

Введение

В настоящее время происходит бурное развитие новой отрасли микроэлектроники – спиновой электроники, или *спинтроники*, использующей свойства спинполяризованных электронов. *Спинтроника* (spintronics) - это область квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом (как в микроэлектронике на базе полупроводников) используется спин электронов. Открытие в 1988 году эффекта гигантского магнетосопротивления дало начало развитию этой новой области электроники. В настоящее время *спинтроника* в основном изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в полупроводниковых структурах, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера.

Спинтроника может позволить создать считывающие головки для жестких дисков с более высокой плотностью записи информации, сенсоры магнитного поля при интенсивном развитии этой области. Одна из основных проблема спиновой электроники – это преобразование информации в форме намагниченности в электрический сигнал – может быть эффективно решена с использованием мультиферроиков. Такие материалы дают возможность комбинировать преимущества сегнетоэлектрических и магнитных материалов. Приборы, работающие на магнитоэлектрическом эффекте, в перспективе смогут составить конкуренцию устройствам, использующим эффект гигантского магнетосопротивления.

Обзор литературы

Мультиферроики

Мультиферроики – это класс кристаллических твердых тел, в которых осуществляется как минимум два из трех возможных типов упорядочения: электрического, магнитного и механического (рис. 1). Частным случаем мультиферроиков являются сегнетомагнетики (или магнитоэлектрики).

Магнитоэлектрические материалы могут найти широкое применение в сенсорной технике, СВЧ (сверхвысокочастотное излучение) и спинтронике, а так же в устройствах хранения информации (в качестве битов можно использовать магнитоэлектрические домены). Однако для этого магнитоэлектрик должен удовлетворять трем основным критериям:

1. Иметь высокие значения магнитоэлектрического эффекта.
2. Иметь низкую проводимость при комнатной температуре.
3. Иметь высокие значения температур магнитного и электрического упорядочений.

Однако на сегодняшний день не существует однофазных материалов этого класса, удовлетворяющих сразу всем перечисленным требованиям.

Возможность существования материалов, способных приобретать электрическую поляризацию под действием внешнего магнитного поля и магнитный момент под действием внешнего электрического поля была предсказана еще Пьером Кюри в 1884 году, а термин «магнитоэлектрический эффект» был введен Дебаем в 1926 году [1].

Величина этого эффекта в кристаллах зачастую очень мала, например для Cr_2O_3 $\alpha_E = 3 \cdot 10^{-10}$ Кл/м²·Э. Кроме того, во многих кристаллах магнитоэлектрический эффект проявляется лишь при низких температурах порядка нескольких десятков кельвин, что существенно ограничивает область применения мультиферроиков.

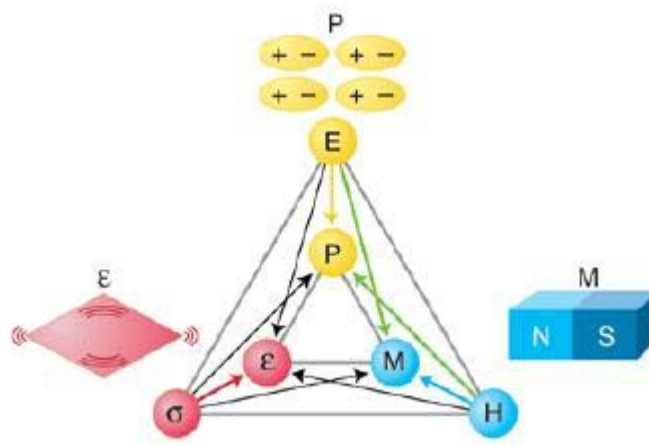


Рис. 1. Мультиферроики

Феррит висмута

В качестве объекта исследования был выбран феррит висмута так как он является хорошо изученным магнитоэлектриком с достаточно высокими температурами фазовых переходов ($T_K \sim 1098\text{K}$, $T_N = 643\text{K}$) и, следовательно, обладает магнитоэлектрическим эффектом при комнатной температуре, что обуславливает его возможное применение в спинтронике. В BiFeO_3 ионы Bi^{3+} являются основной причиной возникновения сегнетоэлектричества. Так как у них есть инертная $6s$ электронная пара. Таким парам свойственна высокая поляризуемость — необходимое условие для возникновения сегнетоэлектричества. Наглядно появление поляризации можно представить как процесс упорядочения таких электронных пар в одном направлении.

В объемном виде BiFeO_3 обладает ромбоэдрически искаженной структурой перовскита. Элементарная ячейка может быть представлена как в гексагональном, так и в псевдокубическом виде (рис. 2).

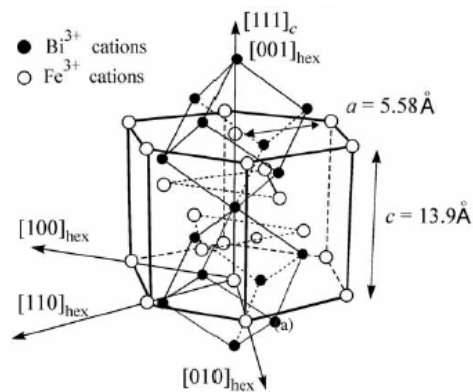


Рис. 2. Элементарная ячейка феррита висмута в гексагональном и псевдокубическом представлении.

В псевдокубическом представлении. Элементарная ячейка содержит две структурные единицы [2]. Атомы кислорода располагаются в центрах граней кубического каркаса из ионов висмута. В то время как гексагональную ячейку можно представить как ячейку образованную диагоналями граней ячейки перовскита.

На рис. 3 можно видеть искаженную псевдокубическую ячейку перовскита, где ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} смещены от своих centrosymmetric положений вдоль направления $[111]$. Было обнаружено, что феррит висмута имеет спонтанную поляризацию в этом направлении [3]. В объемном феррите висмута проблема утечки заряда возникает из-за нестехиометрии и дефектов, что и ограничивает практическое применение этого материала в виде объемного кристалла.

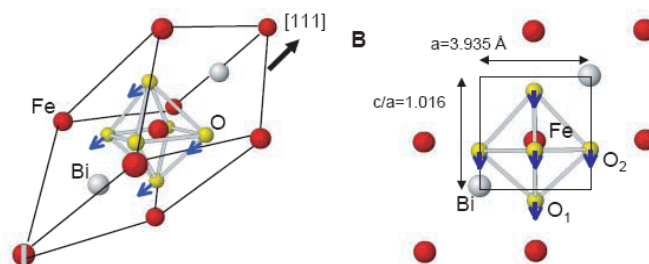


Рис. 3. Кристаллическая структура монокристалла феррита висмута.

Соединение со структурой силленита имеет широкую область гомогенности вследствие образования около 60 индивидуальных соединений с различными катионами и многочисленные твердые растворы между ними. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ легко возникают неравновесные состояния вследствие близости температур фазовых переходов и инконгруэнтного плавления ферритов. Так, BiFeO_3 - стабильное соединение с фазовым парозлектрическое состояние при 1098 °К. Но оно плавится инконгруэнтно, и для его получения может быть использована ветвь кристаллизации, определяемая фазовой диаграммой системы [4]. Соединение $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при $T_N = 264$ К претерпевает переход в антиферромагнитное состояние и поэтому его нахождение в образце крайне нежелательно как и фазы силленита.

Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведена на рис. 4. В данной системе образуются следующие соединения: $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$ (силленит), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и BiFeO_3 . Соединения 20:1 (силленит), 1:1 (BiFeO_3) и 1:2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) плавятся инконгруэнтно при 1068, 1203 и 1233 К, соответственно.

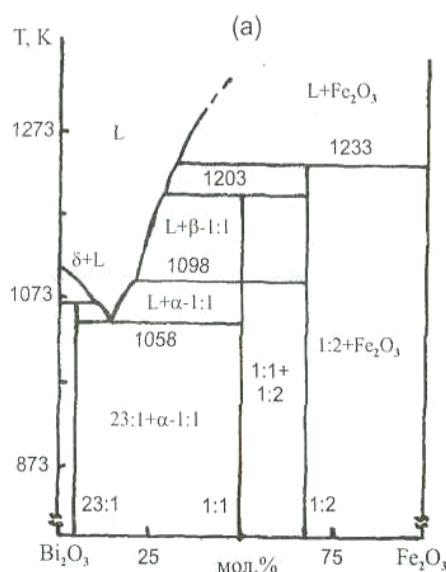


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В феррите висмута была обнаружена локальная антиферромагнитная структура G типа [5] (рис. 5). При таком виде упорядочения магнитный момент каждого иона железа

окрыжен шестью магнитными моментами ионов железа с антипараллельным направлением спина. Было так же выяснено, что BiFeO_3 имеет пространственно-модулированную спиновую структуру, представляющую собой циклоиду с периодом 620 Å.

Симметрия кристалла допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма. Однако, при обычных условиях магнитоэлектрический эффект не наблюдается вследствие наличия циклоиды. Таким образом, необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение пространственно-модулированной структуры.

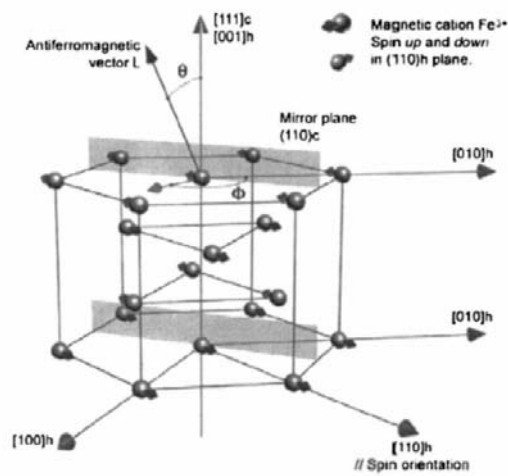


Рис.5. Магнитная структура феррита висмута.

Тонкие пленки BiFeO_3

Тонкие эпитаксиальные пленки феррита висмута имеют либо ромбоэдрическую, либо моноклинную структуру [6]. Синхротронные исследования показали, что моноклинная фаза для пленок феррита висмута возникает в напряженном состоянии на подложке SrTiO_3 (001) с параметрами $(a_m / \sqrt{2}, b_m / \sqrt{2}, c_m; \beta) = (3.9 \text{ Å}, 3.973 \text{ Å}, 3.977 \text{ Å}; 89.2 \text{ град.})$ [7]. А изучение обратной решетки с помощью рентгеновской дифракции пленок BiFeO_3 толщиной 200 нм выращенных на подложке SrTiO_3 (111) показало, что релаксированная пленка феррита висмута имеет ромбоэдрическую структуру. Ромбоэдрическая фаза пленок феррита висмута на подложке SrTiO_3 (111) имеет параметры кристаллической решетки, идентичными параметрам объемного образца [8].

Изменение кристаллической структуры и наличие напряжений в пленке приводит к разрушению спиновой циклоиды. Поэтому в пленках BiFeO_3 при толщинах 50-500 нм на

подложке $\text{SrTiO}_3(001)_c$ поляризация составляет 60 мКл/см^2 , что примерно в 20 раз больше, чем для объемных образцов в том же кристаллографическом направлении. Для пленок с ориентациями (001), (110) и (111) наблюдались значения остаточной поляризации $\sim 55, 80$ и 100 мКл/см^2 , соответственно [9].

Исследования намагниченности в приложенном магнитном поле [10] показали, что намагниченность в пленках феррита висмута сильно увеличивается по сравнению с объемными образцами. Для пленки с ориентацией $(111)_c$ величина намагниченности составляет порядка 0.6 э.м.е./Г в поле 1 Т , что более чем на порядок больше, чем для объемного феррита висмута при том же значении приложенного магнитного поля.

Методы получения тонких пленок

Как уже было описано выше, получение тонких пленок позволяет качественно изменить свойства феррита висмута по сравнению со свойствами его объемного кристалла. В частности на порядок повысить величину магнетоэлектрического эффекта в этом веществе. Поэтому наблюдать изменение свойств тонких пленок значительно проще, чем в кристалле, что и является причиной исследования именно этой формы вещества.

Среди разнообразных методов получения тонких пленок привлекательным с технологической точки зрения является осаждение из газовой фазы, при этом такой способ можно разделить на две большие группы:

- PVD-процессы.
- CVD-процессы.

PVD (*physical vapour deposition*) - метод осаждения из газовой фазы без протекания каких либо химических реакций. В CVD процессах, напротив, во время осаждения с прекурсором происходят химические превращения.

В качестве метода осаждения тонких пленок феррита висмута был выбран метод MOCVD (металл органического химического осаждения из газовой фазы) так как он обладает рядом необходимых преимуществ и позволяет:

1. получать тонкие эпитаксиальные пленки сложных оксидов достаточно высокого качества.
2. наносить однородные пленки на подложки сложной конфигурации и большой площади;
3. возможность достижения более высоких скоростей осаждения (десятки мкм/час) при сохранении высокого качества пленки;
4. позволяет отказаться от дорогостоящей и громоздкой вакуумной техники и перейти к аппаратуре создающей давление в $0.001\text{-}1 \text{ бар}$.

На Рис. 6 изображен макет установки для получения тонких пленок методом МOCVD. В ней смесь прекурсоров в виде таблетки загружается в порошковый питатель, где медленно стачиваясь абразивным диском попадает в испаритель и мгновенно сублимируется. От туда они вместе с газом-носителем (аргоном) попадают в реактор где оседают на раскаленной подложке и разлагаются под действием кислорода.

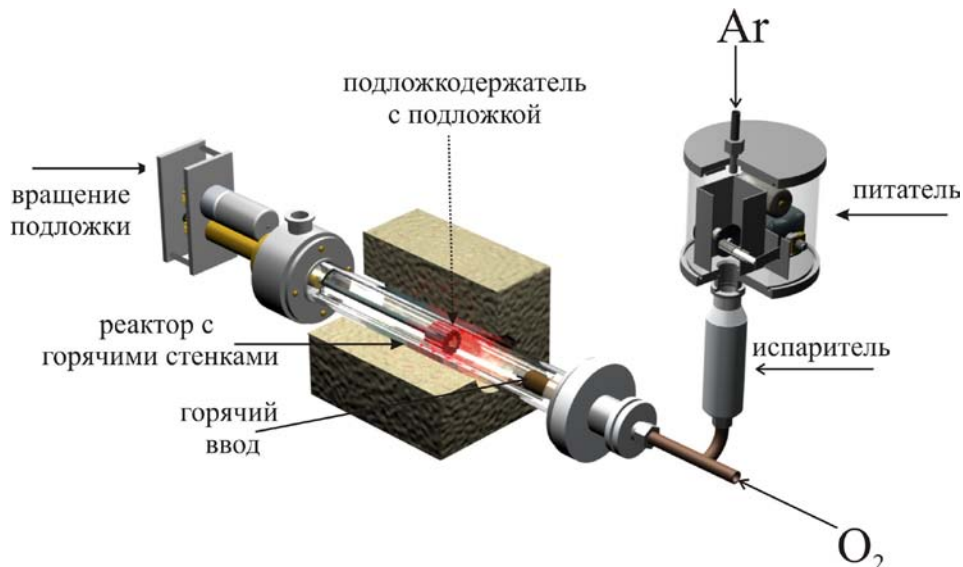


Рис.6. Схема установки МOCVD с единым источником паров прекурсоров.

В качестве железосодержащего прекурсора использовался дипивалоилметанат (2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5-ат) железа ($\text{Fe}(\text{thd})_3$) Рис. 7. В качестве прекурсора для висмута использовался трифенилвисмут ($\text{Bi}(\text{Ph})_3$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$). Так как они обладают необходимыми свойствами продиктованными выбранным способом осаждения тонких пленок, а именно:

- а) имеют приемлемое давление пара (не менее 0.01 торр);
- б) воспроизводимы и обладают стабильной скоростью испарения из конденсированной фазы;
- в) пары их устойчивы в процессе транспорта к подложке; и в то же время легко подвергаться деструкции в зоне осаждения с образованием оксидов металлов;
- г) устойчивы к деградации (самопроизвольной деструкции, окислению, гидролизу, карбонизации, дегидратации и т.д.) в процессе синтеза, очистки и хранения;
- д) доступны в плане химического синтеза и имеют невысокую стоимость.

Одними из самых удачных и используемых прекурсоров в методе МOCVD являются производные β -дикетоннов - комплексные соединения с хелатной структурой и общей формулой $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$, R, R' - органические радикалы (Рис.7).

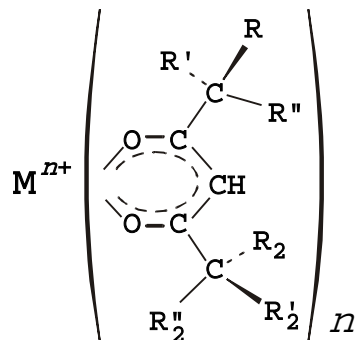


Рис. 7. Структурная формула β -дикетоната металла; для дипивалоилметанатов все радикалы R являются метильными группами.

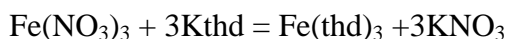
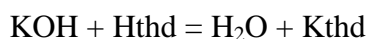
В качестве радикалов в β -дикетонатах нашли применение именно метильные радикалы, так как замена их на неразветвленные алкильные и арильные радикалы способствует заметному снижению давления пара вещества [11], что является нарушением первого требования к прекурсорам. Высокой летучестью так же обладают металлоорганические комплексы, имеющие в своем составе атомы фтора, что объясняется сильным отталкиванием концевых атомов F [12].

В качестве Vi -содержащего прекурсора был выбран трифенил висмута из-за его высокой устойчивости к деградации, хорошей летучести и коммерческой доступности.

Экспериментальная часть

Прекурсоры

В ходе выполнения работы был проведен синтез железо-содержащего прекурсора-дипивалоилметаната железа ($\text{Fe}(\text{thd})_3$) по следующим реакциям:



Очистку и дегидратацию продукта проводили сублимацией в вакууме при температуре 200-220°C на протяжении 3-4 часов. Достоверность полученного вещества была подтверждена рядом методов.

ИК спектры поглощения

ИК-спектр был снят с использованием приставки диффузного отражения. Диапазон сканирования 4000-450 cm^{-1} с шагом 1 cm^{-1} . Полученные спектры полностью соответствуют литературным данным[13]. Результаты измерения представлены на Рис. 8.

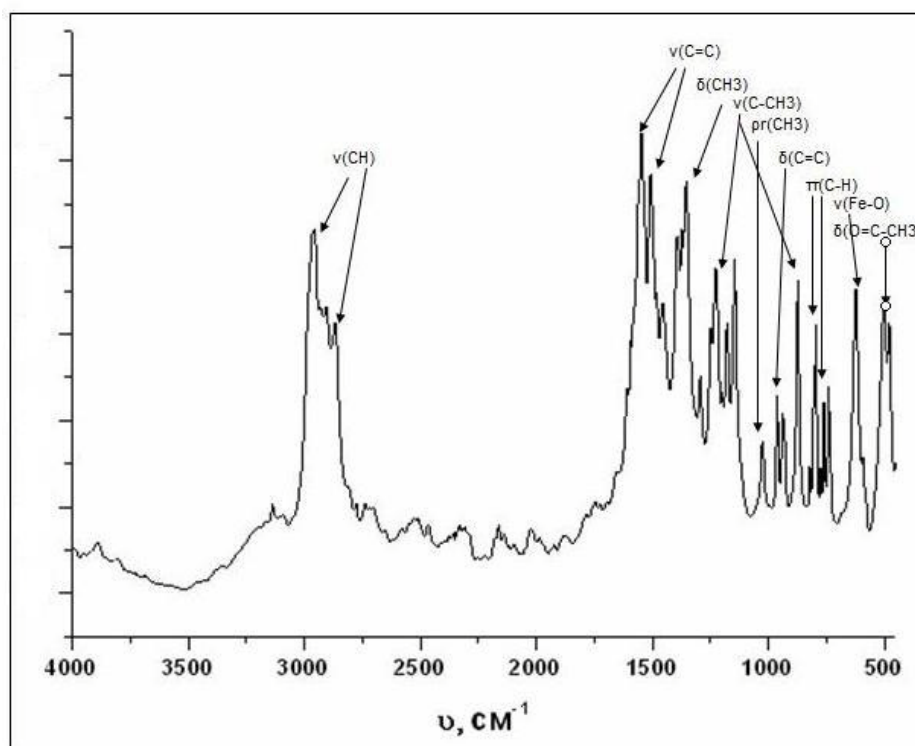


Рис. 8 ИК-спектр $\text{Fe}(\text{thd})_3$.

Содержание углерода, водорода и азота (C, H, N - анализ)

Состав полученного прекурсора был определен методом элементного анализа на C,H,N-анализаторе. Полученные этим методом результаты согласуются с расчетными. И представлены в таблице 1.

$\text{Fe}(\text{thd})_3$	w(C), вес %	w(H), вес %
Найдено	65,85	9,99
Расчет	65,43	9,95

Таблица 1. Результаты C, H, N – анализа анализа прекурсора.

Тонкие пленки BiFeO_3

Осаждение тонкой пленки феррита висмута проводилось на подложке из титаната стронция ориентации (001) с параметром $a = 3.90\text{\AA}$. Она была подвергнута ряду исследований.

Рентгено-флуоресцентный анализ.

Для определения элементного состава полученной пленки был применен метод рентгено-флуоресцентного анализа. Результаты которого представлены в таблице 2.

Элемент	Линия	Атомный %	Соотношение
Fe	K α	54.085	1.0000
Bi	Ma	45.915	0.8489

Таблица 2. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленки

Относительная погрешность метода составляет около 10%. По результатам рентгеновской дифракции оказалось, что пленка содержит силленит (висмут-избыточная фаза, т.е. отношение $\text{Bi}:\text{Fe} > 1$). Из результатом обоих методов исследования можно сделать вывод, что отношение мольного содержания Bi к Fe в полученной тонкой пленке превышает единицу не более чем на 4-5%. Из-за высокой погрешности рентгено-флуорисцентного анализа доверять стоит рентгено-фазовому как более точному. Из чего делаем вывод, что полученный образец близок к стехиометрическому с малым избытком Bi.

Рентгенофазовый анализ.

Для определения фазового состава полученного образца использовался метод рентгеновской дифракции. Съёмки выполнялись на Rigaku Smartlab. Результаты РФА ($\theta/2\theta$ -скан) представлены на Рис. 9.

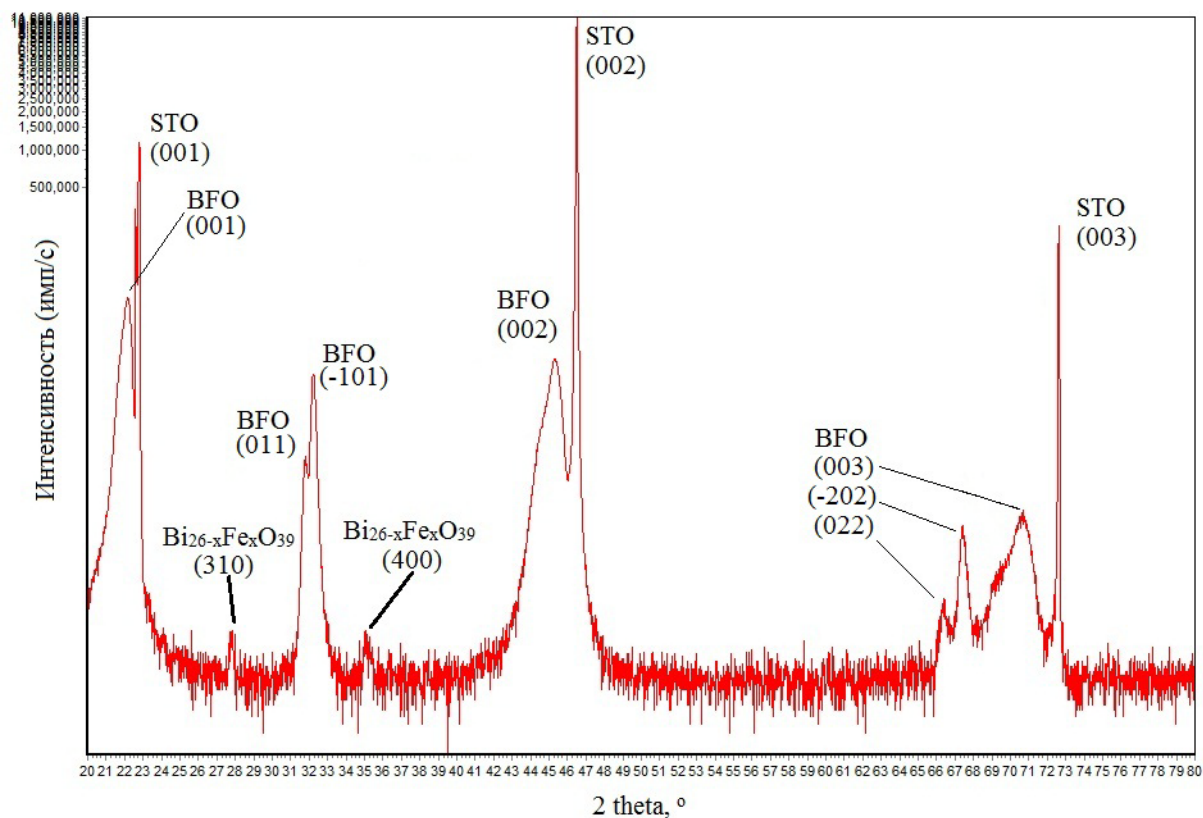


Рис 9. Рентгенограмма ($\theta/2\theta$ -скан) пленки.

Для определения фазового состава полученных образцов использовался метод рентгеновской дифракции. На рис. 2 изображен $\theta/2\theta$ -скан одной из полученных пленок. Наблюдается эпитаксиальный рост перовскита BiFeO_3 преимущественно вдоль псевдокубического направления $[001]$, однако также присутствуют примесные ориентации роста вдоль $[011]$ и $[-101]$.

Рассчитанное из рентгенограммы межплоскостное расстояние вдоль оси c для BiFeO_3 равно $d_{[001]}=4.01(1) \text{ \AA}$. Следует также отметить, что пик и серии $(00l)$ феррита висмута состоят из двух составляющих, образованных вследствие дифракции на псевдоморфном и релаксированном слоях BiFeO_3 . При движении от подложки к поверхности пленки ячейка феррита висмута постепенно релаксируется и принимает параметры ненапряженного BiFeO_3 , отличные от параметров SrTiO_3 .

Единственная вторая фаза, индицируемая на рентгенограмме, - это фаза силленита $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$, растущая в ориентациях (310) и (400) . Низкая интенсивность рефлексов говорит о малом мольном объеме силленита в полученной пленке.

Сканирующая электронная микроскопия.

Морфология поверхности полученных пленок была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Снимки микроструктуры поверхности представлены на Рис. 10 и 11.

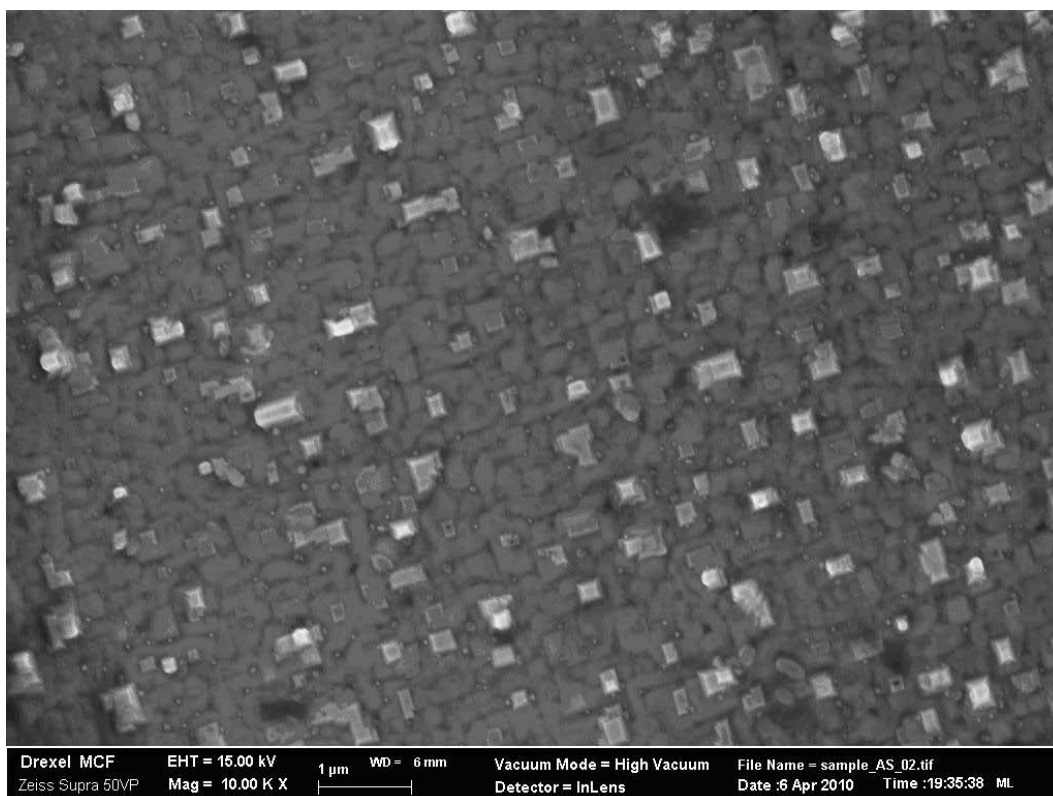


Рис. 10. Морфология поверхности полученной тонкой пленки BiFeO₃ (СЭМ).

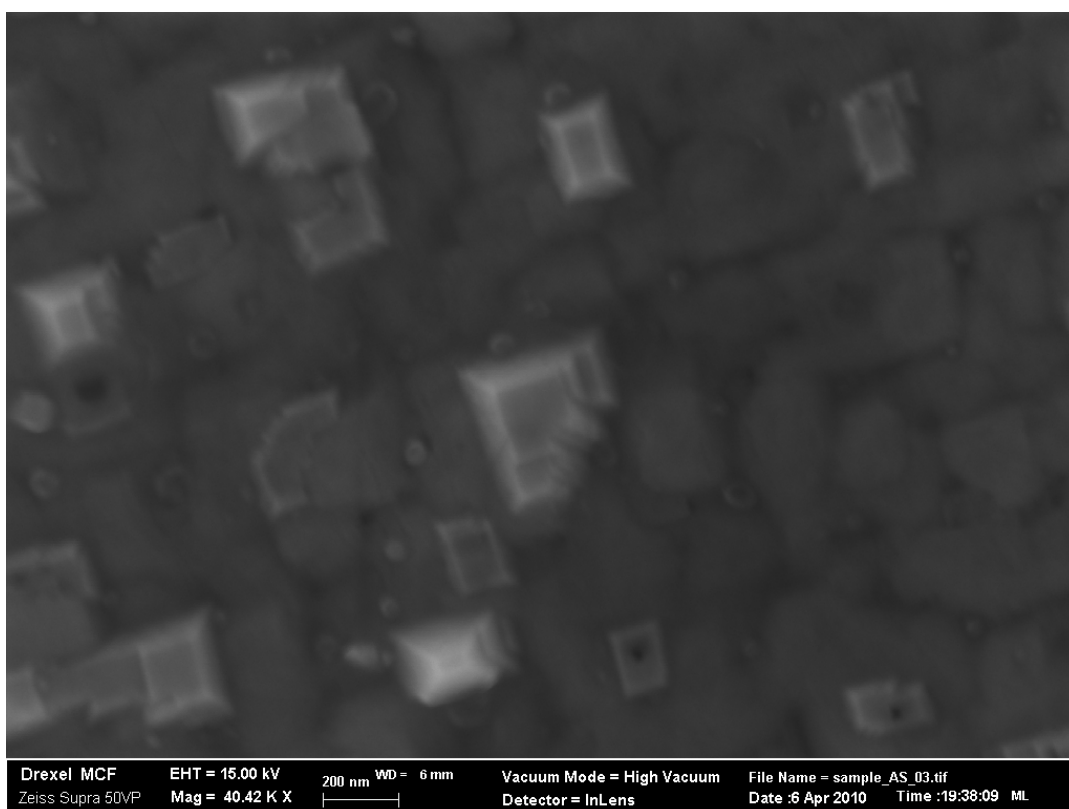


Рис. 11. Морфология поверхности полученной тонкой пленки BiFeO₃ (СЭМ).

Как видно из результатов СЭМ, пленка BiFeO₃ имеет зернистую структуру. На поверхности образца хорошо различимы включения фазы селинита в виде отдельных кристаллов размером от 100 до 300 нм.

Просечивающая электронная микроскопия

В ходе работы были проведены съемки торцевых частей скола пленки в различных местах методом ПЭМ, результаты которых представлены на Рис. 12 и 13.

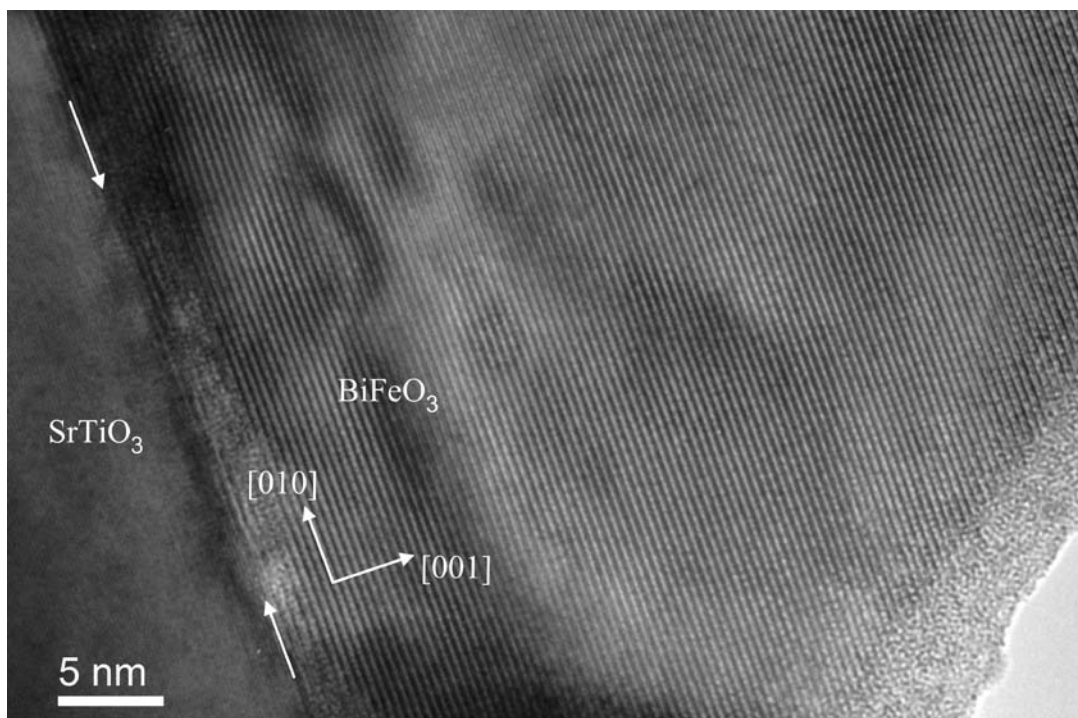


Рис. 12. Эпитаксиальный рост пленки (ПЭМ)

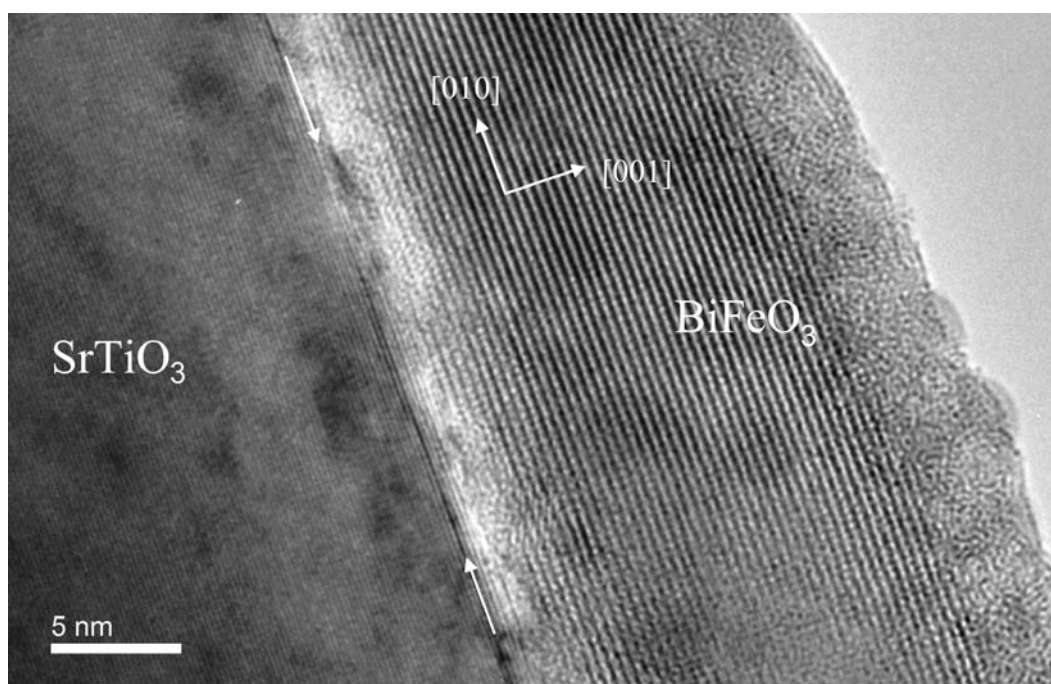


Рис. 13. Скол пленки (ПЭМ)

Изображения подтверждают эпитаксиальный рост перовскита BiFeO_3 вдоль направления $[001]$. Для определения межплоскостного расстояния строился профиль изображения перпендикулярно плоскостям, далее определялось расстояние между удаленными (обычно на 15-25 плоскостей) хорошо различимыми пиками интенсивности

(рис. 14). Полученное межплоскостное расстояние $d_{[001]}=4.01(1)$ Å совпадает с аналогичной величиной, рассчитанной из результатов РФА пленки.

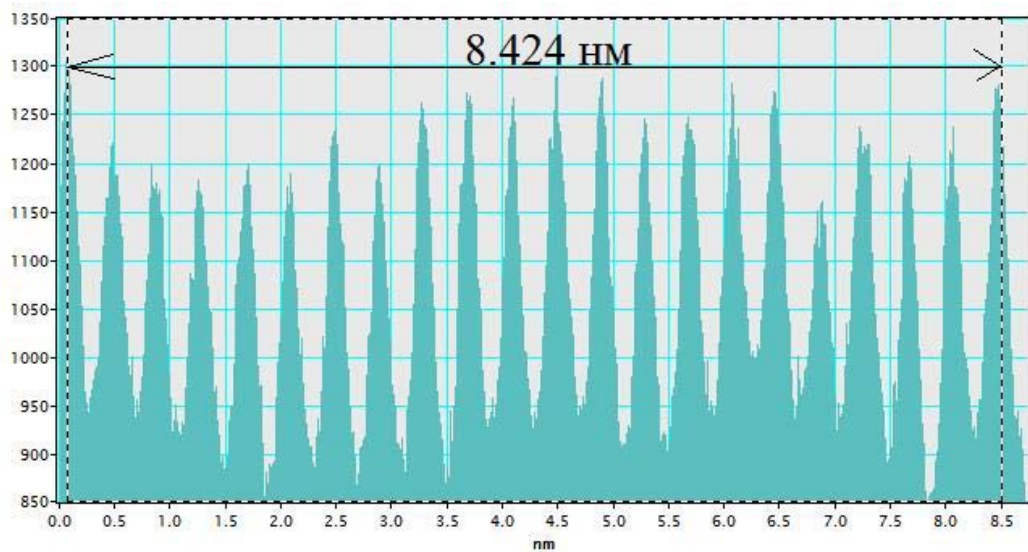


Рис. 14. Профиль области пленки BiFeO_3 изображения вдоль направления $[001]$.

На рис. 15 показано изображение скола пленки с малым увеличением. Наблюдаются примесные фазы силленита $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$, что согласуется с результатом РФА образца, и о чем также свидетельствуют результаты СЭМ.

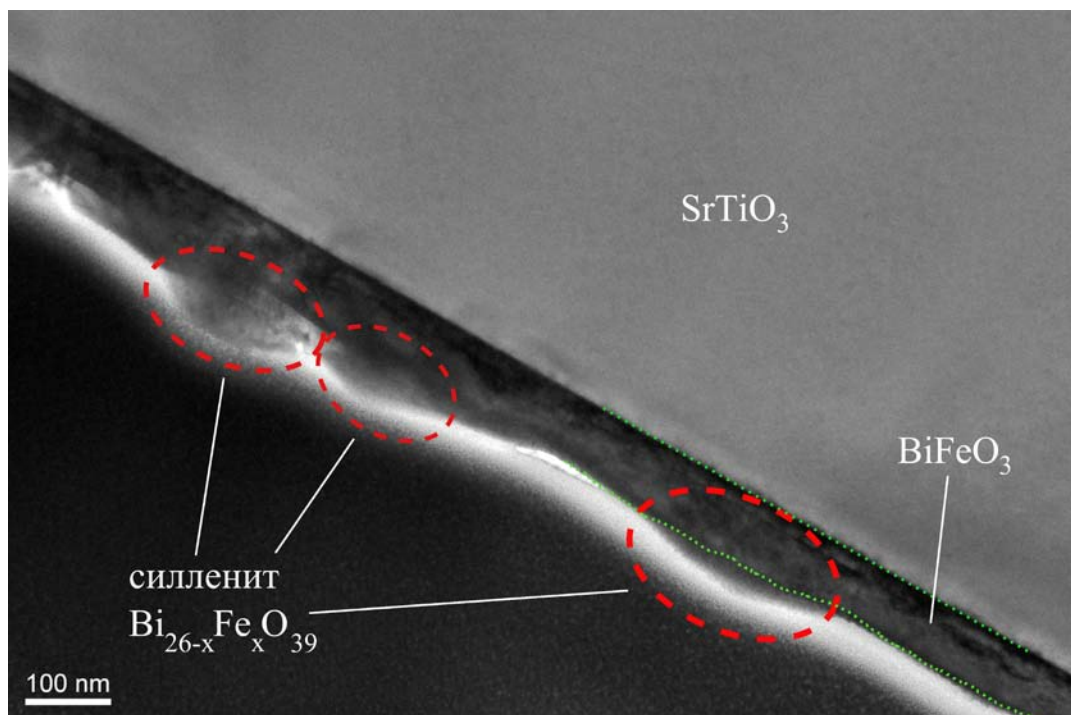


Рис. 15. ПЭМ скола пленки.

Список литературы

1. Debye P., *Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffect*. Z.Phys., v. **35**, pp. 300 – 301 1926
2. Michel C., Moreau J.M., Achenbach G.D., Gerson R., James W.J., *The atomic structure of BiFeO₃*. Solid State Communication, **7**, 701-704, 1969.
3. Smolenskii G., Isupov V., Agranovskaya A., al. e., Sov. Phys. Sol. Stat., **S2** 1961.
4. Сперанская Е.И., Скориков В.М., *О титанатах и ферритах висмута*. Неорганические материалы, N 2,, p. стр. 341-344, 1967.
5. Kiselev S.V., Ozerov R.P., Zhdanov G.S., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **145**, 1255, 1962.
6. Li J., Wang J., Wuttig M., Ramesh R., Wang N., Ruetter B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D., Appl. Phys. Lett., **84**, 25, p., 2005.
7. Wei. M., Lin Y., Jia Q., Zhi D., Dho J., Blamire M.G., MacManus – Driscoll J., *High resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO₃ films* Appl. Phys. Lett., **86**, 071913, 2005.
8. Wang J., *Deposition and characterization of multiferroic BiFeO₃ thin films*. диссертация, 2005.
9. Li J., Wang J., Wuttig M., Ramesh R., Wang N., Ruetter B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D., *Dramatic enhanced polarisation in (001), (101) and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial induced transitions*. Appl. Phys. Lett. , **84**, 5261, 2005.
10. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D., *Destruction of spin cycloid in (111)c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: enhanced polarisation and release of latent magnetization*. Appl. Phys. Lett., **86** 2005.
11. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Тензиметрическое изучение летучих β-дикетонатов металлов. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов, 1982, Москва, Наука, с.100-120.
12. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Изучение летучести некоторых хелатов Cu(II). Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. Москва, Наука, 1978, с.105-109.
13. Diaz-Acosta et al. J. Phys. Chem. A, Vol. 105, No. 2001, p 238-244.