическом вакууме 10^{-2} мм.рт.ст. Индивидуальность полученных летучих прекурсоров проверяли методами ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса и С, Н – элементного анализа.

Синтез двухфазного керамического геттера $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Для синтеза с использованием метода химической гомогенизации растворы нитратов железа и висмута известной концентрации, определенной гравиметрически, смешивались в соотношении $\text{Fe}/\text{Bi} = 1.5$, беззольные фильтры пропитывались полученным раствором и сушились при 120°C в сушильном шкафу. Высохшие фильтры сжигались, полученный остаток прокаливали в алундовых тиглях в течение 3 часов при 600°C , затем растирали в порошок и прессовали таблетки. Затем таблетки спекались в течение 35 ч при 750°C .

Методы исследования

Определение концентрации исходных растворов нитратов металлов проводилось гравиметрически. Навески растворов массой 2.5-3 г помещались в (доведенные до постоянной массы) прокаленные кварцевые тигли и медленно упаривались досуха без кипения, остаток нитратов также медленно разлагали до образования весовой формы. Разложение проводилось при температуре 600°C до образования Fe_2O_3 и Bi_2O_3 .

Микроструктура пленок изучалась при помощи *сканирующей электронной микроскопии* на микроскопе JEOL JSM-840A и на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения LEO Supra 50 VP (Zeiss, Германия).

Элементный анализ всех исследованных пленок проводили методом электронно-зондового рентгенолокального микроанализа (РЛА) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840A (Япония) с системой анализа PGT IMIX при ускоряющем напряжении 20кВ, время накопления сигнала 90 с, анализ проводили в 3-4 точках, затем полученные данные усреднялись. Энергодисперсионный датчик, подключенный к микроскопу, позволял получать усредненный состав пленок по методу РЛА с использованием процедуры ZAF-коррекции. В случае самых тонких пленок (толщина менее 200 нм) такой анализ может иметь значительную ошибку из-за неоднородного распределения химических элементов в области возбуждения

характеристического рентгеновского спектра, включающего линии элементов пленки и подложки. В этом случае, сначала контролировали состав для более толстой пленки (400-500 нм), а затем пропорционально сокращали время осаждения для получения в идентичных условиях эксперимента более тонкой пленки, контролируя рентгенографически соответствие фазового состава толстых и тонких пленок. Толщины пленок оценивали в предположении их пропорциональности ослаблению характеристического рентгеновского излучения элементов подложки, нормируя на образец пленки известной толщины 700 нм.

Для калибровки данных рентгеноспектрального микроанализа использовалась **рентгенофлуоресцентная спектроскопия** (РФЛА). Измерение рентгеновской флуоресценции стандартных образцов с известным соотношением Bi/Fe проводили при напряжении источника питания 40 кВ и токе 0.5 мА на портативном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан» с молибденовым анодом и кристаллом-анализатором LiF (200) (ЗАО «Спектрон-Оптел», Санкт-Петербург). Концентрация предварительно приготовленных растворов нитратов железа и висмута определялась методом комплексонометрического титрования. Для титрования использовались растворы ЭДТА, нитрата свинца и ацетатный буфер 0.1 М (рН = 5.5). Затем для подготовки образцов-излучателей раствором аммиака осаждали гидроксиды железа и висмута из растворов соответствующих нитратов. Высушенные и перетертые для измельчения осадки наносились на целлюлозные фильтры марки «синяя лента», служившие в качестве подложек для образцов-излучателей.

Было установлено, что состав по данным РФЛА хорошо соответствует данным о фазовом составе, полученным методом рентгеновской дифракции. Для пленок толщиной свыше 300 нм результаты РФЛА и РЛА хорошо описываются эмпирическим линейным соотношением для атомного содержания металлических компонентов пленки: $\text{Bi/Fe (РЛА)} = (0.87 \pm 0.04) * \text{Bi/Fe (РФЛА)} \pm 0.03$, что использовали далее для уточнения данных РЛА.

Определение фазового состава, параметров элементарных ячеек и ориентации пленок производили методом **рентгеновской дифракции** в геометрии $\theta/2\theta$. Исследования проводили на дифрактометрах: 1) D5000 Siemens; 2) Seifert PTS3003; 3) Rigaku D/MAX-2500 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$, с графитовым монохроматором). Графитовый монохроматор, не позволяет разделить линии $\text{K}_{\alpha 1}$ и $\text{K}_{\alpha 2}$. Типичные условия записи спектров: угловое разрешение $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, время накопления сигнала 1 с. Подложка использовалась как внутренний стандарт. Идентификацию фаз проводили с использованием баз данных JCPDS. Карты сканирования кристаллической решетки в обратном пространстве были получены на четырехкружном дифрактометре Panalytical X'Pert PRO (Phillips), снабженном германиевым монохроматором, с использованием линии $\text{K}_{\alpha 1}$ меди ($\lambda = 1.54046 \text{ \AA}$) в институте фундаментальной электроники его сотрудником М. Бибесом (France). Для представления данных об ориентации BiFeO_3 ниже используются как ромбоэдрические (гексагональные), так и псевдокубические наборы отражений, что оговаривается в каждом случае.

Для пленок BiFeO_3 на полужке $\text{SrTiO}_3(001)$ для псевдокубических пиков типа $(00l)$ были получены кривые качания, которые дают информацию относительно углового распределения (рассеяния) ориентаций оси c по отношению к нормали плоскости подложки. Ширина пика дает информацию о распределении ориентаций вдоль нормали к плоскости пленки. φ -сканирование выполнялось при фиксированных углах θ и χ . Построение полюсных фигур может быть сведено к выполнению набора φ -сканов при различных значениях угла наклона φ .

Для измерения параметров решетки в плоскости использовались асимметричные отражения, представленные на картах обратного пространства. Для получения значений параметров делались многочисленные ω сканы при различных фиксированных значениях 2θ . По картам зависимости (θ, ω) можно представить обратное пространство $(q_{//}, q_{\perp})$, пересчитав значения координат согласно уравнениям:

$$q_{//} = \sin\theta \sin(\theta - \omega), \quad q_{\perp} = \sin\theta \cos(\theta - \omega)$$

Карты обратного пространства позволяют оценить природу напряженного состояния пленки. Если значения $q_{//}$ пленки, и подложки равны, то можно сделать вывод, что пленка находится в псевдоморфном состоянии.

Исследование пленок методом *просвечивающей электронной микроскопии* было проведено в лаборатории физической металлургии в Университете г. Пуатье (CNRS LMP, Université de Poitiers, France) ее сотрудником Ф. Пайу на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2200FS с ускоряющим напряжением 200kV (пространственное разрешение 0.23 нм) и омега-фильтром.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом *атомно-силовой микроскопии*. (AFM). Изображения поверхности получали при комнатной температуре на воздухе с помощью сканирующего зондового микроскопа. Эксперименты по атомно-силовой микроскопии были выполнены в объединенной физической лаборатории национального центра исследований (Thales/CNRS, Франция) ее сотрудником С. Фюзилем на приборе VEECO Multimode Nanoscope IV. Использовали стандартные кантилеверы из нитрида кремния (Si_3N_4). Области сканирования варьировали от $2 \times 2 \text{ нм}^2$ до $8 \times 8 \text{ мкм}^2$. Обработку результатов атомно-силовой микроскопии (построение топографических поверхностей) проводили с использованием пакета прикладных программ. Также определение среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок проводили на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Aura (Россия) в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии при температуре 25 °С. Обработку изображений производили с использованием программного модуля Image analysis.

Магнитные измерения пленок проводились на SQUID – магнетометре MPMS (Quantum Design, Thales/CNRS). Измерения выполняли в температурном интервале от 2 до 380K и в магнитных полях до 5,5 Тл. Циклы гистерезиса измерялись при 5, 10 К и 300 К в магнитном поле до 5.5 Тл, приложенном как в плоскости пленки, так и перпендикулярно последней. В случае тонких пленок при низких температурах магнитные примеси в полойке могут вносить заметный вклад в магнитный сигнал образцов, который вычитали с использованием данных холостых измерений намагниченности монокристаллических подложек.

Для изучения локального сопротивления конденсаторных гетероструктур и его гомогенность без влияния макроскопических дефектов использовался *метод отображения сопротивления растекания*. Измерения проводились на приборе (VEECO Multimode Nanoscope IV, Résiscope) в контактной моде АФМ с использованием проводящего зонда (алмаз, допированный бором), находящегося в контакте с поверхностью образца с получением данных о рельефе по методу постоянной силы.

Прямое измерение сегнетоэлектрических свойств феррита висмута было осуществлено на конденсаторных гетероструктурах методом *атомной силовой микроскопии пьезоотклика (PFM)* на приборе VEECO Multimode Nanoscope IV в сотрудничестве с С. Фюзилем. Этот метод позволяет одновременно изучать топографию, а также определять направление вектора поляризации. Техника микроскопии пьезоотклика основана на обратном пьезоэлектрическом эффекте, который отражает линейную связь между электрическими и механическими свойствами материала. В качестве верхнего электрода использовали проводящий зонд микроскопа, в качестве нижнего - пленки перовскитных манганитов, имеющих переход металл-диэлектрик: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. По изображениям фаз и амплитуд (в плоскости и перпендикулярно плоскости образца) нормальных и торсионных вибраций кантилевера анализировалась доменная структура образцов. Пьезоэлектрический коэффициент пропорционален составляющей поляризации вне плоскости - $d_{33} = \epsilon_{33} Q P_3$. Сигнал, который дает PFM, пропорционален $|d_{33}| V_{AC}$, где V_{AC} возбуждающее переменное напряжение. Разница фаз сигнала вне плоскости, когда компонента поляризации P_z положительная или отрицательна, должны составлять 180°. Так же как и компонента поляризации вне плоскости, пьезоэлектрический коэффициент d_{33} меняет знак при обращении поляризации. Также были получены циклы фазы вибраций кантилевера, позволяющие определить коэрцитивные поля и циклы пьезоэлектрического коэффициента, пропорционального поляризации.

Изучение сегнетоэлектрических свойств пленок было осуществлено методом *генерации второй оптической гармоники*. Эксперименты были осуществлены в лаборатории нелинейной оптики физического факультета МГУ к.ф. - м.н. Мурзиной Т.В. В качестве источника излучения накачки использовался лазер на кристалле $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ с длиной волны 1064 нм, частотой повторения импульсов 25 Гц, длительностью импульса 15 нс и пиковой плотностью мощности 10 МВт/см². Измерения проводились в температурном интервале от 25 до 750°C со скоростью нагрева 3 К/мин. Часть образцов нагревалась только до температуры 600-650°C во избежание потерь оксида висмута пленкой. Сигнал от исследуемого образца нормировался на пиковую плотность мощности лазера излучения с целью исключения погрешностей, связанных с нестабильностью работы лазера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация процесса осаждения пленок

Отсутствие на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ области гомогенности для BiFeO_3 [3] усложняет задачу получения однофазных пленок методом МOCVD. Поэтому в начале работы по получению пленок феррита висмута была проведена *оптимизация условий осаждения*. Изначально, в качестве прекурсора висмута нами был выбран известный из литературы трифенилвисмут (BiPh_3), с использованием которого была проведена серия экспериментов по изучению зависимости состава пленок BiFeO_3 от температуры напыления. Был осуществлен ряд нанесений при температурах 650 - 750°C и общем давлении кислорода 12-18 мбар. Было установлено, что при достаточно низких температурах осаждения (650-690°C) в пленках наблюдается недостаток висмута, что вероятно связано с высокой термической устойчивостью трифенилвисмута (BiPh_3). Повысить содержание висмута в пленке можно путем повышения температуры осаждения, однако, этот путь оказывается неэффективным, так как выше 740°C в пленке наблюдаются признаки интенсивного плавления, приводящего к нарушению сплошности пленки. Интересно, что эта температура на 40 град. ниже равновесной температуры появления эвтектик в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на воздухе [3], что вероятно связано с понижением температуры появления жидких фаз при уменьшении $P(\text{O}_2)$. Требуется увеличить время пребывания пара прекурсоров в горячей зоне реактора для увеличения степени его превращения в материал пленки. На рис. 2. показана зависимость мольного соотношения Bi/Fe в пленке от среднего времени пребывания паров прекурсоров в горячей зоне реактора, рассчитанного с учетом скорости газового потока и геометрии реактора. Время пребывания прекурсоров в горячей зоне реактора было определено как:

$$t_{res} = \frac{l_{\text{ввод} \rightarrow \text{подложка}}}{v_{\text{лин.}}}, \text{ а } v_{\text{лин.}} = \frac{L_V}{s_{\text{ввод}}} \cdot \frac{P_{\text{атм.}}}{P_{\text{эксн.}}} \cdot \frac{T_{298}}{T_{\text{ввод}}}, \quad (1)$$

где $v_{\text{лин.}}$ - линейная скорость потока (м/с), $l_{\text{ввод} \rightarrow \text{подложка}}$ расстояние между вводом прекурсоров и подложкой (м), L_V – суммарный расход газов при нормальных условиях (л/ч), s – площадь сечения газового ввода (м²), $P_{\text{эксн.}}$ - общее давление в реакторе (атм). Варьирование t_{res} проводилось за счет изменения L_V и $P_{\text{эксн.}}$. Коэффициент обогащения пленки железом $K_{\text{Fe}/\text{Bi}(\text{нар}/\text{пл.})}$ определяли как

$$K_{\text{Fe}/\text{Bi}(\text{нар}/\text{пл.})} = \left(\frac{v_{\text{Fe}}}{v_{\text{Bi}}} \right)_{\text{нар}} / \left(\frac{v_{\text{Fe}}}{v_{\text{Bi}}} \right)_{\text{пл.}}, \quad (2)$$

где $\left(\frac{v_{\text{Fe}}}{v_{\text{Bi}}} \right)_{\text{нар}}$ - мольное соотношение металлов в паре прекурсоров.

На зависимости мольного соотношения Bi/Fe в пленке от времени пребывания прекурсоров в сфере реакции наблюдаются две характерные области (рис. 2). В первой области – *кинетической* - наблюдается резкое понижение содержания висмута в пленке по сравнению со смесью прекурсоров, что, как уже было сказано выше, можно объяснить высокой термической

стабильностью ViPh_3 , то есть низкой скоростью его распада. Этому отвечают и следующие наблюдения: появление при осаждении в условиях этой кинетической области обогащенных висмутом слоев на стенках реактора, а также подложодержателе и даже на обратной стороне подложки, то есть на поверхностях, которые заведомо имеют более высокую температуру, чем рабочая сторона подложки, обращенная непосредственно к газовому потоку. Повышенная термическая стабильность висмутового прекурсора подразумевает преимущественное осаждение Vi_2O_3 на наиболее горячих поверхностях по ходу газового потока.

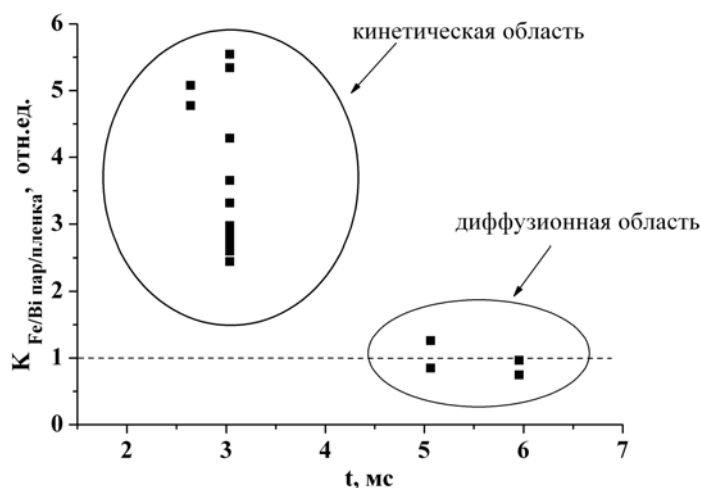


Рис. 2. Зависимость мольного соотношения Vi/Fe в пленке от времени пребывания прекурсоров в сфере реакции ($T = 700^\circ\text{C}$).

Таблица 1. Оптимизированные условия осаждения пленок.

Параметр	Значение
Температура подложки, $^\circ\text{C}$	700-730 (в зависимости от используемой подложки)
Общее давление в системе, мбар	18
Поток кислорода, л/ч	7,5
Поток аргона, л/ч	3
Температура испарителя, $^\circ\text{C}$	250
Температура горячей линии, $^\circ\text{C}$	250

При увеличении t_{res} происходит переход в другую область – *диффузионную*, когда состав пленки не определяется уже разницей в кинетике распада прекурсоров, протекающего в этом случае за характерное время меньше t_{res} , а коэффициент обеднения пленки висмутом $K_{\text{Fe/Bi(пар/пл.)}}$ мало отличается от 1. Он не изменяется при дальнейшем увеличении t_{res} , так как определяющие состав пленки коэффициенты диффузии молекул прекурсоров в газовой фазе близки. Одновременно прекращается осаждение висмута на обратной стороне подложки, куда пары висмутового прекурсора могут проникать только достаточно медленно (за счет диффузии в газовой фазе). Можно сделать вывод, что использование повышенных величин (18 мбар) общего давления в реакторе и парциального давления кислорода, а также уменьшение линейной скорости газового потока для того, чтобы термолит и окисление ViPh_3 в газовой фазе успевали происходить, позволяет сблизить соотношение Vi/Fe в паре прекурсоров и в пленке. В таблице 1 приведены найденные нами оптимальные условия получения пленок ViFeO_3 .

Высокая термическая устойчивость $\text{Vi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и, следовательно, сложность получения однофазных пленок, подтолкнула нас к поиску новых, термически менее стойких прекурсоров. Нами были выбраны и синтезированы известные из литературы ацетат $\text{Vi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и дипивалоилметанат висмута $\text{Vi}(\text{thd})_3$. Для сравнения свойств пленок феррита висмута,

полученных с использованием разных прекурсоров, был проведен ряд экспериментов по напылению пленок BiFeO_3 на подложку титаната стронция (001) SrTiO_3 из различных прекурсоров в идентичных условиях. Мольное соотношение металлов в смеси прекурсоров, а также время напыления пленки было одинаковым для всех экспериментов. Комплексное исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа, рентгенолокального микроанализа, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии позволило сделать следующие выводы. Наименьшее количество висмута наблюдается в случае пленок, полученных с использованием ацетата висмута, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Это можно объяснить гидролизом и термораспадом ацетата висмута еще до попадания его паров в реактор. Кроме того, из сравнения морфологии поверхности и шероховатости пленок, полученных из разных прекурсоров (R_s 11 ± 1 нм, 14 ± 1 нм, 5 ± 1 нм при использовании $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{Bi}(\text{thd})_3$, соответственно), можно сделать вывод, что пленки, полученные с использованием $\text{Bi}(\text{thd})_3$ наиболее гладкие, что может быть существенно для сегнетоэлектрических свойств.

Рентгенофазовый анализ полученных пленок показал присутствие ориентированной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при избытке железа и кубической фазы силленита $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$ при избытке висмута. Полученные данные отвечают равновесиям фазовой диаграммы системы Bi_2O_3 - Fe_2O_3 , известным из литературы [3]. Образование силленита на поверхности матрицы фазы BiFeO_3 связано с интенсивным массопереносом оксида висмута вдоль поверхности растущей пленки. Действительно, линейный скан интенсивности пиков FeK и BiL в спектре РЛА пленки Bi-Fe-O с избытком силленита показывает, что содержание железа практически постоянно вдоль всего скана, а содержание висмута резко понижается на открытой поверхности матрицы фазы BiFeO_3 . Следует отметить, что характер выделения вторых фаз в пленках, полученных методом МOCVD, отличается от описанного в литературе для пленок, полученных методом лазерного напыления [4]. В последнем случае, в пленках, обогащенных железом, наблюдается выделение α - Fe_2O_3 или γ - Fe_2O_3 . Это можно объяснить более низкими значениями парциального давления кислорода, используемыми в физических методах напыления. Необходимо отметить, что в физической литературе богатую висмутом вторую фазу, выделяющуюся в пленках BiFeO_3 , часто интерпретируют как Bi_2O_3 . На наш взгляд, это не совсем верно. Однозначно можно утверждать только, что выделяющаяся фаза является кубической с параметром решетки ~ 10.2 Å (пространственная группа $I23$). Из модификаций Bi_2O_3 этому условию отвечает только γ -форма, изоструктурная силлениту. По картине дифракции невозможно надежно различить изоструктурные соединения γ - Bi_2O_3 и $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$, хотя последний обладает несколько меньшим параметром (10.183 Å против 10.268 Å у γ - Bi_2O_3). Наблюдаемые в пленках параметры образующейся примесной фазы лучше соответствуют силлениту. Следует также учитывать, что γ - Bi_2O_3 метастабилен и без закалки превращается в стабильную моноклинную α -форму ниже 813 К, а силленит является термодинамически стабильной фазой, равновесной с BiFeO_3 во всем температурном интервале ниже 1058 К. Поэтому, если фаза со структурой силленита наблюдается в пленке, то она скорее должна содержать висмут и железо, чем быть чистым оксидом висмута.

Таким образом, мы показали, что процесс осаждения пленок BiFeO_3 методом МOCVD может быть оптимизирован для воспроизводимого получения пленок заданного катионного состава. Наблюдающиеся вторые фазы в пленках соответствуют известной из литературы равновесной фазовой диаграмме Bi_2O_3 - Fe_2O_3 .

Изопиестистический отжиг пленок

В нашей работе был предложен способ принципиального решения проблемы инконгруэнтности процесса осаждения пленок BiFeO_3 для пленок с заведомым избытком висмута, посредством использования изопиестистического отжига на воздухе (т.е. при парциальном давлении кислорода 0.21 атм) в керамическом контейнере, изготовленном из двухфазного композита BiFeO_3 + $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Для этого образец помещался поверхностью пленки вниз в углубление конической формы в таблетке геттера, сверху накрывался другой таблеткой

геттера. Затем данная конструкция помещалась в платиновый тигель и сверху засыпалась порошком того же геттера и накрывалась сверху другим платиновым тиглем (рис.3а).

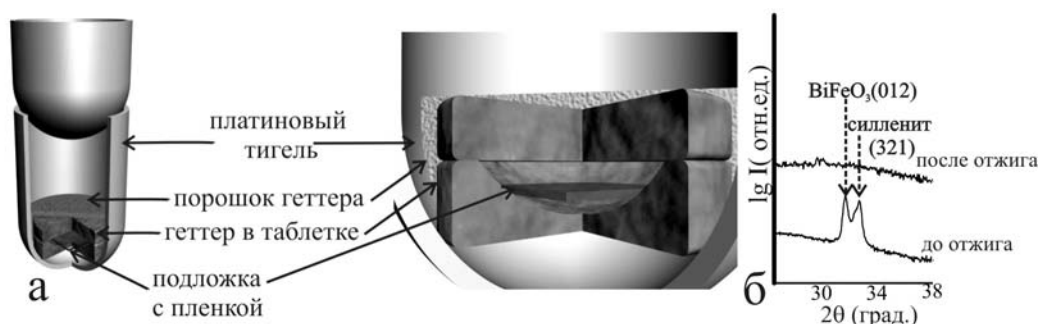
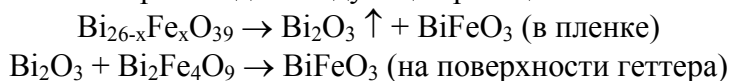


Рис. 3. а) Схема изопиестического отжига; б) фрагмент θ - 2θ рентгенограммы пленки до и после отжига.

Так как парциальное давление оксида висмута над смесью фаз феррита висмута и силленита выше, чем над смесью фаз феррита висмута и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, то фаза с избытком висмута может быть удалена с поверхности с помощью отжига в контейнере, состоящем из фаз BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Использование двухфазного геттера позволяет зафиксировать давление пара Bi_2O_3 меньшее, чем его равновесное давление над фазой силленита в равновесии с BiFeO_3 (согласно правилу фаз Гиббса). При отжиге происходят следующие реакции:



Таким образом, при отжиге в контейнере из материала геттера силленит, расположенный преимущественно на поверхности пленки диссоциирует с удалением оксида висмута и образованием феррита висмута BiFeO_3 . Отжиг производился на воздухе в течение 3 ч каждый раз при температурах 715, 730 и 745°C.

В результате экспериментов было установлено, что после отжига при температуре 745°C силленит полностью удаляется с поверхности пленки, кроме того удаляется примесная ориентация BiFeO_3 , наблюдавшаяся в ряде полученных пленок (рис. 3б). При этом не наблюдается сдвига псевдокубических отражении (001) фазы BiFeO_3 , т.е. не происходит заметного изменения кислородной стехиометрии или релаксации напряжений в пленке BiFeO_3 , что должно было бы приводить к изменению параметров решетки. Итак, изопиестический отжиг на воздухе в керамическом контейнере позволяет принципиально решить проблему инконгруэнтности процесса осаждения пленок BiFeO_3 и улучшить их ориентационные характеристики.

Эпитаксиальные пленки BiFeO_3 на $(001)\text{SrTiO}_3$.

После необходимой оптимизации нами были получены однофазные эпитаксиальные пленки BiFeO_3 . Эпитаксиальный характер этих пленок был подтвержден методами рентгенографии. Так на θ - 2θ скане однофазной эпитаксиальной пленки $\text{BiFeO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (001) наблюдаются только отражения (001) феррита висмута (рис.4а). Наблюдаются ромбоэдрические отражения серии (101), отсутствие расщепления позволяет упрощенно рассматривать их как псевдокубические отражения типа (001). Вертикальные линии указывают на положения пиков (001) для объемного стандарта, что говорит о напряженном состоянии пленок. Данные ф-сканирования для пленки и подложки (рис. 4б) подтверждают *эпитаксиальный рост* BiFeO_3 на подложке SrTiO_3 по типу “куб-на-куб”. Ширины пиков на полувысоте составляют ($\text{FWHM}_{\text{пленки}} = 0.4$ град., $\text{FWHM}_{\text{подложки}} = 0.2$ град.). Кривые качания для отражений (004) обнаруживают ширины типичные для гетероэпитаксиального роста перовскитов (рис.4в).

Аналогичные закономерности были найдены для пленок BiFeO_3 на монокристаллических подложках шпинели (001) MgAl_2O_4 .

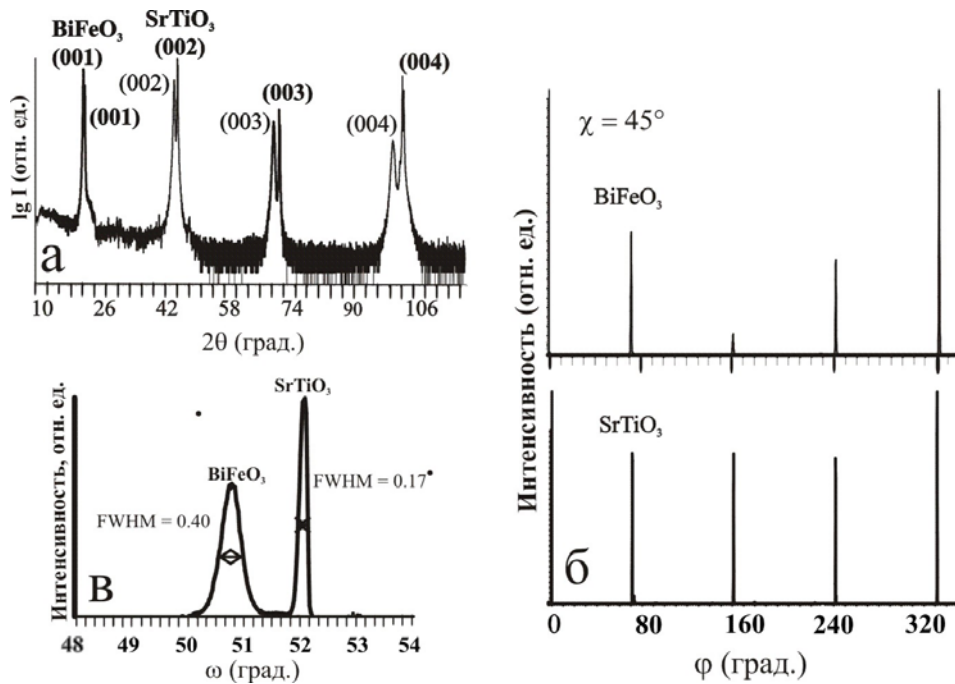


Рис. 4. а) θ - 2θ скан однофазной эпитаксиальной пленки $\text{BiFeO}_3 / \text{SrTiO}_3(001)$ (S – SrTiO_3 , B – BiFeO_3); б) ϕ -сканы для псевдокубических отражений (220) пленки BiFeO_3 (вверху) и подложки SrTiO_3 (внизу); в) Кривые качания (ω - сканы) для пленки и подложки (отражение (004)).

Как известно, напряжения в эпитаксиальных тонких пленках обусловлены в основном рассогласованием параметров решеток эпитаксиального слоя и подложки. Для изучения влияния эпитаксиальных напряжений на свойства пленок феррита висмута была приготовлена серия пленок $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ с различной толщиной. Из рентгеновских данных были рассчитаны эпитаксиальные напряжения в приближении модели однородной биаксиальной деформации с использованием формул:

$$\sigma_{//} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{\perp} \text{ и } \sigma_{\perp} = 0, \quad (4)$$

где $\sigma_{//}$ и σ_{\perp} - азимутальная и нормальная компоненты тензора напряжений для пленки, E – модуль Юнга (для расчетов было использовано значение 100 ГПа, типичное для перовскитов), ν - соотношение Пуассона, равное $1/2$ для идеального упругого состояния, ε_{\perp} - нормальная компонента тензора деформации, рассчитанная по формуле $\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta d}{d_{cm}}$, где $\Delta d = d_{cm} - d_{\text{пленка}}$, d_{cm} – стандартное, а $d_{\text{пленка}}$ – наблюдаемое значение для отражения (001) (в псевдокубической установке). Для полученной серии пленок были найдены величины напряжений $\sigma_{//}$: 0.27, 0.36, 0.6, 1, 1.64 ГПа. На рис.5 приведены фрагменты $\theta - 2\theta$ сканов для серии пленок с различной толщиной, откуда можно видеть, что напряжения постепенно релаксируют с ростом толщины. Необходимо отметить, что наблюдающийся значительный сдвиг рефлексов не может быть объяснен вариацией катионного или кислородного состава, так как область гомогенности у фазы BiFeO_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ практически отсутствует, а индекс кислородной нестехиометрии не превышает 0.01 [5].

Процесс релаксации эпитаксиальных напряжений зависит от реза монокристаллической подложки. При отклонениях реза подложки от плоскости (001) ее поверхность состоит из террас кристаллографических плоскостей (001), ширина которых уменьшается с увеличением угла реза. В этом случае релаксация эпитаксиальных напряжений происходит постепенно. В случае минимальных значений угла реза, размер террас очень велик, что стабилизирует материал тонкой пленки в виде псевдоморфного слоя до больших толщин. В результате непрерывность

процесса релаксации эпитаксиальных напряжений нарушается: при достижении критической толщины псевдоморфного слоя начинается релаксация.

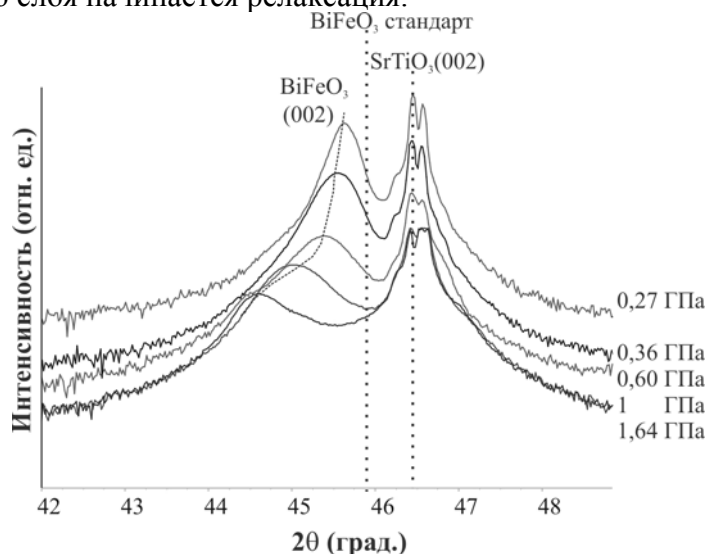


Рис. 5. Фрагменты $\theta - 2\theta$ сканов для серии пленок $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ по толщине, различающихся по величине эпитаксиальных напряжений.

Карты сканирования обратной решетки для двух различно напряженных пленок $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{SrTiO}_3$ позволяют видеть, что более тонкая пленка (100 нм, рис. 6а) псевдоморфна, о чем говорит совпадение периодов решеток в плоскости интерфейса q_{\parallel} для пленки и подложки, а более толстая (150 нм, рис. 6б) пленка в значительной степени релаксирована, так как максимум отражения пленки близок к линии $\theta-2\theta$ скана, проходящего через максимум отражения материала подложки.

Таким образом, нами показано, что рост пленок $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ начинается как псевдоморфный эпитаксиальный рост по типу “куб-на-куб”. При толщинах свыше 100 нм происходит постепенная релаксация возникающих при таком росте напряжений.

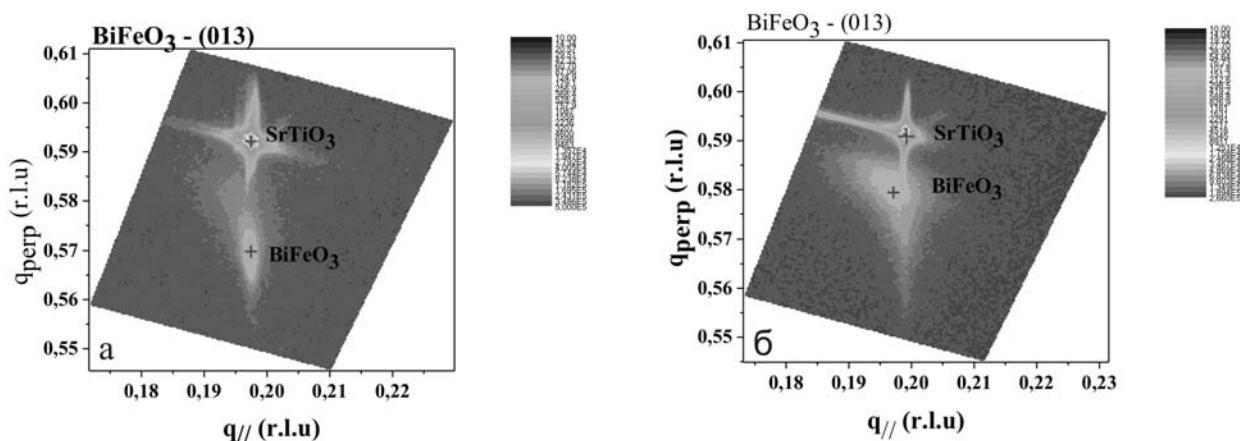


Рис. 6. Карты сканирования обратной решетки для псевдоморфной (а) и частично релаксированной (б) пленок $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Физические свойства напряженных пленок BiFeO_3 на $(001)\text{SrTiO}_3$.

Изучение зависимости магнитных свойств пленок от напряжений показало значительное повышение намагниченности в сильно напряженных эпитаксиальных пленках. Так, намагниченность насыщения (M_s) практически полностью релаксированной пленки составила 6 э.м.е./см³ (рис.7), что близко к значениям для релаксированных пленок BiFeO_3 , полученных

методом лазерной абляции, и порядка 30 э.м.е./см^3 - для сильно напряженной (псевдоморфной) пленки, что также хорошо соотносится с данными литературы.

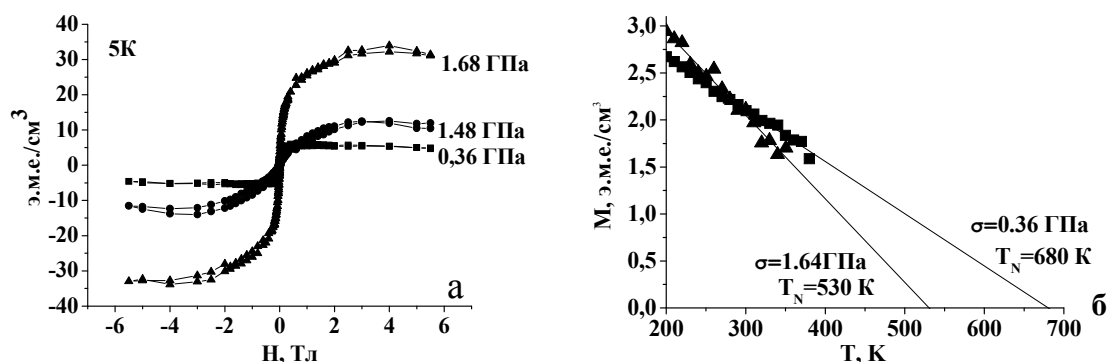


Рис.7. а) Полевые зависимости намагниченности пленок $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ SrTiO}_3$, полученные при температуре 5К, изменение намагниченности с ростом эпитаксиальных напряжений; б) Температурная зависимость намагниченности для двух пленок $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$: содержащей псевдоморфный слой и частично релаксированной, в поле $0,1 \text{ Т}$.

Кроме того, измерение температурных зависимостей намагниченности позволяет оценить температуру Нееля в случае напряженных и релаксированных образцов методом предложенным в [6]. Намагниченность, обусловленная небольшим скосом магнитных моментов, в целом упорядоченных антиферромагнитно, практически линейно уменьшается с температурой (за исключением области температур непосредственно вблизи температуры Нееля, где намагниченность быстро падает до 0 – пренебрежение этим фактом почти не влияет на наклон линейной области). Тот факт, что выше температуры Нееля магнитный момент скошенного антиферромагнетика должен быть близок к нулю, позволяет линейной экстраполяцией температурной зависимости намагниченности в области температур 200 - 350 К определить температуру Нееля для напряженных и релаксированных пленок BiFeO_3 . Результат такой экстраполяции можно видеть на рис. 7(б). Полученная для практически полностью релаксированной пленки температура Нееля хорошо соотносится с данными литературы для монокристалла BiFeO_3 .

Итак, было установлено, что с ростом эпитаксиальных напряжений увеличивается намагниченность, что говорит о разрушении магнитного циклоидального упорядочения. Было показано, что температура Нееля понижается с ростом напряжений, но влияние напряжений на магнитное упорядочение (сдвиг вниз температуры Нееля) оказывается заметным только при больших напряжениях (в псевдоморфном состоянии пленки), а при напряжениях меньших $0,6 \text{ ГПа}$ оно пренебрежимо мало. Таким образом, следует ожидать значительной величины магнитоэлектрического эффекта при комнатной температуре в пленках BiFeO_3 на $(001) \text{ SrTiO}_3$, находящихся в псевдоморфном состоянии.

Сегнетоэлектрические свойства пленок были изучены методом генерации второй оптической гармоники, дающим уникальную возможность исследовать мультиферроики благодаря высокой чувствительности, как к сегнетоэлектрическим, так и к магнитным свойствам материала.

Температурные зависимости ГВГ в двух наименее напряженных пленках $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ SrTiO}_3$ (Рис. 8) показывают резкий рост интенсивности ГВГ ниже температуры Нееля T_N . Так как сигнал ГВГ, связанный собственно с магнитным упорядочением, мал по сравнению с сигналом, обусловленным сегнетоэлектрической поляризацией, то такой рост свидетельствует о взаимосвязи между сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным поведением в мультиферроике, то есть об изменении спонтанной поляризации в пленке в результате формирования циклоидной магнитной структуры.

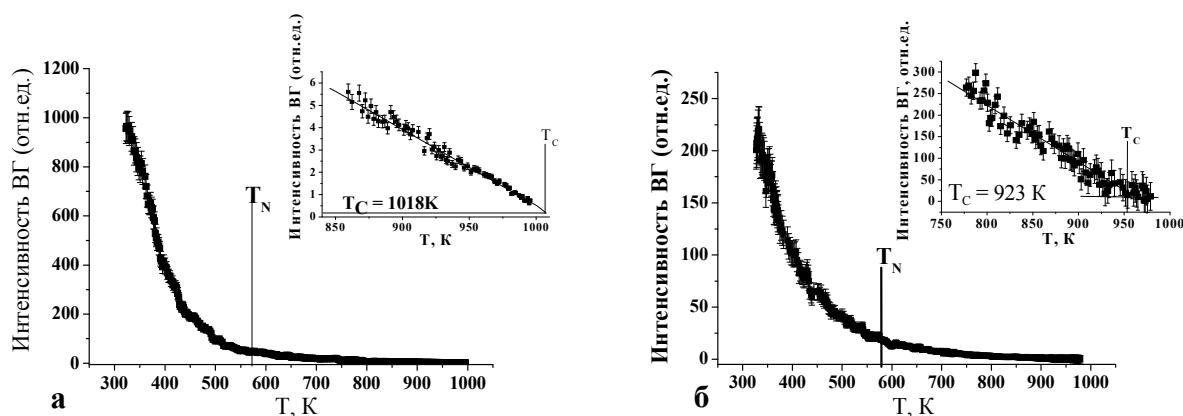


Рис. 8. Температурные зависимости ГВГ в пленке $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{SrTiO}_3$: (а) – для менее напряженной пленки ($\sigma_{//} = 0.27$ ГПа); (б) - для более напряженной пленки ($\sigma_{//} = 0.36$ ГПа). На вставках в более крупном масштабе представлена зависимость ГВГ для температур выше 500°C .

В области температур выше температуры Нееля интенсивность второй гармоники уменьшается почти линейно с температурой (врезка на Рис. 8). Такое поведение является типичным для сегнетоэлектрических материалов вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Сегнетоэлектрическая температура Кюри была определена линейной аппроксимацией в область высоких температур. Она выше для менее напряженной пленки, чем для более напряженной ($T_C = 745 \pm 20^\circ\text{C}$ вместо $T_C = 650^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$), но ниже, чем для монокристалла BiFeO_3 ($T_C = 830^\circ\text{C}$) [7]. То есть было показано, что температура Кюри понижается с ростом эпитаксиальных напряжений в тонких пленках. Возможность значительного снижения температуры сегнетоэлектрического упорядочения в пленках BiFeO_3 за счет контроля величины эпитаксиальных напряжений представляет интерес для практических применений.

Для сильно напряженных пленок ($\sigma_{//} > 0,6$ ГПа) температурная зависимость интенсивности ВГ имеет иной характер. На рис. 9 представлен типичный вид зависимости сигнала второй гармоники от температуры. Заметен практически линейный спад сигнала с ростом температуры во всем доступном для измерений интервале 20°C - 650°C . В области ниже 150°C , в которой для частично релаксированных пленок наблюдалось резкое увеличение интенсивности сигнала ВГ, которое связано с наличием взаимодействия между магнитной и электрической подсистемами, в данном случае такого не наблюдается.

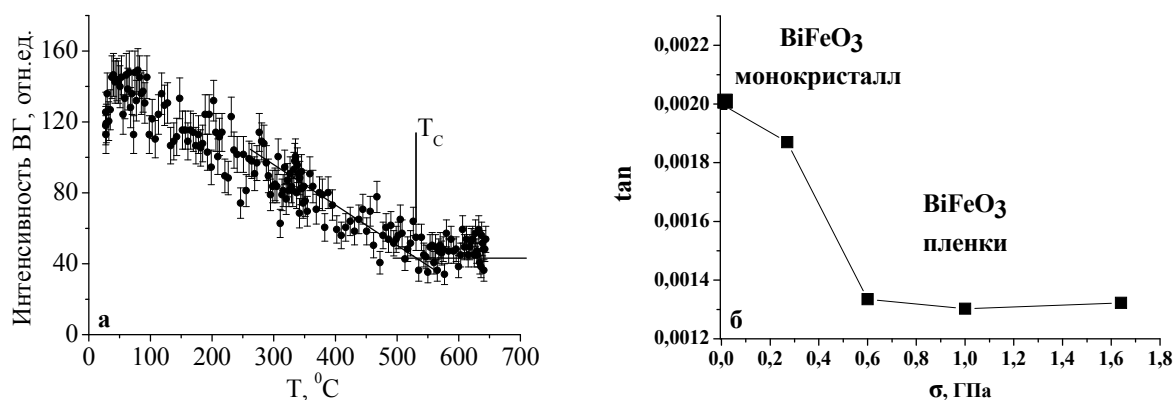


Рис. 9. Температурная зависимость ГВГ для сильно напряженной пленок на $(001) \text{SrTiO}_3$ ($\sigma_{//} = 1$ ГПа) и зависимость угла наклона температурной зависимости сигнала ГВГ от $\sigma_{//}$.

Возможно, это связано с частичным разрушением магнитного циклоидального упорядочения в этих пленках. Второе отличие заключается в том, что с ростом температуры сигнал ГВГ не понижается до нуля. Так как при первых экспериментах было обнаружено разрушающее действие лазерного излучения на поверхность пленок, то при последующих измерениях температуру не поднимали выше 650°C. Но, если для напряженных пленок наблюдался бы переход в параэлектрическую фазу, это должно было бы происходить уже ниже 650°C. Следует отметить, что при температурах выше 500°C интенсивность ГВГ выходит на постоянную величину, но не достигает нуля. Можно предположить, что для сильно напряженных пленок вплоть до температур 500-600°C не происходит перехода в параэлектрическую фазу (т.е. из моноклинной в кубическую фазу), как в случае монокристалла ($T_C = 830^\circ\text{C}$) и релаксированных пленок. Вместо этого, при термическом возбуждении наблюдается переход в более высокосимметричную фазу, которая, однако, также не является центросимметричной. Повышение кристаллографической симметрии при нагревании типично для многих перовскитов. Поэтому в данном случае мы, вероятно, наблюдаем переход между двумя нецентросимметричными фазами, обладающими различной симметрией и, соответственно, разными значениями квадратичной поляризации. Можно заключить, что напряжения в эпитаксиальных пленках оказывают более слабое влияние на температуру магнитного упорядочения, чем на сегнетоэлектрическую температуру Кюри. В то же время, величины намагниченности в напряженных пленках выше, чем в монокристалле BiFeO_3 , и близки к значениям, сообщавшимся для эпитаксиальных пленок BiFeO_3 на (001) и (111) SrTiO_3 . В [1] предполагается, что увеличение намагниченности связано с подавлением магнитной циклоиды и высвобождением скошенного антиферромагнитного момента. То есть, основной мотив упорядочения (антиферромагнитная G-структура) остается неизменным, а локальная антиферромагнитная структура, связанная с магнитной циклоидой, испытывает существенную перестройку.

Таким образом, эпитаксиальные напряжения в пленках BiFeO_3 на (001) SrTiO_3 приводят к снижению сегнетоэлектрической температуры Кюри и температуры Нееля с ростом величины эпитаксиальных напряжений. При этом наблюдается уменьшение наклона температурной зависимости ГВГ и рост намагниченности, что отвечает подавлению магнитной циклоиды.

Пленки с вариантной структурой на (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

В нашей работе было изучено образование самоорганизованных нанодоменных вариантных структур в пленках BiFeO_3 на подложках (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, которые мы использовали для разрушения магнитного циклоидального упорядочения в феррите висмута. Как известно, рост пленок на многих перовскитов на монокристаллических подложках кубического (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ осуществляется в псевдокубическом направлении [110] к поверхности пленки, в азимутальном же направлении реализуется конечное число вариантов ориентации, геометрически и энергетически эквивалентных друг другу. Размер образующихся вариантных доменов составляет типично 20-40 нм [8]. Образование таких нанодоменов представляет особый интерес ввиду несоразмерной магнитной модуляции с периодом 62 нм вдоль направления диагонали перовскитного куба в BiFeO_3 , которая невозможна при меньшем размере доменов, что должно способствовать “размораживанию” магнитоэлектрического эффекта. Образование 4-х вариантной структуры с общими эпитаксиальными отношениями для псевдокубических индексов перовскитной и флюоритной решеток (001) [110] $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ // (110) $[1\bar{1}1]$ BiFeO_3 было доказано методом ϕ -сканирования (рис.10).

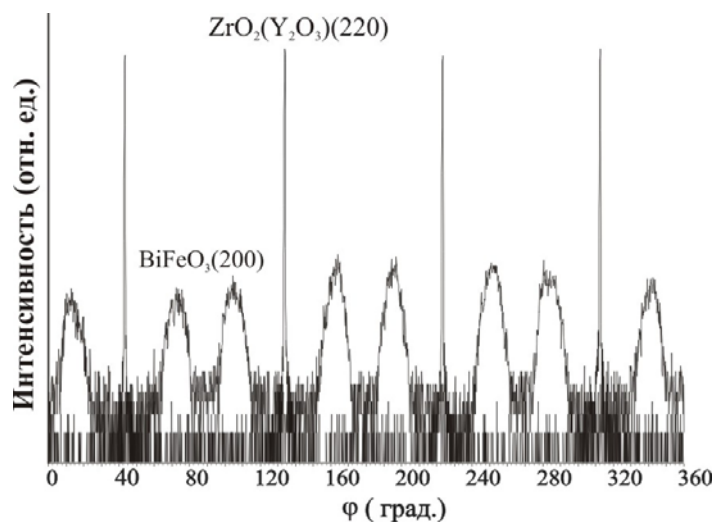


Рис.10. Результаты ϕ -сканирования пленки $(110) \text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, показывающее эпитаксиальный рост феррита висмута в виде вариантной структуры (для $\chi = 45^\circ$).

Для характеристики особенностей вариантной структуры пленка $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На микрофотографии (рис. 11) представлено поперечное сечение пленки, где отчетливо видны границы вариантных нанодоменов, размер которых составляет примерно 200 нм.

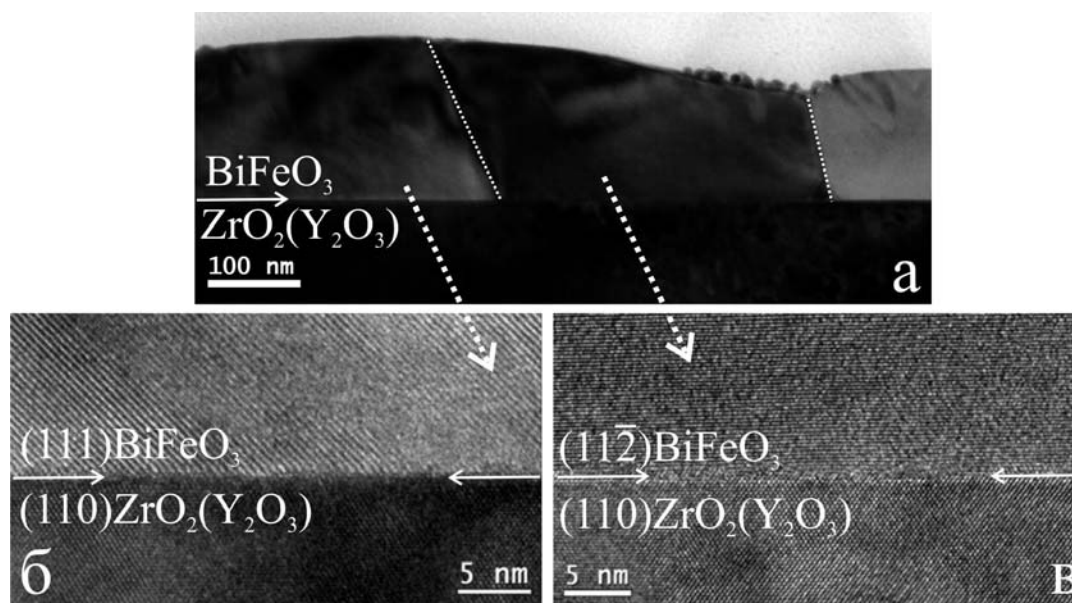


Рис. 11. Просвечивающая электронная микроскопия: (а) рост вариантных нанодоменов в различных азимутальных ориентациях (область выделения примесей на границе двух кристаллитов); (б, в) просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Области изображения (б) и (в) соответствуют различно ориентированным доменам.

Вероятно, высокая поверхностная диффузионная подвижность атомов при росте пленки ответственна за образование таких больших вариантных доменов в случае BiFeO_3 . Изучение магнитных свойств показало существенно повышение намагниченности насыщения пленок $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (до 120 э.м.е./см³) по сравнению с пленками на подложке SrTiO_3 (30 э.м.е./см³) в случае преобладания вариантного роста, что говорит о разрушении магнитного циклоидального упорядочения. Соотношение долей вариантной структуры и структуры «куб-на-куб» характеризовали соотношением интенсивностей рентгеновских отражений в гексагональной установке: (101) , характеризующих рост «куб-на-куб» и суммой ромбоздрических отражений $(102) + (110)$, относящихся к вариантной структуре.

При изучении сегнетоэлектрических свойств пленок с вариантной структурой методом ГВГ были выявлены существенные отличия в ходе температурных зависимостей сигнала ВГ от пленок на подложке титаната стронция. Так, в случае вариантной структуры сигнал ВГ практически не изменяется с ростом температуры (рис.12а), остается постоянным (в пределах ошибки измерений), что говорит, по-видимому, о значительном разрушении магнитного циклоидального упорядочения в случае вариантной структуры. Температурная зависимость ВГ для пленки $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с преобладанием роста «куб-на-куб» несколько отличается от зависимости для пленки с вариантной структурой (Рис. 12).

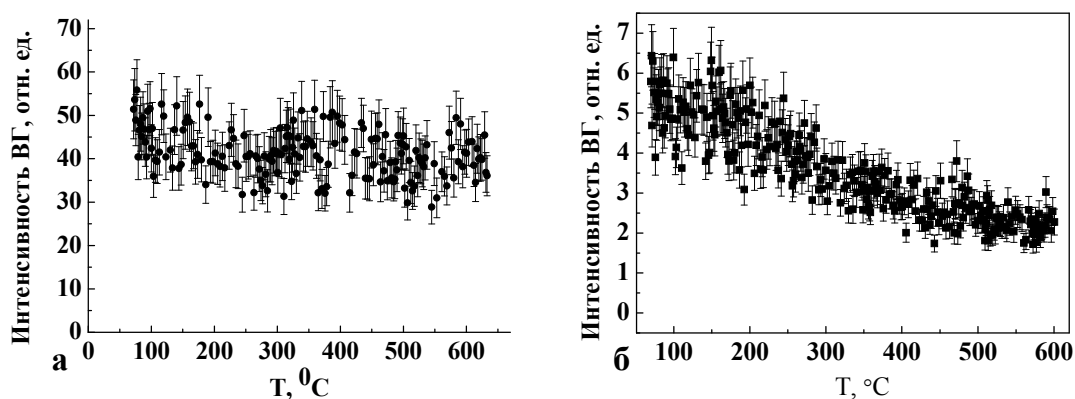


Рис. 12. Температурная зависимость сигнала ВГ, измеренная в P-S геометрии: а) для вариантной структуры в пленке $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$; б) для пленки $\text{BiFeO}_3 / (001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, с преобладанием роста «куб-на-куб» и небольшим вкладом вариантной структуры.

Это, как можно предположить, связано с тем, что циклоидная магнитная структура разрушена только в части образца, где есть вклад вариантных нанодоменов. Однако, полученная зависимость сходна с температурными зависимостями для напряженных пленок на подложке титаната стронция, представленными выше. Наблюдается монотонный спад интенсивности ВГ во всей области температур, но перехода в параэлектрическую фазу так и не наблюдается (интенсивность ВГ до уровня фона не понижается) вплоть до температуры 600°C.

Итак, установлено, что BiFeO_3 на подложке $(001) \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ может образовывать вариантные структуры с характерным размером доменов 200 нм. Этого оказывается достаточным для дестабилизации магнитного циклоидального упорядочения, что приводит к росту намагниченности и уменьшению наклона температурной зависимости сигнала ГВГ.

Получение и исследование конденсаторных гетероструктур

Для прямого измерения сегнетоэлектрических свойств феррита висмута пленки BiFeO_3 были нанесены на манганитные слои с высокой электронной проводимостью: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Образцы были изучены методом PFM при комнатной температуре, при которой феррит висмута, как в объемном, так и в тонкопленочном виде является сегнетоэлектриком.

На рис. 13 можно видеть изображение атомной силовой микроскопии пьезоотклика, полученное после поляризации вертикальных линий с направлениями поляризации перпендикулярно поверхности образца «вверх» и «вниз» посредством приложения переменного, положительного и отрицательного напряжений при сканировании поверхности образца зондом PFM. Полученный контраст, отвечающий 180° между направлениями поляризации, представляет собой поляризованные линии.

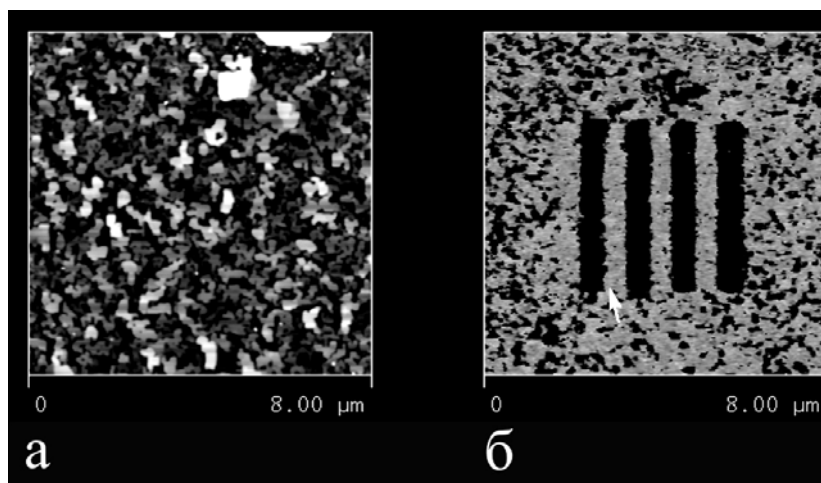


Рис. 13. Изображение PFM $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3//\text{SrTiO}_3(001)$: а) топография поверхности; б) поляризованный образец после записи вертикальных линий с направлениями поляризации перпендикулярно плоскости образца «вверх» и «вниз» при приложении напряжения 12В.

Последние остаются неизменными в течение длительного времени, а не исчезают через несколько часов, как это происходит в случае контраста, обусловленного вкладом поверхностных зарядов. Таким образом, полученный контраст доказывает сегнетоэлектрический характер пленок феррита висмута. Неполаризованная часть образца представляет собой промежуточную зону между направлениями поляризации, отвечающих 0 и 180°. Это говорит о присутствии сегнетоэлектрических доменов с направлениями поляризации перпендикулярно плоскости образца «вверх» и «вниз» примерно в равном количестве. Посредством приложения постоянного напряжения, превосходящего по величине переменное возбуждающее напряжение, были записаны циклы гистерезиса фазы вибраций кантилевера и пьезоэлектрического коэффициента, примеры которых приведены для образца $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3//\text{SrTiO}_3(001)$ на рис.14.

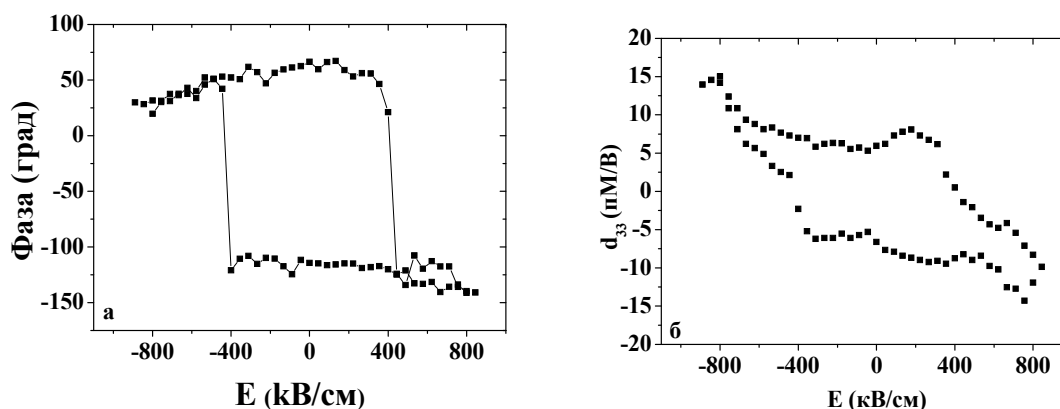


Рис. 14. Циклы сегнетоэлектрического гистерезиса для образца $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3//\text{SrTiO}_3(001)$, полученные с использованием зонда атомного силового микроскопа в качестве верхнего электрода: а) цикл фазы вибраций кантилевера; б) цикл пьезоэлектрического коэффициента d_{33} .

Разность фаз для цикла фазы составляет 180°, что отвечает полному переключению поляризации на противоположное направление. Следует отметить некоторые особенности формы циклов пьезоэлектрического коэффициента: после переключения поляризации сигнал спадает не резко, а постепенно, что, по нашему мнению, может отвечать переполаризации, то есть поляризация, направленная вдоль $\langle 111 \rangle$ переключается на направление $\langle 001 \rangle$.

Для понижения токов утечки и улучшения сегнетоэлектрических свойств слоев феррита висмута нами были получены пленки феррита висмута на подложке титаната стронция, допированные различными элементами (Mn^{3+} , Cr^{3+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , Lu^{3+}).

Выбор допирующих катионов был обусловлен следующими факторами:

- 1) Ионный радиус допирующего катиона должен быть близок к радиусам катионов в А (Bi^{3+}) и В (Fe^{3+}) подрешетках феррита висмута;
- 2) Устойчивая степень окисления вводимого компонента не должна быть меньше +3, чтобы избежать образования кислородных вакансий и ионов Fe^{2+} , являющихся основной причиной возникновения токов утечки.

Из выбранных элементов только Lu^{3+} входит в А – подрешетку, остальные металлы входят в В - подрешетку. Структурный эффект допирования $BiFeO_3$ недостаточно изучен в литературе. В то же время, очевидно, что в этом случае происходит именно истинное легирование решетки перовскита, так как результатом является огромный рост электрического сопротивления образцов, что не может быть вызвано примесными фазами в количестве единиц процентов. В случае легирования $BiFeO_3$ ионами Nb^{5+} , очевидно, что перовскитная решетка не имеет позиций для избыточного кислорода сверх комплектной кислородной подрешетки и должны возникать катионные вакансии, т.е. формула соединения при однородном распределении катионных вакансий по подрешеткам должна иметь вид $Bi_{(1-2x/3)}Nb_xFe_{(1-5x/3)}O_3$, где исключены кислородные вакансии и ионы Fe^{2+} .

Для всех допированных образцов были получены циклы гистерезиса: d_{33} и фазы колебаний. На рис. 15 сопоставлены циклы фазы колебаний кантилевера для допированных пленок $BiFeO_3$. В случае керамических материалов обычно предполагают, что сегрегация высокозарядных катионов на дефектах служит причиной пиннинга движения доменных стенок, а, следовательно, существенно увеличивает коэрцитивное поле, при котором происходит переключение поляризации. Максимальные полученные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} составили 20-30 pm/V , что ниже, но, тем не менее, близко к значениям, полученным на эпитаксиальных пленках феррита висмута [4], для которых эти значения составляют 40-60 pm/V .

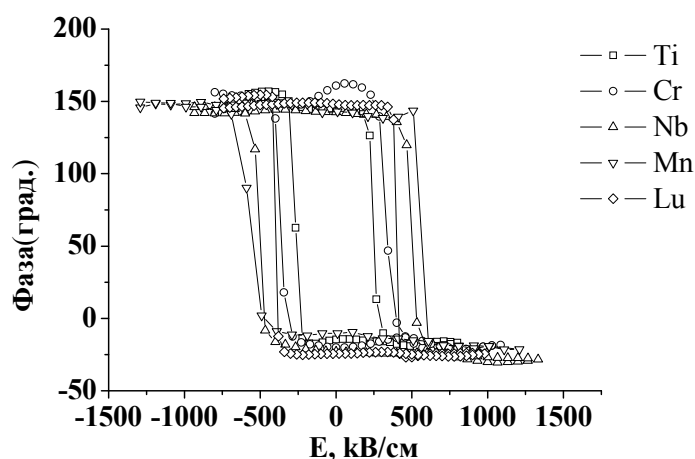


Рис. 15. Цикл фазы колебаний кантилевера для пленок $BiFeO_3$, допированных высокозарядными катионами (циклы совмещены по центру для сравнения величин коэрцитивных полей).

Данное предположение выполняется только для пленок, допированных катионами Nb^{5+} , но не выполняется для Ti^{4+} . Оно также не объясняет высокую коэрцитивную силу в случае Mn^{3+} , который должен вызывать самые минимальные искажения решетки среди исследованных допантов. Очевидно, механизм роста коэрцитивности за счет сегрегации допантов на дефектах не работает в случае эпитаксиальных пленок, где нет такой высокой плотности протяженных дефектов, как в керамике. Анализ изображений силовой микроскопии пьезоотклика позволил

сделать выводы о доменной структуре допированных образцов и ориентации поляризации. Было показано, что последняя направлена вдоль [111], как и в объемном материале.

Таким образом, методом PFM непосредственно измерены сегнетоэлектрические характеристики, полученных методом MOCVD конденсаторных структур. Показано существенное улучшение сегнетоэлектрических свойств при допировании BiFeO_3 высокозарядными катионами.

Выводы.

1. Установлены условия роста эпитаксиальных перовскитных пленок BiFeO_3 и твердых растворов на его основе, допированных Nb, Ti, Cr, Mn и Lu, на монокристаллических подложках со структурой перовскита (SrTiO_3 , LaAlO_3), шпинели (MgAl_2O_4) и флюорита $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ методом химического осаждения их паровой фазы: температура осаждения в интервале 700-730⁰С, время пребывания летучих прекурсоров в зоне реакции ≥ 5 мс. Рентгенографически определены ориентационные отношения эпитаксиальных слоев BiFeO_3 и монокристаллических подложек.
2. Найдено, что пленки Vi-Fe-O, полученные из различных прекурсоров (трифенилвисмута, ацетата и дипивалоилметаната висмута), отличаются по химическому составу, толщине и микроструктуре. Хотя при использовании дипивалоилметаната висмута наблюдаются минимальные значения шероховатости пленок ($R_s 5\pm 1$ нм), высокая воспроизводимость состава пленок возможна лишь в случае трифенилвисмута, в то время как остальные прекурсоры оксида висмута подвержены деградации из-за гидролиза.
3. Предложен способ получения пленок BiFeO_3 , свободных от примесей вторых фаз, состоящий в том, что пленки с заведомым избытком висмута (содержащие примесь силленита) подвергаются изопиестическому отжигу на воздухе в керамическом контейнере из двухфазного геттера $\text{BiFeO}_3+\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Этот подход позволяет также устранить за счет перекристаллизации примесные ориентации фазы BiFeO_3 в пленке.
7. Показано, что начальная стадия роста пленок BiFeO_3 на монокристаллической подложке (001) SrTiO_3 отвечает образованию псевдоморфного эпитаксиального слоя. Эпитаксиальные напряжения изменяются в широких пределах (0.27-1.64 ГПа) в ходе механической релаксации при увеличении толщины пленок. Впервые показано снижение сегнетоэлектрической температуры Кюри и температуры Нееля с ростом эпитаксиальных напряжений в пленках. Обнаружено существование перехода между двумя сегнетоэлектрическими фазами в псевдоморфных пленках.
5. Впервые установлено формирование эпитаксиальных вариантных структур в пленках BiFeO_3 на подложке (001) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, причем, средний размер вариантных доменов составляет 200 нм. Методами ГВГ и СКВИД-магнетометрии установлено разрушение магнитного циклоидного упорядочения в таких нанодоменных пленках.
6. Методом MOCVD впервые получены эпитаксиальные перовскитные гетероструктуры, содержащие в качестве сегнетоэлектрического слоя BiFeO_3 или твердые растворы на его основе, допированные Nb, Ti, Cr, Mn и Lu, в, и электродные слои манганитов с металлической проводимостью ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$). Изучение сегнетоэлектрических свойств конденсаторных гетероструктур методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика показало существенное улучшение сегнетоэлектрических свойств при допировании высокозарядными катионами и уменьшении толщины пленок (до 50-100 нм).

Список цитированной литературы

1. Звездин А.К., Пятаков А.П., *УФН*, т.174, № 4, с.465 (2004).
2. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., et al.. *Science*, v. **299**, p.1719 (2003).
3. Сперанская Е.И., Скориков В.М. *Неорг. материалы*, т.3, N 2, с. 341 (1967).
4. Béa H., Bibes M., Barthélémy A., et al.. *Appl. Phys. Lett.*, v.**87**, 072508 (2005).
5. Li M., MacManus-Driscoll J.L., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 252510 (2005).
6. Киселев С.В., Озеров Р.П., Жданов Г.С., *ФТТ*, т.5, с.3312, (1963).

7. Агальцов А.М., Горелик В.С., Мурашов В.А. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, т.5, с.37 (1989).
8. Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Каменев А.А., *Успехи Химии*, т.73, с.932 (2004).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. **Картавцева М. С.**, Горбенко О. Ю., Кауль А. Р., Савинов С. А. *Исследование тонких пленок мультиферроика BiFeO_3 , полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений*. Поверхность, т. 2008 (1), с. 3–14 (2008).
2. **Kartavtseva M.S.**, Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Murzina T.V., Savinov S.S., Barthélémy A., “*BiFeO₃ thin films prepared using MOCVD*”. Thin Solid Films, vol. 515, p.6416–6421(2007).
3. **Kartavtseva M.S.**, Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Murzina T.V., Savinov S.A., Aktsipetrov O.A. *Strain-induced effects in phase transitions in thin films of multiferroic BiFeO₃ probed by optical second-harmonic generation*. J. Mater. Res., vol. 22 (8), p. 2063-2067 (2007).
4. **Kartavtseva M.S.**, Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Akbashev A.R., Murzina T.V., Fusil S., Barthélémy A., Pailloux F. *BiFeO₃ thin films prepared by MOCVD*. Surface&coating technology, vol.201, pp. 9149 – 9153 (2007).
5. Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., **Картавцева М.С.**, Виноградов А.Н., *Гетероэпитаксиальная структура $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3\text{-Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$: оптические и магнитотранспортные свойства*, ЖТФ, т.78 (6), сс.43-48 (2008).
6. **Kartavtseva M.S.**, Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Murzina T.V., Fusil S., Barthélémy A. *Properties of multiferroic BiFeO₃ thin films on (001) ZrO₂(Y₂O₃) with variant structure prepared using MOCVD*, ISDS’07 , Ekaterinburg, Book of abstracts, pp. 108 – 109 (2007).
7. Gorbenko O.Yu., **Kartavtseva M.S.**, Kaul A.R., Murzina T.V., Savinov S.A., Akbashev A.R., Barthélémy A., *BiFeO₃ thin films prepared by MOCVD*. EuroCVD-16, Hague (Netherlands), 16-21.09.2007, Program and abstracts, p. 94 (2007).
8. **Картавцева М.С.**, Горбенко О.Ю. *Исследование структуры и свойств тонких пленок BiFeO_3 , полученных методом MOCVD*. V школа-семинар «Актуальные проблемы современной химии и материаловедения», Звенигород, Тезисы, с.32.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Горбенко Олегу Юрьевичу за помощь в исследовании образцов, обсуждении результатов, безусловную поддержку на всех этапах выполнения работы и терпение. Автор благодарит коллектив лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии во главе с профессором Каулем Андреем Рафаиловичем за внимательное отношение к работе и полезные советы. Автор благодарит Акбашева Андрея за помощь на экспериментальном этапе работы. Особую благодарность автор выражает Цымбаренко Дмитрию, Манкевичу Алексею и Маркеловой Марии за помощь в обработке и обсуждении результатов и дружеское отношение.

Автор благодарит академика Третьякова Ю.Д. за возможность обучаться в аспирантуре Факультета Наук о Материалах.

Автор выражает благодарность всем коллегам, в сотрудничестве с которыми была выполнена данная диссертационная работа, а именно: к.ф.-м.н. Мурзиной Т.В., к.х.н. Сорокиной Н. М., всем коллегам из объединенной физической лаборатории (UMR, CNRS/THALES, Франция), а особенно Фюзилю С., Бибесу М., Беа Э., Маттана Р., Каретеро С., Бузеуану К. и Бартелеми А.; Пайу Ф. ((CNRS Laboratoire de Métallurgie Physique, Université de Poitiers, France).

Также автор благодарит Бобылева А.П., Кнотько А., Гаршева А., Волкову Т.Ю., Борисенко А.А. и Лебедева В.

Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку и понимание.