

УДК 537.9
DOI: 10.7868/S25000640200302

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК МУЛЬТИФЕРРОИКА BiFeO_3

© 2020 г. Д.В. Стрюков¹, А.С. Анохин¹, А.В. Павленко¹

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и динамики решетки тонких пленок мультиферроика BiFeO_3 . Тонкие пленки BiFeO_3 были напылены на монокристаллические подложки $\text{MgO}(001)$ одностадийным методом высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава BiFeO_3 в атмосфере кислорода. Пленки были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и дифракции рентгеновских лучей при комнатной температуре. Спектры КРС были получены как в геометрии нормального обратного рассеяния, так и в геометрии обратного рассеяния от торца пленки (side-view backscattering), когда волновые векторы падающего и рассеянного света параллельны оси Y , а поляризация падающего/рассеянного света параллельна оси X либо оси Z . В спектрах КРС пленки выделялись основные линии с частотами 73, 136, 167, 222, 338, 478, 530, 613 cm^{-1} , а также наблюдались небольшие изменения значений данных частот спектральных линий для исследуемой пленки BFO по сравнению с таковыми для объемных монокристаллов, что связано с искажением кристаллической структуры пленки $\text{BFO}/(001)\text{MgO}$ и отличием ее симметрии от ромбоэдрической. Пленки имеют высокое кристаллическое совершенство и малую дефектность структуры, что проявилось в узких линиях на θ - 2θ - и ϕ -сканировании. Разориентировки кристаллографических осей пленки и подложки были незначительны и не превышали $0,7^\circ$. Установлено, что элементарная ячейка феррита висмута в гетероструктуре $\text{BiFeO}_3/\text{MgO}(001)$ имеет моноклинную симметрию. При этом в пленке присутствует лишь незначительная деформация элементарной ячейки.

Ключевые слова: тонкие пленки, дифракция рентгеновских лучей, КРС-спектроскопия, мультиферроик.

STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF HETEROEPITAXIAL OF THE BiFeO_3 MULTIFERROIC THIN FILMS

D.V. Stryukov¹, A.S. Anokhin¹, A.V. Pavlenko¹

Abstract. The results of studying the structure and lattice dynamics of thin films of multiferroic BiFeO_3 have been presented. BiFeO_3 thin films were deposited onto single-crystal $\text{MgO}(001)$ substrates by a one-stage technique of high-frequency cathode sputtering of a ceramic target of stoichiometric composition BiFeO_3 in an oxygen atmosphere. The films were studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction at room temperature. The Raman spectra were obtained both in the normal backscattering geometry and in the side-view backscattering geometry when the wave vectors of the incident and scattered light are parallel to the Y axis, and the polarization of the incident / scattered light is parallel to either X or Z axis. In the Raman spectra, the main lines with frequencies of 73, 136, 167, 222, 338, 478, 530, 613 cm^{-1} have been found, as well as slight differences in the values of these frequencies of spectral lines for the studied BFO film from those for bulk single crystals were observed. These differences are associated with the crystal structure distortion and the difference in unit cell symmetry from the rhombohedral in the BFO thin film. It is shown that the films have high crystal perfection and a low number of structural defects, which manifested in narrow lines

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (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, e-mail: tolik_260686@mail.ru

at X-ray θ - 2θ and φ scans. The misorientations between the film and the substrate crystallographic axes were insignificant and did not exceed 0.7° . It was found that the bismuth ferrite unit cell in the $\text{BiFeO}_3/\text{MgO}(001)$ heterostructure has monoclinic symmetry. In this case, only a slight unit cell deformation is present in the film.

Key words: thin films, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, multiferroic.

ВВЕДЕНИЕ

В современной терминологии материалы, в которых одновременно сосуществуют два и более типов упорядочения (сегнетоэлектрическое, магнитное и сегнетоэластическое), называют мультиферроиками. Интерес к мультиферроикам не ослабевает в связи с широким спектром их возможного применения в multifunctional устройствах [1]. Наибольшее внимание привлекает связь между различными параметрами порядка, что может привести к новым физическим эффектам, таким как, например, управление магнитными свойствами в электрическом поле или наоборот. Одним из важных критериев применения мультиферроиков является достижение упорядоченных состояний при комнатной температуре [2]. Однако в природе очень мало однофазных мультиферроиков, удовлетворяющих этому условию, среди которых наиболее известным является феррит висмута BiFeO_3 (BFO) – мультиферроик со структурой перовскита, в котором реализуются сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения. В крупнокристаллическом состоянии BFO имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку с пространственной группой $R3c$. Температуры обоих фазовых переходов BFO существенно выше комнатной температуры ($T_C \approx 1100$ К; $T_N \approx 640$ К) [1–5], а остаточная поляризация вдоль полярного направления $[111]$ достигает достаточно высоких для сегнетоэлектрических материалов величин $P_r \sim 100$ мкКл/см² [3; 4]. Именно это делает феррит висмута перспективным материалом для применения в сегнетоэлектрических запоминающих устройствах высокой плотности. Кроме этого, в BFO было обнаружено множество других свойств, таких как магнитоэлектрический, магнитодиэлектрический и фотовольтаический эффекты, двулучепреломление. История исследований BFO насчитывает более 50 лет, он успешно получен в виде керамики, тонких пленок и различных наноструктур. Однако следует признать, что именно с получением BFO в тонкопленочном виде, начиная с 2003 г. [5], когда были показаны неожиданно большая P_r , в 15 раз превышающая таковую в объемном материале, и

наличие ферромагнетизма ($\approx 1,0 \mu_B$ на элементарную ячейку), он стал одним из самых перспективных мультиферроиков в современном физическом материаловедении. На сегодняшний день тонкие пленки BFO уже получены с использованием различных технологий напыления: импульсного лазерного напыления [6; 7], золь-гель метода [8], магнетронного распыления [9]. Вследствие наличия большого количества примесных фаз, возникающих в процессе синтеза BFO, зачастую в технологическом цикле изготовления гетероструктур на его основе используют дополнительный отжиг после синтеза [7; 8] или предварительное напыление подслоев [6; 9], что существенно усложняет производство BFO.

В данной работе представлены результаты исследования структуры методами рентгенодифракционного анализа и динамики решетки методами спектроскопии КРС тонких пленок BFO, выращенных на поверхности подложки $\text{MgO}(001)$ одностадийным методом газоразрядного катодного распыления в атмосфере кислорода.

ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Напыление пленок BiFeO_3 осуществляли в Центре коллективного пользования Южного научного центра Российской академии наук методом высокочастотного распыления на установке «Плазма 50 СЭ» в атмосфере кислорода. В качестве подложки использовали монокристаллические пластины MgO среза (001) толщиной 0,5 мм. Толщина пленки составляет $\approx 1,8$ мкм, такая толщина позволяет избежать влияния как подложки, так и размерных эффектов на структуру полученной пленки.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливали с помощью рентгенографирования на дифрактометре «ДРОН-4-07» ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514,5$ нм) и регистрировались однопроходным спектрометром Renishaw, осна-

щенным фильтром Edge, позволяющим анализировать низкочастотную область спектров до 50 см^{-1} . Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенодифракционных исследований гетероструктур BFO/MgO(001) представ-

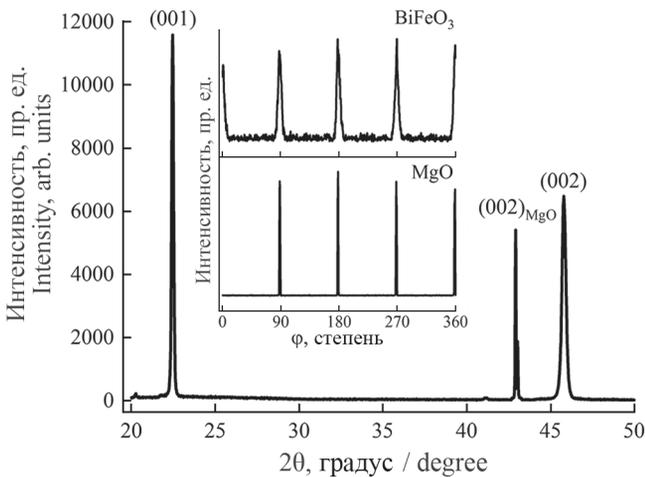


Рис. 1. Рентгенограмма θ - 2θ -сканирования пленки BFO/MgO(001). На вставке изображены рентгенограммы ϕ -сканирования рефлекса (113) пленки BFO и подложки MgO.

Fig. 1. θ - 2θ X-ray diffraction pattern of the BFO/MgO(001) film. The inset shows the (113) ϕ -scanning patterns of the BFO film and the MgO substrate.

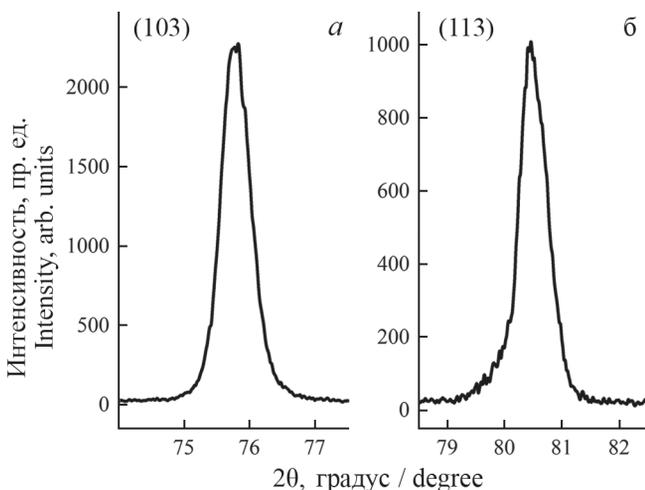


Рис. 2. θ - 2θ -рентгенограммы рефлексов (103) (а) и (113) (б) пленки BFO/MgO.

Fig. 2. (103) (а) and (113) (б) θ - 2θ X-ray diffraction patterns of the BFO/MgO film.

лены на рисунках 1–2. На рентгенограммах θ - 2θ (рис. 1) не обнаружено следов примесных фаз, при этом пленка BFO формируется ориентированной относительно осей подложки. С использованием ϕ -сканирования рефлекса (113) пленки был доказан эпитаксиальный рост с ориентацией всех кристаллографических осей пленки параллельно осям подложки.

Из анализа угловых положений линий 001 на полученных рентгенограммах был определен параметр элементарной ячейки вдоль направления нормали к поверхности подложки $c = 0,3964 \text{ нм}$ с точностью $\pm 0,0001 \text{ нм}$. Для определения параметров ячейки в плоскости сопряжения были сняты серии рефлексов (113) и (103) в асимметричной геометрии (рис. 2). В рамках точности полученных рентгенодифракционных данных не удается однозначно определить симметрию элементарной ячейки. В данном случае возможны две симметрии: ромбоэдрическая $a = b = c = 0,3964 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = \gamma = 89,75^\circ$ или моноклинная $a = b = c = 0,3964 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = 89,75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Пленки имеют высокое кристаллическое совершенство и малую дефектность структуры, что проявляется в очень узких линиях на θ - 2θ - и ϕ -сканировании. Разориентировки кристаллографических осей незначительные и не превышают $0,7^\circ$.

Поляризованные спектры КРС всех изучаемых гетероструктур были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки MgO так, что $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Спектры КРС были получены как в геометрии нормального обратного рассеяния, когда волновые векторы возбуждающего и рассеянного света направлены нормально к поверхности пленки вдоль оси Z, так и в геометрии обратного рассеяния от торца пленки (side-view backscattering), когда волновые векторы падающего и рассеянного света параллельны оси Y, а поляризация падающего/рассеянного света параллельна оси X либо оси Z. Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет КРС активных линий в частотном интервале ниже 800 см^{-1} , поэтому наблюдаемые спектры относятся к исследуемым слоям в гетероструктуре.

На рисунке 3 представлены спектры КРС пленки BFO/(001)MgO в геометриях рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$, $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Z(YX)\bar{Z}$ при комнатной температуре. Поляризованные спектры КРС данной пленки в геометриях рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$, $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ согласуются со спектрами монокристалла BFO с ромбоэдриче-

ской симметрией [10]. В спектрах КРС пленки можно выделить основные линии с частотами 73, 136, 167, 222, 338, 478, 530, 613 см^{-1} . Наблюдается небольшое изменение значений данных частот спектральных линий для исследуемой пленки ВФО по сравнению с результатами, полученными на объемных монокристаллах [10–12], что может быть связано с искажением кристаллической структуры пленки ВФО/(001)MgO и отличием ее симметрии от ромбоэдрической. В пользу неромбоэдрической симметрии также свидетельствует небольшое различие в спектрах $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Z(YX)\bar{Z}$ геометрий рассеяния, которые, согласно тензорам КРС активности, должны быть идентичны в случае ромбоэдрической структуры [10; 11; 13].

При росте пленки на кубической подложке, такой как срез (001) оксида магния, симметрия слоя ВФО должна понижаться до моноклинной или тетрагональной [14].

В случае тетрагональной структуры из фактор-группового анализа следует, что элементарная ячейка с симметрией $P4mm$ и одной формульной единицей обладает $4A_1 + B_1 + 5E$ колебательными модами, активными в КРС. При этом ось четвертого порядка (полярная ось) направлена по нормали к подложке (c -доменная пленка), и, согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ спектр КРС запрещен [15]. Однако в нашем случае (рис. 3) спектральный отклик в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ содержит интенсивный спектр, сравнимый по интенсивности со спектром $Y(XZ)\bar{Y}$ геометрии. Таким образом, поляризационные характеристики спектров КРС данной пленки ВФО/(001)MgO не допускают предположения о тетрагональной симметрии этой пленки.

В ряде работ были получены данные, указывающие на моноклинную симметрию слоя феррита висмута в тонких пленках и гетероструктурах на основе ВФО [13; 14; 16]. В случае моноклинной симметрии фактор-групповой анализ предполагает наличие $14A' + 13A''$ колебательных мод в спектрах КРС. Для исследуемой пленки поляризационные характеристики спектров КРС согласуются с предполагаемой моноклинной симметрией. Однако спектры КРС недиагональных компонент $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Z(YX)\bar{Z}$ отличаются незначительно, что может указывать на относительно небольшие моноклинные искажения в данной структуре и ее близость к исходной ромбоэдрической структуре.

Таким образом, объединяя результаты проведенных анализов спектров КРС и дифракции рентге-

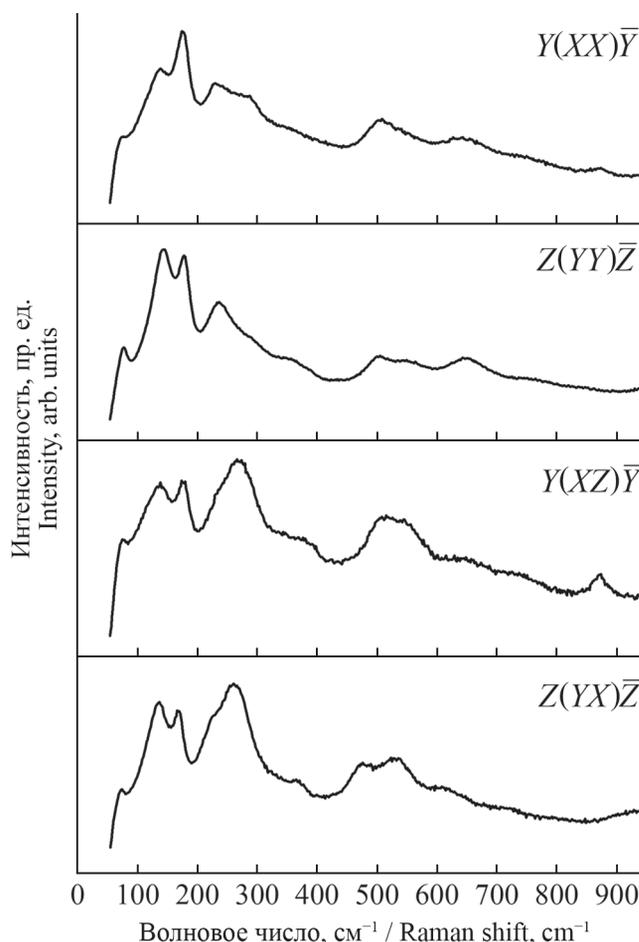


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС пленки ВФО/MgO(001) при комнатной температуре.

Fig. 3. Polarized Raman spectra of the BFO/MgO(001) film at room temperature.

новских лучей, можно утверждать, что симметрия элементарной ячейки исследуемой в работе пленки феррита висмута является моноклинной. При сравнении полученных параметров моноклинной элементарной ячейки с параметрами объемного материала ($a = 3,965 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,45^\circ$ [17]) видно, что, несмотря на изменение типа симметрии с ромбоэдрической на моноклинную, элементарная ячейка пленки имеет небольшую величину деформации, что проявляется только лишь в незначительных отклонениях угла ромбоэдрического искажения.

ВЫВОДЫ

С использованием метода ВЧ-катодного напыления были получены эпитаксиальные пленки ВФО на подложках MgO(001). Установлено, что элементарная ячейка имеет моноклинную симметрию, что подтверждено результатами КРС-спектроскопии и

дифракции рентгеновских лучей. За счет напыления пленки толщиной более 1 мкм удалось достичь практически полной релаксации деформации элементарной ячейки.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (№ госрегистрации 01201354247), а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Scott J.F. 2012. Applications of magnetoelectrics. *J. Mater. Chem.* 22(11): 4567–4574. doi: 10.1039/C2JM16137K
2. Hill N.A. 2000. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B.* 104(29): 6694–6709. doi: 10.1021/jp000114x
3. Das R.R., Kim D.M., Baek S.H., Eom C.B., Zavaliche F., Yang S.Y., Ramesh R., Chen Y.B., Pan X.Q., Ke X., Rzhowski M.S., Streiffer S.K. 2006. Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO₃ thin films grown by sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 88(24): 242904. doi: 10.1063/1.2213347
4. Li J., Wang J., Wuttig M., Ramesh R., Wang N., Ruetter B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D. 2004. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions. *Appl. Phys. Lett.* 84(25): 5261–5263. doi: 10.1063/1.1764944
5. 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 BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science.* 299(5613): 1719–1722. doi: 10.1126/science.1080615
6. Kuo C.-Y., Hu Z., Yang J.C., Liao S.-C., Huang Y.L., Vasudevan R.K., Okatan M.B., Jesse S., Kalinin S.V., Li L., Liu H.J., Lai C.-H., Pi T.W., Agrestini S., Chen K., Ohresser P., Tanaka A., Tjeng L.H., Chu Y.H. 2016. Single-domain multiferroic BiFeO₃ films. *Nat. Commun.* 7: 12712. doi: 10.1038/ncomms12712
7. Aziz F., Pandey P., Chandra M., Khare A., Rana D.S., Mavani K.R. 2014. Surface morphology, ferromagnetic domains and magnetic anisotropy in BaFeO_{3-δ} thin films: Correlated structure and magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 356: 98–102. doi: 10.1016/j.jmmm.2013.12.037
8. Tyagi M., Chatterjee R., Sharma P. 2015. Structural, optical and ferroelectric behavior of pure BiFeO₃ thin films synthesized by the sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 26: 1987–1992. doi: 10.1007/s10854-014-2639-y
9. Lee Y.-H., Lee C.-C., Liu Z.-X., Liang C.-S., Wu J.-M. 2006. Epitaxial Growth of the La-Substituted BiFeO₃ Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 9(5): F38–F40. doi:10.1149/1.2185837
10. Fukumura H., Matsui S., Harima H., Takahashi T., Itoh T., Kisoda K., Tamada M., Noguchi Y., Miyayama M. 2007. Observation of phonons in multiferroic BiFeO₃ single crystals by Raman scattering. *J. Phys.: Condens. Matter.* 19(36): 365224-1–365224-7. doi: 10.1088/0953-8984/19/36/365224
11. Palai R., Schmid H., Scott J.F., Katiyar R.S. 2010. Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B.* 81: 064110-1–064110-7. doi: 10.1103/PhysRevB.81.064110
12. Beekman C., Reijnders A.A., Oh Y.S., Cheong S.W., Burch K.S. 2012. Raman study of the phonon symmetries in BiFeO₃ single crystals. *Phys. Rev. B.* 86: 020403-1–020403-5. doi: 10.1103/PhysRevB.86.020403
13. Palai R., Scott J.F., Katiyar R.S. 2010. Phonon spectroscopy near phase transition temperatures in multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Phys. Rev. B.* 81: 024115-1–024115-6. doi: 10.1103/PhysRevB.81.024115
14. Iliev M.N., Abrashev M.V., Mazumdar D., Shelke V., Gupta A. 2010. Polarized Raman spectroscopy of nearly-tetragonal BiFeO₃ thin films. *Phys. Rev. B.* 82: 014107-1–014107-5. doi: 10.1103/PhysRevB.82.014107
15. Loudon R. 2006. The Raman effect in crystals. *Adv. Phys.* 13: 423–482. doi: 10.1080/00018736400101051
16. Головки Ю.И., Мухортов В.М., Бунина О.А., Захарченко И.Н., Анохин А.С., Широков В.Б., Юзюк Ю.И. 2010. Структура и динамика решетки гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция на подложке оксида магния. *Физика твердого тела.* 52(7): 1336–1341. Golovko Yu.I., Mukhortov V.M., Bunina O.A., Zakharchenko I.N., Anokhin A.S., Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I. 2010. Structure and lattice dynamics of heterostructures based on bismuth ferrite and barium strontium titanate on magnesium oxide substrates. *Physics of the Solid State.* 52: 1432–1438. doi: 10.1134/S1063783410070188
17. Kubel F., Schmid H. 1990. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Cryst. B.* 46(6): 698–702. doi: 10.1107/S0108768190006887

Поступила 29.05.2020