

УДК 537.9
DOI: 10.7868/S25000640220203

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И НАНОСТРУКТУРА ДВУХСЛОЙНИКА ВFO/SBN/MgO(001)

© 2022 г. Д.В. Стрюков¹, Я.Ю. Матяш¹, А.В. Павленко¹

Аннотация. Двухслойная гетероструктура $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ была напылена на монокристаллическую подложку (001)MgO методом высокочастотного распыления в атмосфере кислорода. Слои гетероструктуры получены эпитаксиально, где нижний слой $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ получен с формированием 2 типов ориентационных доменов, а верхний слой BiFeO_3 находится в отношении полной параллельной ориентации с подложкой. Поверхность гетероструктуры, по данным атомносилового микроскопии, представляет из себя блочную структуру с низким значением среднеквадратичной шероховатости поверхности. Исследование поверхности гетероструктуры методами магнитно-силовой микроскопии показало наличие отклика на границах зерен, связанного только со слоем BiFeO_3 . Обсуждены причины выявленных эффектов.

Ключевые слова: тонкие пленки, мультиферроик, гетероструктура, сегнетоэлектрик, ниобат бария-стронция, феррит висмута.

PHASE COMPOSITION, CRYSTALLINE AND NANOSTRUCTURE OF THE BFO/SBN/MgO(001)

D.V. Stryukov¹, Ya.Yu. Matyash¹, A.V. Pavlenko¹

Abstract. The $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ two-layer heterostructure have been sputtered onto a (001)MgO single-crystal substrate by high-frequency sputtering in an oxygen atmosphere. The layers of the heterostructure were obtained epitaxially, where the lower $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ layer was obtained with the formation of two types of orientational domains, and the upper BiFeO_3 layer was obtained in the full parallel orientation ratio with the substrate. According to atomic force microscopy the surface of the heterostructure is a block structure with a low value of the root-mean-square surface roughness. The study of magnetic force microscopy of the heterostructure surface showed the presence of a response at the grain boundaries associated only with the BiFeO_3 layer. The causes of the revealed effects are discussed.

Keywords: thin films, multiferroic, heterostructure, ferroelectric, barium-strontium niobate, bismuth ferrite.

ВВЕДЕНИЕ

Обладающий структурой типа перовскита сложный оксид феррит висмута (BiFeO_3 , ВFO) является мультиферроиком с рекордными температурами электрического (1083 К) и антиферромагнитного (643 К) упорядочения [1]. При комнатной температуре ВFO характеризуется кристаллической решеткой с пространственной группой R3c,

обладает практически значимыми оптическими свойствами, такими как сильное линейное двулучепреломление [2] и слабое поглощение в ближнем ИК-диапазоне [3]. С точки зрения сегнетоэлектрических свойств ВFO имеет высокие значения спонтанной поляризации (более 100 мкК/см²) и достаточно низкую относительную диэлектрическую проницаемость в гигагерцовом диапазоне ($\epsilon = 30\text{--}50$) [4]. Как показал анализ литературы,

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

наибольший интерес уделяется гетероструктурам на основе феррита висмута. В тонких пленках ВFO наблюдается гигантский магнитоэлектрический эффект (~ 3 В/см*Э [5]), а в последнее годы ВFO рассматривается как перспективный материал с высоким электрокалорическим эффектом. Все это делает ВFO интересной платформой для создания принципиально новых устройств следующего поколения. Важным этапом в развитии данного направления явился синтез на основе феррита висмута n -слойных и гибридных структур, где открываются не только дополнительные возможности взаимодействия между упорядочениями функциональных слоев, но и возникают совершенно новые эффекты [6], например появление ферромагнитного интерфейса между немагнитными перовскитами в сверхрешетке [7].

В работе представлены результаты исследований фазового состава, кристаллической структуры и особенностей наноструктуры двухслойника ВFO/SBN/MgO(001) с использованием методов рентгенодифракционного анализа и атомно-силовой микроскопии.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использована двухслойная гетероструктура ВFO/SBN с толщиной каждого слоя ~ 300 нм, в качестве подложки – монокристаллическая пластина MgO среза (001) толщиной 0,5 мм, поверхность которой была подготовлена под гетероэпитаксиальное осаждение. Напыление пленок осуществляли методом высокочастотного распыления на установке «Плазма 50 СЭ» (Центр коллективного пользования Южного научного центра Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия) в атмосфере кислорода при давлении 0,5–0,6 Т. Толщину пленок оценивали по времени напыления.

Методом дифракции рентгеновских лучей устанавливали структурное совершенство пленок, параметры элементарных ячеек и ориентационные соотношения между подложкой и каждым из слоев гетероструктуры. Исследования проведены с использованием рентгеновского измерительного комплекса «РИКОР», оборудованного рентгеновской трубкой с медным анодом и Ni-фильтром для снижения интенсивности $\text{CuK}\beta$ -компонентов излучения.

Морфологию поверхности и магнитные свойства гетероструктуры исследовали на атомно-си-

ловом микроскопе «Ntegra Academia» фирмы «NT-MDT» (Россия) при температуре 23 °С. Сканирование областей размером 2×2 μm проводили в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NS15/50 и магнитного MFM01 (фирма «NT-MDT»). Обработку и визуализацию полученных данных проводили с помощью программы Image Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенодифракционных исследований гетероструктуры ВFO/SBN/MgO(001) не обнаружено следов примесных фаз, а присутствуют только отражения от слоев ВFO, SBN и подложки MgO (рис. 1а).

С использованием ϕ -сканирования (рис. 1б–г) рефлекса (113) слоя ВFO и (221) слоя SBN был доказан их эпитаксиальный рост. Для слоя ВFO все кристаллографические оси ориентированы параллельно осям подложки даже при условии, что в напыленном ниже слое SBN, аналогично результатам работ [8; 9], формируется два типа ориентационных доменов с разворотом осей в плоскости сопряжения на $+18,4$ и $-18,4^\circ$ относительно осей подложки. При прецизионной съемке (001)-рефлексов гетероструктуры ВFO/SBN/MgO(001) (рис. 2) наблюдается расщепление рефлексов, соответствующее раздельному рассеянию каждым из слоев.

Из анализа угловых положений линий (001), с учетом $\text{K}\alpha_1$ - и $\text{K}\alpha_2$ -компоненты рассеяния, были определены параметры элементарных ячеек вдоль направления нормали к поверхности подложки: $c_{\text{ВFO}} = 3,960 \pm 0,001$ Å, $c_{\text{SBN}} = 3,972 \pm 0,001$ Å. Наличие слоя SBN приводит к незначительному уменьшению параметра c слоя ВFO, соответствующего $-0,1\%$ -й деформации элементарной ячейки. Для определения параметров ячейки в плоскости сопряжения были сняты серии рефлексов (113) и (103) слоя ВFO в асимметричной геометрии. В рамках точности полученных рентгенодифракционных данных наиболее вероятной является моноклинная элементарная ячейка $a = b = c = 0,3964$ нм, $\alpha = \beta = 89,75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. При сравнении полученных параметров с параметрами объемного ВFO ($a_{\text{ВFO}} = 3,965$ Å, $\alpha_{\text{ВFO}} = 89,45^\circ$) видно, что деформация элементарной ячейки слоя ВFO незначительная. При этом слой SBN ($c_{\text{SBN}} = 3,940$ Å, $a_{\text{SBN}} = 12,47$ Å) имеет достаточно большую деформацию элементарной ячейки в $0,8\%$ в направлении нормали к поверхности подложки. Слои гетероструктуры 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 $0,7^\circ$.

С учетом представленных результатов были проведены исследования наноструктуры и магнитного отклика объекта с использованием методов атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3 приведены типичные АСМ-сканы поверхности, а также изображения с распределением по ней магнитного отклика для пленки SBN/MgO и гетероструктуры BFO/SBN/MgO. Пленки SBN растут по механизму Фольмера – Вебера [8]: начальное образование трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Это и обуславливает вид морфологии поверхности пленки SBN (рис. 3а), на которой хорошо видны ростовые блоки со средним размером 250–300 nm и среднеквадратичной шероховатостью поверхности (RMS) с фрагмента размером $2 \times 2 \mu\text{m}$, $\sim 2,7 \text{ nm}$. Признаки наличия включения иных фаз и пор нами не выявлены. Поверхность же пленки BFO, осажденной на SBN/MgO, составляют большие, преимущественно прямоугольные, блоки, средний размер которых 350–370 nm (рис. 3б), а значение RMS составило $\sim 25,9 \text{ nm}$.

Для анализа фазового состава и магнитных свойств тонких пленок была использована методика магнитно-силовой микроскопии по двухпроходной методике, где на первом проходе по полуконтактному методу сканируется построчно рельеф поверхности, после сканирования одной строки на втором проходе зонд отводится от образца на заданное расстояние DZ и регистрируется магнитный отклик от образца. Такая двухпроходная методика позволяет исключить влияние рельефа на результаты магнитных измерений.

При регистрации магнитного отклика на втором проходе магнитный кантилевер отводился на 140 nm ($DZ = 140 \text{ nm}$), скорость сканирования на обоих проходах составила 0,8 Hz при значении амплитуды колебаний 0,3 V (значение выходного сигнала генератора). Как и ожидалось, в результате исследования пленки SBN/MgO в режиме магнитно-силовой микроскопии (рис. 3б) никаких локальных областей намагниченности не выявлено, а перепад фазы даже на границах ростовых блоков не превышал $0,15^\circ$. Для пленки феррита висмута изменение фазы по поверхности происходило в интервале 0 – 90° , наиболее резкие пере-

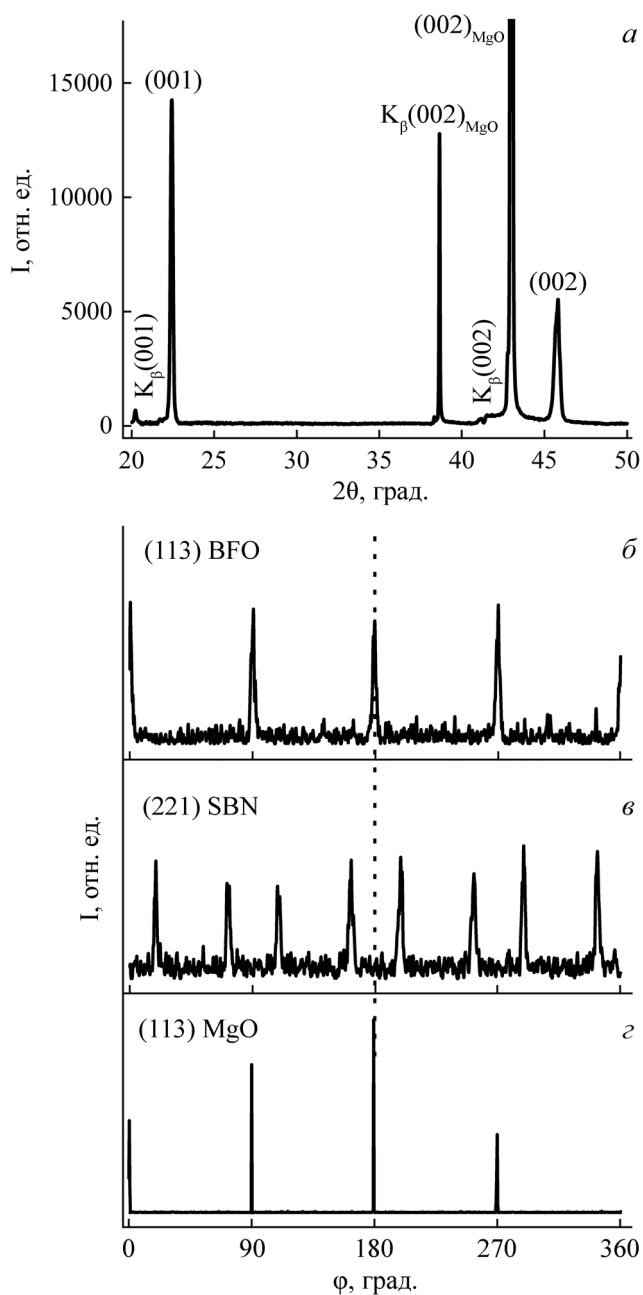


Рис. 1. θ - 2θ -рентгенограмма (а) и ϕ -сканирование рефлексов (113) BFO (б), (221) SBN (в) и (113) подложки MgO (г) гетероструктуры BFO/MgO(001).

Fig. 1. X-ray diffraction θ - 2θ pattern (a) and ϕ -scans of reflections (113) of BFO (b), (221) of SBN (c), and reflection (113) of MgO substrate (d) of the BFO/MgO(001) heterostructure.

пады наблюдались главным образом на границе блоков, а на их поверхности распределение фазы было однородным. Это свидетельствует о том, что в пленке BFO присутствует магнитный отклик, неоднородно распределенный по поверхности, однако, с нашей точки зрения, это нельзя напрямую связывать с магнитными доменами в пленке. Как

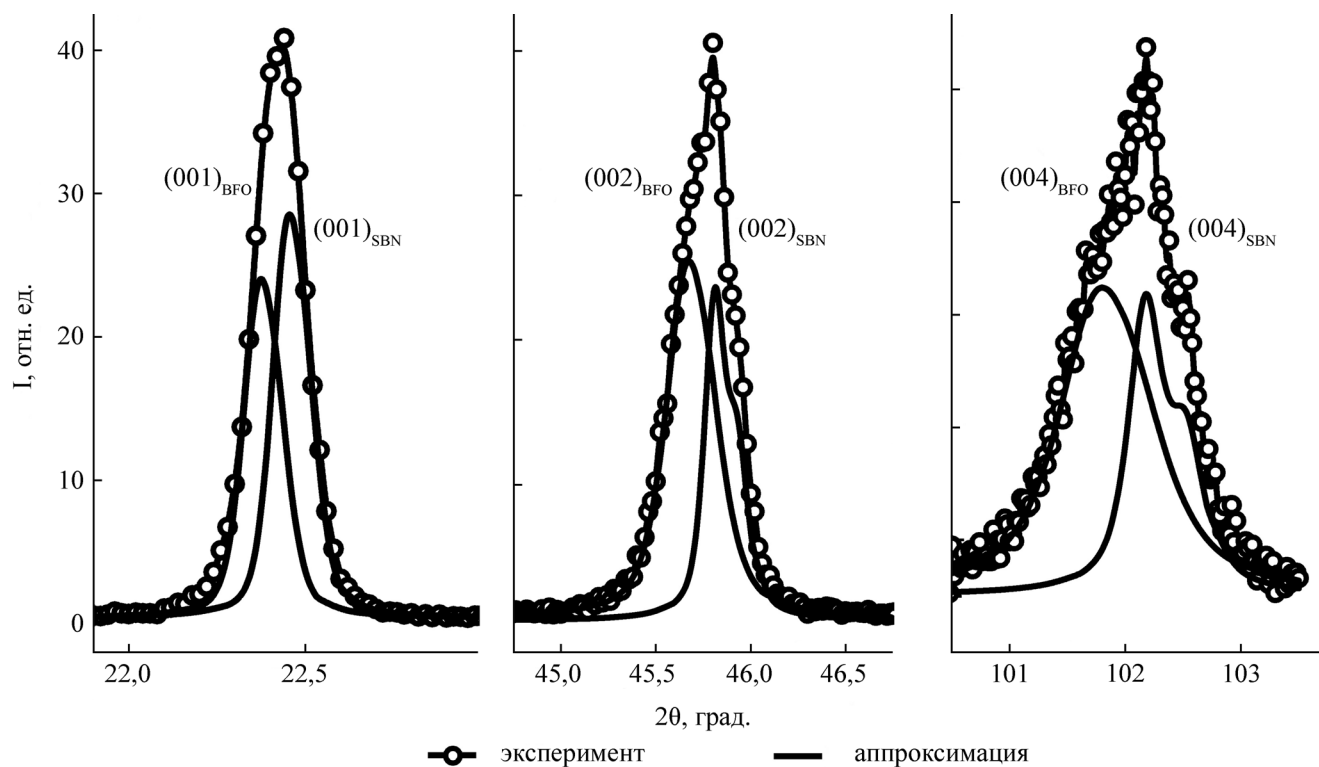


Рис. 2. Прецизионная θ - 2θ -съемка рефлексов (001) (а), (002) (б) и (004) (в) гетероструктуры BFO/SBN/MgO(001).
 Fig. 2. Precision θ - 2θ recording of reflections (001) (a), (002) (b) and (004) (c) of BFO/SBN/MgO(001) heterostructure.

известно, особенностью феррита висмута является то, что в объемных образцах спины ионов железа Fe^{3+} выстраиваются в виде пространственной циклоиды. При наличии существенного спин-орбитального взаимодействия, взаимодействия Дзялошинского – Мория пространственные модулированные структуры возникают в тонких пленках и гетероструктурах [10]. Пространственные модулированные структуры могут разрушаться, например при приложении сильного магнитного поля или же за счет механической деформации [10]. Несмотря на то, что, по данным рентгенодифракционного анализа, деформация элементарной ячейки пленки BFO была незначительной, при синтезе пленки в местах стыков ростовых блоков, а также на границе раздела с нижним слоем возникают деформационные эффекты, которые и могут играть основную роль в формировании магнитных свойств тонкой пленки.

ВЫВОДЫ

1. С использованием метода высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода по технологии прерывистого напыления была изготов-

лена двухслойная беспримесная гетероструктура BFO/SBN/MgO(001). С использованием θ - 2θ -съемки, ϕ -сканирования рефлекса (113) слоя BFO и (221) слоя SBN был доказан их эпитаксиальный рост и установлены ориентационные соотношения между кристаллографическими направлениями в слоях и подложке.

2. Показано, что параметры элементарной ячейки вдоль направления нормали к поверхности подложки $c_{\text{BFO}} = 3,960 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c_{\text{SBN}} = 3,972 \pm 0,001 \text{ \AA}$, деформация элементарной ячейки слоя BFO, характеризующейся моноклинным искажением, незначительная ($a = b = c = 0,3964 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 89,75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), а слоя SBN достигает 0,8 % в направлении нормали к поверхности подложки.

3. Анализ морфологии поверхности объектов методами атомно-силовой микроскопии (полуконтактный режим) и магнитно-силовой микроскопии (двухпроходная методика) показал, что оба слоя имеют однородную, сформированную из ростовых блоков холмистую структуру с величиной среднеквадратичной шероховатости 2,7 nm (для SBN) и 25,9 nm (для BFO). Для пленки BFO был обнаружен магнитный отклик, наиболее ярко изменяющийся на границах/стыках ростовых кристаллитов.

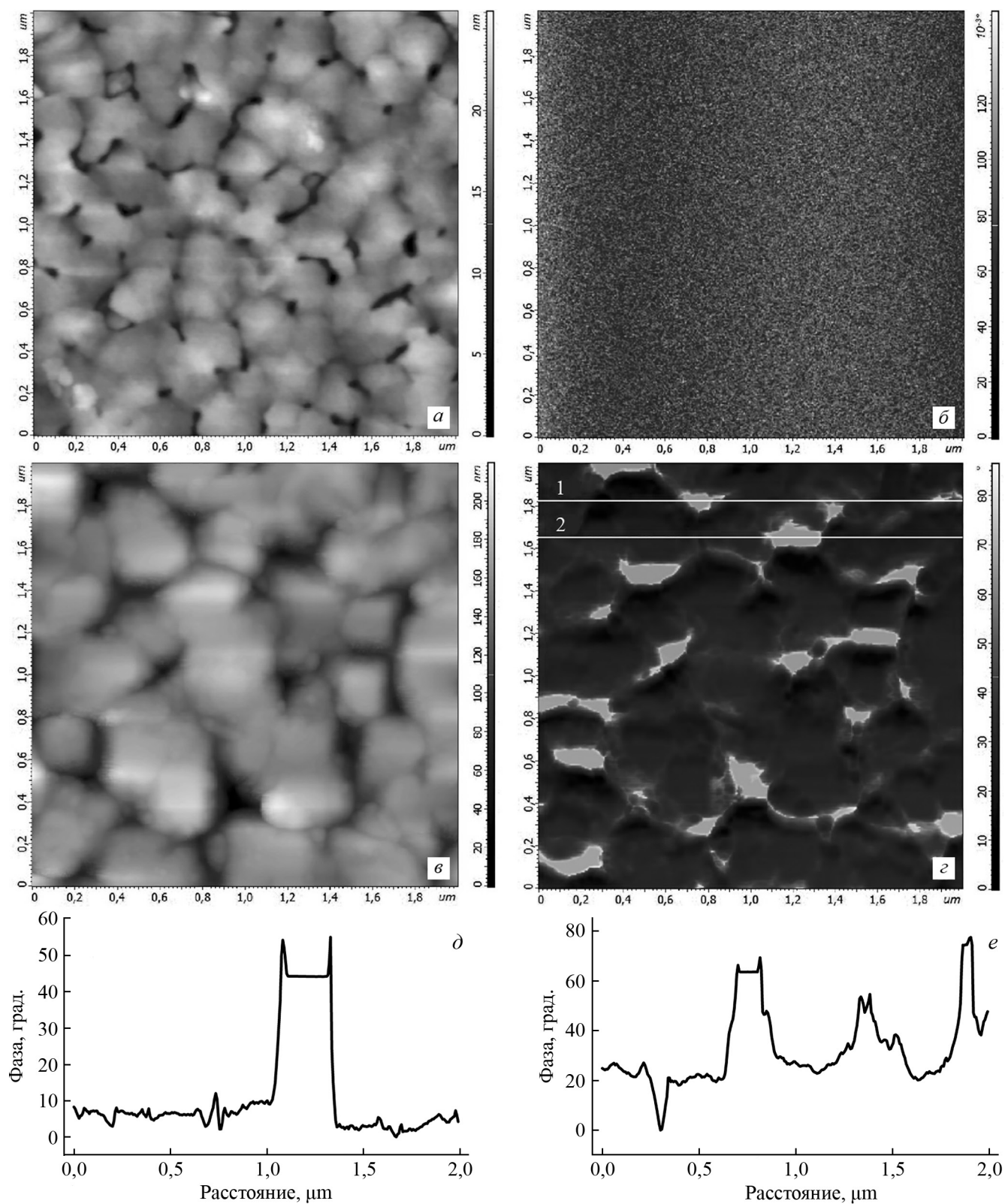


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности и распределение магнитного отклика для пленки SBN/MgO (а, б) и гетероструктуры BFO/SBN/MgO (в, г); двумерный срез магнитного отклика гетероструктуры BFO/SBN/MgO по линии 1 (е) и линии 2 (д) на изображении г.

Fig. 3. AFM topographic images and magnetic response distribution of the SBN/MgO film (a, b) and the BFO/SBN/MgO heterostructure (в, г); two-dimensional section of the magnetic response of the BFO/SBN/MgO heterostructure along line 1 (e) and line 2 (d) in fragment г.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9 и гранта Президента МД-483.2022.1.2. При выполнении работ исполь-

зовано оборудование Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. 2008. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*. 103(3): 031101. doi: 10.1063/1.2836410
2. Rivera J.-P., Schmid H. 1997. On the birefringence of magnetoelectric BiFeO₃. *Ferroelectrics*. 204(1): 23–33. doi: 10.1080/00150199708222185
3. Kumar A., Rai R.C., Podraza N.J., Denev S., Ramirez M., Chu Y.-H., Martin L.W., Ihlefeld J., Heeg T., Schubert J., Schlom D.G., Orenstein J., Ramesh R., Collins R.W., Musfeldt J.L., Gopalan V. 2008. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃. *Applied Physics Letters*. 92: 121915. doi: 10.1063/1.2901168
4. Catalan G., Scott J.F. 2009. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 21(24): 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849
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: 1719–1722. doi: 10.1126/science.1080615
6. Li D., Gariglio S., Cancellieri C., Fête A., Stornaiuolo D., Triscone J.-M. 2014. Fabricating superconducting interfaces between artificially grown LaAlO₃ and SrTiO₃ thin films. *APL Materials*. 2(1): 012102. doi: 10.1063/1.4854335
7. Oja R., Tyunina M., Yao L., Pinomaa T., Kocourek T., Dejneka A., Stupakov O., Jelinek M., Trepakov V., van Dijken S., Nieminen R.M. 2012. d⁰ ferromagnetic interface between nonmagnetic perovskites. *Phys. Rev. Lett.* 109(12): 127207. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.127207
8. Павленко А.В., Стрюков Д.В., Ивлева Л.И., Ковтун А.П., Жидель К.М., Лыков П.А. 2021. Структурные характеристики выращенных методом RF-катодного напыления тонких пленок Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆/MgO(001). *Физика твердого тела*. 63(2): 250–254. doi: 10.21883/FTT.2021.02.50473.174
9. Павленко А.В., Стрюков Д.В. 2018. Структура, фазовые переходы и диэлектрические характеристики сегнетоэлектрика-релаксора SBN-75. *Наука Юга России*. 14(4): 29–34. doi: 10.7868/S25000640180404
10. Гареева З.В., Калякин Л.А., Каюмов И.Р., Зvezdin A.K. 2020. Spin-reorientation transitions in multiferroics with cycloidal spin ordering. *The Physics of Metals and Metallography*. 121(4): 310–315. doi: 10.1134/S0031918X20040031
1. Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. 2008. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*. 103(3): 031101. doi: 10.1063/1.2836410
2. Rivera J.-P., Schmid H. 1997. On the birefringence of magnetoelectric BiFeO₃. *Ferroelectrics*. 204(1): 23–33. doi: 10.1080/00150199708222185
3. Kumar A., Rai R.C., Podraza N.J., Denev S., Ramirez M., Chu Y.-H., Martin L.W., Ihlefeld J., Heeg T., Schubert J., Schlom D.G., Orenstein J., Ramesh R., Collins R.W., Musfeldt J.L., Gopalan V. 2008. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃. *Applied Physics Letters*. 92: 121915. doi: 10.1063/1.2901168
4. Catalan G., Scott J.F. 2009. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*. 21(24): 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849
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: 1719–1722. doi: 10.1126/science.1080615
6. Li D., Gariglio S., Cancellieri C., Fête A., Stornaiuolo D., Triscone J.-M. 2014. Fabricating superconducting interfaces between artificially grown LaAlO₃ and SrTiO₃ thin films. *APL Materials*. 2(1): 012102. doi: 10.1063/1.4854335
7. Oja R., Tyunina M., Yao L., Pinomaa T., Kocourek T., Dejneka A., Stupakov O., Jelinek M., Trepakov V., van Dijken S., Nieminen R.M. 2012. d⁰ ferromagnetic interface between nonmagnetic perovskites. *Phys. Rev. Lett.* 109(12): 127207. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.127207
8. Pavlenko A.V., Stryukov D.V., Ivleva L.I., Kovtun A.P., Zhidel K.M., Lykov P.A. 2021. Structural characteristics of Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆/MgO(001) thin films grown by RF-cathode sputtering. *Physics of the Solid State*. 63: 286–290. doi: 10.1134/S1063783421020219
9. Pavlenko A.V., Stryukov D.V. 2018. [Structure, phase transitions and dielectric properties of SBN-75 ferroelectric-relaxor]. *Nauka Yuga Rossii*. 14(4): 29–34. (In Russian). doi: 10.7868/S25000640180404
10. Gareeva Z.V., Kalyakin L.A., Kayumov I.R., Zvezdin A.K. 2020. Spin-reorientation transitions in multiferroics with cycloidal spin ordering. *The Physics of Metals and Metallography*. 121(4): 310–315. doi: 10.1134/S0031918X20040031

Поступила 30.04.2022