НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Т. 15 № 1 С. 21–30 SCIENCE IN THE SOUTH OF RUSSIA 2019 VOL. 15 No 1 P. 21–30

ФИЗИКА

УДК 538.975 DOI: 10.7868/S25000640190103

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОНОННЫХ И МАГНОННЫХ МОД В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ МУЛЬТИФЕРРОИК – СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

# © 2019 г. Д.С. Бабарикин<sup>1</sup>, А.Г. Разумная<sup>1</sup>, Д.В. Стрюков<sup>2</sup>, А.С. Анохин<sup>2</sup>, А.С. Михейкин<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>2</sup>, В.Б. Широков<sup>1, 2</sup>, С.П. Зинченко<sup>2</sup>, В.М. Мухортов<sup>2</sup>

Аннотация. Пленки феррита висмута BiFeO<sub>3</sub> выращены на монокристаллической подложке (001) MgO по блочному механизму роста методом высокочастотного катодного распыления с использованием в качестве буферного слоя сегнетоэлектрика Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> при варьировании состава x. Изучение гетероструктур методом рентгеновской дифракции показало, что пленки характеризуются псевдотетрагональной симметрией при комнатной температуре. Определено, что степень тетрагонального искажения слоев Ba\_Sr, \_\_TiO, возрастает с увеличением концентрации Ba, в то время как в слоях BiFeO, она остается практически неизменной. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что пленки BiFeO, выросли по блочному механизму роста, причем блоки строго ориентированы относительно друг друга и кристаллографических осей подложки MgO. Высокотемпературные исследования спектров комбинационного рассеяния света в широком диапазоне температур 295–900 К и частот от 50 до 1600 см<sup>-1</sup> показали, что интенсивность полосы 1250 см<sup>-1</sup>, соответствующей плотности состояний двухмагнонных возбуждений, линейно понижается при повышении температуры. Анализ температурного поведения полосы 1250 см<sup>-1</sup> позволяет предполагать, что в изученных пленках BiFeO, антиферромагнитный фазовый переход происходит в диапазоне температур 600-700 К. Использование сегнетоэлектрических буферных слоев Ba\_Sr, \_\_TiO, с разной степенью тетрагонального искажения позволяет управлять деформацией пленок BiFeO<sub>3</sub>, возникающей в результате несоответствия параметров решеток в смежных слоях, и тем самым искусственно варьировать свойства данных структур.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, мультиферроики, гетероструктуры, комбинационное рассеяние света, рентгеновская дифракция, деформация.

# TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHONON AND MAGNON MODES IN MULTIFERROIC-FERROELECTRIC HETEROSTRUCTURES

#### D.S. Babarikin<sup>1</sup>, A.G. Razumnaya<sup>1</sup>, D.V. Stryukov<sup>2</sup>, A.S. Anokhin<sup>2</sup>, A.S. Mikheykin<sup>1</sup>, A.V. Pavlenko<sup>2</sup>, V.B. Shirokov<sup>1, 2</sup>, S.P. Zinchenko<sup>2</sup>, V.M. Mukhortov<sup>2</sup>

**Abstract.** Bismute ferrite BiFeO<sub>3</sub> films were grown on single-crystal (001) MgO substrates by 3D-island growth mechanism using radio frequency sputtering with  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  buffer layers. According to X-ray diffraction data, the films are pseudo-tetragonal at room temperature. It was determined that the tetragonality degree of the  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  layers increases with increasing of the Ba concentration, while that one does not change in the BiFeO<sub>3</sub> layers. Atomic-force microscopy studies show that the BiFeO<sub>3</sub> films were grown by 3D island growth mechanism and the blocks are strictly oriented with respect to each other and to crystallographic axes of the MgO substrate. High-temperature Raman studies in a wide range of temperatures 295–900 K and frequencies from 50 to 1600 cm<sup>-1</sup> have shown that the intensity of band with frequency of 1250 cm<sup>-1</sup>,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Южный федеральный университет (Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, e-mail: agrazumnaya@sfedu.ru

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

corresponding to density of two-magnon excitations, linearly decreases with temperature increasing. Analysis of temperature behavior of the band with frequency of 1250 cm<sup>-1</sup> allows to suppose that in the BiFeO<sub>3</sub> films antiferromagnetic phase transition occurs at temperature range 600–700 K. It was shown that using of the ferroelectric Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> buffer layers with various tetragonality degree allows to manage the deformation of the BiFeO<sub>3</sub> films, arising as a result of the lattice parameters mismatch in the conjugation layers and thereby vary the properties of these structures artificially.

Keywords: ferroelectrics, multiferroics, heterostructures, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, strain.

#### ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута BiFeO<sub>2</sub> (BFO) является одним из наиболее изученных представителей мультиферроидных материалов, в котором проявляется как антиферромагнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочение при комнатной температуре [1; 2]. Ниже сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c = 1083$  K) BFO характеризуется ромбоэдрической симметрией R3c [3] и обнаруживает антиферромагнитное упорядочение *G*-типа [4] ниже  $T_N = 643$  К. ВFO привлек большое внимание, когда увеличение намагниченности и спонтанной поляризации было обнаружено в псевдотетрагональных тонких пленках BFO, выращенных на подложках SrTiO<sub>2</sub> (STO) с буферным слоем SrRuO<sub>3</sub> (SRO) [5]. Магнитные и/или сегнетоэлектрические свойства тонких пленок сильно чувствительны к эпитаксиальным напряжениям, поэтому стрейнинженерия стала мощным способом управления физическими свойствами мультиферроиков, необходимыми для практического применения [6-8]. Формирование на подложке MgO буферного слоя сегнетоэлектрика с близкими к BFO параметрами решетки (SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> (BTO) или их твердые растворы Ва, Sr, TiO<sub>3</sub> (BSTx)) позволяет получать пленки высокого качества. Так, Мурари с соавторами [9] методом химического осаждения формировали буферный слой  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  толщиной 30 нм между пленкой BFO и подложкой и показали, что нижний слой диэлектрика не влияет на кристаллическую структуру ВFO, однако промежуточный слой BST0.25 между подложкой и слоем ВFО приводит к уменьшению токов утечки на три порядка при незначительном уменьшении намагниченности. Недавно было обнаружено, что формирование многослойной гетероструктуры типа BFO/BTO на подложке (001)ST приводит к росту намагниченности [10], а в гетероструктурах BFO/BST0.8 на подложке (100)MgO с толщинами слоев 3-6 нм приводит к росту намагниченности до 50-60 emu/см<sup>3</sup> [11], что почти на порядок больше, чем наблюдалось в работе [10].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) дает информацию о кристаллической структуре, динамике решетки при фазовых переходах и спин-фононном взаимодействии в мультиферроиках. Температурная зависимость КРС-спектров монокристаллического BFO [12] выявила, что все фононы первого порядка появляются в спектре ниже 600 см<sup>-1</sup>. Выше 600 см<sup>-1</sup> никаких важных особенностей в спектрах не наблюдалось, кроме широкой полосы около 1250 см<sup>-1</sup>, которая была интерпретирована как фононная полоса более высокого порядка. Поскольку эта полоса исчезала при 600-700 К, Х. Фукумура с соавторами [12] предположил, что ее происхождение связано с магнитным упорядочением. Фононные аномалии в эпитаксиальной тонкой пленке BFO на подложке SRO были изучены в температурном диапазоне от -192 до 1000 °С Р. Палаем с соавторами [13]. КРС-исследования пленок ВFO, выращенных на (111)STO подложке, в температурном диапазоне 300-800 К выявили аномальный сдвиг частоты низкочастотных оптических мод А,-симметрии из-за спин-фононного взаимодействия и структурной нестабильности из-за модуляции угла связи в цепочке Fe-O-Fe вблизи T<sub>N</sub>[14]. Недавно было обнаружено, что КРС-отклик в частотном диапазоне 1000-1300 см<sup>-1</sup> очень чувствителен к антиферромагнитному фазовому переходу, что указывает на сильное спин-двухфононное взаимодействие в ВFO [15; 16].

В данной работе методами КРС-спектроскопии изучены пленки ВFO, выращенные на подложке MgO с использованием промежуточного буферного слоя сегнетоэлектрика BST*x*. Спектры КРС-пленок получены в широком интервале температур от 295 до 900 К. Из анализа температурной зависимости полосы 1250 см<sup>-1</sup>, отнесенной к двухмагнонному рассеянию, определена температура антиферромагнитного фазового перехода.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетероструктуры BiFeO<sub>3</sub>/Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0,2; 0,6; 0,8) были выращены на срезе (001) кубической монокристаллической подложки MgO методом высокочастотного катодного распыления на установке «Плазма 50 СЭ» из стехиометрических мишеней BFO и BSTx тех же составов. Суммарная толщина полученных симметричных гетероструктур составляла ~200 нм при толщине буферного слоя BSTx ~100 нм и толщине пленки BFO ~100 нм.

Структурное совершенство гетероструктур, параметры элементарных ячеек ВFO- и ВST-слоев в плоскости подложки и в направлении по нормали к плоскости подложки, средний размер областей когерентного рассеяния и средняя микродеформация в гетероструктурах, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре определялись с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK<sub>ett</sub>-излучение).

Микроструктура поверхности гетероструктуры BFO/BST0.8 была исследована с помощью атомно-силового микроскопа «Интегра». Измерения выполнены в полуконтактном режиме с использованием стандартного кремниевого кантилевера NSG11. Анализ морфологии поверхности показал, что средняя шероховатость пленки составляет всего 0,5 нм, максимальная высота рельефа поверхности не превышает 6 нм. Исследования морфологии поверхности гетероструктур BFO/BSTx методом атомно-силовой микроскопии показали, что пленки BFO выращены по блочному механизму роста.

Для получения КРС-спектров использовалось поляризованное излучение аргонового лазера  $(\lambda = 514,5 \text{ нм})$  и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex с Edge-фильтром, позволяющим записывать спектры начиная с 50 см<sup>-1</sup>. Спектры регистрировали по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр лазерного пучка на образце составлял 1-2 мкм. Для проведения температурных измерений использовали печь Linkam THMS600. Поляризованные спектры КРС, полученные при комнатной температуре, были записаны в геометрии рассеяния «от торца пленки», когда волновой вектор падающего луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света параллельна или перпендикулярна плоскости пленки. Деполяризованные спектры КРС, полученные при нагревании от 300 до 850 К, были записаны в геометрии нормального рассея-

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1

ния, без использования поляризатора/анализатора. Все полученные спектры были нормированы на температурный фактор.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены  $\theta$ -2 $\theta$ -рентгендифрактограммы (00*l*) отражений исследованных гетероструктуры BFO/BST*x* (*x* = 0,2), выращенной на кубической монокристаллической подложке (001) MgO. Аппроксимация профилей рентгеновских (00*l*) рефлексов функцией Гаусса позволила определить параметры элементарных ячеек BFO- и BST-слоев в направлении по нормали к плоскости подложки (*c*-параметры). Для определения параметров элементарных ячеек слоев BFO и BST в плоскости подложки было проведено асимметричное  $\theta$ -2 $\theta$ -сканирование отражений (113) исследуемых гетероструктур.

В таблице 1 приведены результаты обработки дифракционных профилей гетероструктур BFO/BST*x*: *а*- и *с*-параметры элементарных ячеек слоев BFO и BST*x*, а также их объемы *V*. Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что с последовательным увеличением концентрации Ва в слоях BST*x а*- и *с*-параметры решетки и объемы *V* равномерно увеличиваются. Наблюдаемую зависимость *V*(*x*) можно объяснить различием ионных радиусов  $R_{Ba}^{2+}$  (Å) и  $R_{Sr}^{2+}$  (Å) при образовании твердых растворов Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. На рисунке 2 показаны концентрационные зависимости параметров *a*, *c* и объемов *V* элементарных ячеек в слоях BST*x* исследуемых гетероструктур.

Отметим, что при комнатной температуре объемные керамические образцы составов Ba<sub>2</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>2</sub> с x = 0,2 и 0,6 характеризуются кубической структурой *Рт3т* с параметрами решетки *a* = 3,922 и 3,970 соответственно, в то время как состав  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой *Р4mm* и параметрами a = 3,977 Å и c = 3,988 Å [17; 18]. Керамические образцы BiFeO, характеризуются ромбоэдрической структурой с параметрами a = 3,965 Å и  $\alpha = 89,45^{\circ}$ . Известны различные искажения кристаллической решетки феррита висмута, выращенного в виде тонких пленок. В зависимости от условий приготовления, от материала и ориентации подложки, от химического состава буферного слоя можно получить пленки с моноклинной [13; 19; 20], орторомбической [21; 22], тетрагональной [23; 24], ромбоэдрической [22; 23; 25] и триклинной [26] структурой.



Рис. 1.  $\theta$ -2 $\theta$ -рентгенограммы a - (001),  $\delta - (002)$ , и s - (004) отражений гетероструктуры BFO/BSTx/MgO при x = 0,2, а также результат аппроксимации профилей. Fig. 1. X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  patterns of the a - (001),  $\delta - (002)$  and s - (004) reflections of the BFO/BST0.2/MgO heterostructures and results of

Fig. 1. X-ray  $\theta$ -2 $\theta$  patterns of the a - (001),  $\delta - (002)$  and s - (004) reflections of the BFO/BST0.2/MgO heterostructures and results of deconvolution.

Детальный анализ рентгендифракционных данных показал, что слои BFO и BSTx тетрагонально искажены (c/a > 1). Стоит отметить, что степень тетрагонального искажения слоев BSTx возрастает с увеличением концентрации Ba, в то время как в слоях BFO она остается практически неизменной.

Поскольку при увеличении концентрации Sr в слое BST*x* происходит уменьшение параметров решетки, то можно было ожидать, что буферные слои BST с концентрацией Sr < 50 % (BFO/BST*x*, при x = 0,2) будут создавать сжимающие напряжения в слоях BFO, а слои BST с малыми концентрациями Sr (BFO/BST*x*, при x = 0,6 и 0,8) будут

создавать растягивающие напряжения. В исследуемых образцах BFO/BST*x* параметры элементарных ячеек слоев BFO с уменьшением концентрации Sr уменьшаются (рис. 2). Так как на деформацию элементарной ячейки в пленках могут влиять механизмы роста, то это может свидетельствовать о том, что слои BFO были выращены не по слоевому, а по блочному механизму. Это предположение подтверждают исследования морфологии поверхности гетероструктур BFO/BST*x* методом атомно-силовой микроскопии. Согласно рентгеноструктурным данным, несмотря на то, что пленки BFO выросли по блочному механизму роста, бло-

Таблица 1. Структурные параметры слоев (параметры элементарных ячеек и их объемы) BFO и BSTx, образующих двухслойные гетероструктуры BFO/BSTx на кубической подложке (001)MgO, и пленок BSTx до нанесения слоя BFO при комнатной температуре

**Table 1.** Structural parameters of the BFO and BST layers (unit cell parameters and its volumes) forming double-layer BFO/BST*x* heterostructures on cube substrate (001) MgO and the BST*x* films before deposition of BFO layer at room temperature

	BST-слой BST layer		V <sub>BST2</sub> Å <sup>3</sup>	BFO-слой BFO layer		V <sub>BFO</sub> , Å <sup>3</sup>	BFO	BST	
	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	201	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	510	c/a	c/a	
BFO/BST <sub>0,2</sub> /MgO BFO/BST <sub>0,6</sub> /MgO BFO/BST <sub>0,8</sub> /MgO	3,946(1) 3,990(1) 4,034(1)	3,89(1) 3,91(1) 3,94(1)	59,71 61,00 62,62	3,987(1) 3,979(1) 3,972(1)	3,94(1) 3,94(1) 3,93(1)	61,89 61,76 61,35	1,012 1,010 1,011	1,014 1,020 1,024	



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость структурных параметров буферного слоя BST в гетероструктурах BFO/BST*x*, выращенных на подложках (001)MgO.

Fig. 2. Concentration dependence of the buffer BST layer structural parameters in BFO/BSTx heterostructures.

ки строго ориентированы относительно друг друга и подложки.

Анализ ширины рентгеновской линии производили с помощью построения Вильямсона – Холла в предположении, что уширение связано только с измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР) и с наличием микродеформаций ( $\epsilon = \Delta c/c$ ) [27]:

$$\beta\cos\theta = K\frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta,$$

где  $\beta$  – полуширина рентгеновской линии (с вычетом инструментальной ширины),  $\lambda$  – длина волны, D – размер ОКР. Построение функции  $\beta$ соз $\theta$  от sin $\theta$  для рефлексов семейства (00*l*) и дают искомые величины в направлении нормали к плоскости подложки. В нашем случае во всех слоях исследованных структур размеры ОКР достаточно большие и вклад от уменьшения ОКР в уширение рентгеновской линии пренебрежимо мал. Поэтому уширение связано лишь с наличием микродеформаций ( $\Delta$ c/c), величины которых приведены в таблице 2.

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1

Использование буферных слоев и подложек различных составов позволяет управлять деформацией пленок, возникающей в результате несоответствия параметров решеток в смежных слоях, и тем самым искусственно варьировать сегнетоэлектрические свойства данных структур. Сравнивая полученные параметры элементарных ячеек (табл. 1) с параметрами ячеек объемных материалов того же состава, можно определить деформации этих ячеек, возникающие в результате несоответствия параметров решеток между пленкой и подложкой (табл. 2). Деформации несоответствия в плоскости сопряжения є11 и по нормали к плоскости подложки є<sub>33</sub>, рассчитанные по [28], приведены в таблице 3. Для слоев всех пленок характерно, что элементарная ячейка сжата в плоскости сопряжения и растянута в перпендикулярном направлении. При этом наблюдается небольшое уменьшение объема элементарных ячеек по сравнению с объемным материалом ( $V/V_{h} < 1$ ). В слоях ВFO с уменьшением концентрации атомов Ва в буферных слоях BSTx происходит уменьшение величины деформаций как

**Таблица 2.** Структурные параметры слоев BFO и BST*x*, образующих двухслойные гетероструктуры BFO/BST*x* на кубической подложке (001)MgO, и пленок BST*x* до нанесения слоя BFO при комнатной температуре **Table 2.** Structural parameters of the BFO and BST layers forming double-layer BFO/BST*x* beterostructures on cube substrate (001) MgO

**Table 2.** Structural parameters of the BFO and BST layers forming double-layer BFO/BSTx heterostructures on cube substrate (001) MgO and the BSTx films before deposition of BFO layer at room temperature

Гетероструктуры		BST-слой /	BST-layer		BFO-слой / BFO-layer				
Heterostructures	$\Delta c/c$	ε <sub>11</sub>	€ <sub>33</sub>	$V/V_b$	$\Delta c/c$	ε <sub>11</sub>	€ <sub>33</sub>	$V/V_b$	
BFO/BST <sub>0,2</sub> /MgO BFO/BST <sub>0,6</sub> /MgO BFO/BST <sub>0,8</sub> /MgO	0,003 0,002 0,006	-0,008 -0,015 -0,012	0,006 0,005 0,011	0,990 0,975 0,993	0,004 0,001 0,003	-0,006 -0,006 -0,009	0,006 0,003 0,002	0,993 0,991 0,984	

в плоскости сопряжения, так и в перпендикулярном направлении, с одновременной релаксацией объема элементарной ячейки V.

В случае, когда спонтанная поляризация отлична от нуля, вынужденную деформацию и поляризацию для слоев BSTx в гетероструктурах BFO/BSTx/MgO можно найти из графиков зависимости степени тетрагональности c/a-1 от вынужденной деформации  $u_m$ , приведенной в работах [29; 30]. Эти значения представлены в таблице 3. Отметим, что поляризация в слое BST0.2 отсутствует, а деформация в плоскости совпадает с  $\varepsilon_{11}$ .

Спектры КРС образца BFO/BSTx при x = 0,2 в области частот 50–1500 см<sup>-1</sup>, полученные при комнатной температуре для четырех геометрий рассеяния, приведены на рисунке 3. Как можно заметить, при данных толщинах слоев (~100 нм) во всех спектрах доминирует вклад верхнего слоя BFO, что согласуется с исследованием [19]. Как было упомянуто выше, феррит висмута проявляет структурное многообразие. Ромбоэдрическая (*R3c*), тетрагональная (*P4mm*) и моноклинная (*B<sub>b</sub>*) структуры BFO приводят к 13, 8 и 27 КРС-активным модам соответственно:

$$\begin{split} & \Gamma_{Rhombohedral} \left( C_{3v} \right) = 4A_1 + 9E, \\ & \Gamma_{Tetragonal} \left( C_{4v} \right) = 3A_1 + B_1 + 4E, \\ & \Gamma_{Monoclinic} \left( C_s \right) = 13A' + 14A''. \end{split}$$

Правила отбора для данных структур ВFO в различных геометриях рассеяния приведены в таблице 4. В изученных спектрах BFO (рис. 3) линии с частотами ниже 600 см<sup>-1</sup> соответствуют линиям КРС первого порядка феррита висмута. Подробное отнесение фононных мод было выполнено ранее в работе [13]. Спектры всех исследованных гетероструктур BFO/BSTx в геометриях рассеяния XX и YY практически идентичны и содержат колебательные моды с одними и теми же частотами, наиболее интенсивными линиями в них являются линии 75, 147, 170, 228, 475, 525, 630, 1220 и 1280 см<sup>-1</sup>. В геометрии ZX определяются следующие линии: 74, 147, 169, 236, 272, 372, 476, 532, 625, 1220 и 1280 см<sup>-1</sup>. В геометрии рассеяния YX наблюдается слабый по интенсивности спектр, в котором набор линий и их частотное положение совпадают со спектром в вышеописанной недиагональной геометрии рассеяния ZX.

Частоты линий, наблюдаемых в гетероструктурах BFO/BSTx, немного отличаются от данных, приведенных в работе [13], что может быть связано с двумерными напряжениями слоев BFO и BST. Поскольку слой BFO наносился на буферный слой перовскита BST с тетрагональным искажением, то ожидается, что пленка BFO будет либо тетрагональной, либо моноклинной, что подтверждается рентгеновскими исследованиями. В случае тетрагональной симметрии пленки *P4mm*, когда полярная ось *Z* направлена по нормали к подложке, спектр КРС, полученный в геометрии рассеяния *YX*, запрещен правилами отбора [31]. В исследуемых пленках BFO присутствуют слабые линии в спектре *YX* (рис. 3), что может свидетельствовать о понижении

**Таблица 3.** Значения степени тетрагональности (c/a-1), вынужденной деформации пленки относительно свободного объемного образца  $u_m$  и спонтанной поляризации p для слоя BSTxв изученных гетероструктурах BFO/BSTx/(001)MgO **Table 3.** Values of tetragonallity degree (c/a-1), misfit strain with respect to solid sample  $u_m$  and spontaneous polarization p for the BSTx layer in the BFO/BSTx/(001)MgO heterostructures

Гетероструктуры	BST-слой / BST layer						
Heterostructures	<i>c/a</i> -1	u <sub>m</sub>	<i>p</i> , C/m <sup>2</sup>				
BFO/BST0,2/MgO BFO/BST0,6/MgO BFO/BST0,8/MgO	0,014 0,020 0,024	-0,008 -0,009 -0,011	0,0 0,29 0,30				

**Таблица 4.** Правила отбора КРС-активных мод для ромбоэдрической, тетрагональной и моноклинной кристаллических структур в различных геометриях рассеяния. В строке *N* (Raman) приведено полное число КРС-активных мод, соответствующее деполяризованному спектру

Table 4	. Selections rules	for Raman-activ	ve modes	in the ca	ase of rl	hombohedral,	tetragonal	and	monoclinic	crystal	structures	for	different
scatteri	ng geometries. Al	l Raman active p	phonons s	hown by	N (Rar	nan) value							

Геометрия рассеяния	Пространственная группа / Space group							
Scattering geometry	R3c	P4mm	Bb					
$N (Raman)$ $Z(YY)\overline{Z}$ $Z(YX)\overline{Z}$ $Y(XX)\overline{Y}$ $Y(XZ)\overline{Y}$	$4A_{1} + 9E$ $A_{1} \bowtie E / A_{1} \text{ and } E$ $E$ $A_{1} \bowtie E / A_{1} \text{ and } E$ $E$	$3A_1 + B_1 + 4E$ $A_1 \text{ in } B_1 / A_1 \text{ and } B_1$ HeT MOD / no modes $A_1 \text{ in } B_1 / A_1 \text{ and } B_1$ E	13A' + 14A'' A'' A''' A'' A'					

симметрии до моноклинной. Как было упомянуто выше, пленки BFO были выращены по блочному механизму роста. В процессе роста на границе между блоками возникают дефекты, связанные с напряжением на краю пор, формируемых на ранней стадии зарождения пленки. Такие дефекты, а также дефектный слой, возникающий на интерфейсах подложка MgO – буферный слой BST и буферный слой BST – пленка BFO, могут приводить к нарушению правил отбора и деполяризации спектров, несмотря на то, что блоки строго ориентированы относительно друг друга и подложки. Необходимо подчеркнуть, что спектры в геометриях рассеяния XX и YY похожи, имеют одинаковый набор линий на одних и тех же частотах, что указывает на псевдотетрагональность пленки BFO. Отметим, что поляри-



**Рис. 3.** Поляризованные спектры КРС-гетероструктуры BFO/BSTx при x = 0,2, полученные в различных геометриях рассеяния при комнатной температуре. Для сравнения приведен деполяризованный спектр КРС-пленки BFO.

**Fig. 3.** Polarized Raman spectra of the BFO/BST0.2 heterostructure for different scattering geometries at room temperature. For comparison, spectrum of the single component BFO film is shown.

НАУКА ЮГА РОССИИ 2019 Том 15 № 1

зованные спектры образцов с BFO/BSTx при x = 0,6и 0,8 обладают тем же набором линий, которые наблюдаются в спектрах образца с x = 0,2.

Как известно [12; 13], спектры КРС монокристаллов BFO, обусловленные оптическими фононами первого порядка, имеют частоты менее 600 см<sup>-1</sup>. Как показано в работах [32; 33], полоса ~620-630 см<sup>-1</sup> соответствует магнону с границы зоны Бриллюэна, который активируется в спектрах КРС из-за нарушений правил отбора по волновому вектору вследствие нарушений трансляционной симметрии из-за дефектности кристаллической структуры в керамиках и пленках BFO, тогда как полоса на частоте 1250-1270 см<sup>-1</sup> соответствует плотности состояний двухмагнонных возбуждений [32]. Как можно видеть, интенсивность этой полосы существенно превышает интенсивность двухфононных полос. Это можно объяснить резонансным процессом, из-за близости энергии возбуждающего излучения (2,41 эВ) и энергии электронного перехода между *е*,- и *t*,- орбиталями ионов Fe<sup>3+</sup> (2–2,5 эВ). Обязательным условием такого резонанса является обменное взаимодействие между двумя электронами ближайших ионов Fe<sup>3+</sup> в возбужденном состоянии [34; 35]. В работе [33] методом неупругого рассеяния нейтронов измерили дисперсию магнонных ветвей в зоне Бриллюэна монокристалла BiFeO, и определили константу обменного взаимодействия J = 4,38 мэВ, значение которой согласуется с интерпретацией полосы на частоте 1250-1270 см-1 как двухмагнонного пика.

Из температурной зависимости спектров КРС гетероструктур BFO/BST*x*/(001)MgO видно, что ярких аномалий мод не наблюдается в интервале температур 295–900 К (рис. 4). Температурная зависимость фононных мод показывает, что частоты всех мод слабо зависят от температуры, их интен-



**Рис. 4.** Температурная зависимость спектров КРС-гетероструктур BFO/BST*x* при x = 0, 2 (*a*), 0,6 ( $\delta$ ) и 0,8 (*b*). Пунктирной линией показано положение двухмагнонной полосы с частотой 1270 см<sup>-1</sup>.

**Fig. 4.** Temperature dependence of Raman spectra of the BFO/BST*x* heterostructures with x = 0.2 (*a*), 0.6 ( $\delta$ ) and 0.8 (*b*). Dashed line shows the two-magnon band with frequency of about 1270 cm<sup>-1</sup> (guide for the eyes).

сивности постепенно уменьшаются, а полуширины увеличиваются с ростом температуры (рис. 4).

Интенсивность полосы 1270 см<sup>-1</sup> линейно понижается с ростом температуры, и выше 700 К ее уже сложно отделить от широких линий, обусловленных беспорядком. Экстраполяция температурной зависимости интегральной интенсивности линии 1270 см<sup>-1</sup> для гетероструктуры BFO/BST0.6/MgO, приведенной на рисунке 5, показывает, что в данной пленке антиферромагнитный фазовый переход происходит при ~700 К, хотя угол наклона зависимости меняется в диапазоне температур 600-650 К. В двух других пленках BFO, нанесенных на буферные слои BST0.2 и BST0.8, данная полоса исчезает при приблизительно тех же температурах. Отсутствие зависимости температуры переходов от состава слоя BSTx объясняется слабым взаимодействием слоев BSTx и BFO, связанным с ростом пленок BFO по блочному механизму роста. Как известно [4], монокристалл BFO обнаруживает антиферромагнитное упорядочение ниже  $T_{N} = 643$  K. Можно сделать вывод, что в наших гетероструктурах фазовый переход размыт и происходит в температурном диапазоне 600–700 К. Значение T<sub>N</sub> может быть несколько увеличено по сравнению с данными для монокристалла, что неоднократно наблюдалось в работах на пленках других авторов, например в [36].



**Рис. 5.** Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы 1250 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС-гетероструктуры ВFO/ BST0.6.

**Fig. 5.** Temperature dependence of integrated intensity of the band with frequency of 1250 cm<sup>-1</sup> in Raman spectra of the BFO/BST0.6 heterostructure.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно данным рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС, слои ВFO и BST*x* в изученных гетероструктурах характеризуются псевдотетрагональной симметрией при комнатной температуре. Определено, что степень тетрагонального искажения слоев BSTx возрастает с увеличением концентрации Ba, в то время как в слоях BFO она остается практически неизменной. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что пленки BFO выросли по блочному механизму роста, причем блоки строго ориентированы относительно друг друга и кристаллографических осей подложки MgO. Из анализа температурной зависимости спектров КРС первого и второго порядков определено, что в данных плен-

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Wang K.F., Liu J.-M., Ren Z.F. 2009. Multiferroicity: The coupling between magnetic and polarization orders. *Adv. Phys.* 58(4): 321–448. doi: 10.1080/00018730902920554
- Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. 2012. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics-Uspekhi*. 55(6): 557–581. doi: 10.3367/UFNe.0182.201206b.0593
- Kubel F., Schmid H. 1990. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 46(6): 698–702. doi: 10.1107/ S0108768190006887
- Fischer P., Polomska M., Sosnowska I., Szymanski M. 1980. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub>. *J. Phys. C Solid State Phys.* 13(10): 1931–1940. doi: 10.1088/0022-3719/13/10/012
- Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. 2003. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*. 299: 1719–1722. doi: 10.1126/science.1080615
- Jang H.W., Baek S.H., Ortiz D., Folkman C.M., Das R.R., Chu Y.H., Shafer P., Zhang J.X., Choudhury S., Vaithyanathan V., Chen Y.B., Felker D.A., Biegalski M.D., Rzchowski M.S., Pan X.Q., Schlom D.G., Chen L.Q., Ramesh R., Eom C.B. 2008. Strain-Induced Polarization BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 101(10): 107602. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.107602
- Infante I.C., Juraszek J., Fusil S., Dupé B., Gemeiner P., Diéguez O., Pailloux F., Jouen S., Jacquet E., Geneste G., Pacaud J., Íñiguez J., Bellaiche L., Barthélémy A., Dkhil B., Bibes M. 2011. Multiferroic Phase Transition near Room Temperature in BiFeO<sub>3</sub> Films. *Phys. Rev. Lett.* 107(23): 237601. doi: 10.1103/PhysRevLett.107.237601
- 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. 2013. Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO<sub>3</sub> films by epitaxial strain. *Nat. Mater.* 12(7): 641–646. doi: 10.1038/nmat3629
- Murari N.M., Kumar A., Thomas R., Katiyar R.S. 2008. Reduced leakage current in chemical solution deposited multiferroic BiFeO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub> heterostructured thin films on platinized silicon substrates. *Appl. Phys. Lett.* 92(13): 132904. doi: 10.1063/1.2903495

ках магнитное упорядочение существует вплоть до ~620-650 К.

Работа выполнена в рамках реализации гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00033 мол\_а) и государственного задания ЮНЦ РАН 00-18-02, № госрегистрации 01201354247. Авторы благодарят Совет по грантам Президента РФ за выделенную стипендию № СП-1359.2016.3.

- Toupet H., Shvartsman V.V., Lemarrec F., Borisov P., Kleemann W., Karkut M. 2008. Enhanced magnetization in BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayers: An interface effect? *Integr. Ferroelectr*.100(1):165–176.doi:10.1080/10584580802541023
- Ivanov M.S., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Sigov A.S., Mukhortov V.M., Moshnyaga V.T. 2012. Enhanced Magnetization and Ferroelectric Switching in Multiferroic BST/BNFO Superstructures. *Ferroelectrics*. 433(1): 158–163. doi: 10.1080/00150193.2012.696448
- Fukumura H., Matsui S., Harima H., Takahashi T., Itoh T., Kisoda K., Tamada M., Noguchi Y., Miyayama M. 2007. Observation of phonons in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystals by Raman scattering. *J. Phys. Condens. Matter.* 19(36): 365224. doi: 10.1088/0953-8984/19/36/365224
- Palai R., Schmid H., Scott J.F., Katiyar R.S. 2010. Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.* 81(6): 064110. doi: 10.1103/PhysRevB.81.064110
- Singh M.K., Katiyar R.S. 2011. Phonon anomalies near the magnetic phase transitions in BiFeO<sub>3</sub> thin films with rhombohedral R3c symmetry. J. Appl. Phys. 109(7): 07D916. doi: 10.1063/1.3565191
- 15. Ramirez M.O., Krishnamurthi M., Denev S., Kumar A., Yang S., Chu Y., Saiz E., Seidel J., Pyatakov A.P., Bush A., Viehland D., Orenstein J., Ramesh R., Gopalan V. 2008. Twophonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 92(2): 022511. doi: 10.1063/1.2829681
- Cazayous M., Sacuto A., Lebeugle D., Colson D. 2009. Possible interplay between a two phonon mode and high energy magnetic excitations in BiFeO<sub>3</sub>. *Eur. Phys. J. B.* 67(2): 209– 212. doi: 10.1140/epjb/e2009-00033-7
- 17. Dupuis S., Sulekar S., Kim J.H., Han H., Dufour P., Tenailleau C., Nino J.C., Guillemet-Fritsch S. 2016. Colossal permittivity and low losses in  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$  reduced nanoceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 36(3): 567–575. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.017
- Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A. 1996. Phase transitions and glasslike behavior in S<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.* 54(5): 3151–3157. doi: 10.1103/ PhysRevB.54.3151
- Stryukov D.V., Razumnaya A.G., Golovko Y.I., Anokhin A.S., Lukyanchuk I.A., Shirokov V.B., Mukhortov V.M. 2017. Lattice dynamics and structural distortions in the multiferroic (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/(Bi,Nd)FeO<sub>3</sub> heterostructures. *Thin Solid Films*. 636: 220–224. doi: 10.1016/j.tsf.2017.06.009

- 20. Xu G., Li J., Viehland D. 2006. Ground state monoclinic  $(M_b)$  phase in  $(110)_c$  BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* 89(22): 222901. doi: 10.1063/1.2392818
- 21. Yang J.C., He Q., Suresha S.J., Kuo C.Y., Peng C.Y., Haislmaier R.C., Motyka M.A., Sheng G., Adamo C., Lin H.J., Hu Z., Chang L., Tjeng L.H., Arenholz E., Podraza N.J., Bernhagen M., Uecker R., Schlom D.G., Gopalan V., Chen L.Q., Chen C.T., Ramesh R., Chu Y.H. 2012. Orthorhombic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 109(24): 247606. doi: 10.1103/ PhysRevLett.109.247606
- 22. Lee J.H., Chu K., Ünal A.A., Valencia S., Kronast F., Kowarik S., Seidel J., Yang C.-H. 2014. Phase separation and electrical switching between two isosymmetric multiferroic phases in tensile strained BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. B.* 89(14): 140101. doi: 10.1103/PhysRevB.89.140101
- Iliev M.N., Abrashev M.V., Mazumdar D., Shelke V., Gupta A. 2010. Polarized Raman spectroscopy of nearly tetragonal BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. B.* 82(1): 014107. doi: 10.1103/ PhysRevB.82.014107
- Christen H.M., Nam J.H., Kim H.S., Hatt A.J., Spaldin N.A. 2011. Stress-induced *R-M<sub>A</sub>-M<sub>C</sub>-T* symmetry changes in BiFeO<sub>3</sub> films. *Phys. Rev. B.* 83(14): 144107. doi: 10.1103/ PhysRevB.83.144107
- Liu H., Yang P., Yao K., Wang J. 2010. Twinning rotation and ferroelectric behavior of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> (001) thin film. *Appl. Phys. Lett.* 96(1): 012901. doi: 10.1063/1.3276543
- Yan L., Cao H., Li J., Viehland D. 2009. Triclinic phase in tilted (001) oriented BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* 94(13): 132901. doi: 10.1063/1.3110972
- 27. Williamson G., Hall W. 1953. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall*. 1(1): 22–31. doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- 28. Choi K.J., Biegalski M., Li Y.L., Sharan A., Schubert J., Uecker R., Reiche P., Chen Y.B., Pan X.Q., Gopalan V., Chen L.-Q., Schlom D.G., Eom C.B. 2004. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO<sub>3</sub> thin films. *Science*. 306: 1005–1009. doi: 10.1126/science.1103218

- 29. Широков В.Б., Юзюк Ю.И. 2015. Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в титанате бария – стронция. Феноменологический подход. Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 160 с. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I. 2015. Segnetoelektrichestvo i fazovye perekhody v titanate bariya – strontsiya. Fenomenologicheskiy podkhod. [Ferroelectricity and phase transitions in barium-strontium titanate. Phenomenological approach]. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 160 p. (In Russian).
- Shirokov V.B., Kalinchuk V.V., Shakhovoi R.A., Yuzyuk Yu.I. 2016. Physical properties of Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Solid State*. 58(10): 2035–2039. doi: 10.1134/S1063783416100346
- Yuzyuk Yu.I. 2012. Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. *Phys. Solid State*. 54(5): 1026–1059. doi: 10.1134/ S1063783412050502
- 32. Khabiri G., Anokhin A.S., Razumnaya A.G., Yuzyuk Y.I., Gueye I., Carcan B., Bouyanfif H., Wolfman J., Autret-Lambert C., El Marssi M. 2014. Phonon and magnon excitations in Raman spectra of an epitaxial bismuth ferrite film. *Phys. Solid State*. 56(12): 2507–2513. doi: 10.1134/S1063783414120154
- 33. Jeong J., Goremychkin E.A., Guidi T., Nakajima K., Jeon G.S., Kim S.-A., Furukawa S., Kim Y.B., Lee S., Kiryukhin V., Cheong S.-W., Park J.-G. 2012. Spin Wave Measurements over the Full Brillouin Zone of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 108(7): 077202. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.077202
- 34. Yang Y., Sun J.Y., Zhu K., Liu Y.L., Chen J., Xing X.R. 2009. Raman study of BiFeO<sub>3</sub> with different excitation wavelengths. *Phys. B Condens. Matter.* 404(1): 171–174. doi: 10.1016/j. physb.2008.10.029
- Martin T.P., Merlin R., Huffman D.R., Cardona M. 1977. Resonant two magnon Raman scattering in α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Solid State Commun. 22(9): 565–567. doi: 10.1016/0038-1098(77)90137-5
- 36. Infante I.C., Lisenkov S., Dupé B., Bibes M., Fusil S., Jacquet E., Geneste G., Petit S., Courtial A., Juraszek J., Bellaiche L., Barthélémy A., Dkhil B. 2010. Bridging Multiferroic Phase Transitions by Epitaxial Strain in BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 105(5): 057601. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.057601

Поступила 12.11.2018