

УДК 538.975

СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА И ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

© 2014 г. Д.В. Стрюков¹, О.А. Бунина², Ю.И. Головко³, В.М. Мухортов³

Поступила 30.07.2013

Многослойные гетероструктуры $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST) и $(\text{Bi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02})\text{FeO}_3$ (BNFO) на (001) срезах монокристаллов MgO получены ВЧ-распылением стехиометрических керамических мишеней в распылительной системе “Плазма 50 СЭ” с использованием высокого давления кислорода и специальной геометрии электродов. Применение таких параметров распыления позволяло распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки.

Температура подложки в процессе напыления BNFO на (100) MgO для эпитаксиального роста пленки составляла 613 К. Оптимальная температура подложки при осаждении BST в монокристаллическом состоянии составляла 870 К.

В настоящей работе приведены результаты поэтапного исследования морфологии поверхности, кристаллической структуры и деформационных полей многослойных структур BNFO/BST на (100) MgO с целью определения структурных искажений, возникающих при последовательном осаждении слоев. Установлено, что между слоями возникает взаимодействие, приводящее к повышению степени тетрагонального искажения слоя BST и к возникновению в слое BNFO, нанесенном на BST, нового структурного состояния с орторомбической или моноклинной симметрией, не реализующегося в объемных аналогах.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, мультиферроики, пленки, гетероэпитаксиальные структуры, многослойники.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования гетероструктур сегнетоэлектриков на диэлектрических подложках стимулируются перспективами создания электронноуправляемых устройств сверхвысокочастотного диапазона [1]. Фазовые переходы в эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках радикально отличаются от наблюдающихся в объемных материалах [2]. Это связано с тем, что в эпитаксиальных пленках возникают большие внутренние механические напряжения, обусловленные несоответствием параметров решетки пленки и подложки, существенной разницей в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также возникно-

вением спонтанной поляризации при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при охлаждении пленки после её осаждения на подложку. В результате этого в пленке происходят структурные изменения, индуцированные механическим напряжением, и, как следствие, изменение электрофизических характеристик. Поэтому основные способы управления свойствами таких нелинейных гетероструктур сводятся к вариациям условий получения, подбору материала подложки и изменению толщины пленки.

Альтернативным подходом к управлению электрофизическими свойствами мультиферроиков (повышению его магнитной восприимчивости) является создание многослойных структур сегнетоэлектрик – мультиферроик. В последние годы предприняты попытки создания многослойных гетероструктур для нескольких соединений сегнетоэлектрических и магнитоэлектрических веществ, таких как $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [3–5], $(\text{Pr}_{0,88}\text{Ca}_{0,15}\text{MnO}_3)/(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3)$ [6], $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ [7], $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ [8], где в качестве подложки используется (100)-срез SrTiO_3 . Использование $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3)$ (BST) в качестве буферного слоя [9] при осаждении

¹ Южный федеральный университет (Southern Federal University), 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42, e-mail: strdl@mail.ru

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Physics Research Institute of the South State University), 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, тел. 8 (863) 243-40-43, e-mail: obunina@gmail.com

³ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: urgol@rambler.ru, vmuhortov@rambler.ru

($\text{Bi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}$) FeO_3 (BNFO) на (100) MgO приводит к возникновению в пленке BNFO новой фазы, не реализующейся в объемном материале. Недавно было обнаружено, что формирование многослойной структуры BNFO/BST на (100) MgO приводит к возникновению высокой намагниченности порядка $0,063\text{--}0,075\text{ ВБ/м}^2$ [10]. Отметим, что перераспределение электронной плотности вблизи границ сопрягающихся слоев в многослойных гетероструктурах может приводить к появлению ферромагнитных свойств даже в немагнитных перовскитах [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения многослойных гетероструктур $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST) и ($\text{Bi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}$) FeO_3 (BNFO) на (001)-срезах монокристаллов MgO использовались две ВЧ-распылительные системы “Плазма 50 СЭ”, где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Основное отличие используемой методики осаждения от известных аналогов состоит в использовании сильноточного высокочастотного разряда. Подводимая ВЧ-мощность (80 Вт/см^2), высокое давление кислорода ($0,6\text{ Торр}$) и специальная геометрия электродов позволяли распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц сложного оксида, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки [12]. Температура подложки в процессе напыления BNFO на (100) MgO для эпитаксиального роста пленки составляла 613 К , что ниже температур T_N и T_C для BFO. Оптимальная температура подложки при осаждении BST в монокристаллическом состоянии составляла 870 К .

Исследование морфологии поверхности слоев методом атомносиловой микроскопии показало, что первый слой BST на MgO осаждается по слоевому механизму роста, а второй слой BNFO – по механизму трехмерного зародышеобразования. Размеры ростовых блоков слоя BNFO варьируются от десятков до сотен нанометров. Последующий слой BST на поверхности предварительно осажженного слоя BNFO также осаждается по трехмерному механизму, но размеры блоков составляют $100\text{--}300\text{ нм}$.

Для определения структурных искажений, возникающих при последовательном осаждении слоев равной толщины, выполнены систематические рентгендифракционные исследования многослойных структур на дифрактометре Rigaku Ultima IV in Plane с использованием фокусировки в параллельном пучке и высокоразрешающего монокристалльного $\text{Ge}(220)$ монохроматора, $\text{Cu K}\alpha_1$ излучение.

На рентгенограммах обзорного 2Θ - ω сканирования всех пленок в интервале углов 2Θ от 10° до 140°

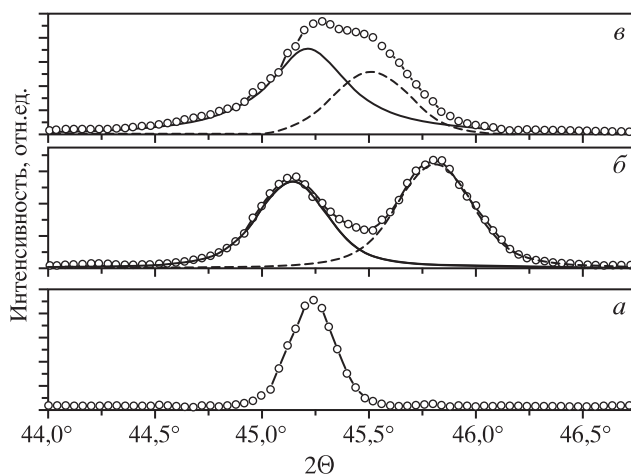


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов BST/MgO (а), BNFO/BST/ MgO (б) и BST/ BNFO/BST/ MgO (в) в области рефлекса (002) и результаты разложения экспериментальных профилей на составляющие контуры для BST (сплошная линия) и для BNFO (пунктирная линия) Толщина каждого слоя 80 нм

обнаруживаются только рефлексы типа $00L$ пленки и подложки, свидетельствуя об ориентации оси $[001]$ пленки параллельно оси $[001]$ подложки. По данным φ -сканирования асимметричных рефлексов (113) и (103) пленки и рефлексов (113) подложки, все исследованные структуры BST/MgO, BNFO/BST/MgO и BST/BNFO/BST/MgO имеют полную параллельную ориентацию: ось $[001]$ пленки параллельна оси $[001]$ подложки, ось $[100]$ пленки параллельна оси $[100]$ подложки.

Фрагменты рентгенограмм в области рефлексов (002), полученные методом 2Θ - ω сканирования образцов BST/MgO, BNFO/BST/MgO и BST/BNFO/BST/MgO с одинаковыми толщинами (80 нм) слоев, приведены на рисунке 1. Пленка BST при комнатной температуре является тетрагональной c -доменной с параметром решетки по нормали к подложке $c = 0,4005(2)\text{ нм}$, который больше параметра c объемного образца ($0,3988\text{ нм}$). Следовательно, в пленке BST присутствуют двумерные сжимающие напряжения в плоскости подложки. В образце BNFO/BST/MgO после осаждения слоя BNFO в пленке BST наблюдается увеличение параметра по нормали к подложке от $0,4005(2)$ до $0,4013(2)\text{ нм}$, что свидетельствует об увеличении в ней сжимающих напряжений в плоскости подложки по сравнению с образцом BST. Параметр решетки верхнего слоя BST в образце BST/BNFO/BST/MgO составляет $0,4008(2)\text{ нм}$, что несколько больше, чем у слоя BST на подложке MgO в образце BST, но меньше, чем в образце BF2. Параметр решетки по нормали к подложке слоя BNFO в образце BNFO/BST/MgO составляет $0,3957(2)\text{ нм}$, что близко к величине параметра решетки в объемном материале ($0,396\text{ нм}$),

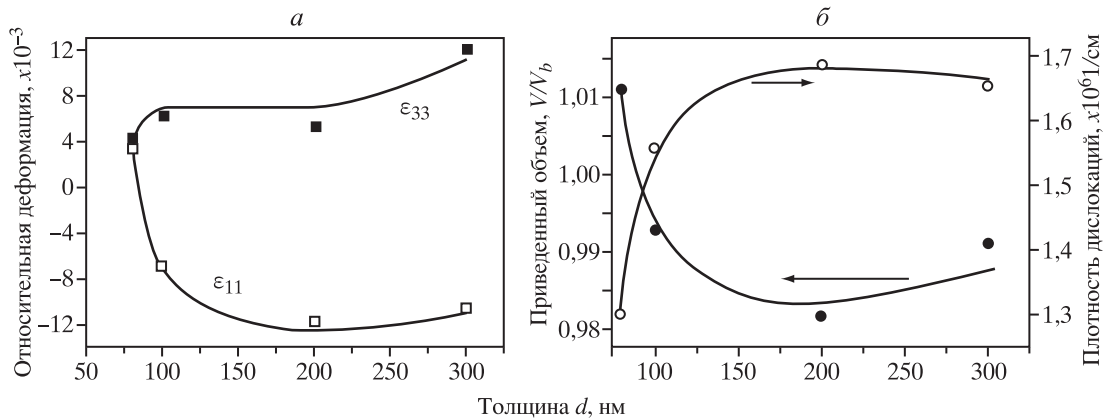


Рис. 2. Зависимости от толщины d продольных ϵ_{11} и поперечных ϵ_{33} относительных деформаций (а), плотности дислокаций и приведенного объема элементарной ячейки для слоя BST (001)MgO (б)

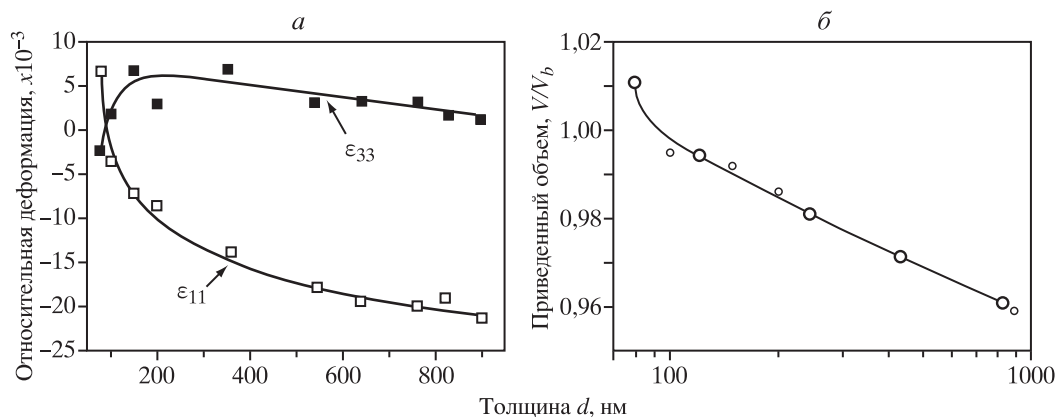


Рис. 3. Зависимости от толщины d продольных ϵ_{11} и поперечных ϵ_{33} относительных деформаций (а), приведенного объема элементарной ячейки для слоя BNFO в двухслойной структуре BNFO/BST/MgO (б)

а в образце BST/BNFO/BST/MgO он увеличивается до 0,3983(2) нм. Такое изменение, по-видимому, обусловлено сжимающим действием верхнего слоя BST в образце BST/BNFO/BST/MgO.

Анализ рентгенограмм при ϕ -сканировании показал, что, несмотря на сложный рельеф поверхности, слои BNFO в образце BNFO/BST/MgO и верхний слой BST в образце BST/BNFO/BST/MgO являются монокристаллическими. Возрастание c -параметра слоя BST в образце BNFO/BST/MgO, по-видимому, обусловлено тем, что второй слой BNFO осаждается при температуре 613 К, т.е. выше T_C пленки BST. При охлаждении фазовый переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу в нижнем слое BST происходит при наличии верхнего слоя, который создает дополнительные граничные условия, что и влияет на степень тетрагональности пленки BST. После осаждения третьего слоя BST на поверхность пленки BNFO наблюдалось небольшое увеличение параметра решетки BNFO, а параметр решетки BST в образце BST/BNFO/BST/MgO примерно равен среднему значе-

нию параметров решетки BST в образцах BST и BNFO/BST/MgO.

Детальный анализ деформационных полей в эпитаксиальных слоях проведен для пленок BST/Mg и BNFO/BST/MgO. Напряженное состояние в тетрагональных тонких пленках описывается компонентами тензора напряжений $\sigma_1 = \sigma_2$ в плоскости пленки при отсутствии сдвиговых напряжений ($\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$) и напряжений в азимутальной плоскости ($\sigma_3 = 0$). Под действием этих напряжений в пленках возникают однородные продольные деформации в плоскости пленки ϵ_{11} и перпендикулярно ей ϵ_{33} :

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \frac{a_f - a_b}{a_b}, \quad \epsilon_{33} = \frac{c_f - c_b}{c_b},$$

где индексы f и b относятся к пленке и к объемному состоянию соответствующего вещества. При $\epsilon_{11} > 0$ пленка испытывает деформации растяжения в плоскости подложки; при $\epsilon_{11} < 0$ – деформации сжатия.

Линейная плотность дислокаций, возникающих при согласовании пленки и подложки, определяется как

$$\rho = \frac{1}{a_f} - \frac{1}{a_s},$$

где индекс s обозначает параметр решетки подложки. Степень релаксации пленки к объемному состоянию характеризуется значением приведенного объема V элементарной ячейки $V = V_f/V_b$.

На основе полученных данных о параметрах a и c решетки нами определены зависимости от толщины однородных деформаций решетки ε_{11} , ε_{33} и средней по толщине пленки линейной плотности дислокаций ρ для слоя BST пленок BST/MgO. Как показано на рисунке 2, для слоев BST при превышении критического значения толщины $d \approx 100$ нм происходит изменение знака продольной деформации ε_{11} . Таким образом, тонкие слои BST с толщиной меньше критической испытывают деформации растяжения, которые с увеличением толщины слоя переходят в деформации сжатия. Из рисунка 2 следует, что критическое значение толщины слоев BST соответствует их полностью релаксированному состоянию: при $d \approx 100$ нм приведенный объем ячейки равен 1. Дальнейшее увеличение толщины слоя приводит к заметному уменьшению приведенного объема. Увеличение толщины слоев BST сопровождается увеличением линейной плотности дислокаций до насыщения при значении $\rho \approx 1,70 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, что соответствует примерно одной дислокации на 14 элементарных ячеек.

В двуслойных системах BNFO/BST/MgO непосредственно на монокристаллический MgO напыляется тонкий слой BST, в котором и происходят процессы соединения с подложкой и формирование дислокаций. Согласование слоев BNFO с нижележащими слоями BST происходит таким образом, что в двуслойной системе устанавливается единый для всех ее слоев параметр a и дополнительные дислокации в этих слоях не формируются. Тонкие слои BNFO с толщиной до 80 нм испытывают деформации растяжения с увеличением объема элементарной ячейки, $\varepsilon_{11} > 0$, $\varepsilon_{33} < 0$, $V/V_b > 1$ (рис. 3). В пленках с толщиной больше 100 нм деформации растяжения меняются на деформации сжатия с уменьшением приведенного объема, $\varepsilon_{11} < 0$, $\varepsilon_{33} < 0$, $V/V_b < 1$.

Симметрия кристаллических решеток BNFO в многослойных структурах не является ромбоэдрической. Очевидно, что в слое BNFO возникает новое структурное состояние с орторомбической или моноклинной симметрией, не реализующееся в объемных аналогах.

ВЫВОДЫ

Методом высокочастотного катодного распыления керамических мишеней получены эпитаксиальные гетероструктуры BST, BNFO/BST и BST/BNFO/BST на монокристаллических подложках (001)MgO. Установлено, что первый слой BST на MgO осаждается по слоевому механизму роста, а второй слой BNFO – по механизму трехмерного зародышеобразования. Для определения структурных искажений, возникающих при последовательном осаждении слоев, выполнены систематические исследования параметров решеток.

При последовательном осаждении BST и BNFO наблюдается их взаимодействие, приводящее к искажениям структуры. Осаждение BNFO на поверхность пленки BST приводит к повышению степени тетрагонального искажения слоя BST из-за разности параметров решеток. Кроме того, симметрия кристаллических решеток BNFO не является ромбоэдрической. Очевидно, что в слое BNFO возникает новое структурное состояние с орторомбической или моноклинной симметрией, не реализующееся в объемных аналогах.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант № 13–02–00251А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. 2008. *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение*. Ростов н/Д, изд-во ЮНЦ РАН: 224 с.
2. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2009. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B* 79: 144118.
3. Ortega N., Kumar A., Katiyar R.S., Rinaldi C. 2009. Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure. *J. Mater. Sci.* 44: 5127–5142.
4. Zhou J.P., He H., Shi Z., Nan C.W. 2006. Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 88: 013111.
5. Ortega N., Bhattacharya P., Katiyar R.S., Dutta P., Manivannan A., Seehra M.S., Takeuchi I., Majumder S.B. 2006. Multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite thin films. *J. Appl. Phys.* 100: 126105.
6. Murugavel P., Singh M.P., Prellier W., Mercey B., Simon Ch., Raveau B. 2005. The role of ferroelectric-ferromagnetic layers on the properties of superlattice-based multiferroics. *J. Appl. Phys.* 97: 103914.
7. Zheng H., Wang J., Loand S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R.,

- Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R. 2004. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures. *Science*. 303: 661–663.
8. Toupet H., Shvartsman V.V., Le Marrec F., Borisov P., Kleemann W., and Karkut M. 2008. Enhanced magnetization in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayers: an interface effect? *Integrated Ferroelectrics*. 100: 165–168.
9. 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.
10. Ivanov M.S., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Sigov A.S., Mukhortov V.M., and Moshnyaga V.T. 2012. Enhanced Magnetization and Ferroelectric Switching in Multiferroic BST/BNFO Superstructures. *Ferroelectrics*. 433: 158–163.
11. Oja R., Tyunina M., Yao L., Pinomaa T., Kocourek T., Dejneka A., Stupakov O., Jelinek M., Trepakov V., van Dijken S., and Nieminen R.M. 2012. Ferromagnetic Interface between Nonmagnetic Perovskites. *Phys. Rev. Lett.* 109: 127207.
12. Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачев Г.Н. 2006. Создание наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов путем трехмерного упорядочения атом – кластер – кристалл. *Вестник Южного научного центра*. 2 (1): 30–36.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE MULTILAYERED THIN FILMS BASED ON BISMUTH FERRITE AND BARIUM STRONTIUM TITANATE

D.V. Stryukov, O.A. Bunina, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov

Multilayered $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) and $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$ (BNFO) thin films were grown by the rf-sputtering of stoichiometric ceramic targets using the Plasma-50 SE sputtering system with special geometry of electrodes under high oxygen pressure. Under such conditions oxide is sputtered as clusters which form the vapor phase consisting of dynamically stable nanoparticles. Epitaxial BNFO and BST layers of the multilayered thin films were grown at the substrates' temperatures of 613 K and 870 K, correspondently.

The structure distortions, arising during consistent deposition of BST and BNFO layers were revealed as a result of complex investigations, including phased surface morphology, crystal structure and deformation fields' studies.

It was ascertained that interaction between BST and BNFO layers leads to enlarging of the c/a tetragonal distortion in the BST layers. During the BNFO layers' growing on the BST sublayer a new phase state in BNFO layer is formed. This new phase has orthorhombic or monoclinic symmetry and does not realize in the analogous bulk samples.

Key words: multiferroics, ferroelectrics, films, hetero-epitaxial structures, multilayer.

REFERENCES

1. Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. 2008. *Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: poluchenie, svoystva i primeneniye*. [Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: preparation, properties and applications]. Rostov-on-Don, Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences Publishers: 224 p. (In Russian).
2. Shirokov V.B., Yuzyuk Yu.I., Dkhil B., Lemanov V.V. 2009. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B* 79: 144118. (In English).
3. Ortega N., Kumar A., Katiyar R.S., Rinaldi C. 2009. Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure. *J. Mater. Sci.* 44: 5127–5142. (In English).
4. Zhou J.P., He H., Shi Z., Nan C.W. 2006. Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 88: 013111. (In English).
5. Ortega N., Bhattacharya P., Katiyar R.S., Dutta P., Manivannan A., Seehra M.S., Takeuchi I., Majumder S.B. 2006. Multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite thin films. *J. Appl. Phys.* 100: 126105. (In English).
6. Murugavel P., Singh M.P., Prellier W., Mercey B., Simon Ch., Raveau B. 2005. The role of ferroelectric-ferromagnetic layers on the properties of superlattice-based multiferroics. *J. Appl. Phys.* 97: 103914. (In English).
7. Zheng H., Wang J., Loand S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R. 2004. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures. *Science*. 303: 661–663. (In English).
8. Toupet H., Shvartsman V.V., Le Marrec F., Borisov P., Kleemann W., and Karkut M. 2008. Enhanced magnetization in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayers: an interface effect? *Integrated Ferroelectrics*. 100: 165–168.
9. 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. (In English).
10. Ivanov M.S., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Sigov A.S., Mukhortov V.M., and Moshnyaga V.T. 2012. Enhanced Magnetization and Ferroelectric Switching in Multiferroic BST/BNFO Superstructures. *Ferroelectrics*. 433: 158–163. (In English).
11. Oja R., Tyunina M., Yao L., Pinomaa T., Kocourek T., Dejneka A., Stupakov O., Jelinek M., Trepakov V., van Dijken S., and Nieminen R.M. 2012. Ferromagnetic Interface between Nonmagnetic Perovskites. *Phys. Rev. Lett.* 109: 127207. (In English).
12. Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Tolmachev G.N. 2006. [Creating nanoscale single-crystal films of complex oxides by ordering a three-dimensional atomic crystal cluster]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 2(1): 30–36. (In Russian).