УДК 537.623

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-3-29–35

***С. Н. Каллаев*[1], *С. А. Садыков*[1, 2], *М. Р. Джамалудинов*[1], *Н. М.-Р. Алиханов*[1, 2], *К. М. Гираев*[1, 2]**

Синтез и структура тонких пленок $BiFeO_3$ с буферным слоем ZnO на сапфире Al_2O_3

[1] *Институт физики им. Х. И. Амирханова ДФИЦ РАН; Россия, 367015, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; ssadyk@yandex.ru;*

[2] *Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а*

Аннотация. Пленки $BiFeO_3$ с буферным слоем оксида цинка ZnO синтезированы на сапфировой подложке Al_2O_3 (C-plane) методом высокочастотного катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава $BiFeO_3$ в атмосфере кислорода. Проведены рентгеноструктурные и оптические исследования пленки $BiFeO_3/ZnO/Al_2O_3$. Измерения рентгеновской дифракции и спектров комбинационного рассеяния нанесенных пленок подтверждают образование кристаллической фазы тонких слоев $BiFeO_3$ и ZnO. По результатам оптических исследований определена ширина запрещенной зоны для прямого перехода – 2.51 эВ. Результаты исследований расширяют технологические возможности при создании новых гетероструктур и материалов для магнитоэлектроники.

Ключевые слова: мультиферроики, $BiFeO_3$, ZnO, тонкие пленки, оптические свойства.

Введение

Мультиферроики – это материалы, в которых магнетизм и сегнетоэлектричество сосуществуют, что обещает большие потенциальные возможности для практического применения в устройствах спинтроники, хранения информации и датчиков [1–3]. Одними из хорошо известных и перспективных мультиферроических материалов являются феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) и соединения на его основе. BFO имеет кристаллическую структуру перовскита с высокими температурами сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов соответственно ($Tк$ = 1103 К и T_N = 643 К). Объемный $BiFeO_3$ имеет несколько проблем: трудности при приготовлении однофазных образцов, малые значения намагниченности, высокие коэрцитивные поля, большие токи утечки и слабую магнитоэлектрическую связь. Слабый ферромагнетизм, наблюдаемый в $BiFeO_3$, является результатом скоса антиферромагнитной подрешетки Fe [4]. С одной стороны, проведено множество исследований, чтобы улучшить ферромагнитное поведение $BiFeO_3$ путем замены ионов Fe на переходные металлы или редкоземельные ионы [5–7]. С другой – обнаружено, что пленки $BiFeO_3$ демонстрируют магнитоэлектрические свойства по сравнению с объемом [8]. В работе [9] отмечено, что для усиления намагниченности и поляризации (т. е. магнитоэлектрического эффекта) пленок на основе $BiFeO_3$ можно использовать буферные слои (в частности, оксид цинка), что расширяет возможности практического применения этих материалов. Создание гетероструктур на базе пленок ZnO и $BiFeO_3$ в качестве элемента функциональной техники открывает широкие перспективы для применения в различных областях, в частности, в высокопроизводительных фотоэлектрических устройствах с широкополосным откли-

ком, а также в энергонезависимых запоминающихся устройствах, управляемых светом [10–12]. ZnO является оксидным полупроводником, который имеет пьезоэлектрическую структуру вюрцита и необратимую спонтанную поляризацию. Наличие пьезоэлектрического буферного слоя ZnO может приводить к деформации кристаллической решетки пленки $BiFeO_3$. Следовательно, использование в качестве буферного слоя ZnO для синтеза тонкой пленки BFO будет представлять значительный интерес, а синтез и исследование тонкой пленки $BiFeO_3$ с буферным слоем оксида цинка ZnO и перспектива дальнейшего практического приложения будут актуальными. Следует отметить, что имеется мало сообщений об образовании сегнетоэлектриков на ZnO, в частности, мультиферроика $BiFeO_3$.

В данном исследовании мы использовали метод высокочастотного магнетронного распыления для осаждения тонких пленок $BiFeO_3$ с буферным слоем ZnO на лейкосапфире Al_2O_3 (C-plane) и исследовали их структуру и оптические свойства.

Образцы и методы исследования

Газоразрядное ВЧ-напыление пленок $BiFeO_3$ производилось на установке «Плазма 50 СЭ» (производитель – ООО «Элитех», Россия), предназначенной для получения методом реактивного ВЧ-распыления тонких монокристаллических пленок сложных оксидов. В качестве подложки использовался монокристаллический Al_2O_3 (толщиной 0.5 мм) с буферным слоем из тонкой пленки оксида цинка ZnO. Начальная температура подложки ~ 670 К, давление кислорода в камере – 80 Па, вводимая ВЧ-мощность – 140 Вт. В роли мишени выступал керамический диск стехиометрического состава $BiFeO_3$ диаметром 50 мм и толщиной 3 мм. Она вводится в рабочий объем со стороны вертикального основания и располагается перпендикулярно ее оси. Мишень крепилась к держателю из алюминиевого сплава с помощью клеевой композиции, состоящей из высокотемпературного вакуумоплотного клея К-400 и наполнителя в виде порошка нитрида бора, который используется для увеличения диэлектрической проницаемости клеевого соединения и уменьшения падения напряжения. Буферный слой из тонкой пленки оксида цинка ZnO на подложку сапфира Al_2O_3 (с-срез 0001) наносился методом магнетронного распыления при параметрах синтеза: температура подложки ~ 650 К и время напыления 30 минут. Давление в камере $1{,}2–10^{-2}$ мм рт. ст., рабочий газ – O_2. Толщина изготовленной таким образом пленки составила 150 нм.

Рентгеновская дифрактограмма образца тонкой пленки снималась на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония) при комнатной температуре 298 K. Образец помещался на приставку для исследования тонких пленок, и проводилась съемка. Параметры съемки: напряжение на трубке 30 кВ; ток – 30 мА; длина волны рентгеновского излучения CuK = 1,5406 Å; схема фокусировки лучей – геометрия скользящего отражения (Grazing incidence X-Ray diffraction – GIXD); щель на падающем пучке DS = 0,15; графитовый монохроматор на отраженном пучке.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (лазер λ = 532 нм) использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Spectra.

Для измерения оптических свойств применялась интегрирующая сфера AvaSphere-50 (Avantes, Apeldoorn, Nederland) в диапазоне длин волн λ ~ 350–1000 нм. В качестве источника света использовалась комбинированная дейтериевая/галогенная лампа AvaLight-DH-S-BAL (Avantes, Apeldoorn, Nederland), излучение которой подавалось на образцы через оптоволоконный световод 600 мкм. Фотонные сигналы собирались с помощью раздвоенного световода 600 мкм и регистрировались спектрометром

MS3504i (SOL-Instruments, Минск, Беларусь), совмещенным с ПЗС-камерой HS-101(HR)-2048×122 (Hamamatsu, Хамамацу, Япония) и персональным компьютером.

Результаты и обсуждение

Результаты рентгеноструктурных исследований пленки $BiFeO_3$ с подслоем ZnO на подложке лейкосапфира Al_2O_3 и буферного слоя ZnO, отожженной при 550 °C в течение 2 часов, представлены на рисунке 1. На пленке ZnO, помимо дифракционных пиков, относящихся к сапфировой подложке (37.88° и 80.76°), наблюдаются характерные пики дифракции (002) и (004) для пленки ZnO, расположенные примерно при 34.4° и 72,44°. В свою очередь, пленка $BiFeO_3$/ZnO демонстрирует схожую дифракционную картину, что и пленка ZnO с дополнительным набором пиков, относящихся к *R*3*c* фазе $BiFeO_3$: (012) ~ 22.54, (110) ~ 31.86, (220) ~ 66.42. Помимо этого, наблюдается пик при ~27.92°, относящийся к орторомбической (Pbam) фазе $Bi_{25}FeO_{40}$.

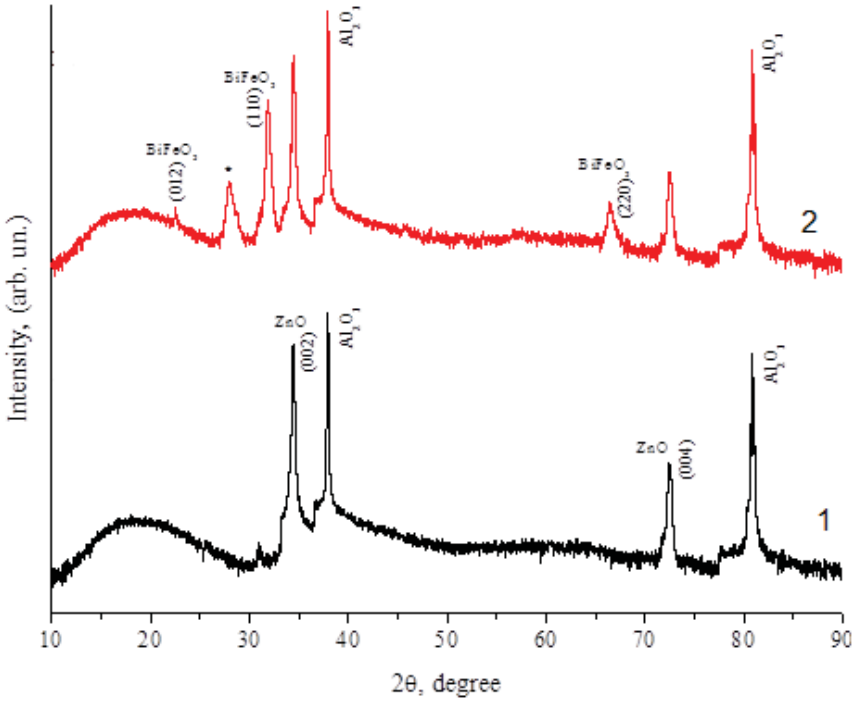


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки ZnO (1) и $BiFeO_3$/ZnO (2) на подложке Al_2O_3

Комбинационное рассеяние света (КРС) является одним из информативных инструментов для изучения особенностей структуры. Следует отметить, что, несмотря на широкое использование рамановской спектроскопии для изучения мультиферроиков на основе $BiFeO_3$, в литературе имеются расхождения в результатах исследований. Спектры комбинационного рассеяния света тонкой пленки $BiFeO_3$/ZnO при комнатной температуре представлены на рисунке 2. В соответствии с теорией групп [8] ромбоэдрический $BiFeO_3$ с пространственной группой *R*3*c* характеризуется тринадцатью ($4A_1$ + 9E) активными модами. Для лучшего разрешения и уточнения положения пиков спектр был подогнан с использованием функции Гаусса и разложен на отдельные пики. Всего нами было обнаружено 12 мод. Три с наиболее интенсивными пиками при 146.64, 170.59, 218, а также один слабый пик при 413.65 $см^{-1}$ могут быть отнесены к поперечным оптическим (TO) модам A_1, а остальные – к E (TO) модам.

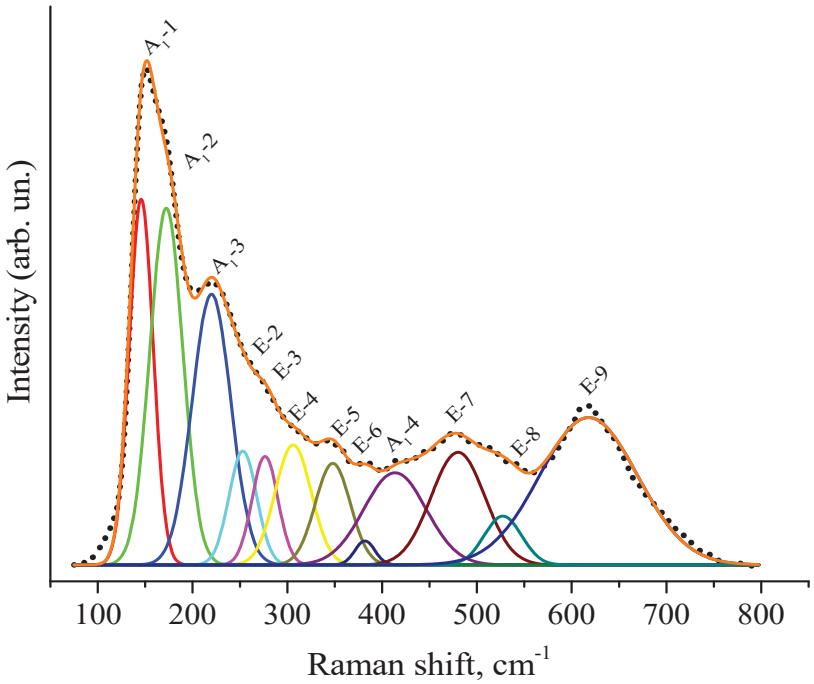


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния тонкой пленки $BiFeO_3$/ZnO

Наблюдаемые нами результаты согласуются с результатами ранее проведенных исследований в работах [13–18], однако отмечаются некоторые отличия в положении пиков, а также их интенсивностей, что может быть следствием наличия между падающим лазерным светом и направлением псевдокубического кристалла [111] сильной угловой дисперсии [14; 19]. Также различия, возможно, могут быть вызваны использованием иных методов получения пленок и типов подложек.

Спектры КРС исследуемого материала соответствуют ожидаемым и подтверждают образование $BiFeO_3$. Стоит отметить отсутствие пиков, характерных для ZnO, вероятно, связанное с толщиной слоя $BiFeO_3$.

Исследования оптических свойств тонкой пленки $BiFeO_3$/ZnO проводились в диапазоне длин волн λ от 350 до 1000 нм. На рисунке 3*a* приведен спектр поглощения синтезированной пленки. Как видно из рисунка 3, в видимой и ультрафиолетовой областях света образца наблюдается поглощение. Для оценки оптической ширины запрещенной зоны (E_g) использовалось соотношение Тауца [20]:

$$(\alpha h\nu) = K(h\nu - E_g)^n,$$

где $h\nu$ – энергия фотона, α – коэффициент поглощения, K – константа, n – коэффициент, характеризующий прямой или непрямой оптический переход. Путем интерполяции линейной части графика на ось X (рис. 3*b*) определялось значение ширины запрещенной зоны.

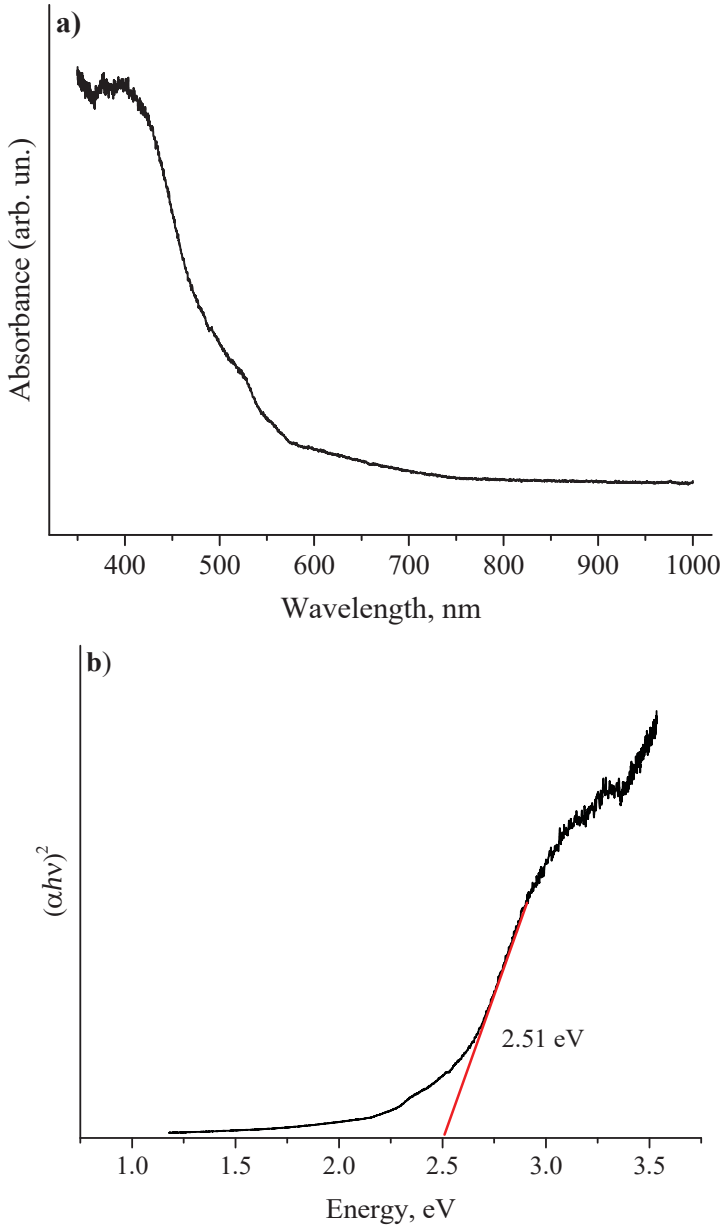


Рис. 3. УФ-видимый спектр тонкой пленки $BiFeO_3$/ZnO (*a*) и график Тауца $(\alpha h\nu)^2$ в зависимости от $h\nu$ (*b*)

В нашей ситуации наблюдается прямой оптический переход с шириной запрещенной зоны 2.51 эВ. Данные различных авторов указывают, что ширина запрещенной зоны имеет для BFO широкий диапазон (2.1–2.8 эВ) и это влияет на существование как прямого, так и косвенного электронного фотовозбуждения в BFO при комнатной температуре. Однако считается, что косвенный механизм переноса заряда преобладает при низких комнатных температурах [21].

Заключение

Синтезированы пленки $BiFeO_3$ с буферным слоем оксида цинка ZnO на сапфировой подложке Al_2O_3 (C-plane) методом высокочастотного катодного распыления ке-

рамической мишени стехиометрического состава $BiFeO_3$ в атмосфере кислорода. Исследованы структура и оптические свойства тонких слоев $BiFeO_3$/ZnO на подложке Al_2O_3. Результаты рентгеновских исследований и рамановской спектроскопии пленок $BiFeO_3$ и ZnO подтверждают образование кристаллических фаз тонких слоев $BiFeO_3$ и ZnO. По результатам оптических исследований определена ширина запрещенной зоны для прямого перехода – 2.51 эВ. Полученные результаты исследований позволяют расширить технологические возможности при создании новых гетероструктур и соединений для магнитоэлектроники.

Представленная работа финансировалась Российским научным фондом (РНФ) в рамках проекта № 23-22-00130.

Литература

1. Spaldin, N. A. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics / N. A. Spaldin, M. Fiebig // Science. 2005. Vol. 309. – Pp. 391–392.

2. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. 2006. Vol. 442. – Pp. 759–765.

3. Catalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott //Advanced Materials. 2009. Vol. 21. – Pp. 2463–2485.

4. Sosnowska, I. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T. P. Neumaier, E. Streichele // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1982. Vol. 15. – Pp. 4835–4846.

5. Azuma, M. Magnetic and structural properties of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ / M. Azuma, H. Kanda, A. A. Belik, Y. Shimakawa, M. Takano // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 310. – Pp. 1177–1179.

6. Thakuria, P. High room temperature ferromagnetic moment of Ho substituted nanocrystalline $BiFeO_3$ / P. Thakuria, P. A. Joy // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 97. – P. 162504.

7. Mishra, R. K. Effect of Yttrium on Improvement of Dielectric Properties and Magnetic Switching Behavior in $BiFeO_3$ / R. K. Mishra, D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, A. Banerjee // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20. – P. 045218.

8. Wang, J. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [et al.] // Science. 2003. Vol. 299. – Pp. 1719–1722.

9. Rajalakshmi, R. Enhanced magnetic properties of chemical solution deposited $BiFeO_3$ thin film with ZnO buffer layer / R. Rajalakshmi, N. Kambhala, S. Angappane // Mater. Sci. Eng., B. 2012. Vol. 177, no. 11. – P. 908.

10. Wu, J. Diodelike and resistive hysteresis behavior of heterolayered $BiFeO_3$/ZnO ferroelectric thin films / J. Wu, J. Wang // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. – P. 094107.

11. Wu, J. Resistive Hysteresis and Diodelike Behavior of $BiFeO_3$/ZnO Heterostructure / J. Wu, X. Lou, Y. Wang, J. Wang // Electrochem. Solid-State Lett. 2010. Vol. 13, no. 2. – G9–G12.

12. Wang, J. Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [et al.] // Science. 2003. Vol. 299. – Pp. 1719–1722.

13. Tyagi, M. Raman scattering spectra, magnetic and ferroelectric properties of $BiFeO_3$–$CoFe_2O_4$ nanocomposite thin films structure / M. Tyagi, M. Kumari, R. Chatterjee & P. Sharma // Physica B: Condensed Matter. 2014. Vol. 448. – Pp. 128–131.

14. Duan, Z. Lattice dynamics and dielectric functions of multiferroic $BiFeO_3$/c-sapphire films determined by infrared reflectance spectra and temperature-dependent Raman scattering / Z. Duan, Q. Yu, J. Wu, J. Sun, Z. Hu & J. Chu // Thin Solid Films. 2012. Vol. 525. – Pp. 188–194.

15. Jin L. Annealing temperature effects on (111)-oriented $BiFeO_3$ thin films deposited on $Pt/Ti/SiO_2/Si$ by chemical solution deposition / L. Jin, X. Tang, D. Song [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3 (41). – Pp. 10742–10747.

16. Liang, X. L. Effect of (Zn, Mn) co-doping on the structure and ferroelectric properties of $BiFeO_3$ thin films / X. L. Liang, J. Q. Dai, C. C. Zhang // Ceramics International. 2022. Vol. 48, no. 5. – Pp. 6347–6355.

17. Hermet, P. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles / P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, P. Ghosez // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. – P. 220102.

18. Fukumura, H. Raman scattering spectra of bulk $BiFeO_3$ single crystals / H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310. – P. 367.

19. Bielecki, J. Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic $BiFeO_3$: Insights from Raman spectroscopy / J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebu, S. Cai, S. G. Eriksson, L. Börjesson, C. S. Knee // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. – P. 184422.

20. Zeljković, S. The changes of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite oxide on heating in oxygen and carbon dioxide atmospheres / S. Zeljković, T. Ivas, H. Maruyama, J. C. Nino // Ceramics International. 2019. Vol. 45. – Pp. 19793–19798.

21. Paswan, S. K. Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature / S. K. Paswan, S. Kumari, M. Kar, A. Singh, H. Pathak, J. P. Borah, L. Kumar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 151. – P. 109928.

Поступила в редакцию 21 июля 2024 г.
Принята 2 августа 2024 г.

UDC 537.623

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-3-29–35

The Synthesis and Structure of $BiFeO_3$ thin films with a ZnO Buffer Layer on Al_2O_3 Sapphire

S. N. Kallaev[1], S. A. Sadykov[1, 2], M. R. Dzhamaludinov[1], N. M.-R. Alikhanov[1, 2], K. M. Giraev[1, 2]

[1] Institute of Physics named after H. I. Amirkhanov DFRC RAS; Russia, 367015, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94;
[2] Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a

Abstract. $BiFeO_3$ films with a buffer layer of zinc oxide ZnO were synthesized on a sapphire Al_2O_3 (C-plane) substrate by high-frequency cathode sputtering of a ceramic target of stoichiometric composition $BiFeO_3$ in an oxygen atmosphere. The X-ray structural and optical studies of the $BiFeO_3/ZnO/Al_2O_3$ film were carried out. The measurements of X-ray diffraction and Raman spectra of the deposited films confirm the formation of a crystalline phase of thin $BiFeO_3$ and ZnO layers. Based on the results of optical studies, the band gap for the direct transition was determined to be 2.51 eV. The research results can be used to create new materials for creating new types of heterostructure and some materials for functional electronics devices.

Keywords: multiferroics, $BiFeO_3$, ZnO, thin films, optical properties.

Received 21 July, 2024 г.
Accepted 2 August, 2024 г.