

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова



На правах рукописи

НИГААРД РОЙ РОЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО LuFeO_3 И
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ**

02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: ***Кауль Андрей Рафаилович,***
доктор химических наук, доцент,
химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
заведующий лабораторией химии координационных соединений.

Официальные оппоненты: ***Лазорьяк Богдан Иосифович,***
доктор химических наук, профессор,
химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Малыгин Анатолий Алексеевич,
доктор химических наук, профессор,
факультет химии веществ и материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)»,
заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники.

Кукушкин Сергей Арсеньевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН «Институт проблем машиноведения Российской академии наук»,
заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах.

Защита диссертации состоится «24» июня 2022 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 337.

E-mail: nelliemsu@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09), nnygaard@mail.ru (Нигаард Р.Р., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/457128468/>

Автореферат разослан «23» мая 2022 г

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ 02.09,
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения и материалы, в которых сегнетоэлектричество сочетается с магнетизмом, называются мультиферроиками. Несмотря на то, что значения поляризации и намагниченности, зафиксированные в однофазных (гомогенных) мультиферроиках на данный момент, весьма малы, сама концепция реализации магнитоэлектрического эффекта в них представляет большой интерес в первую очередь с теоретической точки зрения. Более близкими к практическому применению оказываются композитные двухфазные мультиферроики, в которых сегнетоэлектрические свойства принадлежат одной фазе, а магнитные – другой, связанной с первой посредством механического (стрикционного) взаимодействия. Наивысшие значения коэффициента магнитоэлектрической связи, позволяющие создавать прототипы реальных магнитоэлектрических устройств, достигаются в тонкопленочных композитах-мультиферроиках, рекордной является величина $\alpha=737$ В/(см·Э) в пленочной гетероструктуре $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{AlN}$ [1]. Таким образом, как поиски новых однофазных мультиферроиков, так и разработка новых композитов-мультиферроиков, проявляющих магнитоэлектрическое взаимодействие, продолжают с большой интенсивностью и находятся на переднем крае развития наук о конденсированном состоянии вещества и твердофазных материалах.

Одним из наиболее многообещающих веществ, на базе которых могут создаваться как однофазные мультиферроики, так и мультиферроидные композиты, являются некоторые представители семейства гексагональных ферритов редкоземельных элементов (h-RFeO_3 , $\text{R}=\text{PЗЭ}$), в частности, гексагональный феррит лютеция (h-LuFeO_3) [2]. Будучи термодинамически нестабильными, эти фазы могут быть получены в виде тонких пленок за счет эффекта эпитаксиальной стабилизации на структурно-когерентных подложках ($\text{Al}_2\text{O}_3(001)$, $\text{YSZ}(111)$, $\text{MgO}(111)$ и т.д.), наиболее устойчивой оказывается фаза h-LuFeO_3 . В последние годы эта фаза подвергалась всестороннему изучению, в частности, было показано, что при комнатной температуре в ней проявляется ярко выраженное сегнетоэлектрическое упорядочение, связанное с нецентросимметричностью элементарной ячейки (ЭЯ) h-LuFeO_3 (*P63cm*) и устойчивое вплоть до $T_{\text{Кюри}} \sim 1050$ К [3]. Ионы $\text{Fe}(+3)$ в h-LuFeO_3 находятся в тригонально-бипирамидальном окружении ионов кислорода, их спины образуют треугольную

решетку, что приводит к почти полной взаимной компенсации их магнитных моментов. Лишь при низкой температуре (ниже 130-147 К) за счет «скоса» – небольшого отклонения спинов из кристаллографической плоскости ab – вдоль оси c возникает слабый магнитный момент. Таким образом, тонкие эпитаксиально стабилизированные пленки $h\text{-LuFeO}_3$ могут выступать как активная сегнетоэлектрическая компонента композиционных мультиферроиков в комплексе с тонкопленочными фазами, демонстрирующими большой магнитный момент. Создание и изучение таких композитов является актуальным направлением науки о функциональных материалах.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является газофазный синтез слоистых эпитаксиальных гетероструктур с участием тонких пленок гексагонального феррита лютеция и установление взаимосвязей их свойств с ориентацией и микроструктурными особенностями.

Для достижения данной цели предстояло решить следующие задачи:

1. Выполнить проектирование, сборку и введение в действие установки МOCVD, основанной на предложенном нами способе микродозирования летучих прекурсоров в реактор, провести ее апробацию на примере получения тонких пленок CeO_2 на монокристаллических подложках $\text{R-Al}_2\text{O}_3$, (111) YSZ, (100) YSZ.

2. Получить эпитаксиальные тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхностях (111) и (001) монокристалла YSZ, а также на аналогичных поверхностях с буферным слоем CeO_2 , исследовать их ориентацию, микроструктуру и сегнетоэлектрические свойства.

3. Получение слоистых гетероструктур пленок $h\text{-LuFeO}_3$ с тонкими пленками оксидов железа и эпитаксиальных гетероструктур $h\text{-LuFeO}_3/\text{LuFe}_2\text{O}_4$. Провести всестороннее изучение гетероструктур методами рентгенографии и электронной микроскопии.

4. Развить молекулярно-механический подход к моделированию интерфейса пленка/подложка и применить его к системам, синтезированным в данной работе, с целью сопоставления с экспериментальными данными.

Научная новизна

1. Сконструировано и апробировано принципиально новое устройство для подачи летучих прекурсоров в МOCVD-системы, защищенное патентом РФ. Показано, что

новый принцип питания открывает уникальные возможности осаждения в непрерывном эксперименте слоистых гетероструктур различного состава, а также получения пленок с градиентом состава по толщине.

2. Впервые молекулярно-механический подход на основе обобщенного силового поля применен к моделированию интерфейсов CeO_2/YSZ , $\text{CeO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{LuFe}_2\text{O}_4$, $\text{h-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$. Показано, что этот подход не только позволяет правильно предсказывать число поворотных вариантов гетероэпитаксиального роста, но также позволяет путем сравнения минимальных значений энергии интерфейсов дать энергетическое толкование реализации той или иной из конкурирующих интерфейсов.

3. Впервые показано, что сегнетоэлектрические свойства тонких пленок h-LuFeO_3 зависят от их вариантности.

4. Впервые методом MOCVD получены тонкопленочные композиты h-LuFeO_3 с магнитными фазами $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и LuFe_2O_4 , и исследована их микроструктура.

Практическая значимость работы

В результате выполнения диссертации разработана новая методика синтеза тонкопленочных гетероструктур и структур с вертикальным градиентом химического состава без прерывания хода осаждения. Методика осуществляется с помощью принципиально нового устройства для подачи летучих прекурсоров в системы MOCVD, защищенного патентом РФ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Предложенный новый принцип питания реакторов MOCVD позволяет получать в непрерывном процессе осаждения тонкопленочные гетероструктуры и пленки с вертикальным градиентом концентраций.

2. Вариантность тонких пленок h-LuFeO_3 определяется симметрией поверхности, на которой происходит эпитаксиальный рост, и оказывает влияние на сегнетоэлектрические свойства.

3. При исследуемых условиях кристаллизации поверхности $\text{YSZ}(111)$, $\text{YSZ}(001)$ и h-LuFeO_3 стабилизируют метастабильную модификацию оксида железа $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4. При исследовании впервые полученных эпитаксиальных гетероструктур $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ показано, что поверхность $(111)\text{CeO}_2$ оказывает дестабилизирующее

действие по отношению к $h\text{-LuFeO}_3$, тогда как (001) CeO_2 – способствует эпитаксиальному росту данной фазы, что является следствием различных значений рассогласования параметров пленки и подложки.

5. Применение молекулярно-механического подхода к моделированию интерфейса пленка/подложка позволяет предсказать его атомную конфигурацию и вариантность.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Результаты, представленные в диссертации получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методик, подтверждается их воспроизводимостью, внутренней непротиворечивостью и соответствием общим физико-химическим законам. Расчетные результаты подтверждаются экспериментальными наблюдениями.

Личный вклад соискателя

Соискатель сконструировал, создал и ввел в строй установку для получения тонких пленок методом MOCVD с принципиально новым устройством для подачи летучих прекурсоров, проводил синтез, очистку и идентификацию прекурсоров. Лично, а также в сотрудничестве с руководимыми им студентами получил все пленочные образцы, провел их исследование методами рентгеновской дифракции, ставил задачи и анализировал результаты их исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Освоил и модифицировал код программы, используемой для моделирования интерфейсов и расчета их энергии, применил его к интерфейсам между фазами, исследуемыми в диссертационной работе, провел корреляцию результатов теоретических и экспериментальных исследований интерфейсов. В трех из четырех представленных работ вклад автора был определяющим.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания исследованных образцов, экспериментальных методик, главы с изложением результатов, их обсуждением, заключением и выводами, а также списка цитируемой литературы.

Общий объем работы составляет 147 страниц, включая 95 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 132 наименований.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов (тезисы опубликованы в соответствующих сборниках: международной научной конференции аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Кузнецовские чтения в ИНХ СО РАН: Пятый семинар CVD, XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева», Falling Walls Lab 2018.

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 3 статьях, реферируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, а также в 6 сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы

В обзоре литературы приведены общие сведения о кристаллических структурах и физических свойствах фаз LuFeO_3 , LuFe_2O_4 и различных полиморфных модификаций Fe_2O_3 . Суммированы результаты экспериментальных исследований гомогенных и гетерогенных мультиферроиков на основе гексагонального феррита лютеция ($h\text{-LuFeO}_3$). Также рассмотрены основные механизмы эпитаксиального роста тонких пленок и основные способы поставки летучих прекурсоров в системы химического осаждения из газовой фазы.

Экспериментальная часть

МОСVD тонких пленок и гетероструктур

Осаждение тонких пленок в работе было осуществлено на МОСVD установке с принципиально новым способом питания (Рисунок 1). Хлопчатобумажная нить (11) проходит через раствор прекурсоров в толуоле (6), который испаряется в зоне отгонки растворителя (9), обслуживаемой отдельным форвакуумным насосом. После отгонки растворителя нить, покрытая мелкими кристалликами прекурсоров, продолжает движение до высокотемпературной зоны (10), где происходит сублимация прекурсоров и перенос образовавшихся паров в реактор (2) в токе аргона. Низкое давление в зоне испарения прекурсоров обеспечивается вторым форвакуумным насосом. Непосредственно на входе в обогреваемый кварцевый реактор в газовую смесь аргона с парами прекурсоров вводится кислород в заданной пропорции к аргону. В реакторе происходит окислительный термолиз паров прекурсоров в зоне подложки, что приводит к осаждению тонкой оксидной пленки. На протяжении всего осаждения подложкодержатель (3) находится в постоянном вращении для более равномерного нагрева подложек и более симметричного их расположения по отношению к газовому потоку.

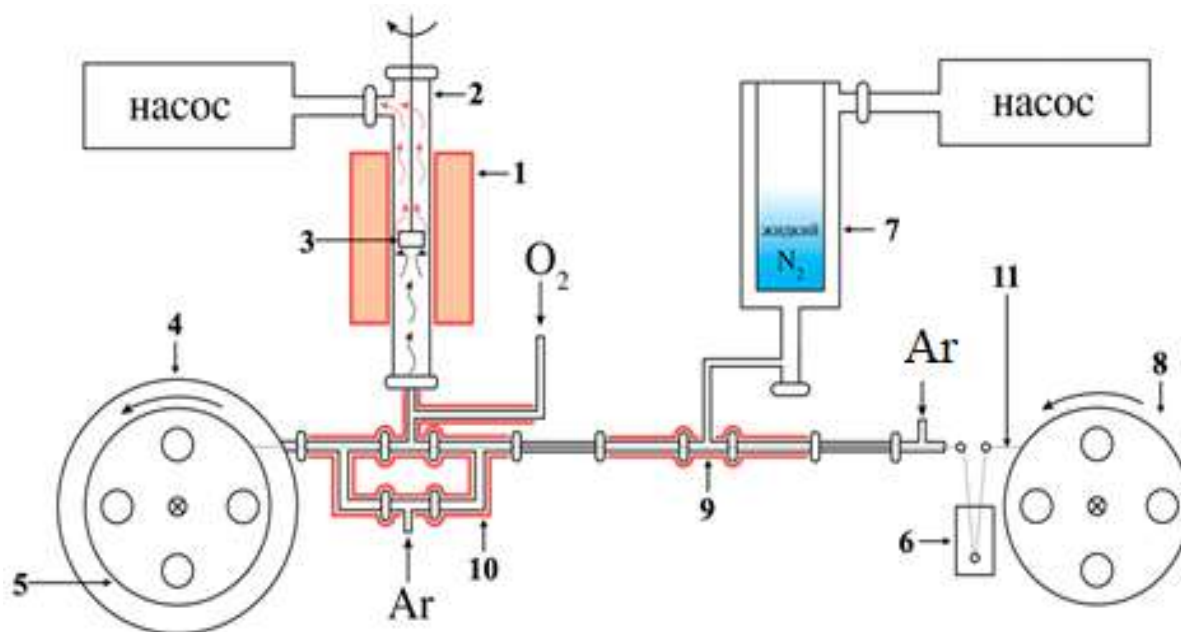


Рисунок 1. Схема MOCVD-установки, основанной на новом принципе поставки прекурсоров в реактор. 1 – печь реактора, 2 – кварцевый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимающей катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – раствор прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка, 9 – зона отгонки растворителя, 10 – зона испарения прекурсоров, 11 – хлопчатобумажная нить [4].

В качестве исходных прекурсоров использовались летучие комплексы металлов с тетраметилгептан-3,5дионом (Hthd): Lu(thd)₃, Fe(thd)₃, Ce(thd)₄. В качестве основной подложки был выбран кубический оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), двух ориентаций: (111) и (001).

Методы исследования пленок

Рентгеновская дифракция. Фазовый состав и ориентационные отношения фаз в получаемых пленках определялись с помощью различных техник рентгеновской дифракции. Дифракционные эксперименты проводились на пятикружном дифрактометре Rigaku Smartlab с медным вращающимся анодом и двухкристальным германиевым монохроматором на первичном пучке. Для фазового анализа и оценки напряжений, возникающих в эпитаксиальных пленках, снимали θ - 2θ сканы. Для определения наличия поликристаллической компоненты в получаемых образцах проводили съемку под скользящим пучком. Для определения относительного разворота элементарных ячеек тонких пленок в плоскости подложки проводили рентгеновскую

съемку в режиме ϕ и $2\theta\chi$ - ϕ сканирования. Во всех режимах съемка проводилась под параллельным пучком рентгеновского излучения.

Электронная микроскопия. Морфологию поверхности тонких пленок исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Для определения толщины слоев и подтверждения рентгено-дифракционных данных об их взаимной ориентации применялась просвечивающая электронная микроскопия поперечного среза пленки. Пробоподготовка проводилась по стандартной методике на приборе Helios Nanolab 660 (ThermoFisher Scientific, США), оснащенный микроманипулятором Omniprobe (США), применяемом для извлечения ламелей. Ламели исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai Osiris (FEI, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор также оснащен спектрометром для рентгеноспектрального анализа Si(Li) (EDAX, США) и высокоугловым круговым темнопольным детектором (HAADF, Fischione, США).

Атомно-силовая микроскопия. Данные о толщине и шероховатости поверхности полученных пленок были получены при комнатной температуре методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе ND-MDT N'Tegra Aura в полуконтактном режиме. Для определения толщины пленки на ее поверхности делали царапину резцом, сделанным из того же материала, что и подложка – таким образом гарантировалось, что царапина будет сделана лишь в пленке и не затронет подложку. Далее на атомно-силовом микроскопе фиксировался ее поперечный профиль. Данные, полученные методом АСМ, подтверждали методом ПЭМ поперечного среза пленок и гетероструктур.

Микроскопия сегнетоэлектрического отклика. Доменная сегнетоэлектрическая структура пленок h -LuFeO₃ на проводящем подслое из платины исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D (Asylum Research, США). Для измерений использовался зонд HA_FM ETALON (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) с проводящим покрытием W₂C₊, твердостью 6 Н/м и радиусом кривизны 10-20 нм. Образцы закрепляли на заземленной металлической подложке с помощью проводящей серебряной пасты. Измерения проводили при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре. Камера с образцом постоянно продувалась сухим воздухом с относительной влажностью ~5%.

СКВИД-магнитометрия. Магнитные свойства образцов исследовались с помощью системы измерения магнитных свойств MPMS7 XL7 (Quantum design). В ней для измерения магнитного момента используется сверхпроводящий элемент с двумя контактами Джозефсона. Исследования проводились в интервале температур от 2 до 300 К и в интервале магнитных полей от 0 до 70 кЭ. Для поддержания электромагнита в сверхпроводящем состоянии использовался жидкий гелий. Основным преимуществом системы MPMS является исключительная чувствительность к магнитному моменту ($5 \cdot 10^{-11} \text{ А} \cdot \text{ м}^2$), что весьма важно при изучении малых количеств образца. Измерения проводились в вибрационном режиме, при котором образец, помещенный в пластиковую трубочку, вертикально колеблется в измерительных катушках по синусоидальному закону.

Расчет энергии связи интерфейсов. Для моделирования энергетической поверхности интерфейсов, исследуемых в данной работе, был применен оригинальный метод их математического моделирования, основанный на молекулярно-механическом подходе. В качестве ключевых факторов, влияющих на энергию интерфейса, рассматривались энергии ковалентных и ионных связей, моделируемые с помощью потенциала Морзе, а также энергия Ван-дер-Ваальсовых сил, моделируемая стандартным потенциалом Леннарда-Джонса. Для выполнения расчета с помощью программных пакетов VESTA и ChemCraft создавались два исходных файла, содержащих координаты атомов в кластере подложки и в кластере пленки. Для минимизации паразитного влияния анизотропии формы кластеров, они намеренно создавались в форме дисков толщиной 5-6 Å. Далее, на первом этапе расчета проводился итерационный поиск оптимального положения этих двух кластеров друг относительно друга путем ступенчатого перемещения кластера подложки вдоль заранее выбранных ортогональных осей XYZ, а на втором – поворот кластера пленки вокруг его центральной оси на 360° с шагом 0.1° . На каждом шаге происходило вычисление энергии связи интерфейса. Угловые положения глобальных минимумов энергии интерфейса трактовали как соответствующие устойчивому положению пленки относительно подложки. Результаты моделирования сопоставляли с экспериментальными результатами рентгеновского ϕ сканирования.

Обсуждение результатов

Синтез и исследование микроструктуры тонких пленок CeO_2

Синтез тонких пленок CeO_2 в данной работе проводился при температурах 850 и 900°C и парциальных давлениях кислорода 2-8 мбар. При этом решались сразу две задачи: во-первых, рассматривая систему $\text{CeO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ как модельную, проводили апробацию новой установки MOCVD и наладку технологического процесса, поскольку закономерности формирования оксида церия на R-плоскости сапфира ранее были подробно изучены коллективом лаборатории. Во-вторых, CeO_2 был необходим как буферный слой с флюоритной структурой и параметром элементарной ячейки, отличным от параметра YSZ. Из результатов дифракционного анализа тонких пленок CeO_2 , осажденных на поверхности (001) и (111) YSZ, можно сделать вывод, что CeO_2 формирует эпитаксиальные слои, сохраняющие ориентацию подложки (Рисунок 2 а, б).

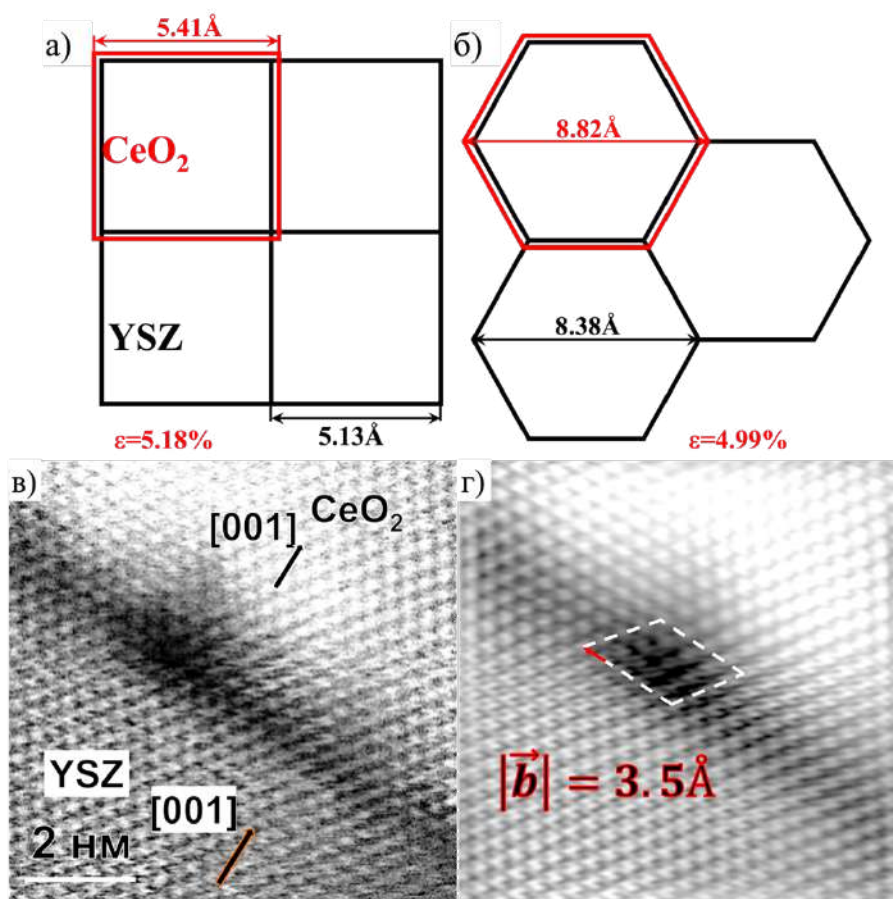


Рисунок 2. Схемы взаимного расположения элементарных ячеек при формировании CeO_2 на поверхности (а) (001) YSZ и (б) (111) YSZ. (в) Микрофотография поперечного среза тонкой пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ и (г) Фурье-отфильтрованное изображение, на котором дислокация несоответствия обведена контуром Бюргера.

На примере пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ методом ПЭМ поперечного среза было наглядно показано, что в полученных эпитаксиальных слоях напряжения, возникающие на интерфейсе с подложкой, релаксируют за счет образования дислокаций несоответствия (Рисунок 2 в, г).

Тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$: синтез, исследование микроструктуры и сегнетоэлектрических свойств

Тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$ на (001) и (111) CeO_2 и YSZ были получены при температуре 900°C и парциальном давлении кислорода 1 мбар. Результаты исследований микроструктуры получаемых образцов выявили несколько интересных фактов.

Во-первых, оказалось, что как на поверхности (111), так и на поверхности (001) применяемых подложек формируется гексагональная модификация LuFeO_3 . Необычность данного факта заключается в том, что грань (001) в кубической ячейке имеет поворотную симметрию четвертого порядка, в то время как (001) $h\text{-LuFeO}_3$ – третьего. Изначально мы предполагали, что (001) YSZ будет способствовать росту ромбической модификации LuFeO_3 ($o\text{-LuFeO}_3$), кристаллизующейся со структурой искаженного перовскита, однако эксперимент показал иное. Для прояснения причин данного явления было проведено моделирование интерфейсов, образованных попарно поверхностями (001) $h\text{-LuFeO}_3$ и (201) $o\text{-LuFeO}_3$ с поверхностью (001) YSZ.

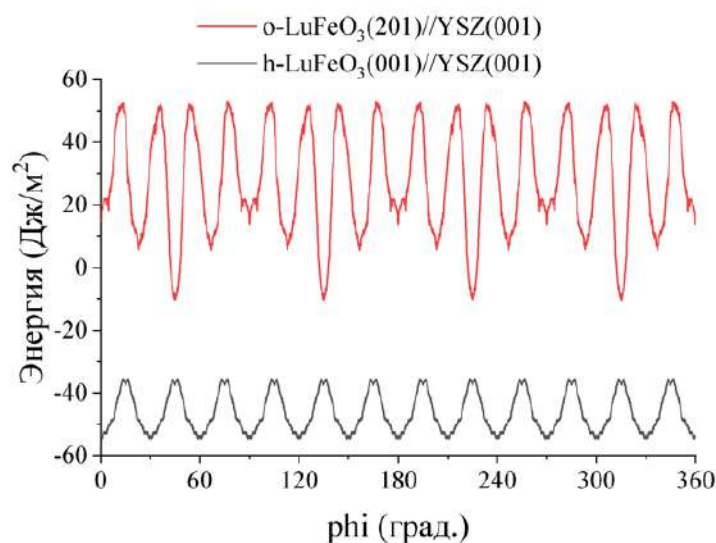


Рисунок 3. Рассчитанные зависимости энергии связи интерфейсов (красная линия) $o\text{-LuFeO}_3(201)/\text{YSZ}(100)$ и (черная линия) $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$ от угла поворота кластера пленки ($o\text{-LuFeO}_3(201)$ и $h\text{-LuFeO}_3(001)$, соответственно).

Как оказалось, значения энергии связи между $o\text{-LuFeO}_3$ и (001) YSZ лежат выше, чем значения энергии связи между $h\text{-LuFeO}_3$ и (001) YSZ (Рисунок 3), что объясняет образование устойчивого интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$. Из этого также можно сделать вывод, что стабилизация $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхности с симметрией четвертого порядка имеет термодинамическую, а не кинетическую природу.

Во-вторых, результаты рентгеновского ϕ сканирования показали, что пленки $h\text{-LuFeO}_3$ на флюоритных подложках YSZ и CeO_2 демонстрирует наличие моно- и бивариантной структуры на поверхностях (111) и (001), соответственно (Рисунок 4 а-г). Схемы образования разворотных вариантов $h\text{-LuFeO}_3$ на плоскостях (001) и (111) поясняются рисунком 5. Одновременный рост двух эпитаксиальных вариантов на поверхности (001) объясняется равенством энергий их интерфейсов с подложкой. При возникновении двух разворотных вариантов латеральный размер эпитаксиальных кристаллитов оказывается ограничен их встречным ростом вдоль подложки: в бивариантных пленках латеральный размер кристаллитов всегда оказывается значительно меньше.

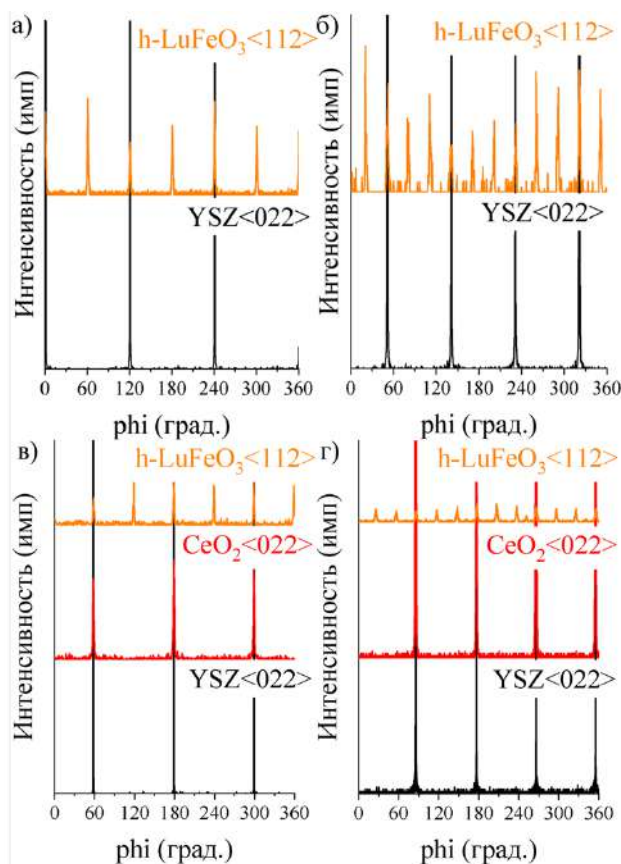


Рисунок 4. ϕ сканы пленок $h\text{-LuFeO}_3$, осажденных на поверхности (111) и (001) YSZ (а, б, соответственно), а также (111) и (001) CeO_2 (в, г, соответственно).

Вариантность пленок оказывает влияние на сегнетоэлектрические свойства $h\text{-LuFeO}_3$. Методом микроскопии сегнетоэлектрического отклика было показано, что максимальная величина пьезокоэффициента $h\text{-LuFeO}_3$ в бивариантной пленке на поверхности (001) CeO_2 варьируется в пределах от -684.5 фм/В до $+1471$ фм/В, а в моновариантной пленке на поверхности (111) CeO_2 – от -78.14 фм/В до $+147.8$ фм/В. Причину увеличения сегнетоэлектрического отклика в случае бивариантного слоя мы видим в усилении напряженного состояния пленки вследствие большего количества межзеренных границ, что, в свою очередь, обуславливается ее вариантностью.

Совокупность результатов методов ПЭМ и рентгеновской дифракции показывает, что при осаждении на поверхность (001) CeO_2 наблюдается увеличение стабильности гексагонального феррита по сравнению с осаждением на (001) YSZ. Это проявляется в увеличении критической толщины (h_c) ориентированного слоя $h\text{-LuFeO}_3$ ($h_c = 25$ нм на (001) YSZ, $h_c = 100$ нм на (001) CeO_2). Объяснение этого эффекта становится понятным при рассмотрении рассогласования параметров элементарных ячеек фаз, участвующих в образовании интерфейса (Рисунок 5). Как видно, в плоскости (001) подложка YSZ оказывает сжимающее воздействие на пленку $h\text{-LuFeO}_3$. При замене (001) YSZ на (001) CeO_2 сжатие меняется на растяжение (Рисунок 5 а). Как известно, напряжения растяжения оказывают меньшее дестабилизирующее действие на структуру, чем напряжения сжатия [5]. Как следствие $h\text{-LuFeO}_3$ стабилизируется сильнее на поверхности (001) CeO_2 , чем на поверхности (001) YSZ.

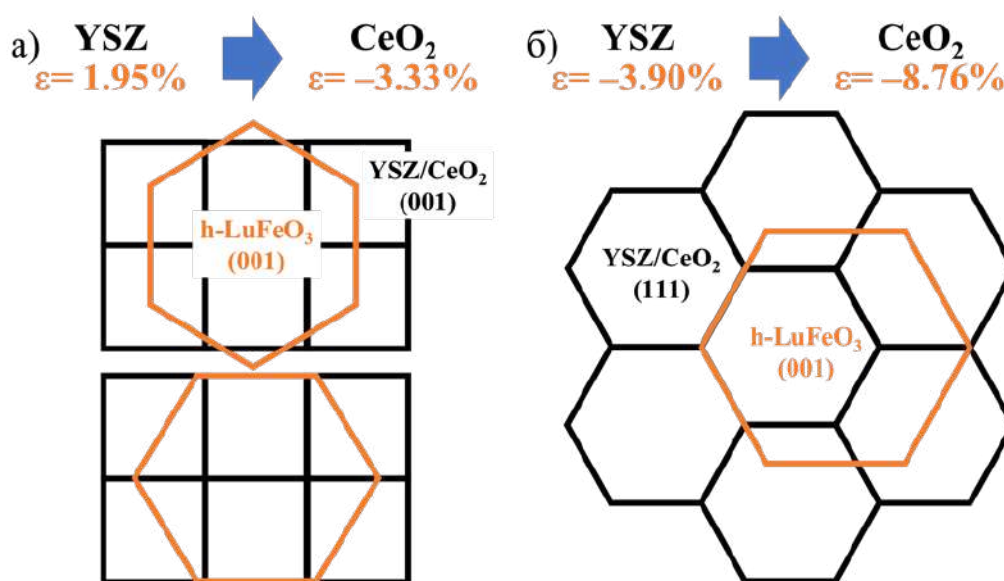


Рисунок 5. Схемы взаимного расположения элементарных ячеек YSZ/ CeO_2 и $h\text{-LuFeO}_3$ при формировании последнего на поверхностях (а) (111) и (б) (001).

В то же время, наши наблюдения с помощью методов ПЭМ и рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что при осаждении h-LuFeO₃ на подложку (111) CeO₂ происходит дестабилизация целевой фазы по сравнению со случаем осаждения на (111) YSZ (толщина ориентированного слоя h-LuFeO₃ на (111) CeO₂ уменьшается.) Это явление можно объяснить тем, что при переходе от YSZ (111) к CeO₂ (111) пленка h-LuFeO₃ испытывает еще большее латеральное растяжение. Величина рассогласования параметров (ϵ) при этом приближается к критическому значению (10%), при превышении которого эпитаксиальный рост становится маловероятен. Это и приводит к дестабилизации h-LuFeO₃ на поверхности (111) CeO₂.

Гетероструктуры h-LuFeO₃ с β -Fe₂O₃ и LuFe₂O₄: синтез, исследование микроструктуры и магнитных свойств

В задачи данной работы входило создание мультиферроидного композита со значительным магнитным моментом. В качестве магнитной компоненты такого композита был выбран магнетит (Fe₃O₄), поскольку в литературе есть сведения о том, что он может образовывать эпитаксиальный контакт с h-LuFeO₃, который играет роль сегнетоэлектрической компоненты. Эпитаксиальный контакт должен обеспечить сильную магнитоэлектрическую связь посредством механического стрикционного взаимодействия на интерфейсе. С этой целью были получены гетероструктуры на поверхностях (111) и (001) YSZ, состоящие из слоя h-LuFeO₃ и слоя оксида железа. Однако, как показали результаты рентгеновской дифракции и ПЭМ поперечного среза, на поверхности LuFeO₃ в используемых условиях осаждения (T=900°C и pO₂=0.1 мбар) образуется другой кубический оксид железа – β -Fe₂O₃. По совокупности дифракционных данных (θ -2 θ и ϕ сканирование) были установлены эпитаксиальные отношения между фазами, формирующими гетероструктуры:

β -Fe₂O₃(111)//h-LuFeO₃(001)//YSZ(111):

$$\begin{cases} \beta - Fe_2O_3(111)//h - LuFeO_3(001)//YSZ(111) \\ \beta - Fe_2O_3\langle\bar{2}11\rangle//h - LuFeO_3\langle110\rangle//YSZ\langle\bar{2}11\rangle \end{cases}$$

β -Fe₂O₃(001)//h-LuFeO₃(001)//YSZ(001):

$$\begin{cases} \beta - Fe_2O_3(001)//h - LuFeO_3(001)//YSZ(001) \\ \beta - Fe_2O_3\langle010\rangle//h - LuFeO_3\langle110\rangle//YSZ\langle010\rangle \end{cases}$$

Отметим, что β -Fe₂O₃ является антиферромагнетиком и потому не способствует увеличению магнитного момента композита. Поэтому далее были предприняты

восстановительные отжиги гетероструктур с целью восстановления $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до Fe_3O_4 . Восстановлению подвергались как гетероструктуры на (111) YSZ, так и на (001) YSZ. Отжиги проводились в герметично закрытой кварцевой трубе, помещенной в двухзонную печь. В одну зону печи помещался геттер Fe/FeO, в другую – образец. Варьируя температуру геттера, можно было эффективно изменять парциальное давление кислорода в зоне отжига. Большая часть отжигов была проведена при температуре образца 900°C и парциальном давлении кислорода 10^{-15} атм., что соответствует равновесию $3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Как следует из результатов θ - 2θ сканирования образцов, полученных в ходе восстановительного отжига гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ (толщина слоев порядка 50 нм), основным продуктом оказался LuFe_2O_4 с небольшой примесью FeO. Показательным отличием является присутствие четко различимых рефлексов h-LuFeO₃ на дифрактограмме отожженной гетероструктуры на подложке YSZ(001), в то время как на дифрактограмме такой же гетероструктуры на YSZ(111) они полностью отсутствуют. Причина такой разницы может быть объяснена исходя из соображений согласования решетки совпадающих узлов.

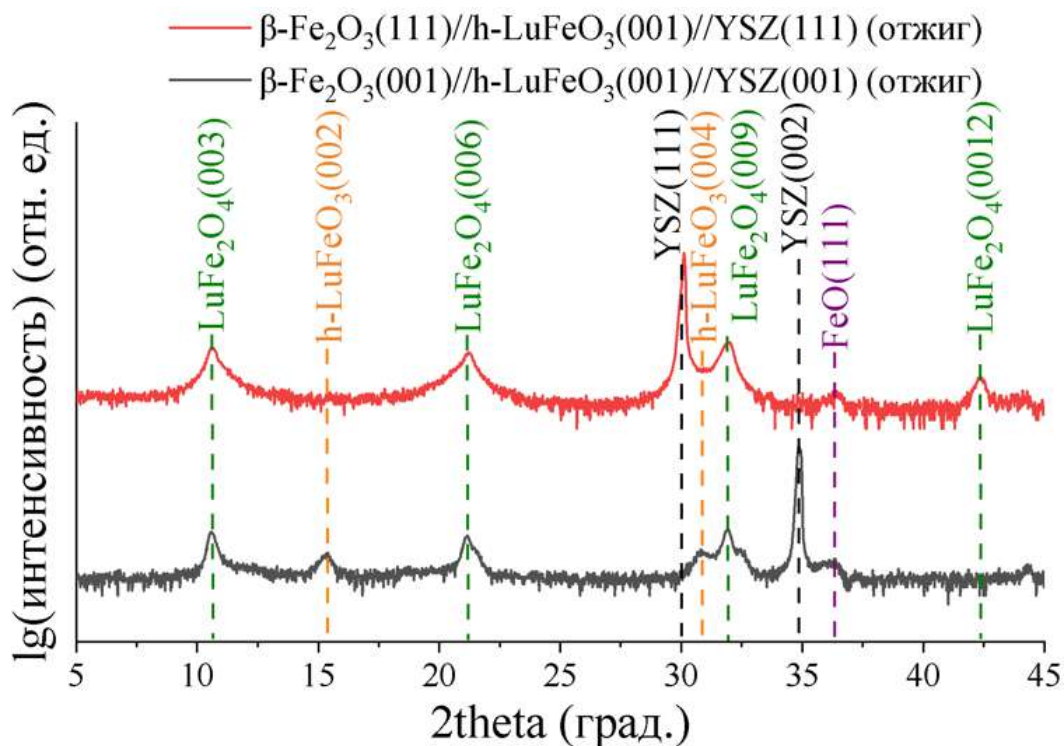


Рисунок 6. θ - 2θ сканы образцов, полученных в ходе восстановительного отжига тонкопленочных гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ на подложках YSZ(001) (черная линия) и YSZ(111) (красная линия).

В отличие от $h\text{-LuFeO}_3$, LuFe_2O_4 не имеет совпадающих узлов с поверхностью (001) YSZ (Рисунок 7 а, б) и, следовательно, не может образовывать с ней эпитаксиальный интерфейс. В то же время на поверхностях (111) YSZ и (001) $h\text{-LuFeO}_3$ возможен эпитаксиальный рост LuFe_2O_4 – это следует как из теоретических соображений (одинаковая симметрия соприкасающихся слоев), так и из результатов экспериментов, описанных в литературе. Таким образом, в случае гетероструктуры на подложке YSZ (001) в ходе восстановительного отжига, вероятно, происходит образование гетероструктуры, в которой нижний слой представляет собой $h\text{-LuFeO}_3$, служащий прослойкой между несовместимыми с точки зрения эпитаксии YSZ и LuFe_2O_4 . Очевидно, слой LuFe_2O_4 , сформировавшийся на бивариантном слое $h\text{-LuFeO}_3$ и сам будет иметь бивариантную структуру. На подложке же YSZ (111) реакция, основным продуктом которой является LuFe_2O_4 , доходит до самой поверхности YSZ, поскольку, как показали результаты расчетов, энергия связи интерфейса $\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{YSZ}(111)$ имеет практически одинаковое значение с энергией связи интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$.

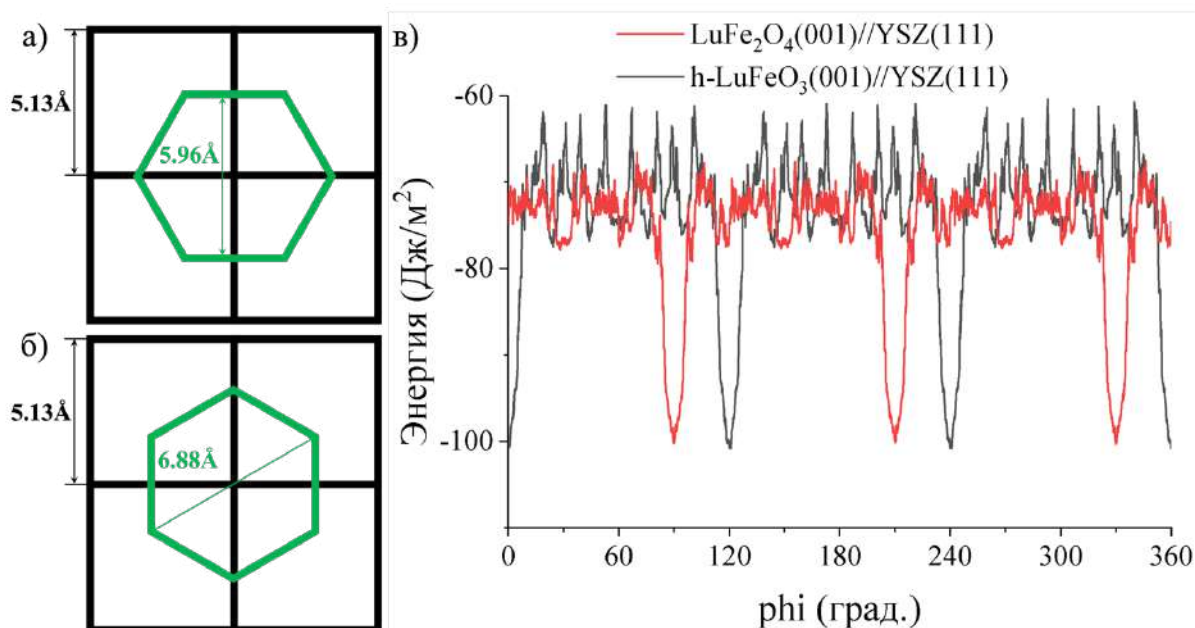
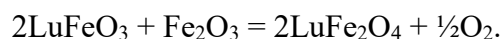


Рисунок 7. (а), (б) Схемы, демонстрирующая отсутствие совпадающих узлов у поверхностей (001) LuFe_2O_4 и (001) YSZ. (в) Энергетические профили интерфейсов $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ (черная линия) и $\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{YSZ}(111)$ (красная линия).

Присутствие на дифрактограммах обоих образцов хорошо различимого рефлекса вюститита (FeO) позволило сделать предположение о том, что, возможно, в

гетероструктурах содержится избыточное количество железа, оксид которого остается после протекания твердофазной реакции



Однако оценка мольного соотношения $h\text{-LuFeO}_3$ и Fe_2O_3 , проведенная на основании данных ПЭМ и РЭМ, показала, что в восстанавливаемых гетероструктурах $h\text{-LuFeO}_3$ находится в избытке по отношению к $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $n_{h\text{-LuFeO}_3}/n_{\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3}=5.4/1$. Исходя из этого был сделан вывод о том, что присутствие вюститита в восстановленных образцах является следствием диффузионных затруднений, возникающих во время твердофазной реакции. Попытки устранить остатки FeO путем более длительных отжигов не привели к желаемому результату – фазовый состав образцов оставался неизменным. В связи с этим было решено синтезировать трехслойную гетероструктуру, в которых слой $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сверху и снизу был бы зажат между слоями $h\text{-LuFeO}_3$. Такая архитектура обеспечила бы наилучший контакт между реагентами, что имеет первостепенную важность в условиях ограниченной диффузионной подвижности.

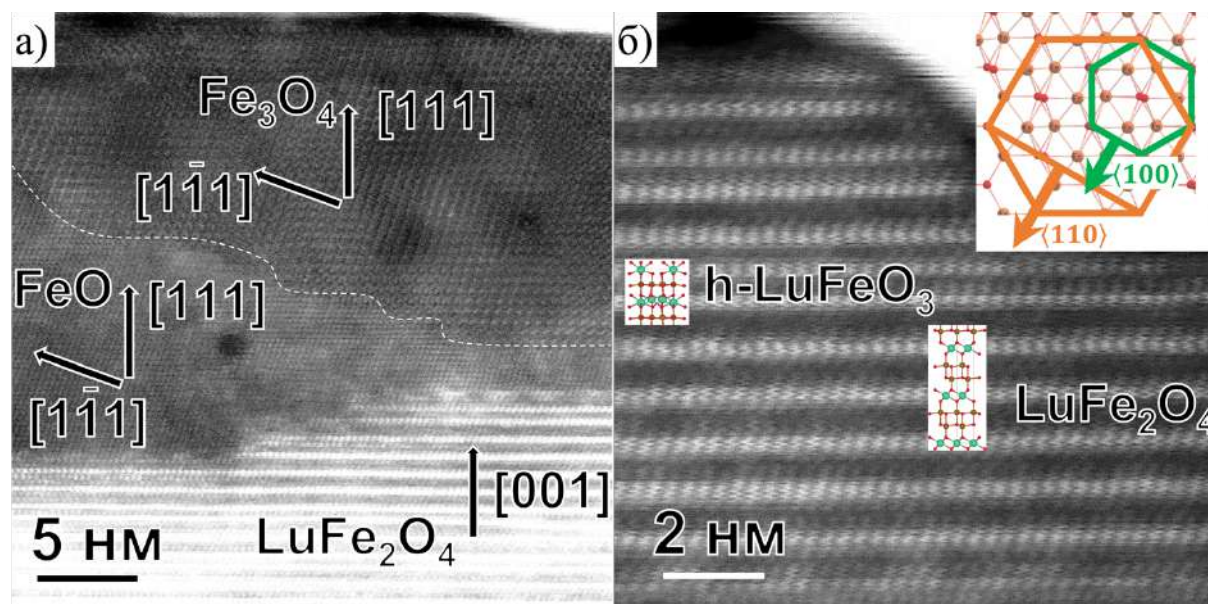


Рисунок 8. Микрофотографии поперечного среза восстановленной тройной гетероструктуры, демонстрирующие: (а) границу между островком $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и матрицей $\text{LuFe}_2\text{O}_4/h\text{-LuFeO}_3$; (б) сросшиеся через слой FeO фазы $h\text{-LuFeO}_3$ и LuFe_2O_4 . На вставке (б) приведена атомная конфигурация интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)$, установленная в результате расчета.

Методами рентгеновской дифракции и ПЭМ поперечного среза показано, что продуктом восстановления такой тройной гетероструктуры является слоистая матрица

из LuFe_2O_4 и h-LuFeO_3 , в которую инкорпорированы островки $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$ (Рисунок 8 а). Детальное изучение строения матрицы показывает, что h-LuFeO_3 и LuFe_2O_4 образуют эпитаксиальный контакт с разворотом друг относительно друга в плоскости интерфейса на 30° (Рисунок 8 б). Об этом же свидетельствуют и результаты теоретических расчетов, проведенные для интерфейса $\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)$ (вставка на рисунке 8 б).

Исследования магнитных свойств, композита, полученного в результате восстановительного отжига тройной гетероструктуры, были выполнены на СКВИД-магнитометре в интервале 2-300 К в режимах «Zero Field Cooling» (ZFC) и «Field Cooling» (FC). Были исследованы зависимости магнитного момента от температуры и величины прилагаемого внешнего магнитного поля. Максимальная напряженность внешнего поля, ориентированного перпендикулярно плоскости образца, составляла 70 кЭ.

На температурных зависимостях намагниченности наблюдается сильное расхождение между FC- и ZFC-кривой (Рисунок 9 а), что является одним из признаков того, что магнитная система в образце находится в состоянии спинового стекла. Пик намагниченности, наблюдающийся при 38 К, может соответствовать переориентации спинов в h-LuFeO_3 , который эпитаксиально сопряжен с LuFe_2O_4 . Однако причина дальнейшего роста намагниченности не вполне ясна.

Изотермические зависимости намагниченности показывают, что при 2 К в образце наблюдается обменное смещение – эффект, проявляющийся в смещении петли гистерезиса относительно центра координат (Рисунок 9 б). В литературе указывается, что подобное явление наблюдается вследствие обменного взаимодействия на границе антиферромагнетик-ферромагнетик или, что более вероятно в данном случае, спиновое стекло-ферромагнетик. Мерой силы обменного взаимодействия на интерфейсе двух магнитных систем является поле обменного смещения, которое в исследуемом образце равно 3.78 кЭ. Наличие обменного смещения свидетельствует о том, что при 2 К в образце присутствует ферромагнитная компонента, поскольку без нее возникновение дополнительной анизотропии, приводящей к смещению петли гистерезиса невозможно.

Таким образом, в ходе работы был получен гетероэпитаксиальный мультиферроидный композит, в котором роль сегнетоэлектрика выполняет h-LuFeO_3 , а магнитной составляющей является ферромагнетик LuFe_2O_4 . В композите также присутствуют ориентированные нановключения $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$, находящиеся в термодинамическом равновесии с окружающей матрицей LuFe_2O_4 .

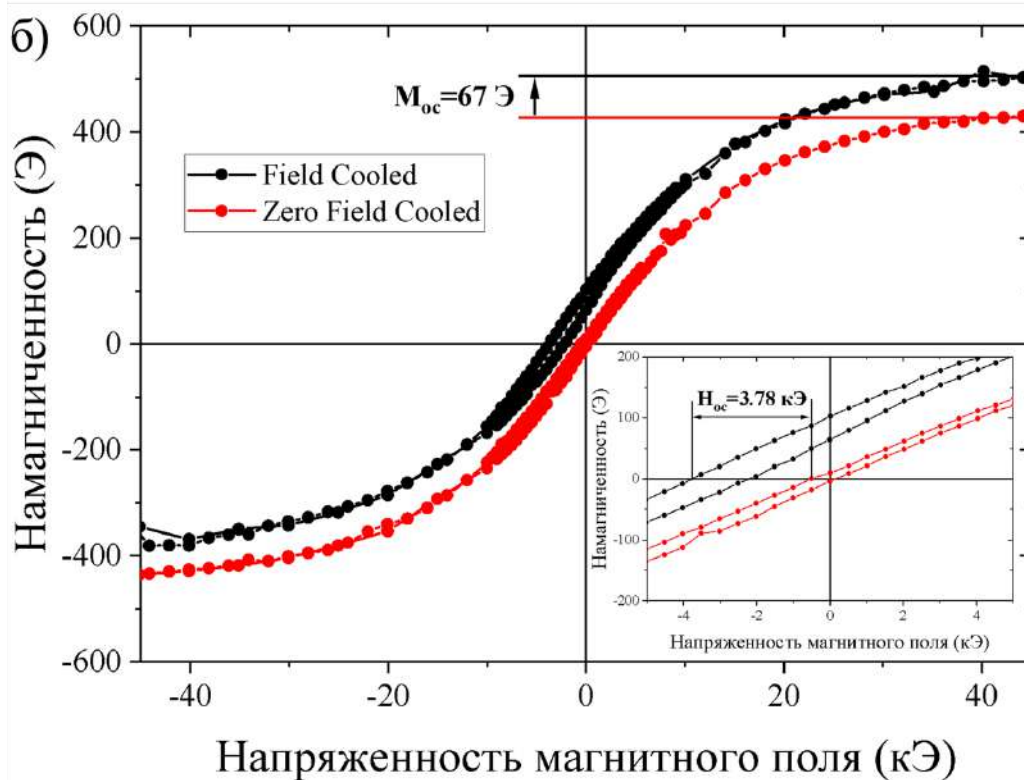
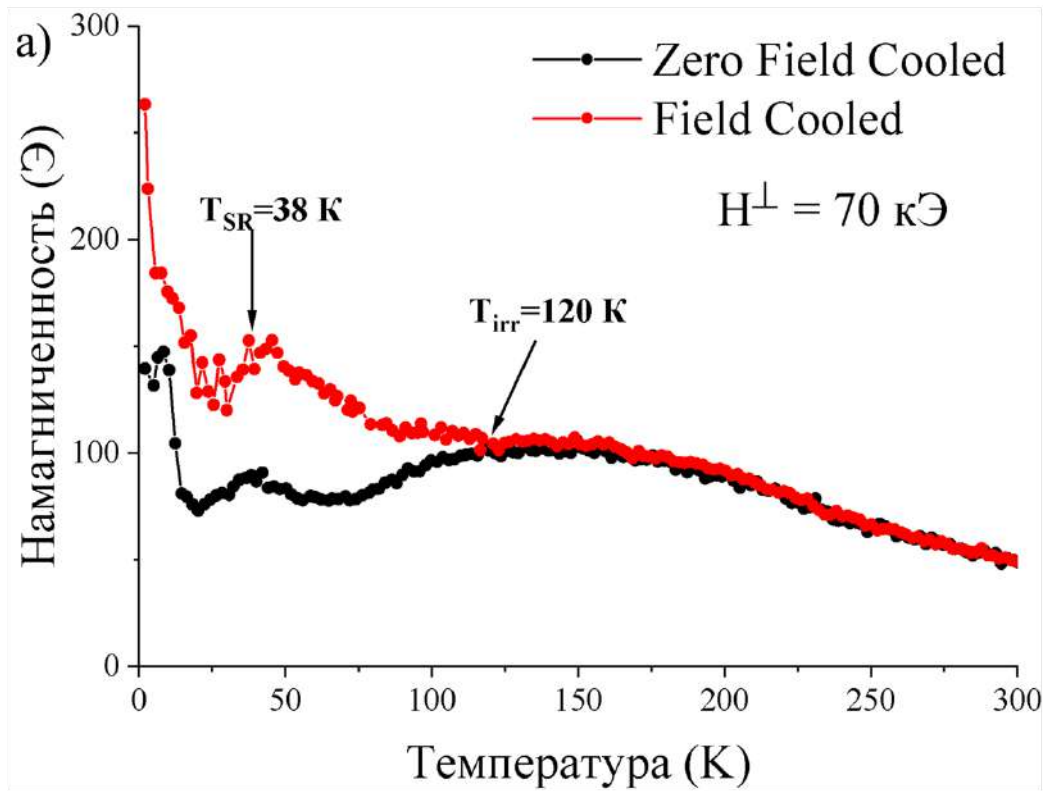


Рисунок 9. (а) Зависимость намагниченности отожженного образца от температуры, зафиксированная в режимах FC (красная линия) и ZFC (черная линия). (б) Зависимости намагниченности, зафиксированные при температуре 2 K у образца, охлажденного без внешнего поля (черная линия) и в поле (красная линия).

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая методика синтеза тонкопленочных оксидных гетероструктур и структур с вертикальным градиентом химического состава, основанная на применении запатентованного устройства подачи летучих прекурсоров в реакторы MOCVD. По предложенной методике синтезированы и исследованы тонкопленочные структуры с эпитаксиально стабилизированной фазой $h\text{-LuFeO}_3$ на монокристаллических подложках YSZ(111) и YSZ(001).
2. Синтезированы и исследованы тонкие пленки CeO_2 на монокристаллических подложках YSZ(111) и YSZ(001), R- Al_2O_3 . Методами просвечивающей микроскопии и рентгеновской дифракции показано, что релаксация напряжений в них происходит за счет образования дислокаций несоответствия на границе с подложкой.
3. Для моделирования атомной конфигурации границ раздела между фазами $h\text{-LuFeO}_3$, LuFe_2O_4 , Fe_2O_3 и YSZ применен метод расчета, основанный на потенциале универсального силового поля. Результаты моделирования согласуются с результатами рентгеновской дифракции и просвечивающей микроскопии исследуемых интерфейсов.
4. Показано, что на поверхности (001) флюоритных подложек CeO_2 и YSZ фаза $h\text{-LuFeO}_3$ формирует бивариантную структуру, на (111) – моновариантную. Методом микроскопии сегнетоэлектрического отклика впервые измерен пьезокоэффициент пленок $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхностях (001) и (111) подложек CeO_2 и YSZ. Показано, что сегнетоэлектрический отклик поверхности бивариантной структуры $h\text{-LuFeO}_3$ вдвое выше, чем сегнетоэлектрический отклик поверхности моновариантной структуры, что связано с вдвое меньшим латеральным размером сегнетоэлектрического домена.
5. При исследовании впервые полученных эпитаксиальных гетероструктур $h\text{-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ показано, что поверхность (111) CeO_2 оказывает дестабилизирующее действие по отношению к $h\text{-LuFeO}_3$, тогда как (001) CeO_2 – способствует эпитаксиальному росту данной фазы, что является следствием различных значений рассогласования параметров пленки и подложки.
6. Впервые показано, что образование $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе гетероструктуры $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ – термодинамически обусловленное явление, происходящее по механизму Фольмера-Веббера.
7. Путем восстановительного отжига гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ получены тонкопленочные мультиферроидные композиты с эпитаксиальным контактом

$\text{LuFe}_2\text{O}_4/\text{h-LuFeO}_3$, содержащие нановключения магнетита и вюстита. Показано, что в магнитных свойствах таких гетероструктур наблюдаются эффекты, свидетельствующие об обменном взаимодействии на границе ферромагнитной фазы и спинового стекла.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Greve H. et al. Giant magnetoelectric coefficients in $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ -AlN thin film composites // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96, № 18. P. 2010–2013.
- [2] Акбашев А.Р., Кауль А.Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков // Успехи Химии. 2011. Vol. 80, № 12. P. 1211–1230.
- [3] Wang W. et al. Room-temperature multiferroic hexagonal LuFeO₃ films // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 110, № 23. P. 1–5.
- [4] Кауль А.Р. и др., Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения. Патент РФ 2722914, получен 16.06.2020
- [5] Иевлев В.М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: учебное пособие // Воронежский государственный университет. 1-е изд. Воронежский государственный университет, 2008. 496 p.
- [6] Mundy J.A. et al. Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic // Nature. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 537, № 7621. P. 523–527.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science и ВАК:

- [1] Markelova M.N., **Nygaard R.R.**, Tsymbarenko D.M., Shurkina A.S., Abramov A.S., Amelichev V.A., Makarevich A.M., Vasiliev A.L., and Kaul A.R. Multiferroic h-LuFeO₃ Thin Films on (111) and (100) Surfaces of YSZ Substrates: An Experimental and Theoretical Study // ACS Appl. Electron. Mater., 2021 vol. 3, pp. 1015–1022, DOI: 10.1021/acsaelm.0c01127, **IF** 3.314.
- [2] Kaul A. R., **Nygaard R. R.**, Ratovskiy V. Y., and Vasiliev A. L. TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapour deposition of oxide thin films and layered heterostructures // Kondens. sredy i mezhfaznye granitsy = Condens. Matter Interphases, 2021, vol. 23, pp. 396–405, DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3531, **RSCI** 0.452.
- [3] Кауль А.Р., Селезнев В.Б., Шароваров Д.И., **Нигаард Р.Р.**, Осипова Ю.А., Макаревич А.М., Садыков И.И. Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения. Патент РФ 2722914, получен 16.06.2020.
- [4] Nikolaeva A.N., **Nygaard R.R.**, Martynova I. A., and Tsymbarenko D.M. Synthesis, structure and thermal behavior of volatile mononuclear mixed ligand complexes of rare-earth dipivaloylmethanates with diethylenetriamine // Polyhedron, 2020, vol. 180, p. 114373, DOI: 10.1016/j.poly.2020.114373, **IF** 3.052, (доля участия Нигаарда составляет 25%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю доктору химических наук, профессору Андрею Рафаиловичу Каулю за чуткое наставничество и плодотворное руководство на протяжении всех шести лет, что автор провел, работая в МГУ. Особую признательность автор выражает:

- кандидату химических наук Цымбаренко Дмитрию Михайловичу за повышение научной грамотности автора и привитие чистоплотности в обработке и представлении результатов исследований, а также за мотивирующий пример талантливого ученого;
- кандидату химических наук, сотруднику ЗАО «Суперокс» Амеличеву Вадиму Анатольевичу за неоценимую помощь в характеристике полученных образцов методом рентгеновской дифракции;
- кандидату физико-математических наук, заведующему лабораторией электронной микроскопии Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» Васильеву Александру Леонидовичу за проведенные исследования изучаемых объектов методом просвечивающей электронной микроскопии и помощь в трактовке и осмыслении полученных результатов;
- кандидату химических наук Рослякову Илье Владимировичу за проведенные исследования поверхности синтезируемых пленок методом растровой электронной микроскопии;
- студенту факультета наук о материалах Ратовскому Вадиму Юрьевичу за активное экспериментальное содействие в синтезе образцов, а также за искренний интерес проявляемый им при проведении исследований;
- студенту факультета наук о материалах Шевченко Артему Александровичу за исследование некоторых образцов методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.