

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Нигаард Рой Роевич

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

02.00.21 – Химия твердого тела

**Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических
наук**

Научный Руководитель:
д.х.н., профессор Кауль, А.Р.

МОСКВА — 2022

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	10
2.1. Кристаллические структуры исследуемых соединений	10
2.1.1. Полиморфные модификации LuFeO_3 . Структура и свойства LuFe_2O_4	10
2.1.2. Fe_3O_4 и полиморфные модификации Fe_2O_3	13
2.2. Мультиферроики	20
2.2.1. Гомогенные мультиферроики	20
2.2.2. Тонкопленочные магнитоэлектрические гетероструктуры	27
2.3. Мультиферроидные материалы на основе h-LuFeO_3.....	35
2.3.1. h-LuFeO_3 , легированный различными катионами	35
2.3.2. Мультиферроидные гетероструктуры на основе h-LuFeO_3	42
2.4. Основы метода химического осаждения из пара	49
2.5.1. Явление эпитаксии	56
3. Экспериментальная часть	61
3.1. Получение тонких пленок.....	61
3.2. Методы исследования плёнок.....	63
3.2.1. Рентгеновская дифракция.....	63
3.2.2. Электронная микроскопия	67
3.2.3. Атомно-силовая микроскопия	68
3.2.4. Микроскопия сегнетоэлектрического отклика.....	68
3.2.5. СКВИД-магнитометрия	68
3.3. Расчет энергии связи интерфейсов	69
4. Обсуждение результатов	72
4.1. Апробация устройства подачи летучих прекурсоров в CVD систему	72
4.2. Синтез и исследование микроструктуры тонких пленок CeO_2 на поверхности (111) и (001) монокристалла YSZ.....	82
4.3. Тонкие пленки $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$: синтез, исследование микроструктуры и сегнетоэлектрических свойств.....	88
4.3.1. Оптимизация состава раствора прекурсоров для осаждения h-LuFeO_3	89
4.3.2. Синтез и исследование микроструктуры тонких пленок $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ и $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$	91

4.3.3. Исследование сегнетоэлектрических свойств тонких пленок $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ и $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$	107
4.4. Гетероструктуры h-LuFeO_3 с $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и LuFe_2O_4: синтез, исследование микроструктуры и магнитных свойств	110
4.4.1. Синтез и исследование микроструктуры гетероструктур h-LuFeO_3 с $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	110
4.4.2. Синтез и исследование микроструктуры и магнитных свойств гетероструктур h-LuFeO_3 с LuFe_2O_4	119
5. Выводы	133
6. Цитируемая литература	135

1. Введение

Издавна люди обращали внимание на то, что некоторые тела могут притягивать и отталкивать друг друга при отсутствии видимых механических связей между ними. Развитие теоретической и экспериментальной физики в конце 19 – начале 20 столетий привело к созданию концепции упорядочения элементарных магнитных моментов, которая легла в основу современной теории данного явления, получившего название «магнетизм». Примерно в тот же временной период было обнаружено, что может происходить и упорядочение электрических диполей в веществе [1], составляющее суть явления, называемого «сегнетоэлектричеством». Еще тогда Пьер Кюри предсказывал возможность существования таких веществ, в которых магнетизм и сегнетоэлектричество связаны друг с другом и могут проявляться одновременно (позже эти соединения будут названы «магнитоэлектриками»). Однако за отправную точку, положившую начало интенсивным исследованиям таких веществ, принято считать короткую заметку в знаменитом сборнике томов по теоретической физике Ландау и Лишфица [2]:

«Обратим внимание на еще два явления, которые в принципе могут происходить. Первое – это пьезомагнетизм, заключающееся в линейной связи между величиной магнитного поля в твердом теле и его деформацией (аналогично пьезоэлектричеству). Второе – это линейное связывание между магнитным и электрическим полем в среде (позже известное как линейный магнитоэлектрический эффект (МЭ), *прим. автора*), которое могло бы привести, например, к возникновению намагниченности, пропорциональной величине электрического поля. Оба явления могли бы проявляться в соединениях, принадлежащих к определенным классам магнитокристаллической симметрии. Мы, тем не менее, не будем обсуждать эти феномены более детально, поскольку на сегодняшний день, по всей видимости, они не были обнаружены ни в одном веществе».

Действительно, на момент публикации данного тома не было известно ни одного вещества с подобными свойствами. Однако меньше, чем через год вышла основополагающая работа Дзялошинского [3], в которой из соображений симметрии было выдвинуто предположение, что уже хорошо известный на тот момент антиферромагнетик Cr_2O_3 может проявлять линейный магнитоэлектрический эффект, а еще через год это было подтверждено экспериментально [4]. Вскоре группой Ганса Шмида был обнаружен линейный МЭ в Ni-I бораците [5] (именно Ганс Шмид для

обозначения материалов, проявляющих МЭ, ввел в общее употребление термин «мультиферроик» [6]). После этого во многих странах была развернута масштабная программа по искусственному синтезу мультиферроиков. Однако после бурной активности 60-70-х годов интерес к данным материалам несколько угас вследствие низких значений МЭ, измеряемых у синтезированных в то время соединений.

Возрождение общемирового интереса к данной тематике началось лишь в начале 21 века и имело несколько причин. Во-первых, был открыт класс соединений, в которых сегнетоэлектричество напрямую провоцируется магнетизмом (мультиферроики II рода). Несмотря на то, что значения поляризации и намагниченности, зафиксированные в этих соединениях на данный момент весьма малы, сама концепция реализации магнитоэлектричества в них представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения, вследствие высокой степени связанности магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Во-вторых, с конца 70-х был сделан существенный шаг вперед в усовершенствовании технологий получения новых материалов, в первую очередь тонких пленок. Были разработаны методы, позволяющие получать покрытия заданной толщины, морфологии, кристалличности и фазового состава, и при этом с весьма высокой производительностью. Это, в свою очередь, послужило почвой для синтеза мультиферроидных тонкопленочных композитов, в которых зафиксировано рекордное значение коэффициента магнитоэлектрической связи $((\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{AlN}, \alpha=737 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ [7]). На данный момент этот класс материалов является ближайшим кандидатом для применения в создании прототипов реальных магнитоэлектрических устройств. Таким образом, поиски новых однофазных мультиферроиков, также как разработка новых композитов, проявляющих МЭ, продолжают с большой интенсивностью.

Одним из наиболее многообещающих классов 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) [8]. Освоение данного соединения как материала, пригодного для практических применений затруднено тем, что гексагональная модификация является термодинамически неустойчивой – в объемном виде при нормальных условиях все ортоферриты РЗЭ кристаллизуются в структуре ромбически искаженного перовскита [9]. Тем не менее, было показано, что гексагональные ферриты РЗЭ могут быть

стабилизированы в виде тонких пленок на подложках с подходящей симметрией [10], а также в виде наноразмерных порошков, приготовленных стандартными методиками синтеза [11]. В работе [10] было продемонстрировано, что стабильность гексагональных ферритов, полученных на поверхности (111) монокристалла $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YSZ), возрастает с уменьшением радиуса редкоземельного элемента, из чего следует, что гексагональный феррит лютеция (h-LuFeO_3) является наиболее стабильным соединением в ряду h-RFeO_3 . Это объясняет большое количество статей, последовавших за [10], по исследованию именно этого соединения и материалов на его основе.

За последние десять лет тонкие пленки h-LuFeO_3 , полученные на различных монокристаллических подложках ($\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ [12]–[14], YSZ(111) [10], [12], [15], YSZ(001) [16] и т.д.), подверглись всестороннему изучению. В частности, было показано, что при комнатной температуре в данной системе проявляется ярко выраженное сегнетоэлектрическое упорядочение, связанное с нецентросимметричностью элементарной ячейки (ЭЯ) h-LuFeO_3 и устойчивое вплоть до температуры перехода около 1050 К [13]. Магнитные свойства тонких пленок h-LuFeO_3 выражены слабым магнитным моментом, который возникает за счет «скоса» - небольшого отклонения спинов из кристаллографической плоскости ab вдоль оси c при температуре ниже так называемой температуры переориентации спинов, лежащей по разным данным в интервале 130–147 К [13], [17], [18]. Вероятно, столь большой температурный интервал вызван сильной связью между кристаллической и магнитной структурой в h-LuFeO_3 , приводящей к несоответствию данных различных исследований. Это, в свою очередь, открывает поле для обширных исследований, так как искажение кристаллической решетки может быть вызвано несколькими различными факторами: межфазными напряжениями [15], [19]–[23] или влиянием легирующих добавок [11], [24]–[26].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что магнитоэлектрические материалы на основе h-LuFeO_3 являются актуальными и востребованными объектами современных исследований с достаточно большим потенциалом изменения физических свойств.

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 MOCVD, 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-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-LuFeO_3 с тонкими пленками оксидов железа и эпитаксиальных гетероструктур $\text{h-LuFeO}_3/\text{LuFe}_2\text{O}_4$. 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 MOCVD-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 того или иного 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 разработанного и введенного в эксплуатацию устройства для подачи летучих прекурсоров в системы MOCVD, защищенное патентом на территории 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 $h\text{-LuFeO}_3$ определяется симметрией поверхности, на которой происходит эпитаксиальный рост, и оказывает влияние на сегнетоэлектрические свойства.
3. При исследуемых условиях кристаллизации поверхности YSZ(111), YSZ(001) и $h\text{-LuFeO}_3$ стабилизируют метастабильную модификацию оксида железа $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
4. 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.
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.

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. Вклад автора в написание трех работ из четырех представленных 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.

2. Обзор литературы

2.1. Кристаллические структуры исследуемых соединений

2.1.1. Полиморфные модификации LuFeO_3 . Структура и свойства LuFe_2O_4

Феррит лутеция существует в двух модификациях: ромбической (o-LuFeO_3) и гексагональной (h-LuFeO_3). Ромбическая модификация LuFeO_3 термодинамически устойчива, имеет структуру ромбически искаженного перовскита, и ее кристаллическая структура относится к пространственной группе $R\bar{3}m$. Ионы железа располагаются в наклоненных правильных октаэдрах FeO_6 , соединённых вершинами и образующих трёхмерную решетку, в то время как ионы лутеция оказываются в предельно искаженной додекаэдрической координации (КЧ=9) (Рисунок 1). Столь сильный наклон кислородных октаэдров происходит вследствие малого радиуса лутеция. Фактор толерантности Гольдшмидта для данной структуры равен 0.82, что отражает крайнюю степень ее искажения по сравнению со структурой идеального перовскита. Следствием центросимметричности ромбической модификации LuFeO_3 являются ничтожно малые (флуктуационные) значения остаточной поляризации при комнатной температуре (~ 7 нКл/см² [27]), а сильное сверхобменное взаимодействие $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ приводит к возникновению антиферромагнитного порядка при высокой температуре (~ 650 К [28]) и, как следствие, к малой величине магнитного момента ($0.016 \mu_B/\text{Fe}$ [27]). По этой причине o-LuFeO_3 представляет мало интереса для практических применений.

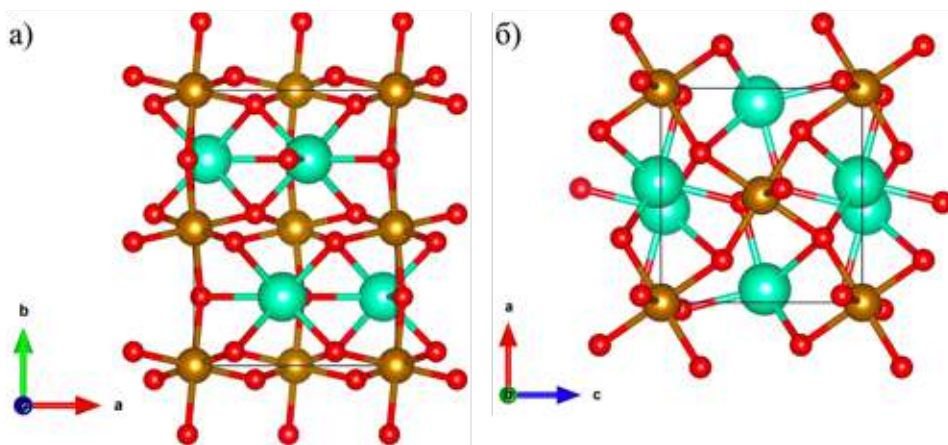


Рисунок 1. Вид элементарной ячейки o-LuFeO_3 вдоль кристаллографического направления (а) $\langle 001 \rangle$ и (б) $\langle 0k0 \rangle$. Зеленые шарики обозначают позиции лутеция, золотые – железа, красные – кислорода [29].

Гексагональные ферриты, в том числе и LuFeO_3 , термодинамически неустойчивы при нормальных условиях и в объемном виде не образуются. Кристаллическая структура h-LuFeO_3 при комнатной температуре относится к полярной пространственной группе $P6_3cm$ (Рисунок 2). Элементарную ячейку удобно рассмотреть, как состоящую из четырёх слоёв: двух гофрированных слоев состава LuO_2 перемежающихся с двумя слоями FeO , в которых атомы железа образуют треугольный мотив. Тригональные бипирамиды FeO_5 немного повёрнуты вокруг кристаллографического направления $\langle 120 \rangle$, вследствие чего ионы Lu^{3+} смещаются из слоев LuO_2 , нарушая таким образом centrosymmetrichnost', что приводит к возникновению спонтанной электрической поляризации величиной порядка 6.5 мКл/см^2 [30]. Это и обуславливает интерес к данной фазе с точки зрения практических применений.

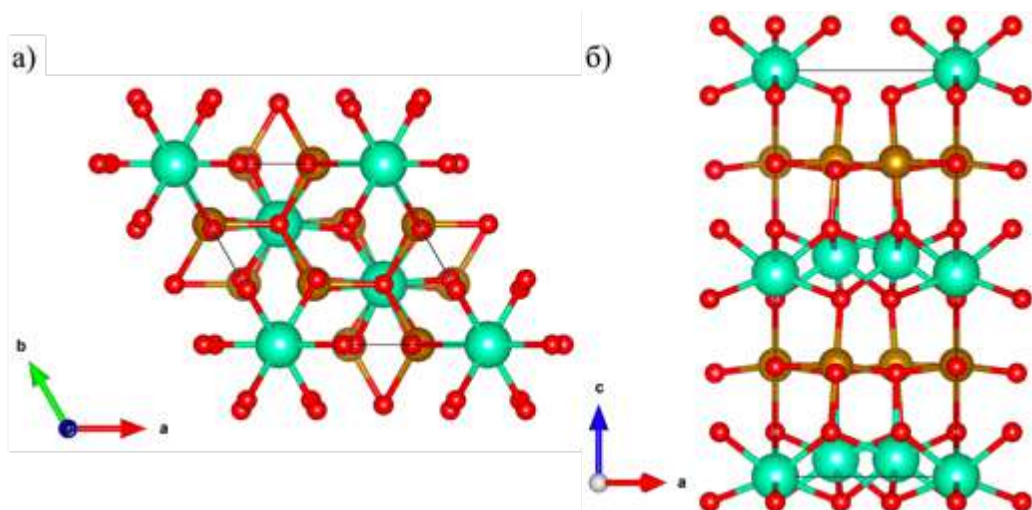


Рисунок 2. Вид элементарной ячейки h-LuFeO_3 вдоль кристаллографического направления (а) $\langle 00l \rangle$ и (б) $\langle 0k0 \rangle$. Зеленые шарики обозначают позиции лутеция, золотые – железа, красные – кислорода [29].

LuFe_2O_4 относится к семейству интеркалированных ферритов РЗЭ с общей формулой $\text{FeO}(\text{RFeO}_3)_n$, в которых n блоков RFeO_3 интеркалированы между слоями FeO (Рисунок 3 а, б, в). Как изначально было показано на примере системы $\text{FeO}(\text{YbFeO}_3)_n$, в зависимости от n данные соединения кристаллизуются либо в пространственной группе $R\bar{3}m$ (n нечетное), либо $P6_3/mmc$ (n четное) [31]–[33]. Фазовые равновесия в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ были достаточно подробно изучены в конце 70-х годов прошлого века [34]; фазовая диаграмма представлена на рисунке 3 г.

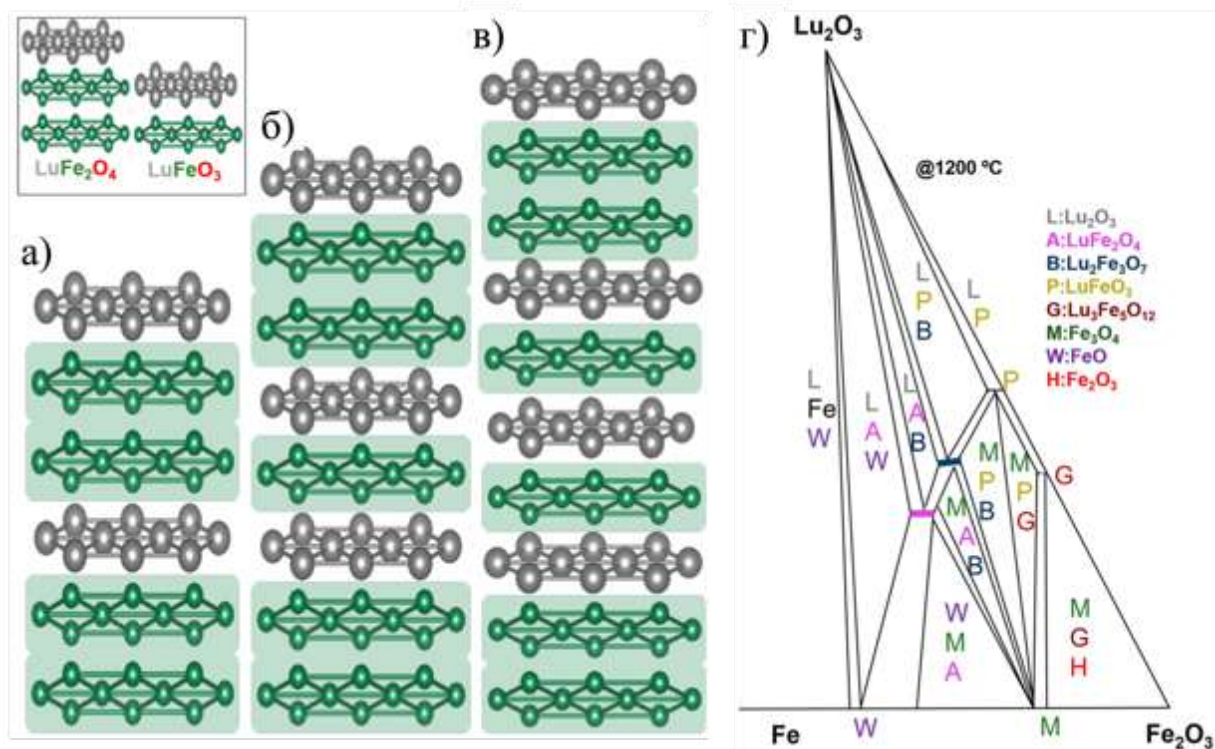


Рисунок 3. Схема расположения структурных блоков в структурах (а) LuFe_2O_4 , (б) $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ и (в) $\text{Lu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ [35]. (г) Фазовая диаграмма, отражающая фазовые равновесия в системе Lu_2O_3 - Fe_2O_3 - Fe при 1200°C [34].

Исследования показали, что $\text{LuFe}_2\text{O}_{4-x}$ существует в диапазоне кислородной нестехиометрии от $x = -0.065$ до $x = 0.015$. В работе [34] было также показано, что при изменении содержания кислорода в ячейке данного соединения происходит изменение параметров (и как следствие объема) элементарной ячейки, причем параметр c имеет наименьшее значение при минимальной кислородной нестехиометрии (Рисунок 4).

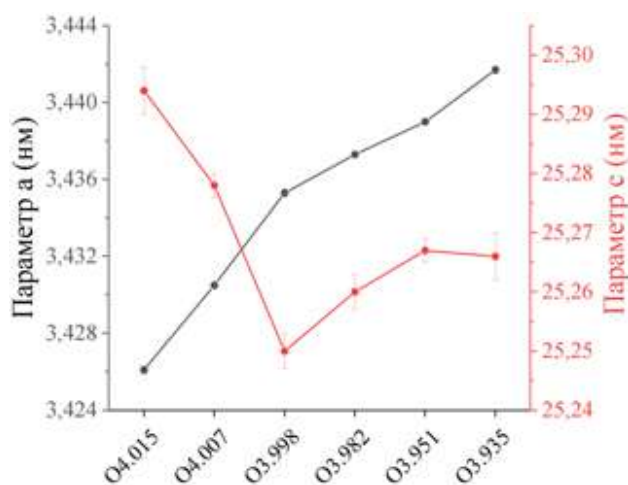


Рисунок 4. Зависимость параметров элементарной ячейки LuFe_2O_4 от кислородной нестехиометрии.

Как следует из фазовой диаграммы, стехиометрическому LuFe_2O_4 соответствует равновесное парциальное давление кислорода, равное $10^{-9.14}$ атм, и он (LuFe_2O_4) находится в трехфазном равновесии с двумя оксидами железа - FeO и Fe_3O_4 . Это обстоятельство стоит отдельно подчеркнуть, поскольку оно имеет большую важность при обсуждении результатов проведенных нами восстановительных отжигов пленок.

Интересно, что магнитная элементарная ячейка представляет собой утроенную в плоскости ab кристаллическую элементарную ячейку. Атомы железа расположены в кислородных полиэдрах, представляющих собой тригональные бипирамиды, вследствие чего магнитокристаллическая анизотропия катиона Fe^{2+} очень велика. Таким образом, в утроенной магнитной элементарной ячейке реализуется ферримагнитное упорядочение типа $\downarrow\uparrow\downarrow$ или $\uparrow\downarrow\uparrow$ [36], возникающее ниже 240К.

Данные о симметрии и параметрах элементарных ячеек $o\text{-LuFeO}_3$, $h\text{-LuFeO}_3$ и LuFe_2O_4 суммированы в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллохимические параметры фаз $h\text{-LuFeO}_3$ и $o\text{-LuFeO}_3$.

Химическое соединение	Пространственная группа (при 295 К)	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °
$o\text{-LuFeO}_3$	Pnma	5.5556	7.5749	5.1276	90	90	90
$h\text{-LuFeO}_3$	$P6_3cm$	6.04	6.04	11.75	90	90	120
LuFe_2O_4	$R\bar{3}m$	3.4353	3.4353	25.250	90	90	120

2.1.2. Fe_3O_4 и полиморфные модификации Fe_2O_3

Оксид Fe_3O_4 (Рисунок 5) кристаллизуется в структуре обращенной шпинели. Элементарная ячейка последнего представляет собой гранецентрированный куб из анионов кислорода, образующих 32 кислородных полиэдра ($Fd\bar{3}m$). При температуре выше 120К все катионы Fe^{2+} и половина Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции, а оставшаяся половина Fe^{3+} – тетраэдрические позиции. Такое распределение катионов связано с тем, что железо в состоянии $d^6(+2)$ имеет более высокую энергию стабилизации полем именно в октаэдрическом окружении, в то время как в состоянии $d^5(+3)$ оно безразлично к форме кристаллического поля. С учетом вышесказанного формула магнетита может быть записана следующим образом: $\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{окт}}\text{O}_4$. Сверхобменное взаимодействие катионов, находящихся в октаэдрических и

тетраэдрических позициях, носит антиферромагнитный характер, в то время как сверхобменное взаимодействие между двумя катионами в октаэдрических позициях носит ферромагнитный характер. Суперпозицией этих двух взаимодействий является ферримагнитное упорядочение с магнитным моментом $4\mu_B$, сохраняющееся вплоть до температур 550 – 600 К [37].

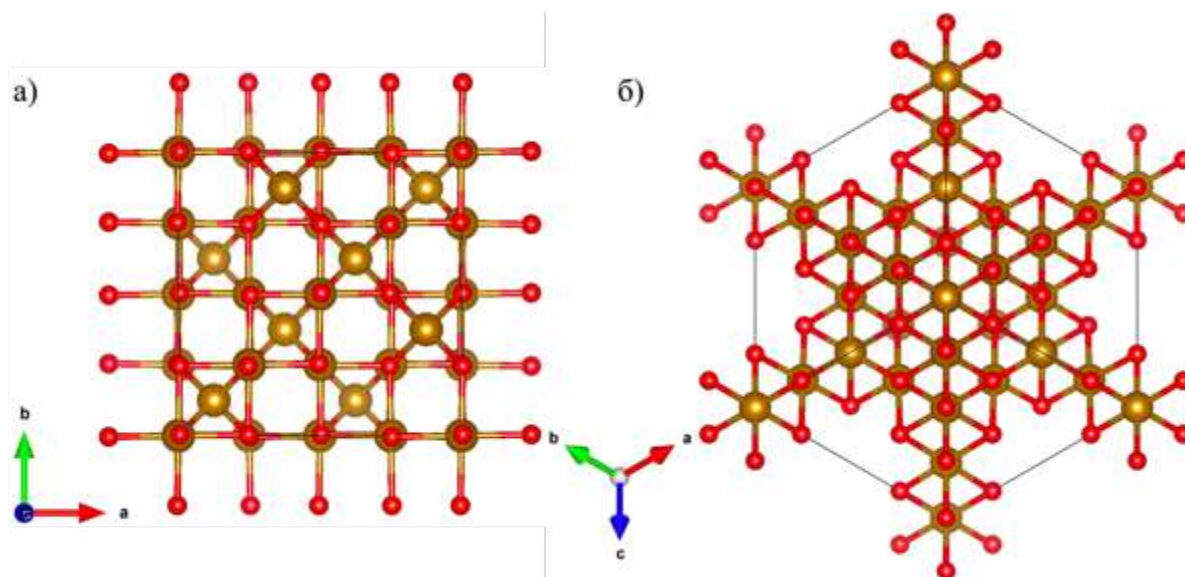
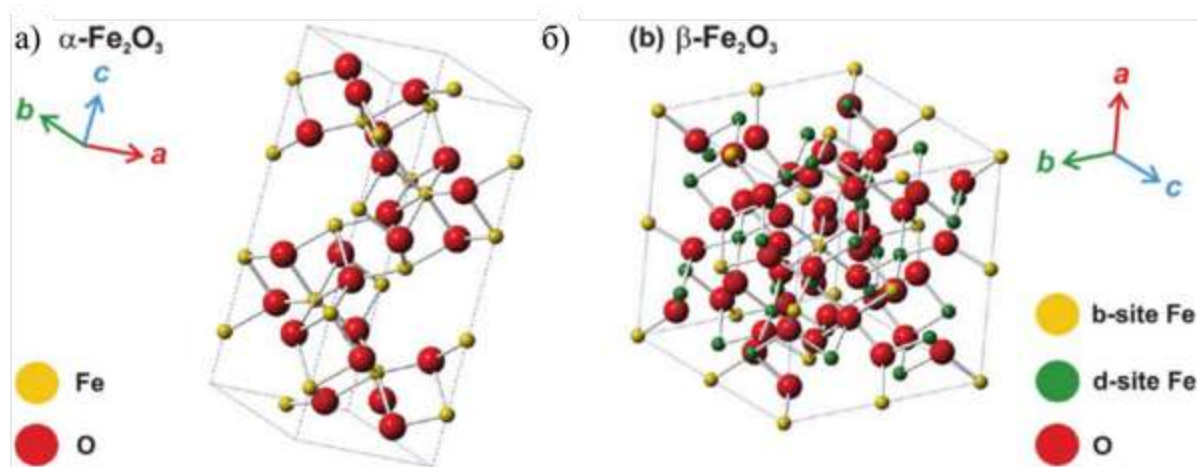


Рисунок 5. Вид элементарной ячейки Fe_3O_4 вдоль кристаллографического направления (а) $\langle 001 \rangle$ и (б) $\langle 111 \rangle$. Золотые шарики обозначают позиции железа, красные – кислорода.

Говоря о Fe_2O_3 , стоит отметить, что на данный момент известно четыре полиморфных модификации, которые существенно различаются по магнитным и структурным свойствам: α - Fe_2O_3 , β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 и ϵ - Fe_2O_3 .



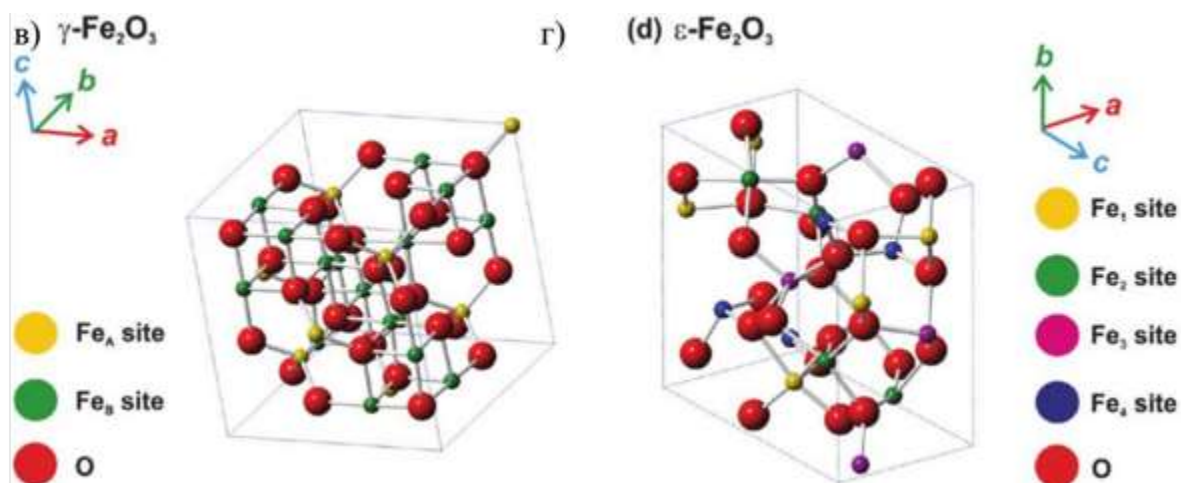


Рисунок 6. Элементарные ячейки четырех полиморфных модификаций Fe_2O_3 : (а) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (б) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (в) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и (г) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [38].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в минералогии более известный как гематит, имеет гексагональную структуру типа корунда с плотноупакованной кислородной решеткой, в которой $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот заняты катионными Fe^{3+} (пространственная группа $R\bar{3}c$). Эта полиморфная форма Fe_2O_3 проявляет необычные магнитные свойства, претерпевая два магнитных перехода при изменении температуры. В кристаллографической плоскости ab $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находятся две взаимопроникающих магнитных подрешетки. При температуре ниже 260К (в случае объемного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не содержащего примесных атомов) система ведет себя как идеальный антиферромагнетик: спины в обеих подрешетках направлены вдоль градиента электрического поля (в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ он направлен практически параллельно кристаллографической оси c). Выше 260К происходит так называемый переход Морина: спины разворачиваются примерно на 90° и оказываются расположены в ab плоскости $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39], [40]. Спины, принадлежащие к двум различным подрешеткам, оказываются разориентированы друг относительно друга примерно на 5° , что приводит к неполной взаимной компенсации и возникновению слабого макроскопического магнитного момента, направленного перпендикулярно плоскости ab . Стоит ответить, что точка Морина зависит от многих факторов, включая размер частиц, наличие дефектов кристаллической структуры, присутствие примесных атомов и т.д.: например, в случае ультрадисперсных наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (20 нм и меньше) точка Морина наблюдается при температуре ниже 4.2К [41]–[43]. Выше 950К (температура Нееля) в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ исчезает антиферромагнитное упорядочение, и данное соединение становится парамагнитным. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является конечным продуктом

термической конверсии или разложения множества различных соединений, содержащих катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также продуктом термически индуцированных превращений других полиморфов Fe_2O_3 [44], что объясняет простоту синтеза данной формы оксида железа (III).

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является редкой модификацией, которая на данный момент не была обнаружена в природе. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в пространственной группе $\bar{I}3a$ и имеет структуру биксбиита: в ней атомы железа занимают две неэквивалентных октаэдрических позиции. Среди всех прочих полиморфов Fe_2O_3 β -форма является единственной фазой, которая является парамагнетиком при комнатной температуре; температура Нееля лежит в диапазоне от 100 до 119К, ниже этой температуры $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является антиферромагнетиком. При нагревании β -форма переходит либо в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [42], [45], либо в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в зависимости от морфологического состояния, в котором она изначально находится (наночастицы или тонкая пленка).

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, известный в минералогии как магемит, – это второй наиболее распространенный в природе полиморф Fe_2O_3 , который образуется в результате большого многообразия реакций. Как и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ он существует в объемном виде и в виде наночастиц. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает кубической структурой и кристаллизуется в пространственной группе $P4_132$. Как и в Fe_3O_4 , катионы железа располагаются в октаэдрических (А) и тетраэдрических (В) позициях, однако в отличие от магнетита в структуре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ одна шестая часть октаэдрических позиций оказывается незанятой. Таким образом, формула $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть записана следующим образом $\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]_{\text{окт}}\text{O}_4$, где $\square$ символизирует катионные вакансии. Известно, как минимум, три различных пространственных группы, к которым можно отнести $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от распределения вакансий: кубическая группа $Fd \bar{3} m$ при неупорядоченном распределении, кубическая группа $P4_132$ и/или $P4_332$ – при частично упорядоченном распределении и тетрагональная группа $P4_32_12$ с утроенным параметром вдоль кристаллографического направления c при идеальном упорядочении катионных вакансий [46]–[49]. Вследствие того, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает структурой шпинели с двумя магнитным подрешетками, он, как и Fe_3O_4 , является типичным ферромагнетиком – он легко намагничивается и имеет высокий магнитный отклик при помещении его во внешнее магнитное поле. Ультрадисперсные частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10 нм и меньше) демонстрируют суперпарамагнитную релаксацию – термически активируемую релаксацию монодоменных частиц, заключающуюся в спонтанной переориентации

суммарного магнитного момента между наиболее энергетически выгодными направлениями, определяемыми как правило магнитокристаллической анизотропией [50], [51]. Как и β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ термодинамически нестабилен и при превышении критической температуры он напрямую или через промежуточную стадию (с ε -Fe₂O₃ в качестве промежуточного продукта) переходит в α -Fe₂O₃.

ε -Fe₂O₃, как и β -Fe₂O₃, представляет собой сравнительно слабо изученный полиморф Fe₂O₃, который был синтезирован только в виде наночастиц и тонких пленок, и редко встречается в природе [52]. ε -Fe₂O₃ обладает ромбической структурой, которая относится к пространственной группе *Pna*2₁. Кристаллическая структура ε -Fe₂O₃ образована четырьмя плотно упакованными слоями кислорода; она состоит из тройных цепей октаэдров, соединенных ребрами, и одинарных цепей, образованных тетраэдрами, соединенными вершинами, направленными параллельно кристаллографической оси *a*. В структуре имеются шесть неэквивалентных анионных позиций и четыре катионных позиции (Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4). В отличие от γ -Fe₂O₃, все октаэдрические позиции (Fe1, Fe2 и Fe3) заполнены катионами Fe³⁺, тетраэдрические позиции занимают катионы Fe4. Примечательно то, что содержание железа в каждом слое, как и в структуре α -Fe₂O₃, составляет 0.67 Fe на атом кислорода. В то же время, двойные прослойки из катионов в октаэдрических позициях перемежаются с двойными прослойками из катионов в тетраэдрических позициях, как в γ -Fe₂O₃. Таким образом, ε -Fe₂O₃ можно рассматривать как промежуточный полиморф, обладающий схожими чертами и с γ -Fe₂O₃, и с α -Fe₂O₃.

Все полиэдры в структуре ε -Fe₂O₃ в определенной степени искажены и это, как полагают исследователи, существенным образом влияет на магнитные свойства данной фазы и их эволюцию с понижением температуры. Впрочем, магнитные свойства ε -Fe₂O₃ до конца не поняты. На данный момент есть сведения о двух магнитных переходах, происходящих в ε -Fe₂O₃: при 495K (температура Кюри) и при 110K. При 495K ε -Fe₂O₃ переходит из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное, в котором ведет себя либо как коллинеарный ферримагнетик [52], либо как антиферромагнетик со скошенными спинами [52], [53]. При 110 происходит переход либо из ферримагнитного, либо из антиферромагнитного состояния в модулированную магнитную структуру. Более всего привлекает внимание к ε -Fe₂O₃ тот факт, что при комнатной температуре данная фаза демонстрирует гигантскую коэрцитивную силу 2 Тл. В свете результатов последних исследований весьма вероятно, что столь высокая магнитная жесткость может быть следствием сильной разупорядоченности структуры ε -Fe₂O₃ [52].

На данный момент принято считать, что с фундаментальной точки зрения два фактора играют определяющую роль при взаимном превращении полиморфов Fe_2O_3 : удельная объемная энергия Гиббса (G/V , где V -объем) и энергетический барьер, которые должен быть преодолен для того, чтоб произошел фазовый переход. Отношение G/V может быть выражено как функция химического потенциала (η) данной фазы и ее поверхностной энергии (σ):

$$G = \frac{\eta}{v} + 6 \frac{\sigma}{d},$$

где v – мольный объем, а d – диаметр наночастицы [54]. Графическое представление этой зависимости (Рисунок 7) наглядно показывает, что фазам α -, ε - и γ - Fe_2O_3 соответствуют определённые интервалы размеров наночастиц, при пересечении границ которых происходит фазовое превращение. Таким образом, формирование того или иного полиморфа определяется соотношением объемной и поверхностной энергии.

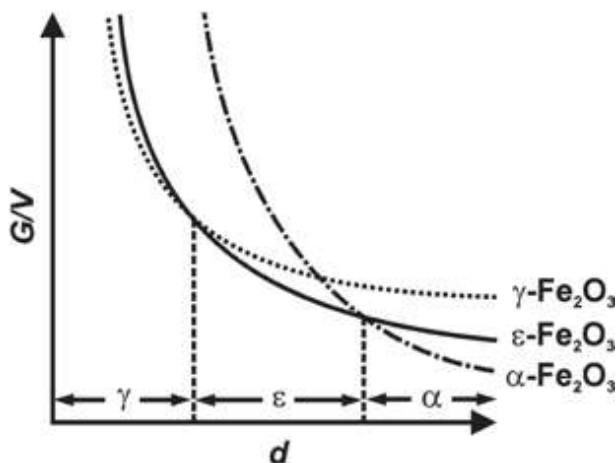


Рисунок 7. Расчетные кривые зависимости мольной энергии Гиббса различных полиморфных модификаций Fe_2O_3 от диаметра наночастиц [54].

Однако приведенные данные не проясняют, какое место относительно α -, ε - и γ - Fe_2O_3 занимает β - Fe_2O_3 . На данный момент мнения исследователей по данному поводу разнятся. С одной стороны, в работе [45] приводятся данные, из которых авторы заключают о последовательности превращений $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти фазовые превращения происходят под действием термической активации, как можно заключить из результатов фазового анализа порошков Fe_2O_3 , синтезированных при различных температурах (Рисунок 8 а). Однако другие исследователи полагают, что β - Fe_2O_3 , образуется в условиях реализованного синтеза, не из ε - Fe_2O_3 , а совместно с ним, напрямую из прекурсора, в качестве которого

использовали ферроцен-карбоксальдегид ($\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CHO})$) [38]. Высказано предположение, что $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более активно образуется при повышении температуры вследствие того, что газы, выделяющиеся при разложении прекурсора легче покидают матрицу из SiO_2 , в которой протекает реакция, тем самым предоставляя больший объем для формирования конечного продукта. Таким образом, предлагается альтернативная схема взаимных превращений полиморфов Fe_2O_3 , приведенная на рисунке 8 б. Очевидно, для прояснения вопроса, возможно ли образование $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или нет, требуется проведение дополнительных *in situ* высокотемпературных рентгеновских исследований или исследований с применением мессбауэровской спектроскопии.

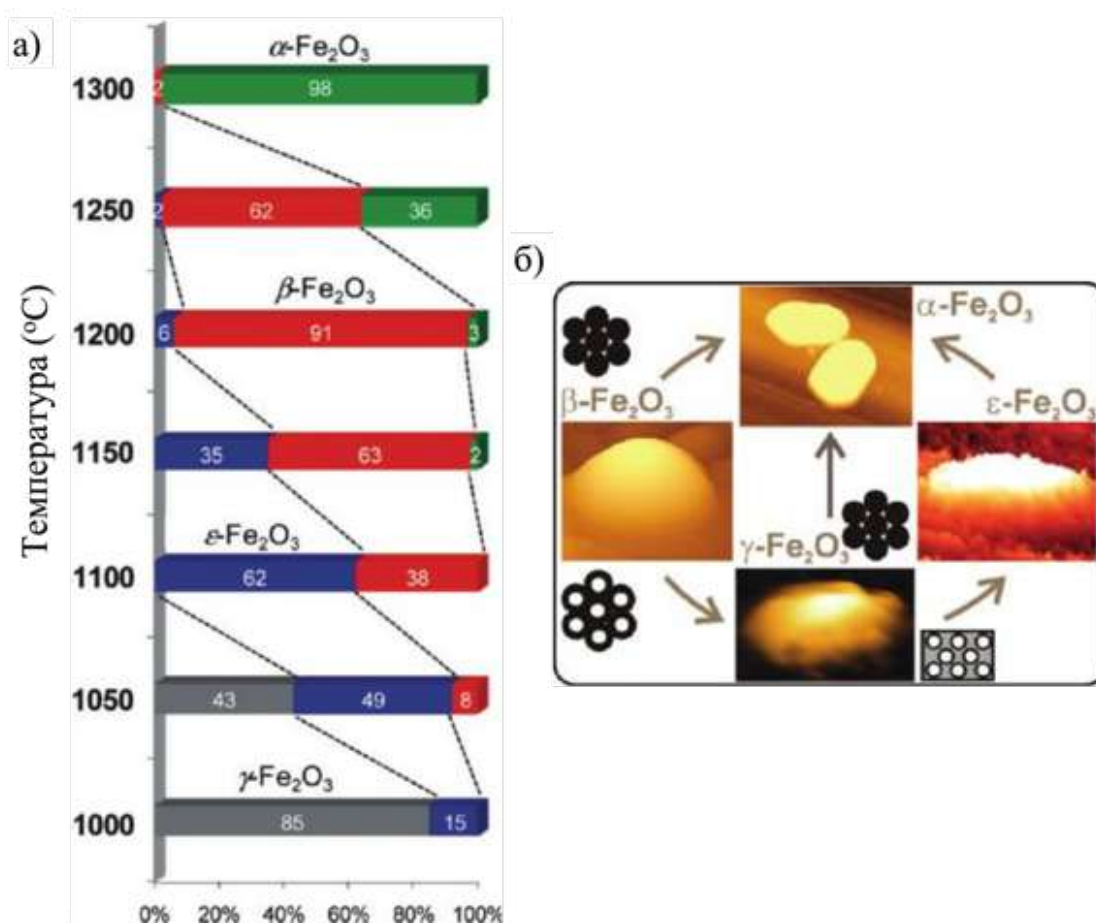


Рисунок 8. (а) Зависимость процентного содержания различных полиморфных модификаций Fe_2O_3 в синтезированном порошке от температуры синтеза [45]. (б) Одна из предложенных схем, иллюстрирующих взаимные превращения полиморфных модификаций Fe_2O_3 [38].

Данные по симметрии и параметрам элементарных ячеек всех полиморфных модификаций Fe_2O_3 и Fe_3O_4 суммированы в таблице 2.

Таблица 2. Кристаллохимические параметры фаз $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

Химическое соединение	Пространственная группа (при 295 К)	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	5.036	5.036	13.749	90	90	120
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$Ia\bar{3}$	9.404	9.404	9.404	90	90	90
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$Pna2_1$	5.095	8.789	9.437	90	90	90
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$Fd\bar{3}m/P4_132$	8.351	8.351	8.351	90	90	90
Fe_3O_4	$Fd\bar{3}m$	8.397	8.397	8.397	90	90	90

2.2. Мультиферроики

2.2.1. Гомогенные мультиферроики

Впервые термин «мультиферроик» был введен в 1994 году [6]. Тогда под ним подразумевались вещества, в которых одновременно проявлялись бы хотя бы два доменных ферро-упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое или ферроэластическое. Со временем значение термина расширилось, и сейчас под это определение попадают также вещества, проявляющие антипараллельные упорядочения (Рисунок 9). Данная работа посвящена магнитоэлектрикам – веществам, в которых проявляются магнитные и сегнетоэлектрические упорядочения. Поскольку данному классу соединений посвящена большая часть исследований, в литературе их часто называют просто мультиферроиками. Поэтому и в данной работе в дальнейшем под мультиферроиками также будут подразумеваться именно магнитоэлектрики. Также отметим, что вследствие многообразия возможных вариантов упорядочений, для краткости в некоторых местах то или иное спиновое упорядочение будет называться просто «магнитным».

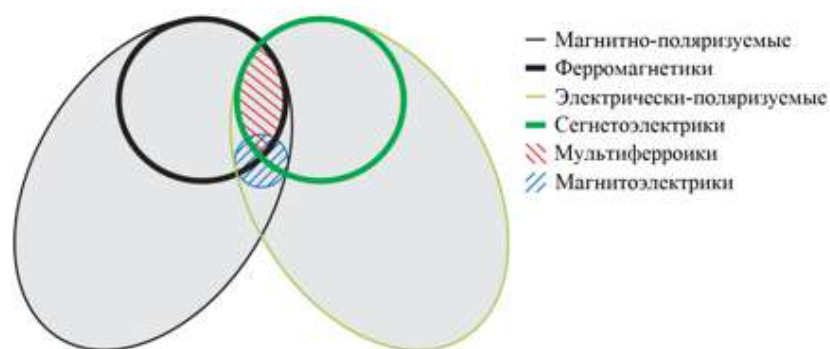


Рисунок 9. Взаимное отношение между классами мультиферроидных и магнитоэлектрических материалов [35].

Дав определение мультиферроика, стоит в общих чертах рассмотреть факторы, которые мешают магнитному и сегнетоэлектрическому порядкам сосуществовать в одной фазе, что сильно ограничивает семейство соединений, проявляющих мультиферроидные свойства.

Главный фактор – симметричный. Для того, чтоб в системе могло возникать поляризационное упорядочение, требуется нарушение пространственной симметрии (отсутствие центра инверсии в элементарной ячейке), в то время как для магнитного упорядочения необходимым условием является нарушение временной симметрии (отсутствие инвариантности системы относительно обратного хода времени, Рисунок 10).

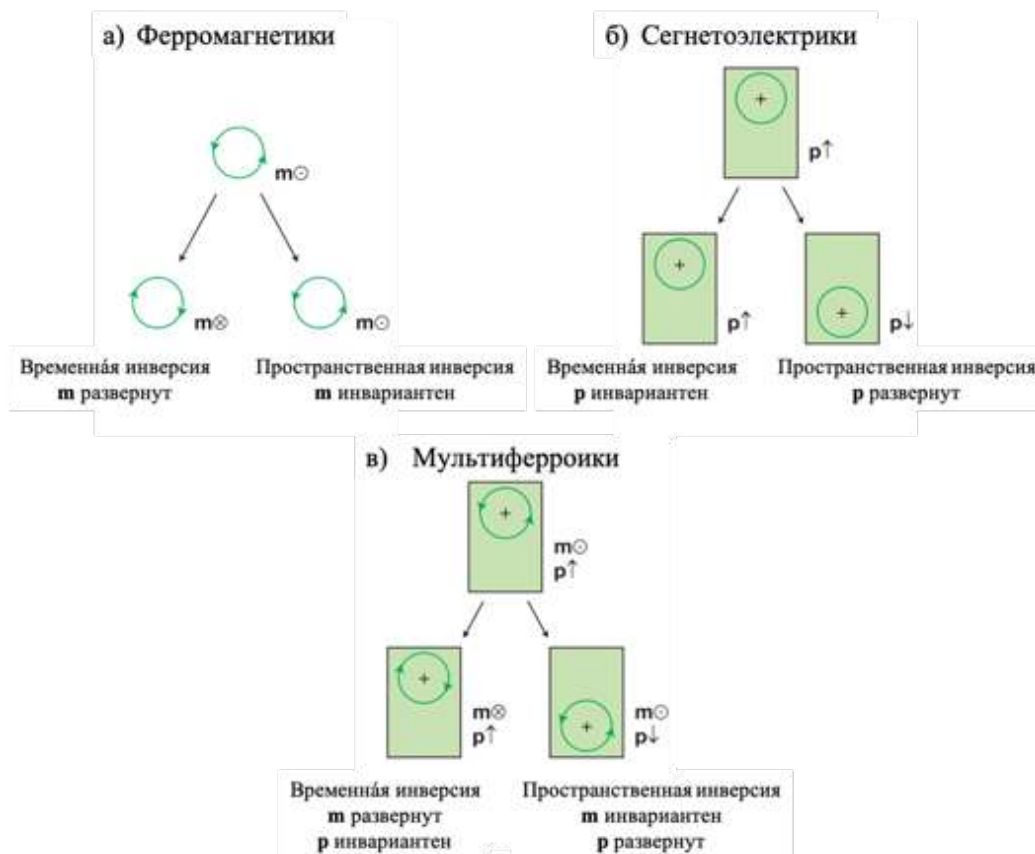


Рисунок 10. Временная и пространственная инверсия в магнетиках (а), сегнетоэлектриках (б) и мультиферроиках (в). [35].

В магнетиках (Рисунок 10 а) локальный магнитный момент традиционно может быть представлен в виде элементарного заряда, циркулирующего по круговой орбите (направление указано стрелками). Пространственная инверсия не приводит ни к каким изменениям, тогда как временная инверсия ведет к изменению направления циркуляции

заряда и, как следствие, к изменению направления магнитного момента ($\mathbf{m}$). В сегнетоэлектриках (Рисунок 10 б) локальный дипольный момент может быть представлен как точечный положительный заряд, асимметрично расположенный внутри нейтральной элементарной ячейки. Система инвариантна относительно временной инверсии, а пространственная инверсия приводит к изменению направления вектора поляризации ($\mathbf{p}$). В мультиферроиках (Рисунок 10 в) необходимо нарушение обеих симметрий. Из 125 магнитных точечных групп лишь 15 [55] не запрещают одновременного проявления спонтанной намагниченности и поляризации. Вероятно, именно вследствие симметричного ограничения в природе мультиферроики встречаются сравнительно редко.

Более того, известны соединения, которые принадлежат к одной из этих 15 групп, и при этом не являются мультиферроиками. Это говорит о том, что есть дополнительные ограничения помимо симметричного: одним из них является взаимоисключающие требования к электронной структуре магнетиков и сегнетоэлектриков. Обширный опыт исследований показывает, что во многих сегнетоэлектриках поляризационный порядок возникает, когда катионы смещаются из геометрического центра анионного полиэдра, образуя с одним из анионов связь с бóльшим ковалентным вкладом. С энергетической точки зрения этому способствуют пустые внешние орбитали катиона, так как наличие дополнительных электронов привело бы к заполнению несвязывающих молекулярных орбиталей и снижению энергетического выигрыша от ковалентного связывания. Для возникновения магнетизма напротив требуется наличие неспаренных электронов на d- или f-оболочках, поскольку магнитные моменты электронов на полностью заполненных оболочках компенсируют друг друга и не участвуют в магнитном упорядочении. Такое различие электронных конфигураций катионов, требуемых для возникновения магнитного и поляризационного порядков, приводит к их взаимному исключению [56].

Сформулированная таким образом концепция дала сильный толчок к поискам сегнетоэлектриков, в которых упорядочение реализовывалось бы не смещением катионов, а посредством иных механизмов. Однако многообразие микроскопических механизмов возникновения сегнетоэлектричества вызвало определенные затруднения. Действительно, если говорить о магнетизме, то несмотря на большое количество различных типов известных спиновых упорядочений, все они в первом приближении являются продуктами двух вкладов: симметричного Гейзенберговского взаимодействия и несимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мории (ДМ). Конечная картина пространственного распределения спинов является продуктом оптимизации

соотношения этих взаимодействий в зависимости от природы соседних ионов, заполненности молекулярных орбиталей, симметрии кристаллической решетки и т.д. К сожалению, столь же однозначной систематизации в случае сегнетоэлектричества получить пока не удастся. Тем не менее за двадцать лет исследований было выявлено четыре механизма возникновения сегнетоэлектрического упорядочения, которые допускают его сосуществование с магнитным:

- магнитно-индуцированное сегнетоэлектрическое упорядочение (Рисунок 11а).
- поляризация за счет неподеленных электронных пар (Рисунок 11 б),
- поляризация за счет зарядового упорядочения (Рисунок 11 в),
- геометрическое сегнетоэлектричество (Рисунок 11 г).

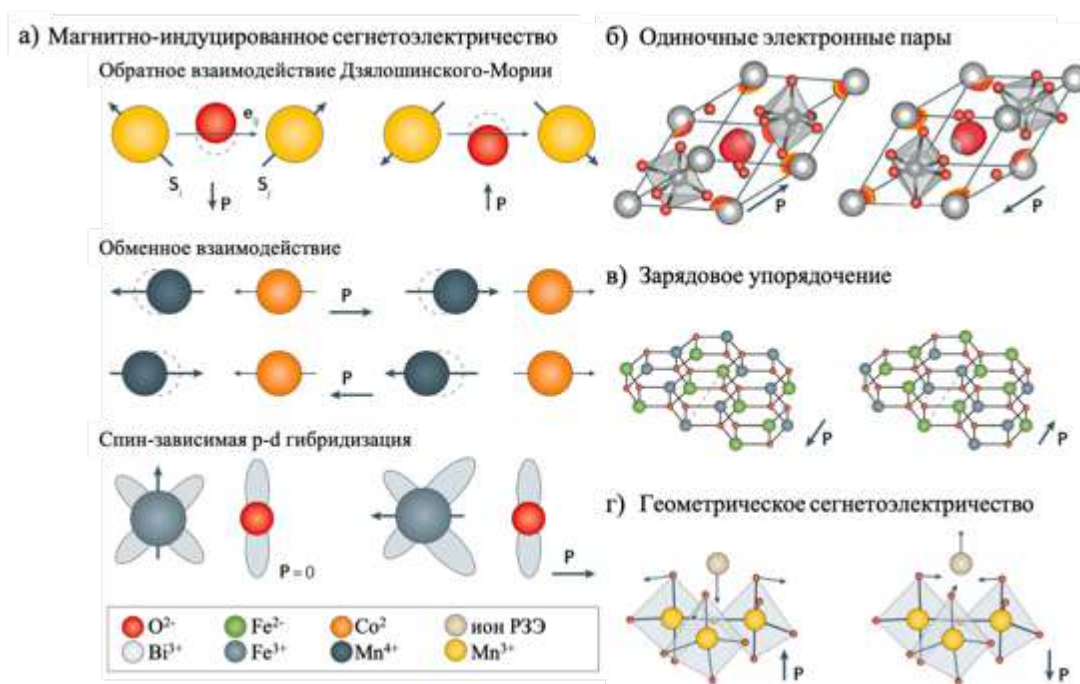


Рисунок 11. Возможные механизмы возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в мультиферроиках [43].

В первом классе материалов магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения возникают совместно, и их относят к мультиферроикам II типа. Мультиферроики II типа являются сравнительно недавно открытой подгруппой веществ, в которых сегнетоэлектричество может индуцироваться лишь определенными типами магнитного порядка (Рисунок 12 б). В последних же трех классах магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение происходят независимо друг от друга, и эти материалы относят к мультиферроикам I типа. В мультиферроиках I типа поляризационное упорядочение не зависит от магнитного – как правило, они проявляются при разных температурах

(обычно сегнетоэлектрическое упорядочение возникает при более высокой температуре, но не обязательно) (Рисунок 12 а). К данной подгруппе относят такие соединения как BiFeO_3 , YMnO_3 , а также h-LuFeO_3 . В мультиферроиках I типа наблюдается определенная связанность между магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, однако она, к сожалению, является весьма слабой. Далее на качественном уровне будут рассмотрены обозначенные механизмы возникновения мультиферроидного состояния.

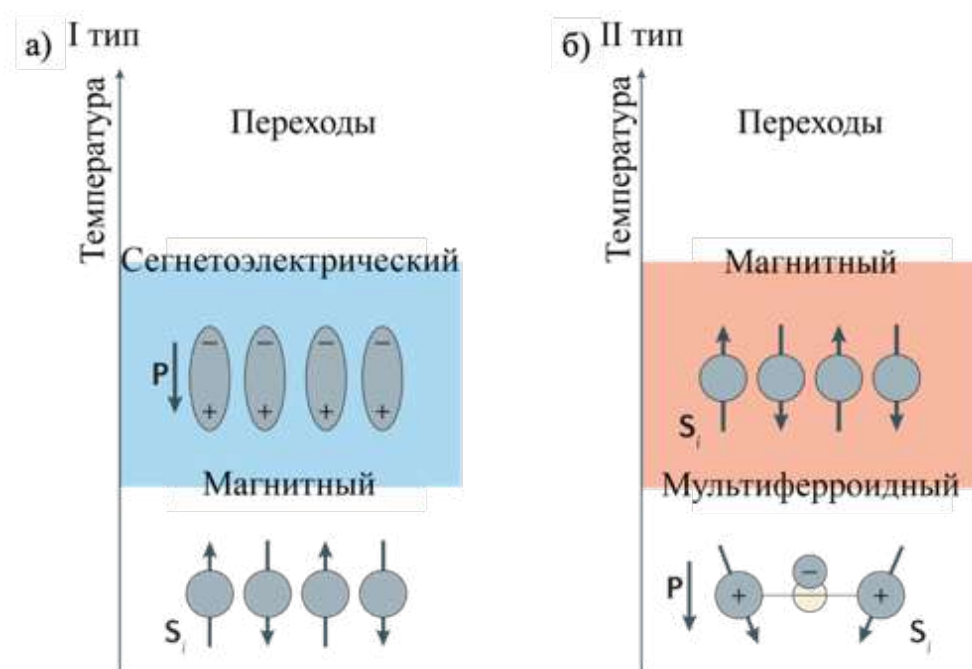


Рисунок 12. Иллюстрация фазовых переходов, происходящих в мультиферроиках (а) I и (б) II типа.

Относительно недавно было показано, что упорядочение в магнитной подрешетке может нарушать пространственную симметрию: взаимодействие спинов и зарядов может вызывать нецентросимметричность кристаллической структуры и поляризованное состояние. На данный момент известны три механизма индуцирования сегнетоэлектрического упорядочения магнитным. Самый широко обсуждаемый – обратное взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ). В отличие от общеизвестного взаимодействия ДМ, при котором нецентросимметричное кристаллографическое окружение «наводит» несимметричное магнитное взаимодействие, при обратном взаимодействии ДМ асимметричная спиновая структура обуславливает нецентросимметричное распределение зарядов. Поляризация, возникающая вследствие обратного взаимодействия ДМ, полностью зависит от спинового состояния магнитных ионов и прямым образом коррелирует с магнитным упорядочением. Впервые такой

механизм был обнаружен в $\text{Cr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [57] и o-TbMnO_3 [58]. Другим способом реализации магнитно-индуцированного сегнетоэлектрического порядка, впервые обнаруженным в TbMn_2O_5 [59], является поляризация через Гейзенберговское обменное взаимодействие, которое, в отличие от взаимодействия ДМ, является симметричным. Эти два примера показывают, что магнитный порядок, способный нарушить пространственную симметрию кристаллической решетки может формироваться различными способами, а потому можно предположить, что существуют спиновые конфигурации, способствующие сегнетоэлектрическому упорядочению в большей или меньшей степени.

Наконец, в системах со структурой дельфосита (CuMO_2 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$) был обнаружен третий механизм образования магнитно-индуцированного сегнетоэлектрического порядка, заключающийся в периодическом изменении длины связи металл – кислород, вызванном зависимостью степени гибридизации атомных орбиталей от величины спин-орбитального взаимодействия [60].

Соединения, в которых сегнетоэлектричество индуцируется магнетизмом, являются принципиально новыми по сравнению с теми соединениями, в которых возникновению магнитного порядка препятствует существующий поляризационный порядок. Тем не менее, значения спонтанной поляризации, достигнутой таким способом пока не превышают 0.3 мКл/см^2 ($\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [61]), а потому с точки зрения практических применений мультиферроикам I рода пока уделяется большее внимание.

При наличии неподеленных электронных пар сегнетоэлектрическое упорядочение может происходить вследствие их несимметричного расположения в пространстве вокруг иона, которому они принадлежат. Такой механизм реализуется в BiFeO_3 (Рисунок 11 б): $6s$ -электроны, принадлежащие катиону Bi^{3+} не участвуют в sp -гибридизации и создают локальный дипольный момент, который приводит к возникновению спонтанной поляризации величиной 100 мКл/см^2 ниже температуры Кюри 1103 К [62]. В других случаях сами ионы, находясь в различных валентных состояниях могут быть распределены неравномерно, образуя периодическую поляризационную структуру. Предполагается, что такой механизм может быть ответственен за возникновение сегнетоэлектричества в LuFe_2O_4 : атомы железа образуют сверхструктуру, в которой чередуются слои Fe^{2+} и Fe^{3+} (Рисунок 11 в). К сожалению, после десяти лет исследований сегнетоэлектричество в данном соединении все еще остается под вопросом [63], [64], а сам механизм – не более, чем интересной концепцией. Наконец, в тех случаях, когда структурные искажения, приводящие к поляризации ЭЯ, возникают по причине

стерических затруднений, а не из-за типа химического связывания, говорят о геометрическом сегнетоэлектричестве (Рисунок 11 г). Например, в гексагональных манганитах РЗЭ ($\text{РЗЭ}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy-Lu}$) утроение элементарной ячейки ведет к возникновению спонтанной поляризации величиной 5.6 мКл/см^2 [65] при температурах ниже 1200 К [66]; магнитное упорядочение наблюдается при температурах ниже 120 К [67]. Схожее поведение наблюдается и в h-LuFeO_3 , исследованию которого посвящена данная работа. При температуре около 1050 К в этом соединении происходит структурный переход из centrosymmetrichной группы $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (Рисунок 13 а) в сегнетоэлектрическую группу $\text{P6}_3\text{cm}$ [68] (Рисунок 13 б). На уровне кристаллической структуры данный переход заключается в исчезновении плоскостей зеркального отражения, перпендикулярных кристаллографической оси c : как уже отмечалось ранее, бипирамиды FeO_5 разворачиваются вдоль кристаллографического направления $[120]$, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки c . Разворот бипирамид сопровождается вертикальным смещением атомов Lu, при этом длины связей Fe–O и Lu–O остаются неизменными. Величина поляризации, возникающей по этому механизму в h-LuFeO_3 , составляет 6.5 мКл/см^2 , что не является рекордом, но вполне представляет интерес для практических применений.

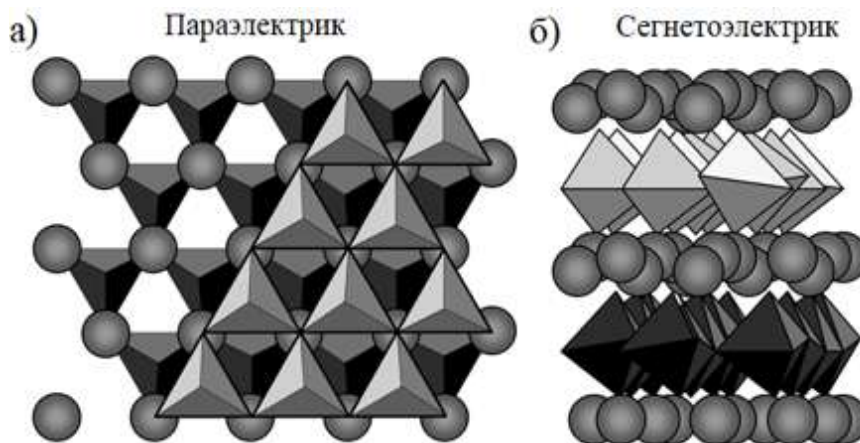


Рисунок 13. Тригональные бипирамиды изображают полиэдры FeO_5 , а сферы – катионы Lu. (а) Кристаллическая структура параэлектрического h-LuFeO_3 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) представляет собой последовательность наложенных друг на друга слоев из FeO_5 с зажатым между ними слоем Lu. (б) Вид сегнетоэлектрической фазы h-LuFeO_3 ($\text{P6}_3\text{cm}$) в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси c .

В отношении магнитной структуры гексагональные манганиты и h-LuFeO_3 также изоструктурны и относятся к неколлинеарным двумерным антиферромагнетикам с

треугольной магнитной решеткой [69]. Исследование этих соединений с помощью нейтронной дифракции позволило обнаружить ряд магнитных структур, переходящих друг в друга с изменением температуры (Рисунок 14). Из них совместимы с симметрией кристаллической решетки лишь A_1 , A_2 , B_1 и B_2 , все остальные являются переходными модификациями и могут существовать лишь короткое время (порядка времени спиновой релаксации ~ 0.05 мс). Из стабильных магнитных структур лишь A_2 допускает возникновение слабого магнитного момента в направлении, перпендикулярном плоскости треугольной решетки. При понижении температуры до 130-140 К вследствие взаимодействия ДМ и магнито-кристаллической анизотропии в $h\text{-LuFeO}_3$ наблюдается переход из B_2 в A_2 , и появляется слабый магнитный момент, о чем сообщается в ряде работ [17,48]. При дальнейшем понижении температуры до ~ 50 К происходит переход из A_2 в A_1 , и макроскопический момент исчезает.

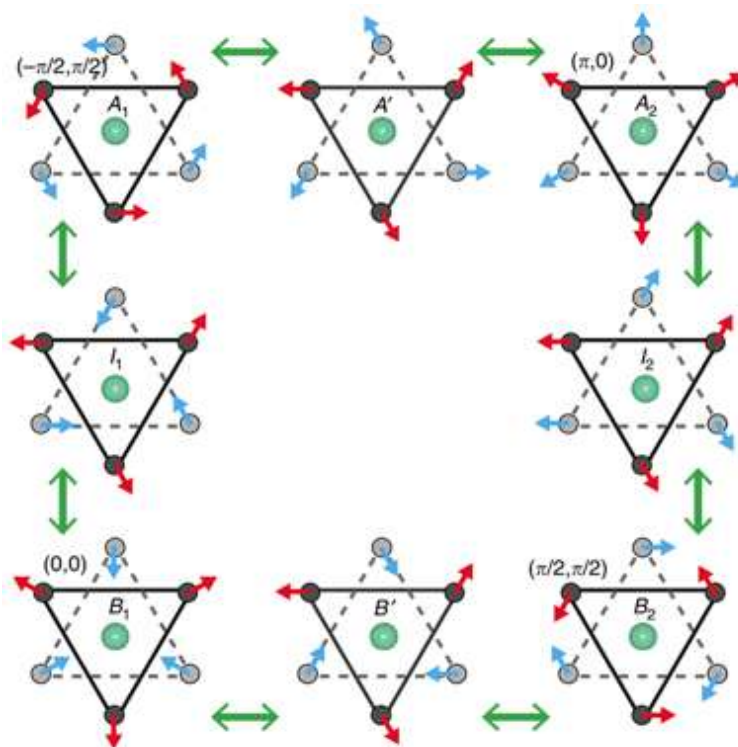


Рисунок 14. Магнитные структуры, реализующиеся в $h\text{-LuFeO}_3$ при различных температурах [12], [70],

2.2.2. Тонкопленочные магнитоэлектрические гетероструктуры

Рассматриваемые в предыдущем разделе механизмы возникновения магнитоэлектричества касались однофазных (гомогенных) мультиферроиков. Основным препятствием к их применению в разработке и производстве новых устройств

является слабая связь между магнитным и поляризационным порядками при комнатной температуре в одной фазе [71]. Альтернативу однофазным мультиферроикам составляют материалы, объединяющие сегнетоэлектрические и магнитные соединения – композитные мультиферроики [72], [73]. Их преимущество заключается в возможности выбора сегнетоэлектриков с большой поляризацией и ферро(ферри)магнетиков с большим магнитным моментом и их дальнейшем объединении в едином материале для получения оптимальных свойств при комнатной температуре [74].

Как известно физические свойства композитных структур, состоящих из двух или более фаз, определяются свойствами каждой из фаз в отдельности, а также характером их взаимодействия. Можно выделить три класса свойств [75]:

- аддитивные свойства, представляющие собой взвешенную сумму вкладов от составляющих фаз;
- пропорциональные свойства, заключающиеся в увеличении величины эффекта в композите по сравнению с величиной эффекта в отдельных составляющих его материалах;
- производные свойства, присутствующие в композитах, но отсутствующие в составляющих его материалах.

Связь упорядочений в композитных мультиферроидных структурах осуществляется за счет перекрестного взаимодействия различных упорядочений в фазах, составляющих композит; ни сегнетоэлектрическая, ни магнитная фазы не проявляют магнитоэлектрический эффект в отдельности. Следовательно, магнитоэлектрический эффект является «продуктом» взаимодействия пьезоэлектрического эффекта в сегнетоэлектрике и пьезомагнитного эффекта в магнетике:

$$ME_H = \frac{\text{магнито —}}{\text{механический}} \times \frac{\text{механо —}}{\text{электрический}}$$

$$ME_E = \frac{\text{электро —}}{\text{механический}} \times \frac{\text{механо —}}{\text{магнитный}}$$

Приведенная запись означает, что при возникновении ME_H эффекта (прямого магнитоэлектрического эффекта) магнитное поле, приложенное к композиту магнитоэластически изменяет форму магнитной фазы. Возникающее механическое напряжение передается сегнетоэлектрической фазе и приводит к возникновению поляризации. Таким образом магнитоэлектрический эффект в композитах зависит от

характера взаимодействия на интерфейсе между магнитной и сегнетоэлектрической фазой, которое в свою очередь зависит от микроструктуры материала.

Используя номенклатуру, предложенную в работе [76] и основанную на размерности фаз, составляющих композит, можно разделить магнитоэлектрические композиты на три типа (Рисунок 15). Используемые при этом обозначения имеют следующий смысл: 0 – нульмерные частицы, расположенные в трехмерной матрице другой фазы, обозначаемой цифрой 3; 1 – одномерные волокна; 2 – двумерные слои. Поскольку данная работа посвящена изучению микроструктуры и свойств тонкопленочных композитов, далее композиты типа 2-2 будут рассмотрены подробнее.

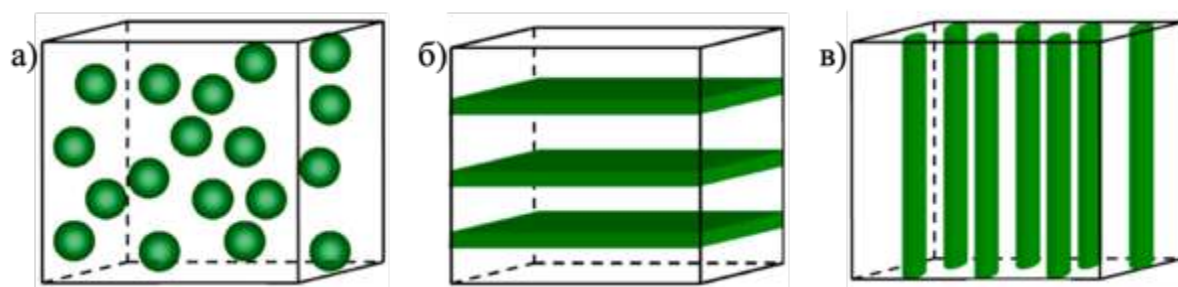


Рисунок 15. Схематические иллюстрации композитов с тремя наиболее распространенными видами сопряжения: 0-3 композит с дисперсными частицами (а), 2-2 тонкопленочный композит, 1-3 волокнистый композит [51].

По сравнению с объемными композитами других типов слоистые структуры имеют ряд значительных преимуществ. Например, токи утечки, которые могут достигать достаточно высоких значений в объемных композитах, могут быть сведены к минимуму в тонкопленочных композитах за счет получения слоев с малой протяженностью межзеренных границ. Также для увеличения величины коэффициента магнитоэлектрической связи сегнетоэлектрическую фазу в тонкопленочном композите можно дополнительно поляризовать. Кроме этого, в тонкопленочных гетероструктурах есть возможность контролировать площадь контакта между сопрягаемыми фазами намного точнее, чем при синтезе 0-3 и 1-3 композитов, вследствие чего появляется возможность направленного варьирования коэффициента магнитоэлектрической связи. И наконец, в случае 2-2 композитов, представляющих собой эпитаксиальные тонкопленочные гетероструктуры, появляется дополнительный параметр для оптимизации магнитоэлектрических свойств: напряжения на границе между слоями, составляющими материал.

Поскольку тонкопленочные материалы характеризуются ярко выраженной анизотропией, для мультиферроидных композитов с такой структурой вводят сразу два магнитоэлектрических эффекта: продольный МЭ, возникающий, когда и магнитное, и электрическое поля сонаправлены и перпендикулярны плоскости подложки, и поперечный МЭ, возникающий, когда электрическое поле перпендикулярно плоскости подложки, а магнитное лежит в этой плоскости. Эти эффекты характеризуются соответственно коэффициентами α_{33} и α_{31} (индекс 33 означает, что все поля ориентированы в направлении 3; индекс 31 означает, что электрическое поле ориентировано в направлении 3, а магнитное – в направлении 1 (Рисунок 16)). Результаты теоретического моделирования показывают, что продольный МЭ имеет более высокие характерные значения [77], и, по-видимому, в связи с этим именно он исследуется в тех немногих экспериментальных работах, которые посвящены тонкопленочным мультиферроидным композитам [21], [22].

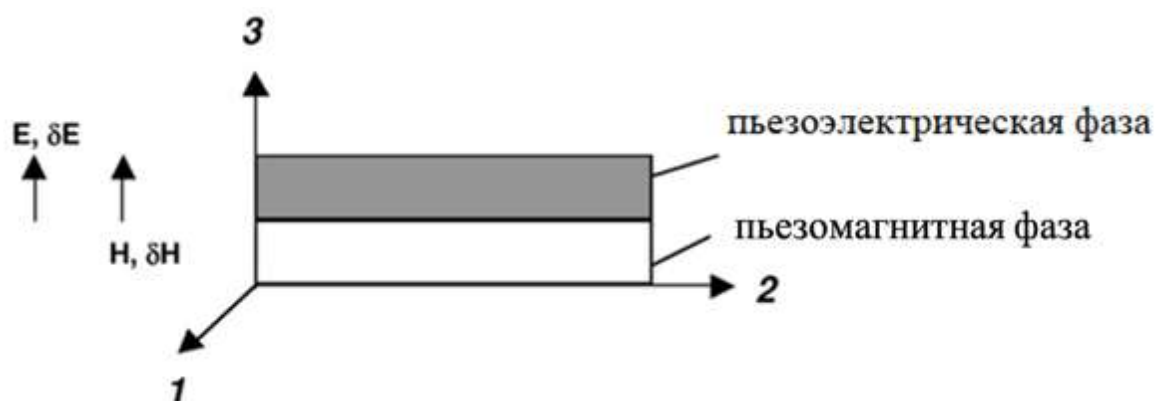


Рисунок 16. Схема, иллюстрирующая двухслойную тонкопленочную мультиферроидную гетероструктуру, состоящую из пьезоэлектрического и пьезомагнитного слоев. На схеме указаны ориентации полей для продольного магнитоэлектрического эффекта [57].

В целом, проводимые исследования в области магнитоэлектрических композитов можно разбить на несколько направлений. Основным среди них является поиск способов увеличить эффективность магнитоэлектрической связи либо за счет использования в композитных структурах новых материалов, либо за счет поиска более эффективных структурных конфигураций. Например, в работе [78] исследуется зависимость величины магнитоэлектрического эффекта в гетероструктуре Терфенол-Д/ $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ /Терфенол-Д от наличия и конфигурации дополнительных обкладок из сплава 80%Ni+20%Fe (мю-металл, пермаллой). Были исследованы зависимости величин

продольного (Рисунок 17 а, в) и поперечного (Рисунок 17 б) магнитоэлектрического отклика от величины прилагаемого постоянного магнитного поля для двух архитектур, схематично представленных на вставках на рисунках 17 а, б. Исследование проводилось по резонансной методике: для возбуждения колебаний магнитной структуры в образце, в направлении, перпендикулярном направлению постоянного магнитного поля, прикладывали переменное магнитное поле, частота которого подбирается в соответствии с собственной частотой колебаний магнитной компоненты композита. Съемка в резонансе позволяет существенно усилить чувствительность магнитоэлектрических измерений [79].

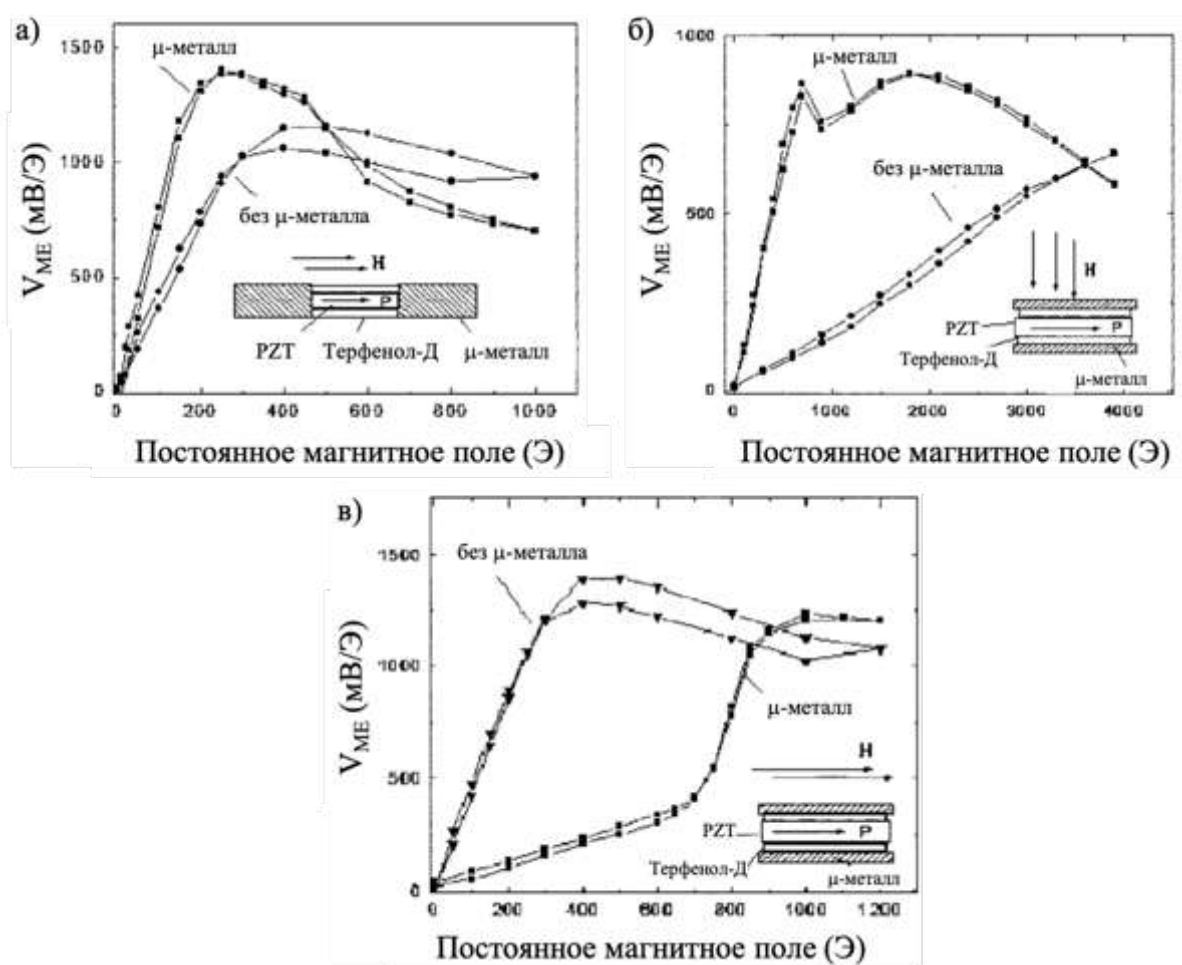


Рисунок 17. Зависимости величины магнитоэлектрического отклика Терфенол-Д/PZT/Терфенол-Д с обкладками μ -металла по бокам и продольной ориентации магнитного поля (а), с обкладками μ -металла сверху и снизу и поперечной ориентации магнитного поля (б), с обкладками μ -металла сверху и снизу и продольной ориентации магнитного поля (в). Данные получены при комнатной температуре. Частота

переменного магнитного поля составляла 1 кГц, а направление было параллельно направлению постоянного магнитного поля [78].

Как видно из Рисунок 17 а присутствие μ -металла, расположенного по бокам магнитоэлектрического композита (вставка на рисунке 17 а) при продольной ориентации приложенного магнитного поля, сильно понижает величину этого поля, необходимую для получения максимального отклика (с 500 до 240 Э). Авторы предполагают, что причиной этому служит более эффективный захват магнитного поля μ -металлом и, как следствие, большая магнитная проницаемость всего композита в целом. Это, в свою очередь приводит к увеличению величины вектора магнитной индукции, что в конце концов приводит к большей величине магнитоэлектрического отклика.

Еще больше эффект присутствия обкладок μ -металла замечен при их расположении сверху и снизу магнитоэлектрической гетероструктуры и поперечной ориентации магнитного поля. Видно, величина отклика композита со слоями μ -металла достигает максимального значения (900 мВ/Э) при оптимальной величине магнитного поля 700 Э, в то время как зависимость для композита без дополнительных слоев μ -металла имеет монотонный восходящий характер до 4000 Э, не имея выраженного максимума. Наконец, при продольном направлении магнитного поля наблюдается обратный эффект: при малых значениях внешнего поля наблюдается сильное падение величины магнитоэлектрического отклика в образце с обкладками μ -металла по сравнению с образцом без них. Авторы объясняют это тем, что при такой архитектуре композита и ориентации магнитного поля, последнее оказывается эффективно захвачено слоями μ -металла, что ведет к уменьшению величины магнитной индукции в гетероструктуре Терфенол-Д/ $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ /Терфенол-Д, а это, в свою очередь, ведет к уменьшению величины магнитоэлектрического отклика при низких полях и сдвигу его максимального значения в область более высоких магнитных полей.

Вторым значимым направлением исследований в области тонкопленочных магнитоэлектрических композитов является изучение эффектов изменения числа слоев и их толщин на величину магнитоэлектрического отклика. Так, в работе [80] исследовалась зависимость величин всех ключевых параметров, характеризующих магнитоэлектрический композит Metglas/PZT/Metglas, от соотношения толщины сегнетоэлектрического (t_p) и магнитного слоя (t_m) (Рисунок 18 а). Первой из этих

характеристик является максимальная величина коэффициента магнитоэлектрической связи, которая достигается при определенном оптимальном значении постоянного магнитного поля H_{optim} . Как видно, зависимость α_{ME}^{max} от отношения толщин n (Рисунок 18 б) проходит через максимум в области $n=0.5 - 0.55$. Авторы предполагают, что такой характер зависимости связан с увеличением количества слоев эпоксидной смолы при увеличении толщины магнитной компоненты композита, поскольку смола «гасит» пьезомагнетизм слоев Metglas. Максимальная величина коэффициента магнитоэлектрической связи, полученная композитах этого типа при $n=0.55$, составляет около 500 мВ/см*Э. По этой же причине с увеличением n происходит увеличение оптимальной величины магнитного поля (Рисунок 18 в): при высоких значениях n для того, чтоб произвести тот же пьезомагнитный эффект, требуется бóльшая интенсивность прикладываемого постоянного магнитного поля.

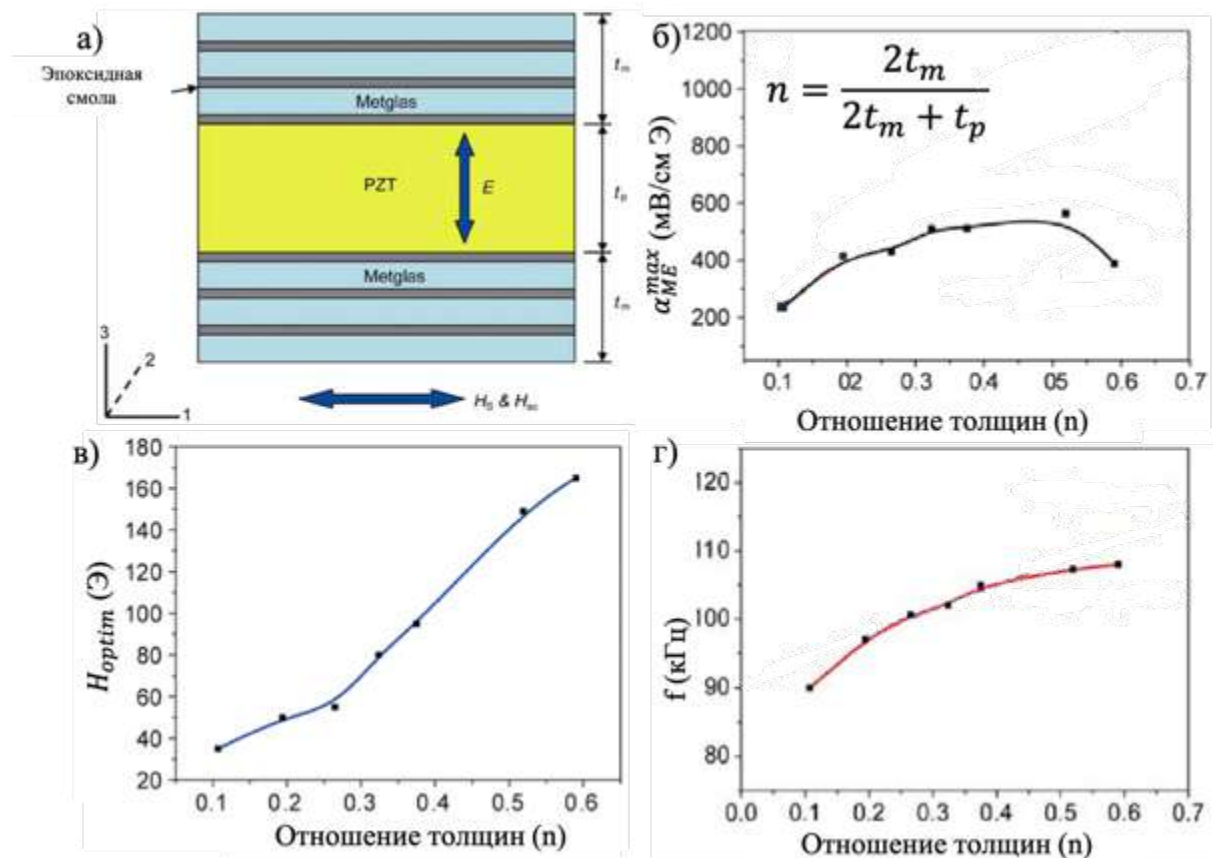


Рисунок 18. Схема тонкопленочного композита Metglas/PZT/Metglas (а). Здесь же указаны направления поляризации, возникающей в слое PZT, постоянного и переменного магнитного полей, прикладываемаемых к композиту. Зависимость максимального значения α_{ME} (б), оптимального значения напряженности постоянного магнитного поля H_{optim}

(в) и резонансной частоты f (г) от соотношения толщин магнитного и сегнетоэлектрического слоев (n) [80].

Третьим параметром, характеризующим магнитоэлектрический композит, является резонансная частота переменного магнитного поля. При этой частоте наблюдается резкий скачок величины коэффициента магнитоэлектрического отклика, что является характерным поведением для любой колебательной системы в состоянии резонанса. Авторы отмечают, что средняя часть зависимости резонансной частоты композита Metglas/PZT/Metglas от n (Рисунок 18 г) может быть с достаточной точностью аппроксимирована уравнением

$$f_r = \frac{B}{2l} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}},$$

где E_Y – усредненный модуль Юнга композита, ρ – усредненная плотность композита, l – размер тела вдоль оси резонанса, B – порядок гармоники. Отклонения наблюдаются в начале и в конце зависимости. При низких значениях n основной вклад в резонанс идет от электромеханической компоненты, произведенной пьезоэлектрическим слоем, вследствие чего резонанс наблюдается при более низкой частоте, чем та, что предсказывается уравнением (1). При $n > 0.5$ расчетные значения также несколько выше экспериментальных, что может быть связано с тем, что вязкостно-эластические свойства слоев эпоксидной смолы не учитываются при расчете. Когда $n > 0.5$ в верхнем и нижнем магнитном слое присутствует более 8 прослоек эпоксидной смолы, поэтому демпфирующий эффект от них становится явным и резонансные частоты заметно понижаются.

Таким образом, в обсуждаемой работе [80] наглядно показано, что ключевые физические характеристики магнитоэлектрических тонкопленочных композитов можно направленно варьировать, изменяя толщины или количество магнитной и сегнетоэлектрической фазы.

Кроме того, в этой же работе рассмотрены исследования магнитоэлектрического эффекта в условиях акустического резонанса, к которым проявляется значительный интерес. Основной причиной является то, что в момент резонанса амплитуда сигнала увеличивается в число раз, равное механической добротности структуры, что существенно увеличивает ее (структуры) чувствительность и эффективность МЭ взаимодействия в ней. Так как даже при низком технологическом исполнении структур

их добротность Q имеет значение порядка 30, то, очевидно, что этот метод усиления МЭ эффекта является наиболее эффективным. При создании более качественных структур с лучшими резонансными характеристиками возможно усилить МЭ эффект в тысячи раз, что является недостижимым результатом для других методов.

Впервые резонансное МЭ взаимодействие было описано в работе [81], где исследовались структуры с ферритом никеля, ферритом кобальта и ферритом лития в качестве магнитных слоев, и керамикой PZT в качестве пьезоэлектрического слоя. В этой же работе впервые предложена феноменологическая теория, позволяющая моделировать МЭ взаимодействие в условиях резонанса.

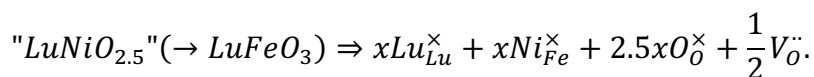
Максимальное значение коэффициента магнитоэлектрической связи, полученное в [81], составило 23 В/см Э. Рассчитанная из экспериментальных данных добротность $Q = 600$. Эта работа важна в первую очередь тем, что в ней впервые показана перспективность использования резонансных магнитоэлектрических взаимодействий, что стимулировало дальнейшие исследования в этом направлении. Более подробно теоретические исследования магнитоэлектрических взаимодействий в резонансных условиях описаны в работах [82], [83]. В этих работах, наряду с общей теоретической моделью МЭ эффекта, рассматриваются резонансы продольных, изгибающих и поперечных колебаний в случае продольного и поперечного эффекта на примере структур $\text{SrTiO}_3/\text{PZT}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ и пермендюр/PZT.

2.3. Мультиферроидные материалы на основе h-LuFeO₃

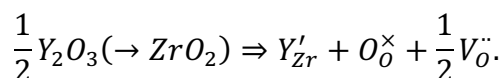
2.3.1. h-LuFeO₃, легированный различными катионами

Как уже отмечалось выше, в тонких пленках h-LuFeO₃ зафиксировано значение спонтанной поляризации, равное 6.5 мКл/см² – величина достаточная для того, чтобы соединение представляло интерес для практических применений. Однако лишь одна магнитная модификация A_2 , существующая в h-LuFeO₃ от 50 до 140 К, демонстрирует слабый магнитный момент вдоль кристаллографической оси c , не превышающий 0.018 $\mu\text{B}/\text{катион Fe}$ [19]. Тем не менее, несмотря на слабо выраженные магнитные свойства, интерес к гексагональным ферриту лютеция продолжает расти, и с каждым годом появляется все больше публикаций, в которых описываются попытки «возбуждения» магнетизма за счет легирования. Далее будут коротко рассмотрены результаты, проведенных на данный момент исследований по легированию h-LuFeO₃ катионами In, Sc, Mn и Ni.

Как оказалось, дополнительным положительным эффектом от легирования h-LuFeO₃ является возможность стабилизировать эту фазу в виде наночастиц (в случае легирования In, Ni) и даже монокристаллов (в случае легирования Sc и Mn). Вероятно, стабилизация гексагональной структуры в случае Sc, In и Mn достигается за счет химического сжатия, поскольку вводимые катионы имеют меньший ионный радиус, чем ион-хозяин. Механизм стабилизации в случае никеля пока не очень понятен. Известно, что соединение LuNiO₃ при комнатной температуре обладает структурой, принадлежащей к пространственной группе P2₁/n, и является парамагнетиком [84]. Также известно, что несмотря на формальную степень окисления +3, во всех представителях ряда RENiO₃ никель находится в состоянии с электронной конфигурацией d⁸ (дополнительный положительный заряд возникает благодаря наличию дырки на 2p орбиталях кислорода). Ионный радиус Ni²⁺ больше радиуса Fe³⁺, что приводит к увеличению объема ячейки; таким образом, концепция химического сжатия не способна объяснить стабилизацию гексагональной модификации LuFeO₃ никелем. Можно высказать предположение, что кислородные вакансии, образующиеся в силу необходимости сохранения электронейтральности структуры, оказывают дополнительное стабилизирующее действие, поскольку значительно увеличивают энтропию соединения:



Стабилизирующий эффект вакансий в данном случае подобен тому, который имеет место при легировании оксидами двух- и трехвалентных металлов флюоритных матриц ZrO₂ и HfO₂:



Флюоритная форма ZrO₂, существующая лишь выше 2400°C, в состоянии твердого раствора ZrO₂(Y₂O₃) с высокой концентрацией кислородных вакансий, оказывается устойчивой при понижении температуры вплоть до T ~ 500°C, но при этой температуре полиморфное превращение в тетрагональную и моноклинную формы ZrO₂, оказывается кинетически замороженным [85]. Так или иначе, для прояснения природы стабилизации h-LuFeO₃ при легировании ионами Ni²⁺ требуется проведение отдельных исследований.

Стоит обратить внимание, что ферриты In и Sc имеют различную структуру (InFeO₃ гексагональный, в то время как ScFeO₃ имеет кубическую структуру биксбиита), что находит отражение в их различном стабилизирующем действии на структуру h-

LuFeO_3 . Так при введении индия в структуру h-LuFeO_3 , стабилизация гексагональной структуры наблюдается уже при малых концентрациях допанта и начиная со степени замещения (x) 0,4 формируется в виде объемной керамики без примеси ромбической модификации (Рисунок 19 а). Интересно отметить, что при $x = 0.4 - 0.6$ $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$ кристаллизуется со структурой, принадлежащей к пространственной группе $\text{P6}_3\text{cm}$ (нецентросимметричной группе, к которой принадлежит h-LuFeO_3), а при $x=0.75$ – к группе $\text{P6}_3\text{mmc}$ (центросимметричная группа, к которой принадлежит InFeO_3).

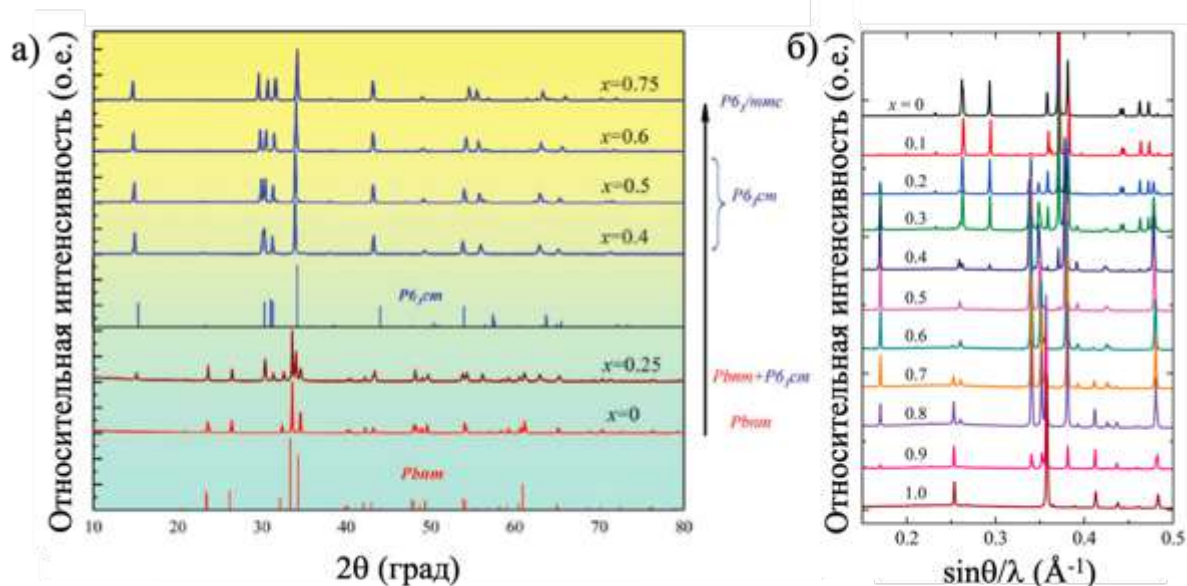


Рисунок 19. Дифрактограммы порошков $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$ ($x=0 - 0.75$), $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ (а) [86] и $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ ($x=0 - 1$), $\lambda=0.49608 \text{ \AA}$ (б) [87].

В то же время при введении скандия стабилизация гексагональной фазы в объемном виде начинается при $x=0.2$, при $x=0.4$ исчезает примесь ромбической модификации h-LuFeO_3 , а при $x=0.6$ появляется примесная фаза со структурой биксбиита (Рисунок 19 б); таким образом, интервал легирования, при котором удастся получить чистую гексагональную фазу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$, имеет более узкие по сравнению с $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$ границы: 0.4 до 0.6.

Из результатов структурных исследований керамики $\text{Lu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{FeO}_3$ было определено смещение атомов Lu/In из атомного слоя, через которое было вычислено значение поляризации в данном образце, составляющее 1.73 мКл/см^2 [86]. Это несколько ниже, чем значение, зафиксированное в пленках h-LuFeO_3 ; авторы полагают, что это связано с тем, что InFeO_3 обладает центросимметричной структурой, не допускающей возникновения поляризации, и введение In в позицию Lu ведет к

уменьшения полярности ЭЯ. Видимо, по той же причине (структура ScFeO_3 также центросимметрична) происходит уменьшение значения поляризации и в $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$: зафиксированное значение в керамике с обозначенным составом составляет 3.34 мКл/см^2 [12], в монокристалле – 1.25 мКл/см^2 [24].

Несмотря на снижение значений поляризации, магнитные свойства h-LuFeO_3 при введении In и Sc несколько улучшаются, что и являлось основной целью легирования. При замене Lu катионами с меньшим радиусом происходит сжатие гексагональной ячейки, приводящее во-первых – к уменьшению углов Fe-O-Fe и во-вторых – к изменению длины связи Fe-O . Это, как правило, приводит к уменьшению температуры антиферромагнитного перехода (T_N), что и наблюдается при введении In в подрешетку Lu . Как известно, температура антиферромагнитного упорядочения в чистом h-LuFeO_3 – 440 К (возникновение структуры B_2) [13]; в интервале замещения от 0.4 до 0.6 она снижается до $350\text{--}360 \text{ К}$ (Рисунок 20, черная линия), оставаясь, тем не менее, выше комнатной температуры. А вот температура переориентации спинов (T_R , $B_2 \Rightarrow A_2$) линейно растет с увеличением x на всем интервале легирования (Рисунок 20, синяя линия). Это также связано с химическим сжатием элементарной ячейки h-LuFeO_3 – уменьшение параметра a приводит к увеличению степени перекрывания d -орбиталей железа и p -орбиталей кислорода и усилению сверхобменного взаимодействия, в результате чего слабый ферромагнетизм наблюдается при более высоких температурах.

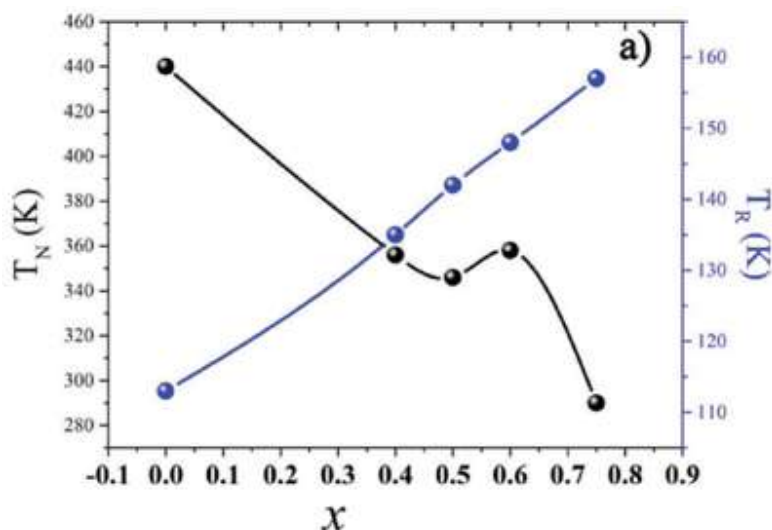


Рисунок 20. Зависимость температуры Нееля (T_N) и температуры переориентации спинов (T_R) от содержания In [86].

Легирование h-LuFeO_3 скандием ведет к схожим результатам: T_R повышается до 175 К , что является самым высоким значением, зафиксированным на данный момент для

h-LuFeO_3 [87]. К сожалению, добиться увеличения магнитного момента введением Sc или In пока не удалось: максимальное зафиксированное значение в $\text{Lu}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{FeO}_3$ составляет $0.0015 \mu_B/\text{Fe}$, в $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$ – $0.0043 \mu_B/\text{Fe}$, в то время как чистые пленки h-LuFeO_3 демонстрируют значение $0.02 \mu_B/\text{Fe}$ [88]. То же можно сказать и о магнитоэлектрической связи – на этот счет есть лишь теоретические предсказания [86], [89], а померить его экспериментально не представляется возможным вследствие очень низких значений. Несмотря на это, результаты изучения доменной структуры и доменных стенок в полученных тонких пленках [13], [88] и монокристаллах [24] указывают на наличие сильной взаимосвязи между кристаллической, магнитной и сегнетоэлектрической подсистемами, а потому рано прекращать поиски в этом направлении. Вполне возможно, что дополнительные напряжения, которые возникают, например, при получении материала в виде тонкой пленки, смогут послужить еще одним фактором управления функциональными свойствами, в том числе величиной магнитоэлектрического эффекта.

Другим направлением исследований в области получения гомогенных мультиферроиков на основе h-LuFeO_3 является легирование этой структуры в подрешетку железа. Так, в работе [12] авторам удалось успешно синтезировать однофазную керамику и монокристаллы гексагональной фазы состава $\text{LuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.33, 0.40, 0.50$ и 0.58). Согласно результатам дифракционного исследования полученных образцов, Mn действительно входит в позицию Fe, при этом параметры a и c линейно меняются в зависимости от x , согласно правилу Вегарда (Рисунок 21).

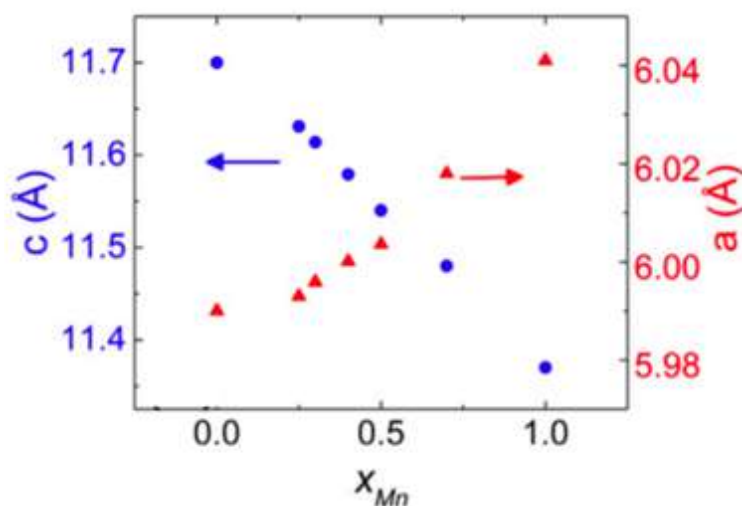


Рисунок 21. Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{LuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ от степени замещения железа на марганец [12].

Стоит отметить, что температура сегнетоэлектрического упорядочения гексагональных ферритов РЗЭ, также как и манганитов РЗЭ, лежит намного выше комнатной. Главной проблемой этого класса соединений являются низкие температуры, при которых наблюдается магнитное упорядочение. Изначально именно для усиления магнитного взаимодействия в структуру гексагональных манганитов вводили катион железа [25], что приводило к некоторым улучшениям. Так, в работе [12] показано, что при концентрации марганца $x=0.25$ и $T_N=134$ К наблюдается ярко выраженный переход в состояние со слабым ферромагнитным моментом (Рисунок 22 а), что подтверждается данными нейтронной дифракции (Рисунок 22 д). С ростом концентрации марганца зависимость магнитной проницаемости от температуры уменьшается, вплоть до полного исчезновения при $x=0.5$ (Рисунок 22 б-г). У образца с $x=0.5$ отсутствует слабый ферромагнетизм при температуре ниже T_N , что говорит о чисто антиферромагнитном упорядочении, как в LuMnO_3 . Согласно данным нейтронной дифракции этих образцов (Рисунок 22 е-з) при увеличении концентрации марганца появляются примесные магнитные структуры, в которых слабый ферромагнетизм невозможен.

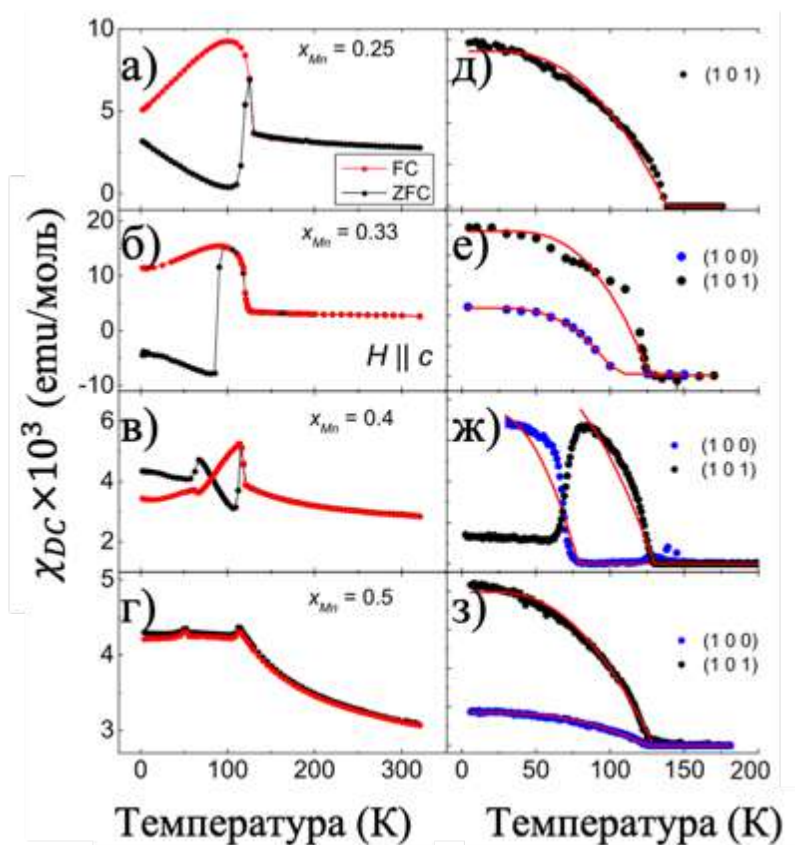


Рисунок 22. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а-г) и интенсивности различных рефлексов на нейтронограммах (д-з) для образцов $h\text{-LuFeO}_3$ с разной степенью легирования марганцем [12].

На данный момент, пожалуй, самые многообещающие результаты в плане улучшения магнитных и сегнетоэлектрических свойств получены при замещении железа на катион никеля. В работе [11] представлены результаты структурных, сегнетоэлектрических и магнитных исследований нанопорошков $\text{h-LuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0 - 0.5$), полученных цитратным методом. Результаты дифракционных исследований образцов показывают, что в интервале степени замещения от $x=0.05$ до $x=0.3$ происходит образование однофазных гексагональных составов $\text{LuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. При значениях $x > 0.3$ начинают образовываться примесные фазы NiO и NiFe_2O_4 . Результаты рентгеноструктурного анализа однофазных образцов показывают, что с увеличением количества никеля происходит вытягивание тригональных бипирамид $(\text{Fe,Ni})\text{O}_5$ вдоль кристаллографической оси c , а также их дополнительный наклон. Все эти искажения ведут к увеличению смещения атомов лютетия из экваториальной позиции в атомном слое, в итоге увеличивая наблюдаемые значения поляризации по сравнению с нелегированным h-LuFeO_3 : 0.232 мКл/см^2 и 0.078 мКл/см^2 , соответственно. Стоит отметить, что значение остаточной поляризации, зафиксированное в порошке h-LuFeO_3 существенно ниже по сравнению с поляризацией, измеряемой в пленках. Это можно было бы связать с присутствием существенного количества ромбической модификации, которая принадлежит к центросимметричной пространственной группе Pnma , и, как следствие, не является сегнетоэлектриком. Однако на дифрактограмме порошка нелегированного h-LuFeO_3 , синтезированного золь-гель методом (Рисунок 23, черная линия) отсутствуют рефлексы каких-либо фаз, кроме гексагональной модификации LuFeO_3 . Как бы там ни было, структурные эффект увеличения остаточной поляризации за счет искажений, приносимых в структуру h-LuFeO_3 при введении никеля, вполне может быть применен в тонких пленках.

Пожалуй, самым важным результатом, опубликованным в данном исследовании, является увеличение температуры антиферромагнитного перехода (B_2) до температуры выше 600 K , что дает право назвать соединения ряда $\text{LuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.05 - 0.3$) мультиферроиками при комнатной температуре. Повышение температуры перехода находится в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа: валентный угол Fe-O-Fe увеличивается с добавлением никеля, что, как известно, ведет к увеличению температуры Нееля [90]. Увеличивается также длина связи Fe-O , что приводит к ослаблению обменного взаимодействия, и снижению температуры переориентации спинов (T_R), что и наблюдается в данной работе.

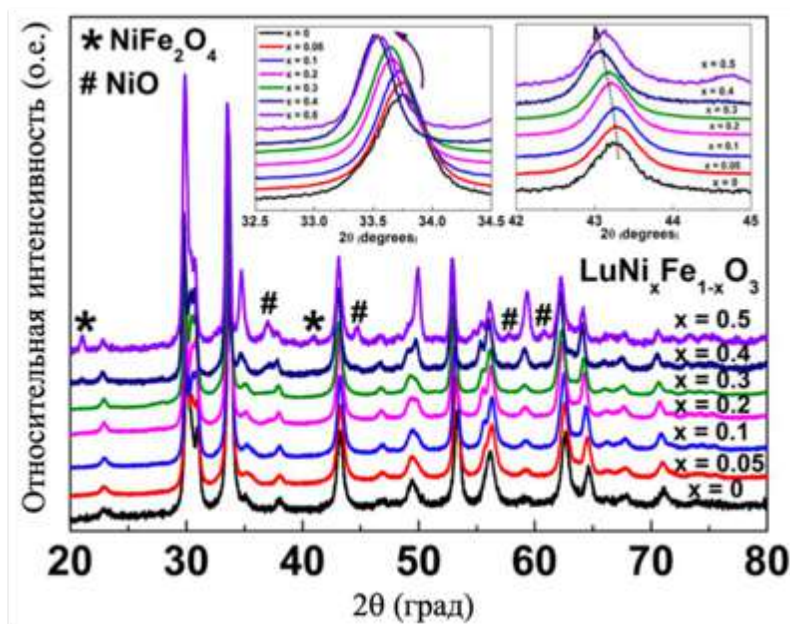


Рисунок 23. Дифрактограммы нанопорошков $h\text{-LuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, полученные при комнатной температуре, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ [11].

2.3.2. Мультиферроидные гетероструктуры на основе $h\text{-LuFeO}_3$

Выше отмечалось, что мультиферроидные тонкопленочные гетероструктуры рассматриваются как один из наиболее перспективных материалов для создания магнитоэлектрических устройств в силу высокой степени связанности между магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями. Причиной столь сильной магнитоэлектрической связи в этих материалах является высокая степень механической связанности, которую удастся достигнуть между слоями гетероструктуры. Наибольшую величину эффекта можно ожидать, если слой сегнетоэлектрика и слой магнетика образуют между собой структурно когерентный или полукogerентный интерфейс – в этом случае малейшие деформации одной фазы (например, сегнетоэлектрической при реализации обратного пьезоэлектрического эффекта) будут передаваться магнитной фазе и через пьезомагнитный эффект будут приводить к возникновению намагниченности в ответ на приложение внешнего электрического поля.

С точки зрения описанной парадигмы весьма многообещающим представляется сочетание $h\text{-LuFeO}_3$ с магнетитом Fe_3O_4 , поскольку последний демонстрирует высокие значения намагниченности при комнатной температуре, а также имеет рекордный по величине пьезомагнитный коэффициент [91]. В литературе имеются сведения о самопроизвольном образовании промежуточных ориентированных нанослоев Fe_3O_4 в

тонких пленках $h\text{-LuFeO}_3$, выращенных на подложке $\text{YSZ}(111)$ (Рисунок 24 а) [15]. Этот факт сам по себе вызывает большой интерес, так как давление кислорода, которое использовалось для осаждения тонких пленок в этой работе, составляло 10^{-3} атм, что почти в 1000 раз больше, чем парциальное давление кислорода над фазой магнетита, находящегося в равновесии с гематитом Fe_2O_3 (т.е. магнетит при осаждении образовался в условиях равновесного существования гематита). Очевидно, в данном случае дополнительным фактором служила эпитаксиальная стабилизация Fe_3O_4 на структурно когерентной поверхности $h\text{-LuFeO}_3(001)$. Наряду с этим, дополнительной причиной самопроизвольного формирования эпитаксиальных вставок Fe_3O_4 в толще пленки $h\text{-LuFeO}_3$, как полагают авторы, является накопление критического заряда на формирующейся поверхности, называемое полярной катастрофой. Действительно, при температуре осаждения 900°C $h\text{-LuFeO}_3$ является сегнетоэлектриком, а грань (001) является полярной. Весьма примечателен тот факт, что можно выделить два типа слоев Fe_3O_4 – сплошные и изолированные островные слои (Рисунок 24 б, в).

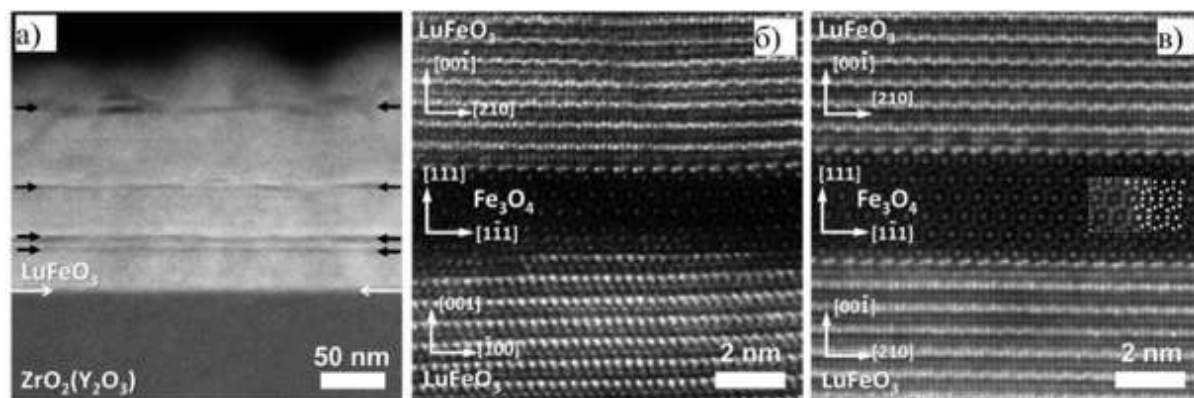


Рисунок 24. (а) HAADF STEM изображение $h\text{-LuFeO}_3$, полученного на подложке $\text{YSZ}(111)$, черными стрелками выделены нанослои Fe_3O_4 . Растущая поверх Fe_3O_4 фаза $h\text{-LuFeO}_3$ может (б) менять свою ориентацию или (в) продолжать расти в той же ориентации [15].

На изолированных островках Fe_3O_4 рост $h\text{-LuFeO}_3$ продолжается без разворота, в то время как сплошные слои меняют ориентацию в плоскости подложки у верхнего слоя LuFeO_3 на 30 градусов, что проявляется в виде дополнительной (110) ориентации $h\text{-LuFeO}_3$ при съемке в in-plane геометрии (Рисунок 25)

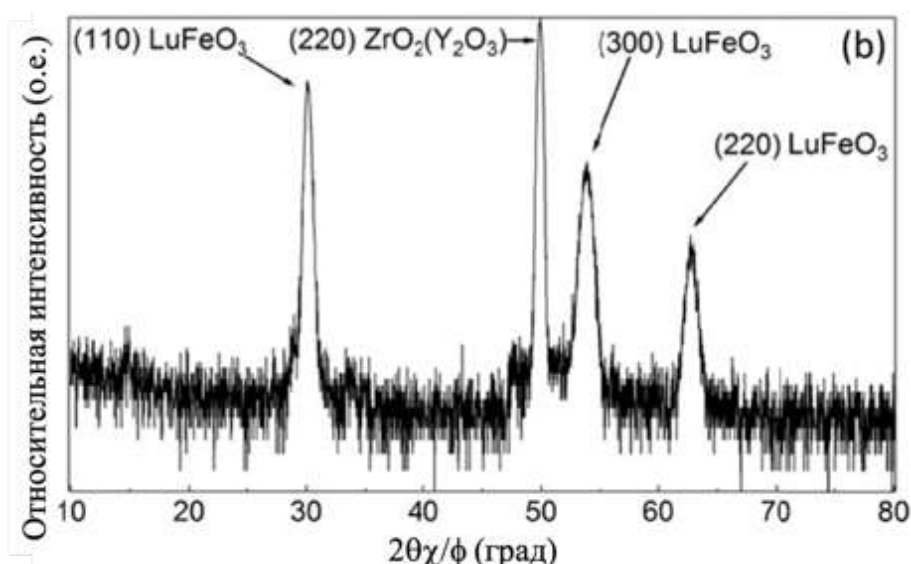


Рисунок 25. Дифрактограмма пленки $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111)$, содержащей эпитаксиальные вставки Fe_3O_4 , полученная при *in-plane* съемке ($2\theta/\phi$ сканирование) [15].

С помощью просвечивающей растровой микроскопии высокого разрешения в [15] была детально исследована структура интерфейса $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)//h\text{-LuFeO}_3(001)$. Наиболее интригующим результатом является реконструкция границы раздела, заключающаяся во вхождении атомов Lu в позиции Fe в структуре приграничного слоя Fe_3O_4 (Рисунок 26 б – в): атомы на границе раздела образуют мотив Fe_3O_4 , но с периодическим замещением Fe на Lu (период в плоскости равен $2\text{Lu} + 1\text{Fe}$).

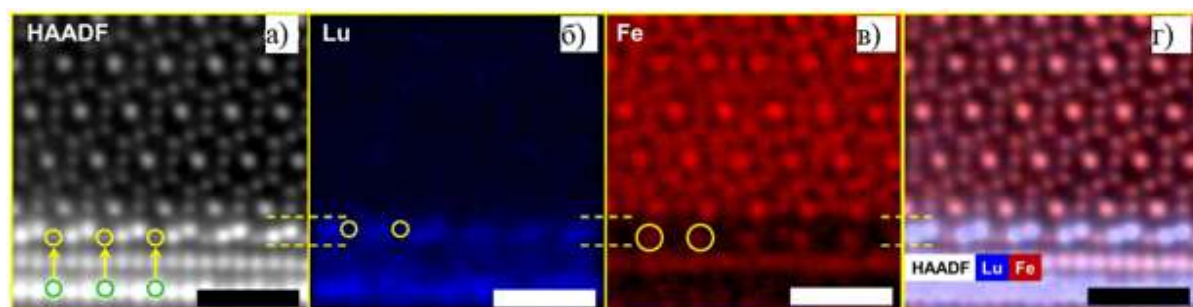


Рисунок 26. (а) HAADF STEM изображение границы раздела фаз $h\text{-LuFeO}_3$ и Fe_3O_4 (зеленым цветом обведены позиции атомов Lu в $h\text{-LuFeO}_3$; желтым – аналогичные позиции на границе раздела, но занятые атомами Fe); (б, в) карта позиций атомов Lu и Fe; (г) объединение карт позиций атомов Lu и Fe с сохранением цветов из рисунков б и в [15].

На основании результатов структурных исследований была предложена модель взаимного расположения атомов в пограничном слое $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-LuFeO}_3$ (Рисунок 27 а, б), а также определены межатомные расстояния (вставка на рисунке 27 а). Расстояние $\text{Fe1} - \text{Fe2}$ в пограничном слое равно $1.8 \text{ \AA}$, что соответствует расстояниям в объемной фазе Fe_3O_4 . Расстояние $\text{Lu1} - \text{Lu2}$ довольно близко к $\text{Fe1} - \text{Fe2}$: $1.9 \text{ \AA}$, а вот $\text{Lu1} - \text{Fe2}$ довольно сильно увеличено ($2.3 \text{ \AA}$). Атом Lu1 смещен к Fe3 , в итоге чего расстояние $\text{Lu1} - \text{Fe3}$ заметно укорочено по сравнению с соответствующим расстоянием в объемном Fe_3O_4 ($3.0 \text{ \AA}$ и $3.2 \text{ \AA}$, соответственно), а расстояние $\text{Fe2} - \text{Lu1}$, наоборот, сильно увеличено. Наиболее интересным и интригующим моментом здесь является тот факт, что катионы Lu^{3+} занимают позиции $\text{Fe}^{2+/3+}$, в результате чего на интерфейсе может возникать электронная проводимость (если только нет компенсации заряда за счет кислородных вакансий). Предполагаемое увеличение проводимости, индуцированной реконструкцией интерфейса весьма интересно и требует отдельного изучения.

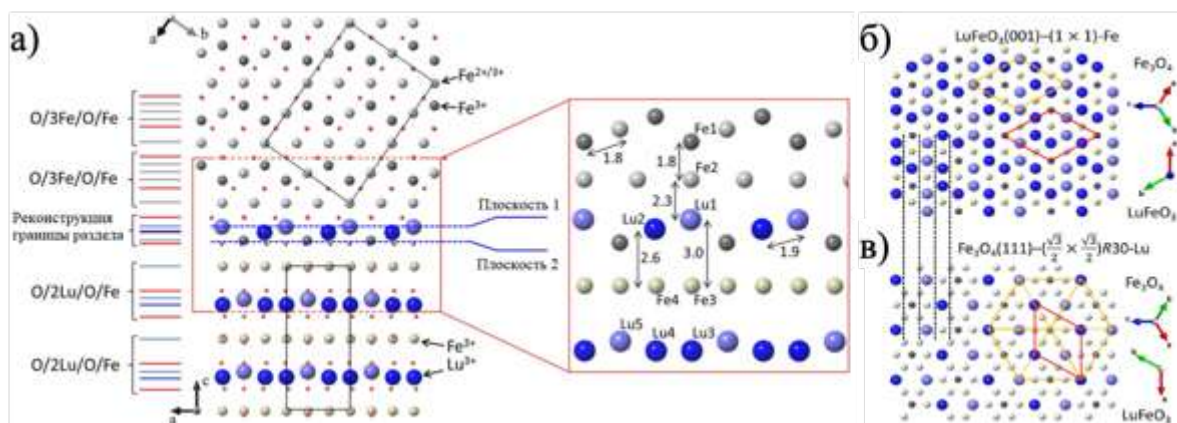


Рисунок 27. Модель границы раздела фаз h-LuFeO_3 и Fe_3O_4 . Черными прямоугольниками обозначены границы раздела. Межатомные расстояния посчитаны на основе STEM изображений [15].

Обнаруженный авторами работы эффект стабилизации Fe_3O_4 на h-LuFeO_3 весьма интересен и может быть использован как отправная точка при создании многослойных магнитоэлектрических материалов. Магнетит является ферримагнетиком при температуре выше 140 K с осью легкого намагничивания, ориентированной в направлении $\langle 111 \rangle$ (перпендикулярно плоскости подложки). Ранее отмечалось, что вектор спонтанной поляризации в h-LuFeO_3 направлен вдоль оси c (так же перпендикулярно плоскости подложки). В результате, сонаправленность магнитного и электрического моментов, а также образование эпитаксиального контакта двух фаз на

границе раздела в гетероструктуре $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$ позволяет рассчитывать на сильную магнитоэлектрическую связь, осуществляемую через механическое взаимодействие.

Еще одной фазой, которая может образовывать структурно когерентные интерфейсы с h-LuFeO_3 , оказался LuFe_2O_4 . В целом это не удивительно, поскольку эти соединения обладают родственными структурами (Рисунок 28). LuFe_2O_4 – фаза, устойчиво существующая в объемном виде и не требующая эпитаксиальной стабилизации, обладает доказанными ферромагнитными свойствами, но не относится сегнетоэлектрической группе симметрии.

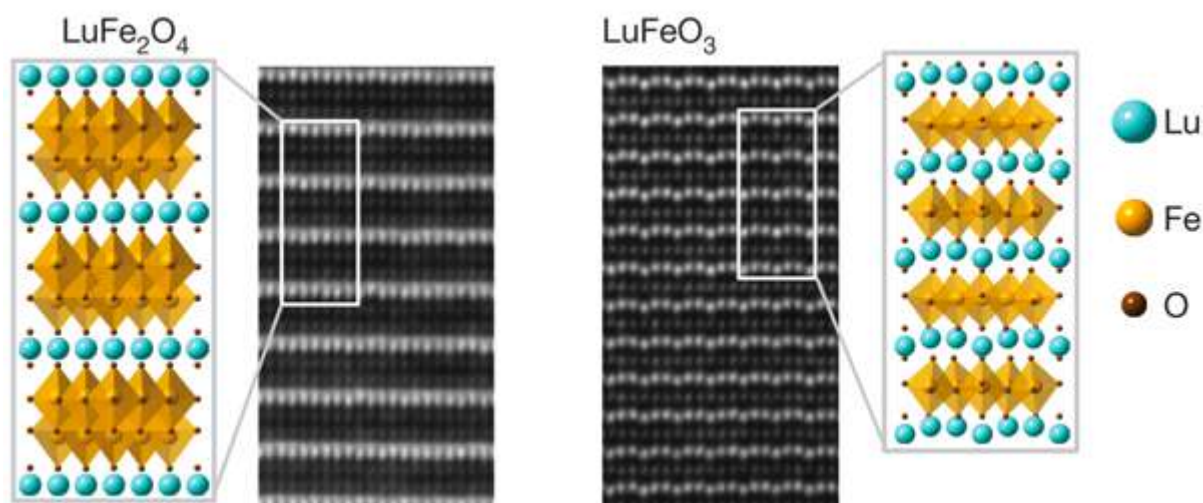


Рисунок 28. Элементарные ячейки LuFe_2O_4 и h-LuFeO_3 и микрофотографии их тонких пленок с выделенными элементарными структурными фрагментами [21].

В качестве возможного способа объединения магнитных и сегнетоэлектрических свойств этих фаз авторами работы [21] предложены гетероструктуры $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ ($m=1\div 10$) (Рисунок 29); для их получения использовался метод молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждение проводили на поверхность (111) монокристалла YSZ. Давление кислорода варьировали на протяжении всего времени осаждения. Для получения h-LuFeO_3 использовали давление кислорода в $9\cdot 10^{-7}$ торр, а при осаждении фазы LuFe_2O_4 давление кислорода понижали до $3\cdot 10^{-7}$ торр, чтобы исключить окисление ионов Fe^{+2} (средняя степень окисления железа в LuFe_2O_4 составляет +2,5). Также во избежание окисления фазы LuFe_2O_4 кислородом, который может диффундировать из подложки YSZ, на ней создавали буферный слой из не менее чем пяти монослоев h-LuFeO_3 .

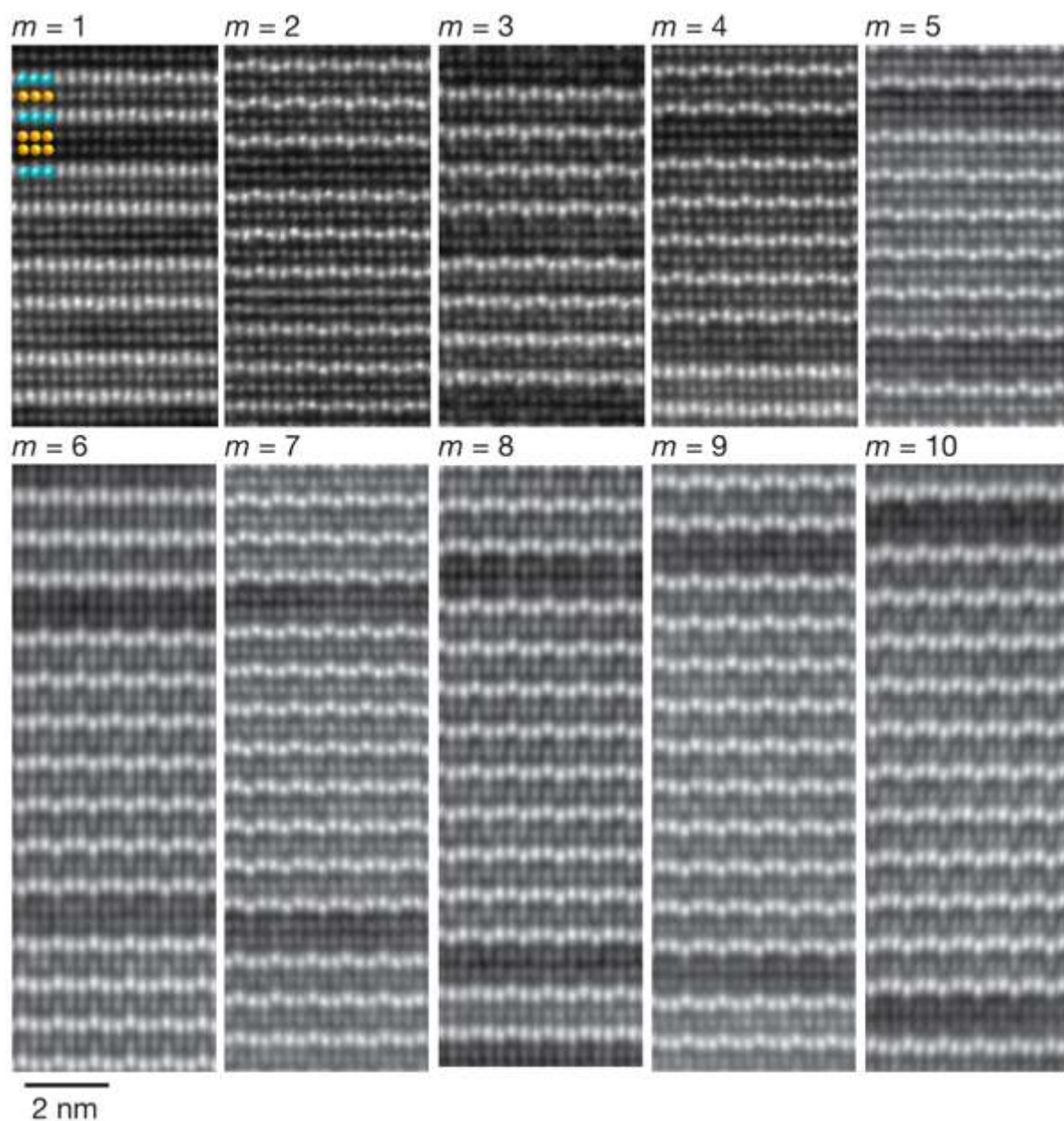


Рисунок 29. Результаты HRTEM гетероструктур $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$, где $m=1\div 10$ [21].

Результаты исследований магнитных свойств гетероструктур показывают их сильную зависимость от количества слоев h-LuFeO_3 (m) между слоями LuFe_2O_4 (Рисунок 30 а). Весьма интересен тот факт, что значения намагниченности и температуры магнитного перехода во всех гетероструктурах выше, чем в чистых фазах h-LuFeO_3 и LuFe_2O_4 и достигают максимальных значений при $m=9$. Это говорит о наличии дальнедействующих спиновых корреляций между слоями, что является весьма необычным феноменом в системах с сильно коррелированными электронами (в данном случае – оксидах). Кроме этого, измерение петель гистерезиса гетероструктуры

$(\text{LuFeO}_3)_9/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ при различных температурах показало, что при 300 К все еще сохраняются локальные спиновые флуктуации, приводя к остаточному ферромагнетизму при комнатной температуре.

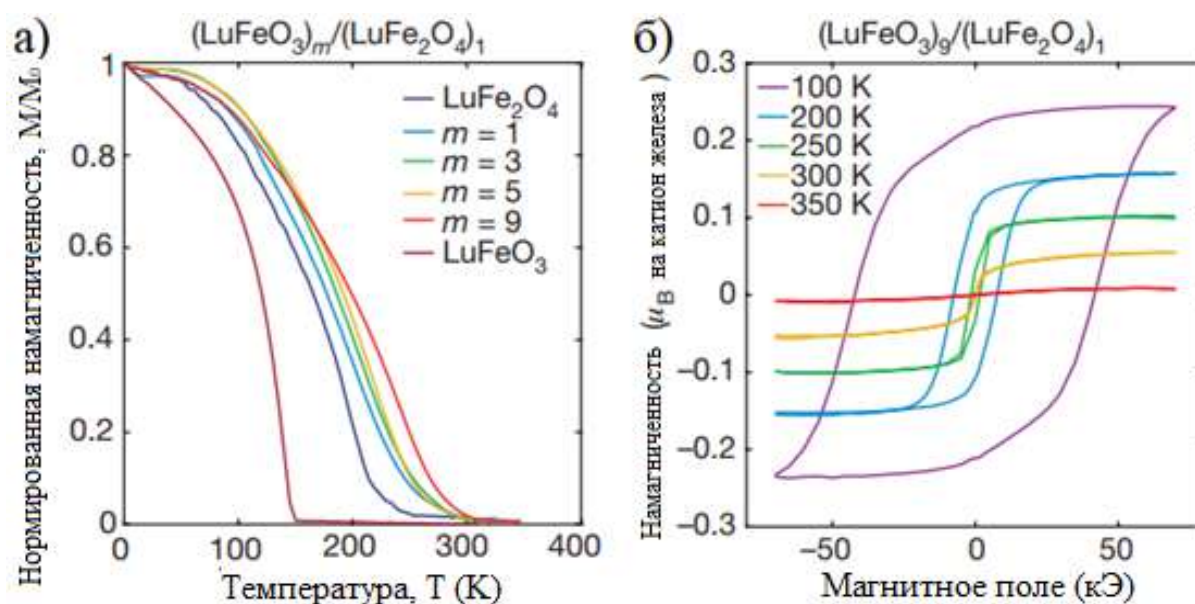


Рисунок 30. (а) M - T зависимости сверхструктур $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$, охлажденных в магнитном поле 1 кЭ. M_0 – намагниченность при температуре 1.8 К. (б) Петли гистерезиса геткоструктуры в координатах M - H (намагниченность-индукция внешнего магнитного поля) при разных температурах [21].

Кроме этого, авторам [21] удалось убедительно показать наличие связи между магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями с помощью комбинации методов микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM), рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) и фотоэмиссионной электронной микроскопии (PEEM). На Рисунок 31 а показана картина распределения сегнетоэлектрических доменов в гетероструктуре $(\text{LuFeO}_3)_9/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ после предварительной поляризации иглой кантилевера. Исследования показали, что усредненное значение поляризации в данном образце составляет 6 мКл/см², что довольно близко к значению, прежде зафиксированному в пленках h-LuFeO_3 (6.5 мКл/см²). Визуализация магнитного контраста, полученная с края поглощения Fe L_3 с помощью техники XMCD-PEEM при 200 и 320 К (Рисунок 31 б, в), четко показывает совпадение мотивов сегнетоэлектрических и ферромагнитных доменов. При увеличении температуры дихроичный контраст железа уменьшается почти на 70% (Рисунок 31 г), однако даже при 320 К виден четко различимый сигнал, что соответствует данным, полученным при

измерении гистерезиса намагниченности. Из полученных данных следует вывод, что созданный материал является мультиферроиком и при комнатной температуре демонстрирует наличие заметной магнитоэлектрической связи.

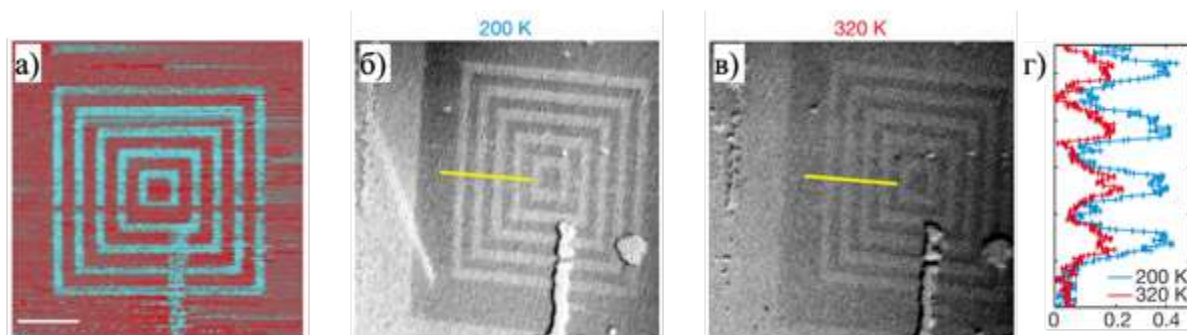


Рисунок 31. (а) PFM изображение сегнетоэлектрических доменов при 300 К. Домены были предварительно ориентированы вдоль оси c , голубым цветом обозначены домены с поляризацией, направленной вверх, красным – вниз. XMCD-PEEM изображения, полученные на Fe L_3 -крае при температуре (б) 200 К и (в) 320 К. (г) Сравнение дихроичных сигналов вдоль желтых линий на XMCD-PEEM изображениях [21].

2.4. Основы метода химического осаждения из пара

Суммируя все выше сказанное, необходимо отметить, что тонкопленочные мультиферроидные материалы обладают целым рядом преимуществ, ключевым из которых являются следующее: за счет механического взаимодействия вещества пленки с подложкой в них проявляется целый спектр уникальных свойств, кроме того, такие материалы позволяют существенно уменьшить габариты создаваемых устройств. На данный момент развито достаточно большое количество физических (высоковакуумных) и химических (не-вакуумных или низковакуумных) методов осаждения (Рисунок 32), позволяющих получать пленки и покрытия различного химического и фазового состава, с различной морфологией, и различающиеся по скорости осаждения, по производительности, по сложности технологического оборудования и другим показателям. В данной работе применен метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). Поскольку в качестве прекурсоров используются метал-органические комплексы, то эта разновидность метода обозначается аббревиатурой MOCVD.



Рисунок 32. Классификация основных методов формирования покрытий.

Суть метода CVD состоит в том, что пары летучих соединений, содержащих необходимые металлические компоненты, транспортируются в реактор, после чего подвергаются термолизу или какому-либо иному химическому взаимодействию с образованием продукта, конденсирующегося на подложке в виде пленки. Метод CVD обладает рядом преимуществ по сравнению с физическими методами напыления пленок и покрытий, в частности, он обеспечивает:

1. возможность нанесения однородных пленок на подложки с большой площадью и детали непланарной конфигурации;
2. возможность достижения более высоких скоростей осаждения (десятки мкм/час) при сохранении высокого качества пленки;
3. переход от высоковакуумной аппаратуры к проточным установкам, функционирующим при давлении 0.001-1 бар;
4. гибкость процесса на этапе отладки технологического режима, в первую очередь за счет плавного и оперативного изменения состава паровой фазы.

Устройство установок для CVD может отличаться, однако можно выделить общие конструктивные узлы, которые в том или ином виде всегда присутствуют в технологической схеме: питатель, испаритель и реактор, соединенные системой горячих линий. Питатель подает летучие прекурсоры в испаритель, где прекурсоры переходят в газообразное состояние, затем пары захватываются потоком газа-носителя и увлекаются в реактор, где на разогретой подложке происходит формирование пленки.

Процесс формирования пленки на подложке является гетерогенным процессом и может быть представлен состоящим из нескольких стадий (Рисунок 33):

1. пары реагентов поступают в реактор в токе газа;

2. реагенты поступают к поверхности подложки через диффузионный слой;
3. реагенты вступают в контакт с подложкой, и происходит поверхностная диффузия;
4. адсорбированные реагенты вступают в реакцию на поверхности подложки;
5. газообразные побочные продукты реакции десорбируются с подложки.

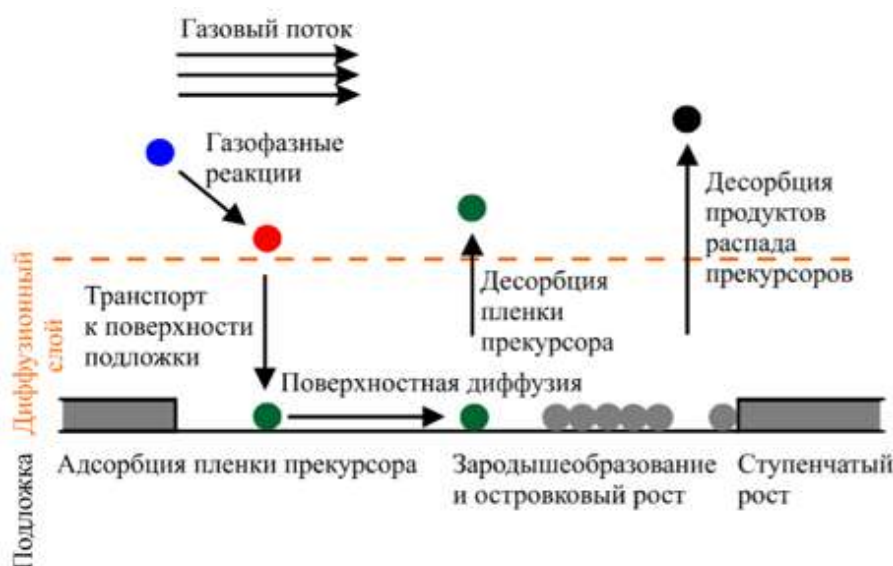


Рисунок 33. Схема процессов, происходящих вблизи поверхности подложки при получении тонких пленок методом CVD [92].

Отличительной особенностью метода CVD являются весьма строгие требования, предъявляемые к прекурсорам. В первую очередь эти вещества должны синтезироваться по методикам, обеспечивающим хорошую воспроизводимость состава и стабильную летучесть получаемых продуктов: аморфно-кристаллическая неопределенность, кристаллизация с переменным количеством захваченного растворителя негативно сказываются на получении пленок заданного состава. Полученные прекурсоры должны храниться без деградации в течение времени, необходимого для получения изучаемых пленок. Для воспроизводимого получения тонких пленок от прекурсоров требуется наличие стабильной скорости перехода из конденсированной фазы в газовую. Также важными требованиями, предъявляемыми к прекурсорам, является конгруэнтное испарение и термическая стойкость по избежание их преждевременного разложения (при транспорте по горячим линиям и в разогретой приподложечной зоне).

К сожалению, метод CVD (MOCVD) не лишен недостатков. Так, для получения подавляющего большинства сложно-оксидных фаз требуется повышенная температура

(выше 600°), что не позволяет получать такие пленки на термически нестойких подложках, таких как полиимид или различные слюды. Также процессу CVD присуща инконгруэнтность переноса веществ из исходной смеси прекурсоров на подложку, что иногда создает определенные трудности при получении тонких пленок со сложным катионным составом. Вследствие этого требуется проведение предварительных экспериментов для построения градуировочных графиков, связывающих катионный состав исходной смеси прекурсоров с катионным составом полученной пленки. Более того, поскольку условия осаждения различных фаз могут сильно различаться, неизбежной является необходимость проводить подбор соотношения прекурсоров в исходной смеси для каждого нового соединения, поскольку такие параметры как парциальное давление кислорода и температура подложки оказывают существенное влияние на кинетику разложения металл-органических комплексов.

Отдельно стоит отметить, что в качестве прекурсоров в данной работе использовались металл-органические комплексы соответствующих металлов с 2,2,6,6-тетраметилгептандионом-3,5 (дипивалоилметанаты), в связи с чем применяемая вариация метода синтеза пленок и получила свое название – MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition). Данные соединения были выбраны вследствие наличия оптимальных свойств, таких как высокая летучесть, высокая термостабильность, конгруэнтная сублимация, а также простота, воспроизводимость и высокие выходы синтеза [93]. Все эти качества делают дипивалоилметанаты идеальными прекурсорами для MOCVD процесса.

2.5. Методы поставки прекурсоров

Последним вопросом, освещенным в рамках данного обзора литературы будут существующие на данный момент системы подачи прекурсоров в CVD реакторы. Поскольку одним из основных пунктов, составляющих новизну данной работы, является разработка и апробация нового принципа питания систем CVD, то важно окинуть беглым взглядом имеющиеся аналоги. Многообразие технологических схем в первую очередь обусловлено различными агрегатными состояниями, в которых изначально находятся прекурсоры. Исходя из этого все существующие варианты подачи летучих прекурсоров можно разбить на три больших группы:

- системы для подачи газообразных прекурсоров,
- системы для подачи жидких прекурсоров,

- системы для подачи твердых прекурсоров.

В случае газообразных прекурсоров их транспортировка и дозировка не представляет серьезной проблемы и достигается с помощью регуляторов давления и регуляторов газового потока.

В случае, когда для осаждения пленки применяют жидкие прекурсоры, для их подачи применяют одну из нескольких схем. Классическим методом дозировки жидких прекурсоров является использование барботеров. Как правило, они представляют собой склянки Дрекселя из нержавеющей стали (Рисунок 34), содержащие жидкий прекурсор. Пар прекурсора доставляется в CVD реактор вместе газом-носителем, который подается через жидкий прекурсор и насыщается им при прохождении через барботер. Барботажный вариант налагает определенные требования на величину давления насыщенного пара над жидким прекурсором, поскольку при использовании прекурсоров с чрезмерно низким или же наоборот – чрезмерно высоким давлением паров возникают определенные затруднения. Так для увеличения летучести жидкостей с низким давлением паров требуется нагрев, который реализуется как правило, с помощью масляных ванн или ленточных нагревателей, которыми оборачивают барботер. Это неизбежно ведет к введению требований к термической устойчивости используемого прекурсора, а также вынуждает организовывать горячие линии, для избежания его конденсации в других частях CVD-системы. В случае, если прекурсор обладает чрезмерно высоким давлением паров, его поток может быть трудноконтролируемым, и в таких случаях может потребоваться охлаждение барботера. В случае с высоколетучими прекурсорами, например, диметилцинком, незначительные колебания температуры могут оказывать существенное влияние на концентрацию в газовой фазе.

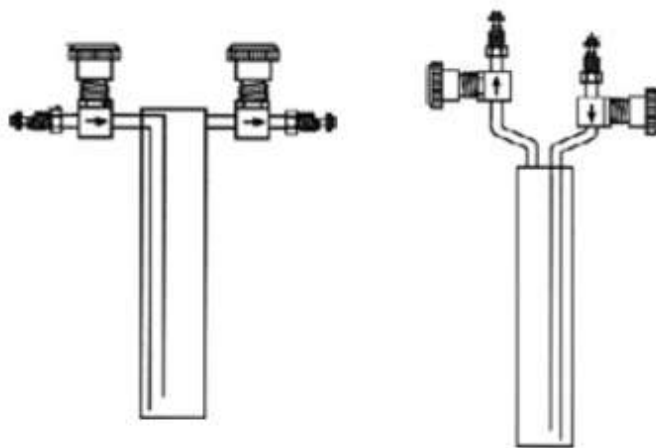


Рисунок 34. Барботажные системы [94].

Еще одним широко применяемым в CVD установках вариантом подачи прекурсоров является распыление аэрозоля или инъекция жидкого прекурсора. Данный метод был разработан для работы с соединениями, обладающими низкой летучестью и термостабильностью. На протяжении всего процесса осаждения резервуар с прекурсором находится при комнатной температуре, что исключает риск деградации. Суть метода заключается в следующем: прекурсоры растворяют в подходящем растворителе, и раствор распыляют или испаряют в потоке газа-носителя, а затем получившийся аэрозоль переносится газом-носителем в горячую зону реактора (Рисунок 35). Для более эффективного распыления жидкости возможно применение ультразвука. Такой метод доставки прекурсоров применялся для получения методом МOCVD тонких пленок простых оксидов разнообразных металлов, а также бинарных ферритов (феррита никеля, феррита цинка) и тройного феррита никеля и цинка из β -дикетонатов $\text{Ni}(\text{thd})_2$, $\text{Zn}(\text{thd})_2$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$, растворенных в ТГФ [95].

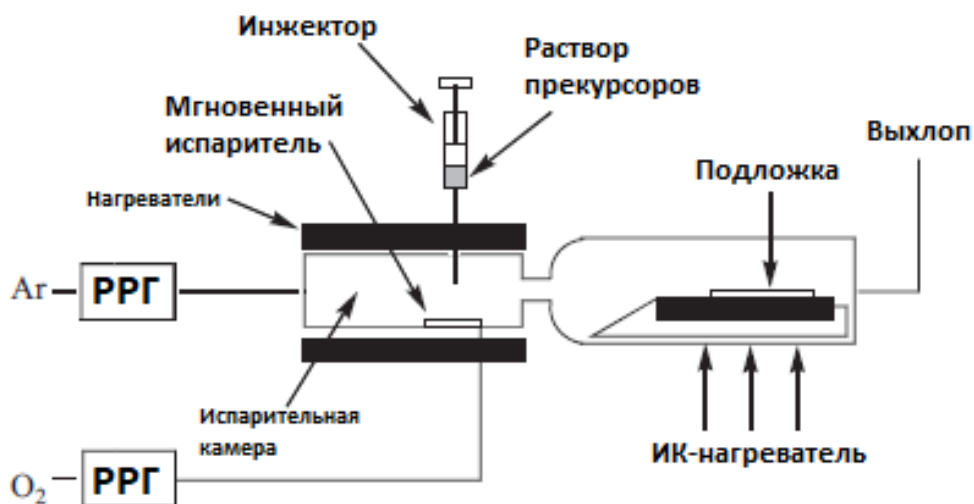


Рисунок 35. Схема МOCVD установки с модулем жидкостной инъекции для подачи прекурсоров [95].

Однако, способы дозирования прекурсоров в виде растворов в органических растворителях имеют большой принципиальный недостаток: поскольку концентрация этих растворов обычно не превышает 10^{-2} - 10^{-3} М, то в реактор поступает в основном пар растворителя, подверженного крекингу и окислению. Это приводит к сильному загрязнению пленок остаточным углеродом и делает сильно неопределенным парциальное давление кислорода в зоне осаждения, что недопустимо при получении пленок многих оксидных соединений. От этого недостатка свободны системы подачи

прекурсоров, не требующие наличия растворителя и основанные на механической микродозировке твердых прекурсоров. При обычной сублимации твердого прекурсора из резервуара, например лодочки, площадь контакта с газом-носителем, может быть недостаточной для установления квазиравновесного состояния при прохождении газа-носителя. Более того, по мере сублимации площадь контакта изменяется, что приводит к изменению скорости массопереноса, поэтому достижение равновесия при динамическом потоке газа оказывается затруднительным. Поэтому разработанные системы подачи твердых прекурсоров нацелены в первую очередь на обеспечение подачи одинаковых малых порций твердого вещества в испаритель, где происходит их быстрое испарение и дальнейшая транспортировка паров в реактор. На рисунке 36 а приведена схема типичного устройства, для подачи твердых прекурсоров в MOCVD системы. Принцип его заключается в следующем: твердая таблетка, представляющая собой смесь прекурсоров, толкается вперед сервомотором, прижимаясь к абразивному диску или ножу. Стесанные частицы порошка уносятся потоком аргона в испаритель. Достоинство метода заключается в возможности варьирования скорости подачи прекурсоров (и как следствие – скорости роста пленки) в широких пределах с высокой точностью. С применением такого устройства были впервые получены плёнки гексагональных редкоземельных ферритов $RFeO_3$ на подложке YSZ(111) [10]. В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты $Fe(thd)_3$ и $R(thd)_3$.

Относительно недавно был разработан способ, объединяющий преимущества доставки жидких и твердых прекурсоров, заключающийся в последовательном нанесении капель раствора прекурсоров на инертную пористую конвейерную ленту (стеклоленту) и последующем их испарении (Рисунок 36 б) [96]. Растворитель из капли, нанесенной на ленту, удаляется при небольшом нагреве. После этого лента с образовавшимися высушенными каплями твердых прекурсоров помещается в вакуумируемый бокс, соединенный с реактором, где она пошагово перематывается с бобины на бобину, при этом микропорции сухих прекурсоров проходят одна за другой мимо торца горячей трубки, ведущей в вакуумируемый реактор. В тот момент, когда очередная микропорция подходит к торцу, она оказывается на пути потока горячего аргона, при этом происходит ее мгновенная сублимация, а образовавшиеся пары уносятся горячим аргоном в реактор. С помощью данного метода были получены плёнки сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ [97], манганитов, индатов и галлатов РЗЭ, а также слоистых гетероструктур с различными функциональными слоями [96], [98]. В качестве прекурсоров практически во всех случаях использовались дипивалоилметанаты

соответствующих металлов, а для нанесения капель на стеклоленту – их растворы в гексане или толуоле.

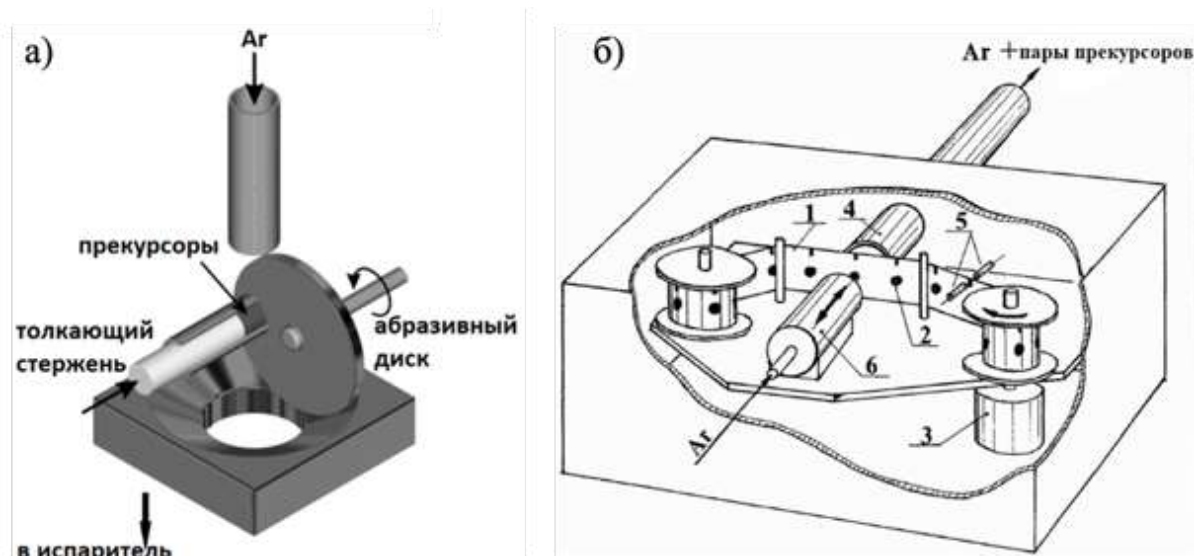


Рисунок 36. (а) Схема дозирующего устройства абразивного типа с использованием твёрдых прекурсоров [10]. (б) Схема питания с ленточным испарителем. 1 – стеклолента, 2 – высушенная капля прекурсора, 3 – двигатель, 4 – реакторная трубка, 5 – оптический сенсор, 6 – нагреватель [97].

2.5.1. Явление эпитаксии

Ориентированный рост кристаллов на поверхности других кристаллов называют эпитаксией. Различают два вида эпитаксии: автоэпитаксия и гетероэпитаксия. В случае автоэпитаксии происходит наращивание пленки, тождественной по составу материалу подложки. В то же время вещество пленки может содержать в своем составе примеси, естественные или целенаправленно введенные. Ярким примером автоэпитаксии является наращивание слоя допированного кремния на кремниевую подложку. В случае гетероэпитаксии происходит наращивание материала, отличающегося от материала подложки по химическому составу и, возможно, кристаллической структуре. При этом на интерфейсе не происходит химического взаимодействия. Благодаря явлению гетероэпитаксии удастся получить в виде тонких пленок фазы, нестабильные в автономном состоянии (т.е. в виде порошков, керамики, монокристаллов) [99]. Это обстоятельство легло в основу новой концепции синтеза - эпитаксиальной стабилизации термодинамически неустойчивых фаз и функциональных материалов на их основе) [100]–[102]. Примечательно, что эпитаксиальная стабилизация работает лишь до некоторой критической толщины, выше которой начинается образование фаз или

фазовых ансамблей, характерных для данного состава и термодинамических условий в автономном состоянии [102]. Это говорит о том, что явление эпитаксиальной стабилизации имеет термодинамическую (равновесную), а не кинетическую природу [99].

В целом, фазовый состав, микроструктура пленки и морфология ее поверхности зависят от нескольких факторов: рассогласования параметров элементарных ячеек пленки и подложки, термодинамических и кинетических условий кристаллизации. В случае незначительного различия параметров ($<1\%$) имеет место соразмерный рост пленки (Рисунок 37 а). Наиболее распространенным вариантом является псевдоморфный рост, при котором небольшие несоответствия решеток компенсируются за счет упругих напряжений (Рисунок 37 б). При значительном рассогласовании параметров пленки и подложки ($>7\%$) релаксация напряжений на интерфейсе происходит за счет образования дислокаций несоответствия (Рисунок 37 в). Эмпирическим путем установлено, что предельное рассогласование параметров, при котором возможен эпитаксиальный рост, составляет 10-12%. При более высоких значениях рассогласования монокристаллический рост тонкой пленки уступает место поликристаллическому текстурированному росту [103], [104].

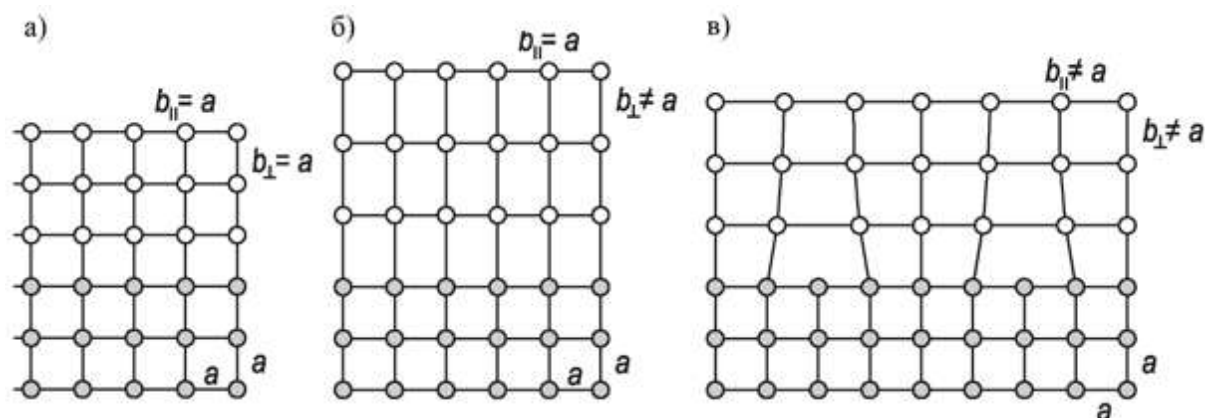


Рисунок 37. Виды роста тонкой пленки на поверхности подложки в зависимости от согласования параметров: (а) соразмерный, (б) псевдоморфный и (в) дислокационный [103].

С точки зрения термодинамики определяющим фактором выбора сценария роста пленки является отношение между поверхностной энергией подложки (G_s), пленки (G_f) и энергией интерфейса подложка/пленки (G_i). Любая система стремится уменьшить свою свободную энергию, увеличивая площадь низкоэнергетической поверхности и уменьшая площадь высокоэнергетической поверхности. Если $G_f + G_i > G_s$, реализуется

островковый механизм роста, также известный как механизм Фольмера-Вебера (Рисунок 38 в). Если же $G_s > G_f + G_i$, пленка будет полностью смачивать поверхность подложки и будет расти послойно – механизм Франка-ван дер Мерве (Рисунок 38 а). Третий механизм роста (Рисунок 38 б) предполагает, что в начале пленка растет слоями, а затем послойный рост сменяется островковым. Этот сценарий называется механизмом Странского-Крастанова и наиболее часто наблюдается на практике. Он является следствием сложного взаимодействия между факторами уменьшения поверхностной энергии и энергии интерфейса, а также релаксации напряжений [104].



Рисунок 38. Схематическая иллюстрация термодинамически обусловленных механизмов эпитаксиального роста пленки: (а) механизм послойного роста (механизм Франка-ван дер Мерве), (б) механизм смешанного роста (механизм Странского-Крастанова), (в) механизм островкового роста (механизм Фольмера-Вебера).

Наконец не менее важным фактором, в значительной степени определяющим морфологию ее поверхности, является соотношение между способностью структурных блоков перемещаться между различными атомными слоями, транспортом внутри слоя и образованием новых островков роста. С кинетической точки зрения рост тонкой пленки на монокристалле может протекать по четырем различным механизмам [105]:

- ступенчатый рост (Рисунок 39 а),
- послойных рост (Рисунок 39 б),
- пирамидальный рост (Рисунок 39 в),
- самоаффинный рост (Рисунок 39 г).

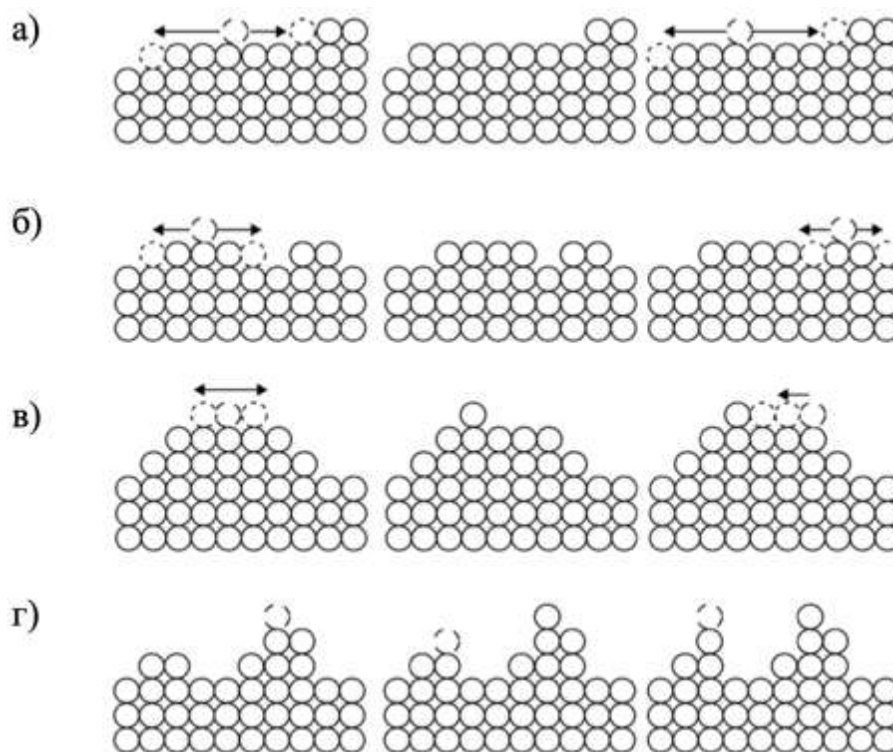


Рисунок 39. Кинетически обусловленные механизмы эпитаксиального роста пленки: (а) ступенчатый рост, (б) послойный рост, (в) пирамидальный рост, (г) самоафинный рост. Пунктирными кружками обозначены структурные фрагменты, только что осевшие на подложку.

Ступенчатый рост (Рисунок 39 а) имеет место тогда, когда поток диффузии вдоль поверхности превышает поток осаждаемых на нее частиц, а расстояние между ступеньками меньше, чем среднее расстояние между островками. Вместо образования новых островков структурные фрагменты присоединяются к ступенькам на краю пленки, что приводит к латеральному росту. Ступенчатый рост может быть реализован лишь в условиях с неограниченной диффузией между слоями. Если расстояние между зародышами меньше, чем ширина атомной плоскости, то более вероятным сценарием является их разрастание (Рисунок 39 б). Рост пленки происходит послойно до тех пор, пока диффузия между слоями достаточно быстра, чтоб позволить структурным блокам, осевшим на островках, преодолеть потенциальный барьер на краю последних до столкновения с другими структурными блоками. Островки будут разрастаться и коалесцировать, пока формируемый слой не покроет всю поверхность, а затем процесс начнется сначала. Для реализации этого механизма необходимы высокая температура подложки и низкий краевой барьер. Островковый рост (Рисунок 39 в) происходит, когда транспорт структурных блоков между слоями затруднен настолько, что они

оказываются заперты на островках, и зародыши образуются на вершине последних. Такой механизм роста реализуется либо вследствие низкой температуры осаждения, либо высокого барьера на краю слоя. Постоянное образование новых слоев на вершинах островков приведет к образованию поверхности с высокой шероховатостью, которая будет увеличиваться на протяжении всего процесса осаждения. В условиях, когда диффузия между слоями очень сильно затруднена, структурные фрагменты закрепляются примерно на том месте, на которое они осели. Такой механизм роста называется самоаффинный рост (Рисунок 39 г). Несмотря на то, что на атомном уровне само-аффинный механизм роста приводит к образованию существенной шероховатости, она несильно увеличивается в процессе утолщения пленки вследствие спонтанности сценария формирования пленки [106].

Подводя итог всему сказанному в обзоре литературы, стоит еще раз подчеркнуть как практическую, так и теоретическую важность поиска новых мультиферроиков, поскольку благодаря открытию новых представителей данного семейства материалов углубляется наше понимание первопричин, обуславливающих возникновение магнитоэлектрического эффекта. В данной работе сделана попытка дополнить ряд тонкопленочных мультиферроидных материалов несколькими новыми представителями путем легирования пленок h-LuFeO_3 и создания их композиций (гетероструктур) с слоями, имеющими более высокий магнитный момент. В основу синтеза тонких пленок и гетероструктур положен метод MOCVD в его новом варианте, отличающемся предложенным нами способом подачи летучих прекурсоров в реактор. Этот метод открывает уникальные возможности для получения тонкопленочных гетероструктур, а также тонких пленок с вертикальным градиентом легирующего катиона, что может быть весьма полезно в некоторых практических применениях.

3. Экспериментальная часть

Экспериментальная работа состояла из следующих логических блоков:

- синтез β -дикетонатов церия, железа, лютетия для их применения в качестве летучих прекурсоров в планируемых осаждениях. Синтез проводили по методике, изложенной в методическом пособии [92];
- апробация нового устройства подачи летучих прекурсоров в систему химического осаждения из пара. В качестве модельной системы были выбраны эпитаксиальные тонкие пленки $\text{CeO}_2(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1-12)$;
- синтез тонких пленок CeO_2 на поверхностях (111) и (100) монокристалла YSZ;
- синтез и исследование микроструктуры тонких пленок h-LuFeO_3 на поверхностях (111) и (001) монокристалла YSZ, а также на подложки YSZ тех же ориентаций с предварительно нанесенным слоем CeO_2 . В ходе данного блока были выполнены следующие задачи:
 - эмпирический подбор оптимального состава смеси прекурсоров для получения однофазных тонких пленок h-LuFeO_3 ;
 - исследование влияния скорости и времени осаждения на фазовый состав и структуру плёнок h-LuFeO_3 ;
 - исследование закономерностей формирования и термодинамической стабильности фазы h-LuFeO_3 на (001) поверхности флюоритных подложек с различными параметрами (YSZ и CeO_2);
 - исследование зависимости сегнетоэлектрических свойств h-LuFeO_3 от вариантности полученных пленок и от напряженности кристаллической структуры методом зондовой микроскопии пьезоэлектрического отклика;
- синтез и исследование микроструктуры и магнитных свойств тонкопленочных гетероструктур и композитов h-LuFeO_3 с магнитными фазами, обогащенными железом: $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и LuFe_2O_4 .

3.1. Получение тонких пленок

Осаждение тонких пленок в работе было осуществлено на MOCVD установке с принципиально новым способом питания (Рисунок 40). Хлопчатобумажная нить (11) проходит через раствор прекурсоров в толуоле (6), который испаряется в зоне отгонки растворителя (9). 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. Непосредственно на входе в обогреваемый кварцевый реактор в газовую смесь аргона с парами прекурсоров вводится кислород в заданной пропорции к аргону. В реакторе происходит разложение паров прекурсоров в зоне подложки, что приводит к образованию 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.

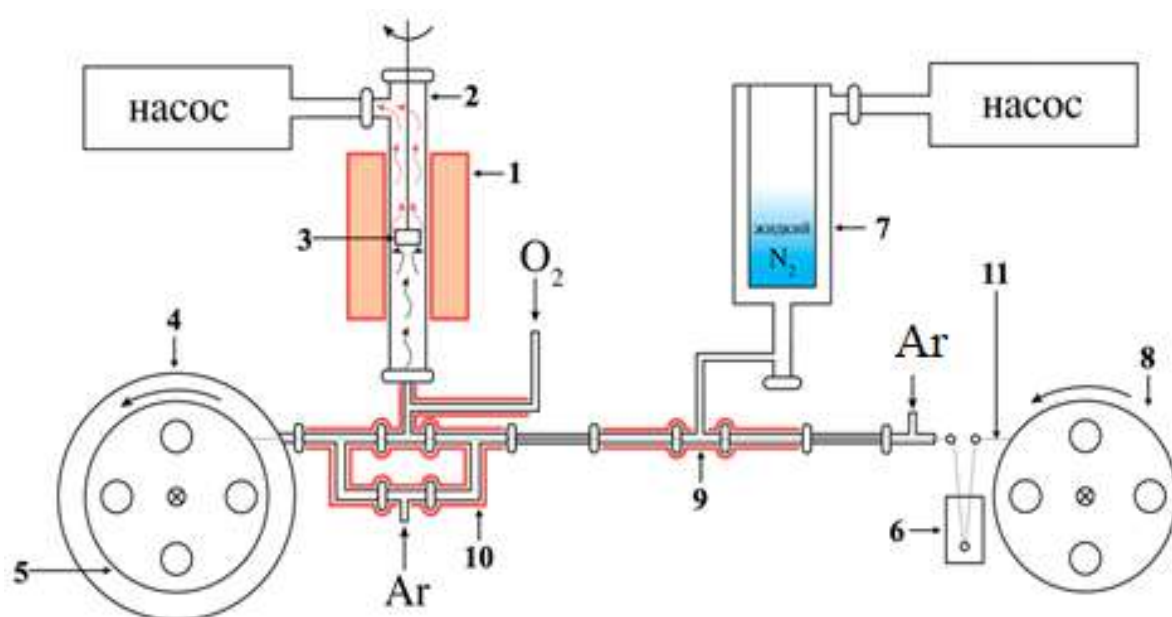


Рисунок 40. Схема MOCVD установки с новым принципом питания. 1 – печь реактора, 2 – кварцевый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимаемой катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – раствор прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка, 9 – зона отгонки растворителя, 10 – зона испарения прекурсоров, 11 – хлопчатобумажная нить [107].

3.2. Методы исследования плёнок

3.2.1. Рентгеновская дифракция

Изучение фазового состава полученных тонких пленок и их кристаллографической ориентации производилось методом рентгеновской дифракции. Исследование образцов было произведено на пятикружном дифрактометре Rigaku Smartlab с вращающимся медным анодом ($\lambda_{K\alpha 1}=1.54046 \text{ \AA}$) мощностью 9 кВт и германиевым двухкристальным монохроматором на первичном пучке (Рисунок 41 а). Для удобства дальнейшего обсуждения примененных в данной работе дифракционных техник стоит ввести понятие дифракционного вектора. Дифракционный вектор ($\vec{q}$) – это разность между волновым вектором вторичного пучка ($\vec{k}'$) и волновым вектором первичного пучка ($\vec{k}$) (Рисунок 41 б). По сути, любой дифракционный эксперимент является сканированием обратного пространства концом дифракционного вектора – когда он пересекает рефлекс, детектор фиксирует резкий скачок интенсивности.

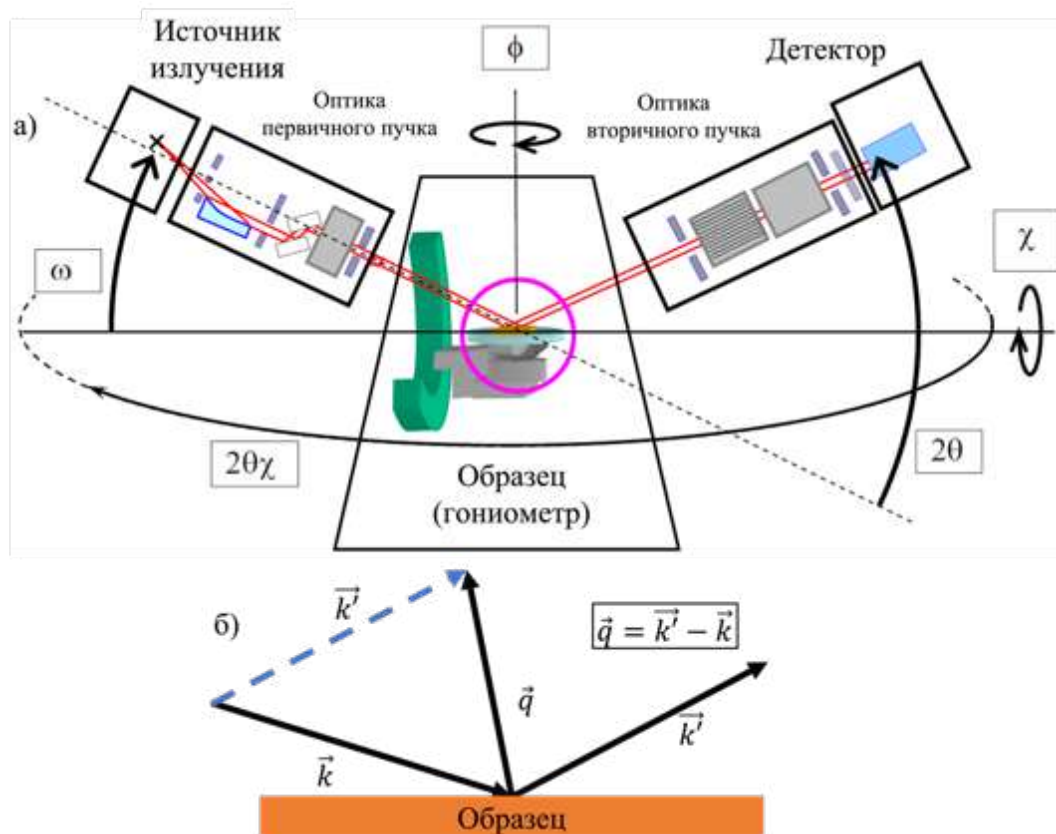


Рисунок 41. (а) Схема пятикружного дифрактометра, оснащенного $2\theta\chi\phi$ -осью [108]. (б) Лучевая диаграмма, изображающая волновой вектор первичного пучка ($\vec{k}$), вторичного пучка ($\vec{k}'$) и дифракционного вектора ($\vec{q}$).

Для определения ориентации кристаллитов пленки в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, а также для анализа напряжений, возникающих в пленках вследствие эпитаксии, применяли технику θ – 2θ сканирования. При данном режиме съемки источник излучения и детектор движутся симметрично относительно плоскости столика дифрактометра ($\omega = \theta$). Дифракционный вектор, таким образом, во время всего процесса оказывается направлен перпендикулярно плоскости подложки и не меняет своего направления, лишь свою длину. Из этого, в свою очередь, следует то, что при θ – 2θ сканировании в отражающем положении оказываются лишь кристаллографические плоскости, расположенные параллельно плоскости столика, на котором находится образец (Рисунок 42 б).

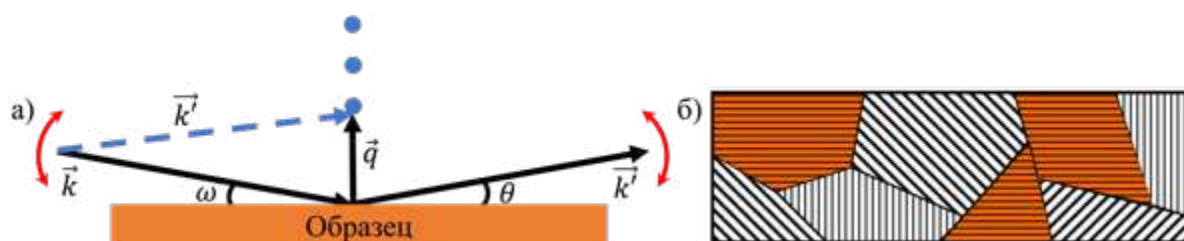


Рисунок 42. (а) Направления волновых векторов первичного, вторичного пучков и дифракционного вектора; красные стрелки отмечают движения осей дифрактометра при θ - 2θ сканировании. (б) Кристаллиты, плоскости которых находятся в отражающем положении при θ - 2θ сканировании.

При наличии в пленке предпочтительного направления роста, перпендикулярного плоскости подложки, на θ - 2θ скане наиболее интенсивно проявляются рефлексы серии межплоскостных расстояний, лежащих в данной плоскости. В то же время на дифрактограмме поликристаллической пленки присутствуют рефлексы, соответствующие всем возможным ориентациям кристаллитов, при этом соотношения их интенсивностей соответствуют таковым у порошка. Смещения рефлексов на θ - 2θ скане текстурированной пленки относительно позиций данных рефлексов в порошковой дифрактограмме свидетельствуют об изменении межплоскостных расстояний в направлении, перпендикулярном пленке, и исходя из этого можно грубо оценить деформацию элементарной ячейки соединения, осажденного на выбранную подложку.

Недостатком описанной техники при ее применении для фазового анализа тонких пленок заключается в очень низкой интенсивности рефлексов, получаемых от поликристаллической части образца (если таковая имеется) вследствие малого

количества отражающего вещества, и, как следствие, невозможность точного определения ее наличия. Для данной цели при анализе пленок использовалась другая дифракционная техника, которая известна в литературе как рентгеновская съемка под скользящим пучком (grazing incidence x-ray diffraction – GIXRD) или 2θ сканирование. При реализации данной техники угол ω фиксируется на малых значениях (от 0.05° до 10°), а θ изменяется в процессе съемки (Рисунок 43). Как видно, при таком режиме съемки конец дифракционного вектора описывает дугу и, таким образом, задевает не только рефлексы плоскостей, параллельных плоскости столика. Кроме того, сигнал, исходящий от образца, существенно усиливается вследствие того, что при малом угле ω существенно большая доля рентгеновского излучения дифрагирует на веществе пленки.

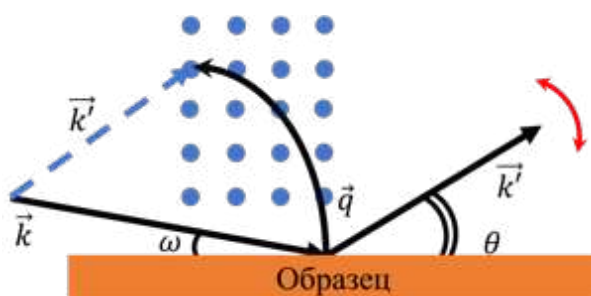


Рисунок 43. Направления волновых векторов первичного и вторичного пучков, и траектория, описываемая концом дифракционного вектора при 2θ сканировании.

Определение фазового состава пленки, ориентации кристаллитов вне плоскости подложки и оценка их структурной напряженности являлись лишь первым шагом на пути к полной характеристике пленок, исследуемых в данной работе. Как было показано, θ – 2θ сканы дают информацию лишь о тех кристаллографических плоскостях, которые параллельны плоскости столика дифрактометра. 2θ сканирование позволяет поймать рефлексы от наклонных плоскостей, но не дает никакой информации об азимутальном распределении кристаллографических плоскостей. Для решения этой задачи применялась техника ϕ сканирования. Суть данного режима съемки заключается в том, что в отражающее положение выводится какая-либо кристаллографическая плоскость, расположенную под наклоном к плоскости столика, а затем образец поворачивается вокруг оси ϕ (Рисунок 44). Здесь стоит отметить, что с целью получения наиболее интенсивного сигнала для съемки выбирают рефлекс с наибольшей структурной амплитудой. Если есть некоторое азимутальное упорядочение элементарных ячеек, на ϕ

скане будут зарегистрированы рефлексы, число которых определяется порядком оси симметрии ячейки, направленной перпендикулярно плоскости подложки.

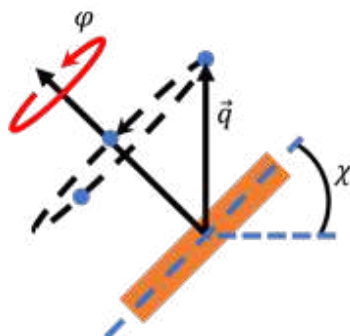


Рисунок 44. Схема с направление осей ϕ и χ при ϕ сканировании, в данном случае изображен вид образца в плоскости «первичный пучок – вторичный пучок».

Главным недостатком данной методики при исследовании азимутальной ориентации зерен в пленке заключается в необходимости наклона образца по оси χ , что неизбежно приводит к тому, что часть первичного пучка проходит мимо него. При этом, чем больше угол χ , тем большая часть излучения не попадает на образец. Практика показывает, что, если значение χ превышает 70° , снимать ϕ скан не целесообразно, поскольку соотношение сигнал/шум будет неудовлетворительным. В случае, когда требовалось исследовать азимутальное распределение кристаллографических плоскостей, но этому мешала необходимость большого наклона образца по χ , в данной работе применяли технику $2\theta\chi$ - ϕ сканирования. Суть данной методики заключается в том, чтобы провести съемку аналогичную θ - 2θ сканированию для кристаллографических плоскостей, расположенных перпендикулярно плоскости столика. Угол ω фиксируется на малом значении (от 0.05° до 1°), а движение детектора происходит вдоль оси $2\theta\chi$. При этом, для того чтобы обеспечить симметричное движение источника излучения и детектора относительно образца происходит одновременное вращение образца вокруг оси ϕ (Рисунок 45). Данная методика лишена обозначенного выше недостатка ϕ сканирования, поскольку на протяжении всего эксперимента пучок под малым углом направлен на образец, вследствие чего не происходит потери интенсивности фиксируемых рефлексов. Вдобавок к возможности исследовать азимутальное распределение кристаллографических плоскостей в тонкой пленке $2\theta\chi$ - ϕ сканирование предоставляет возможность для прямой оценки параметров элементарной ячейки в плоскости подложки, что совместно с результатами θ - 2θ

сканирования позволяет оценить деформацию элементарной ячейки пленки во всех трех направлениях.

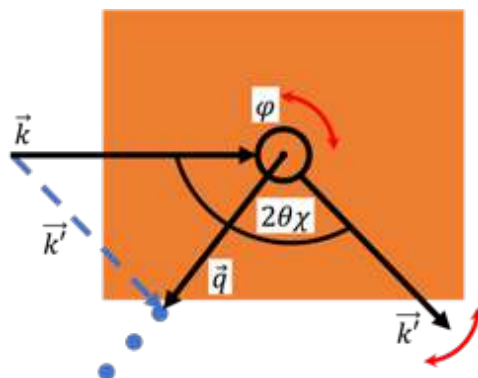


Рисунок 45. Направления волновых векторов первичного, вторичного пучков и дифракционного вектора; красные стрелки отмечают движения осей дифрактометра при $2\theta\chi$ – ϕ сканировании.

3.2.2. Электронная микроскопия

Наряду с рентгенодифракционным анализом для исследования микроструктуры синтезируемых тонких пленок в данной работе применяли растровую и просвечивающую электронную микроскопию (РЭМ и ПЭМ, соответственно). Морфологию поверхности тонких пленок исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Для изучения катионного состава полученных пленок использовали метод рентгеноспектрального микроанализа на микроскопе Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford.

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), оснащенном микроманипулятором Omniprobe (США), применяемом для извлечения ламелей. Ламели исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Tescan 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).

3.2.3. 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.

3.2.4. Микроскопия сегнетоэлектрического отклика

Доменная сегнетоэлектрическая структура пленок h-LuFeO_3 на проводящем подслое из платины исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D (Asylum Research, США). Для измерений использовался зонд НА_FM ETALON (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) с проводящим покрытием $\text{W}_2\text{C}+$, 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 порядка 5%.

3.2.5. СКВИД-магнитометрия

Магнитные свойства образцов исследовались с помощью системы измерения магнитных свойств MPMS7 XL7 (Quantum design) (Рисунок 46). 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. При осцилляциях образца внутри детектирующего элемента, представляющего собой два сверхпроводящих полукольца, соединенные через контакты Джозефсона, генерируется

магнитное поле. Вследствие этого, в сверхпроводящих полукольцах генерируется экранирующий ток, создающий магнитное поле, обнуляющее поле, создаваемое образцом. Таким образом, отклик СКВИД прямо пропорционален магнитному потоку, создаваемому образцом:

$$U = \frac{R}{L} \Phi,$$

где U – измеряемое напряжение, R – внутреннее сопротивление контакта Джозефсона, L – индуктивность сверхпроводящего кольца, Φ – магнитный поток, созданный образцом.

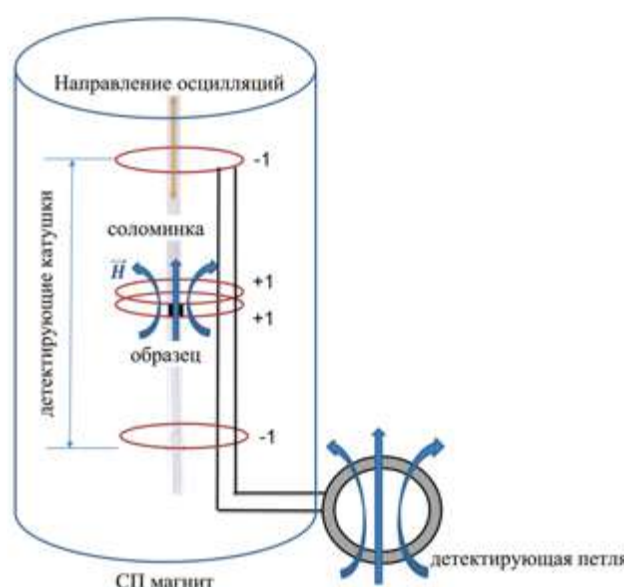


Рисунок 46. Иллюстрация устройства СКВИД [35].

3.3. Расчет энергии связи интерфейсов

Для моделирования энергетической поверхности интерфейсов, исследуемых в данной работе, был применен ранее разработанный метод их математического моделирования. В качестве ключевых факторов, влияющих на энергию интерфейса, рассматривались энергии ковалентных и ионных связей, моделируемые с помощью потенциала Морзе (2), а также энергия Ван-дер-Ваальсовых сил, моделируемая стандартным потенциалом Леннарда-Джонса (3):

$$E_r = D(e^{-a(r-r_{ij})} - 1)^2 \quad (2)$$

$$a = \sqrt{\frac{k_{ij}}{2D}}$$

$$r_{ij} = r_i + r_j$$

$$k_{ij} = 664.12 \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}^3}$$

$$E_{VDW} = D_{ij} \left(-2 \left[\frac{x_{ij}}{r} \right]^6 + \left[\frac{x_{ij}}{r} \right]^{12} \right) \quad (3)$$

$$D_{ij} = \sqrt{D_i D_j}$$

$$x_{ij} = \sqrt{x_i x_j},$$

где D – энергия диссоциации связи (70 ккал/моль), r – расстояние между атомами, r_{ij} – длина химической связи в Å, r_i и r_j – ковалентный радиус атомов в Å, k_{ij} – силовая константа (ккал/моль)/Å², Z_i и Z_j – эффективные заряды атомов, D_{ij} – глубина потенциальной ямы в ккал/моль, D_i и D_j – Ван-дер-Ваальсовы атомные энергии в ккал/моль, x_{ij} – Ван-дер-Ваальсова длина связи в Å, x_j – Ван-дер-Ваальсово атомное расстояние в Å.

Таблица 3. Константы, использованные в расчете.

Элемент	Ковалентный радиус (r_i), Å	Эффективный заряд (Z_i)	Ван-дер-Ваальсово расстояние (x_i), Å	Ван-дер-Ваальсова атомная энергия (D_i), ккал/моль
Lu	1.671	3.271	3.640	0.041
Fe	1.335	2.430	2.912	0.013
O	0.658	2.300	3.500	0.060
Ce	1.841	3.300	3.556	0.013
Al	1.244	1.792	4.499	0.505

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 интерфейса. Финальным результатом процесса моделирования являлась зависимость энергии связи интерфейса от угла разворота кластера пленки. По количеству выраженных минимумов на полученной зависимости

можно судить о количестве эквипотенциальных конфигураций системы пленка/подложка. Угловые положения глобальных минимумов энергии связи интерфейса трактовали как соответствующие устойчивой атомной конфигурации границы пленка/подложка. Результаты моделирования сопоставляли с экспериментальными результатами рентгеновского ϕ сканирования.

4. Обсуждение результатов

4.1. Апробация устройства подачи летучих прекурсоров в CVD систему

Первым этапом данной работы была апробация нового устройства подачи летучих прекурсоров в систему химического осаждения из пара. В качестве модельной системы были выбраны эпитаксиальные тонкие пленки $\text{CeO}_2(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1-12)$, поскольку ранее коллективом лаборатории были подробно изучены кинетические и термодинамические особенности их образования [109].

Вследствие конструкционной необычности нового питателя (Рисунок 40), прежде всего было необходимо убедиться в эффективности доставки летучих прекурсоров в зону осаждения. Для этого была проведена серия осадений тонких пленок CeO_2 , в которой варьировали скорость протяжки нити. Отработанную нить после осаждения замачивали в толуоле для того, чтобы экстрагировать $\text{Ce}(\text{thd})_4$, который мог остаться на ней в результате неполной сублимации. Результаты анализа полученных растворов методом масс-спектро스코пии с индукционно связанной плазмой приведены в таблице 4. Как видно, содержание в них $\text{Ce}(\text{thd})_4$ на 3 – 4 порядка ниже, чем концентрация комплекса в исходном растворе, которая во всех экспериментах составляла $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кроме этого, масс-спектроскопическому анализу подвергался толуол, который накапливался в ходе осаждения в азотной ловушке (Рисунок 40) – концентрация $\text{Ce}(\text{thd})_4$ в нем не превысила $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Полученные результаты наглядно свидетельствуют о том, что прекурсор из питателя практически количественно поступает в реактор.

Таблица 4. Остаточная концентрация $\text{Ce}(\text{thd})_4$ в экстракте из отработанной нити.

Скорость протяжки нити, мм/с	Остаточная концентрация $\text{Ce}(\text{thd})_4$, 10^{-6} моль/л
5	2.07
10	0.5
15	0.93
20	0.57

Из данных рентгеновской дифракции можно видеть, что в первых экспериментах даже при минимальной скорости осаждения (при скорости движения нити 5 мм/с) наблюдался рост ориентации (111) (Рисунок 47). Дальнейшие вариации различных условий осаждения приводили к схожим результатам – получаемые пленки были плохо

закристаллизованы и имели один единственный рефлекс на θ - 2θ сканах, соответствующий $\text{CeO}_2(111)$.

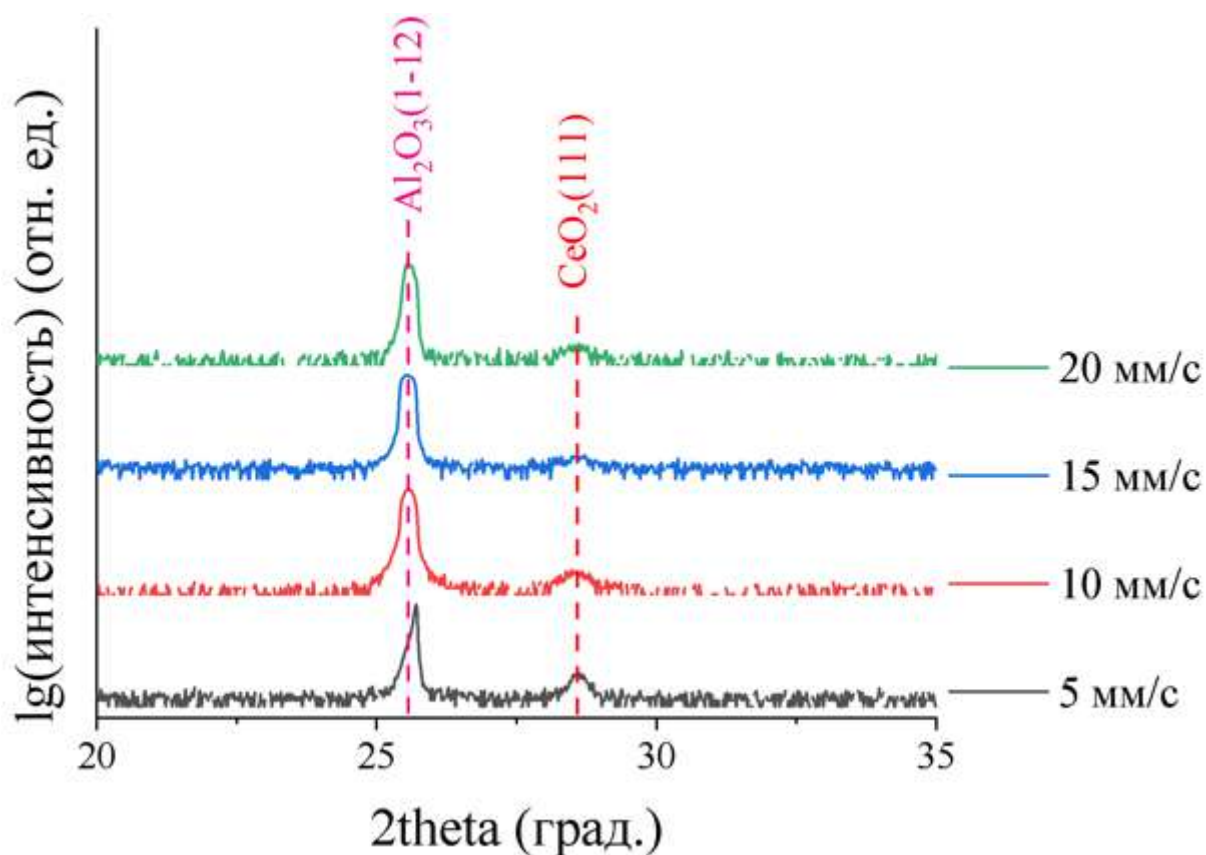


Рисунок 47. θ - 2θ сканы поликристаллических плёнок CeO_2 , полученных при различной скорости протяжки нити.

Как оказалось, причиной этого был сильный перегрев в горячей линии, по которой прекурсор поставлялся в реактор (Рисунок 48 а). Измерение температурного профиля (Рисунок 48 б, черная линия) на данном участке показало наличие значительного превышения необходимой температуры (около 400°C вместо 200°C), а также сильной неравномерности нагрева. Учитывая, что на данном участке в газовую смесь вводился кислород, создавались все условия для преждевременного разложения прекурсора. Иными словами, при осаждении реализовывался режим гомогенной нуклеации – пары прекурсора окислялись до достижения подложки, а пленка росла преимущественно за счет наночастиц CeO_2 , формировавшихся в газовой фазе и оседавших на подложку из газового потока; очевидно, что ориентация таких частиц была совершенно произвольной, что и объясняет не только низкую кристалличность пленок, но и кажущуюся текстуру типа [111] (рефлекс 111 – наиболее интенсивный в дифрактограмме CeO_2).

Таким образом, для дальнейшей работы требовалась оптимизация температурного профиля канала, по которому прекурсор поставлялся в реактор. Оптимальным мы считаем постоянство температуры, не превышающей 210°C , по всей длине горячей линии. На рисунке 48 б красной линией отмечен оптимизированный профиль. Как видно, нам удалось добиться достаточно высокой равномерности нагрева, а потому дальнейшую работу можно было продолжать без опасения, что прекурсор преждевременно разложится или же, наоборот, преждевременно сконденсируется из пара.

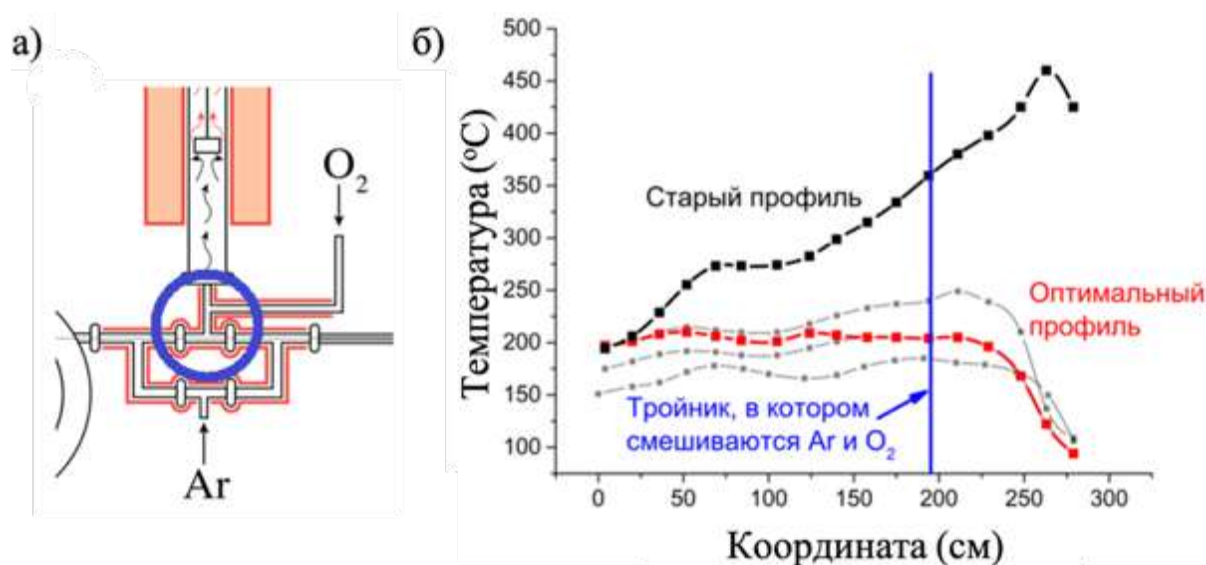


Рисунок 48. (а) Область перегрева – тройник – на схеме питания и (б) температурные профили горячей линии.

В результате проведенной оптимизации температурного профиля удалось устранить проблему преждевременного разложения $\text{Ce}(\text{thd})_4$, о чем говорят результаты рентгеновской дифракции пленок CeO_2 (Рисунок 49). Как видно, некоторая доля (111) ориентации все еще присутствует в пленке, однако рефлекс (001) ориентации стали намного более интенсивными, что говорит о том, что доминируют кристаллиты, в которых направление $\langle 100 \rangle$ перпендикулярно плоскости подложки.

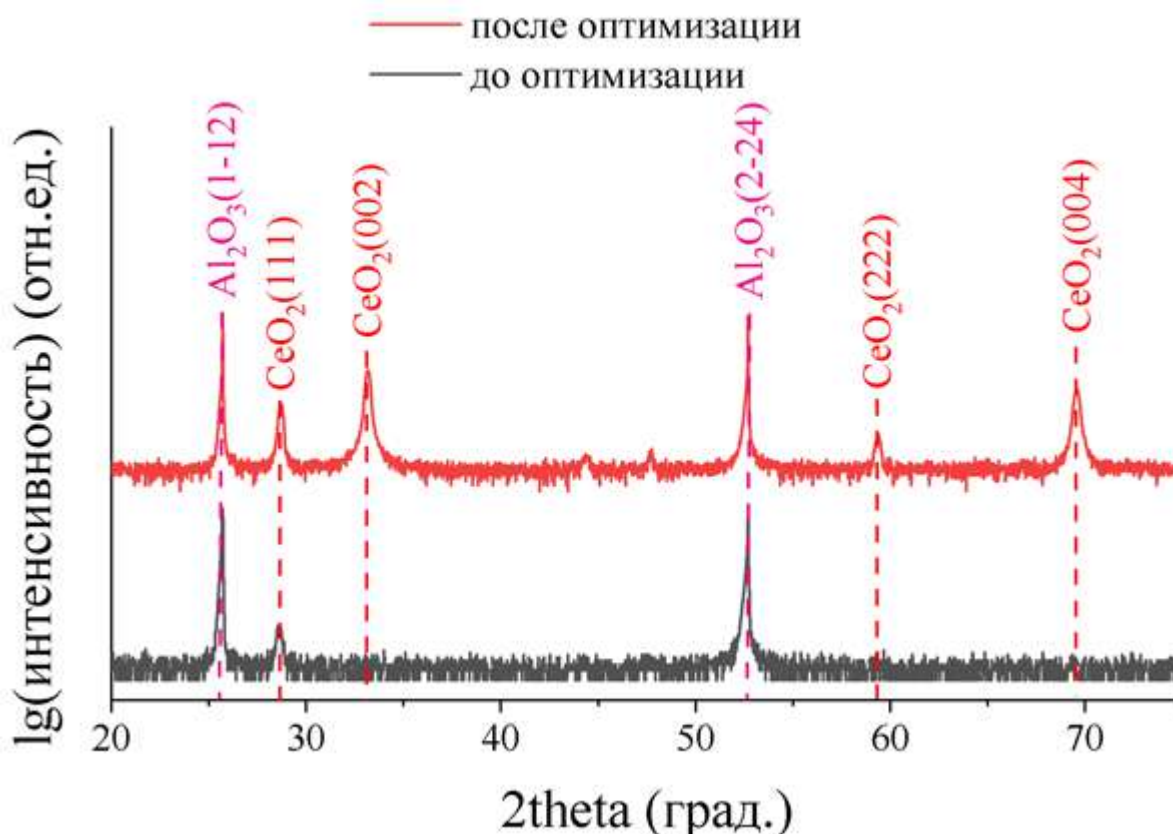


Рисунок 49. θ - 2θ сканы плёнок CeO_2 , полученных до оптимизации температурного режима и после при прочих равных условиях.

Важно пояснить, что различное количественное соотношение (111) и (001) ориентаций кристаллитов в получающихся пленках CeO_2 отражает суммарное влияние кинетического и термодинамического факторов кристаллизации пленок в условиях эпитаксиального взаимодействия с подложкой. Как известно, на R-сапфире CeO_2 может расти двумя различными ориентациями: кристаллографической плоскостью (001), параллельно плоскости подложки, и плоскостью (111), параллельно плоскости подложки. Из литературных данных [109] известно, что увеличению доли ориентации (001) способствует повышение температуры осаждения пленок, а (111) ориентация доминирует при низкой температуре осаждения; кроме того, известно, что повышение скорости осаждения (т.е. увеличение скорости поставки вещества на поверхность роста) также способствует образованию (111) ориентации. Из этих закономерностей можно сделать предварительное заключение, что рост пленок $\text{CeO}_2(001)//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1-12)$ термодинамически выгоден, тогда как $\text{CeO}_2(111)//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1-12)$ обусловлен кинетическими затруднениями. Кроме того, плоскость (111) является неполярной в элементарной ячейке флюорита, и потому именно она ограняет кристалл при его

равновесном росте в отсутствие дополнительного энергетического фактора – эпитаксиальной стабилизации. Эти рассуждения подкрепляются результатами теоретического моделирования интерфейсов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(111)$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(001)$, приведенными на рисунке 50.

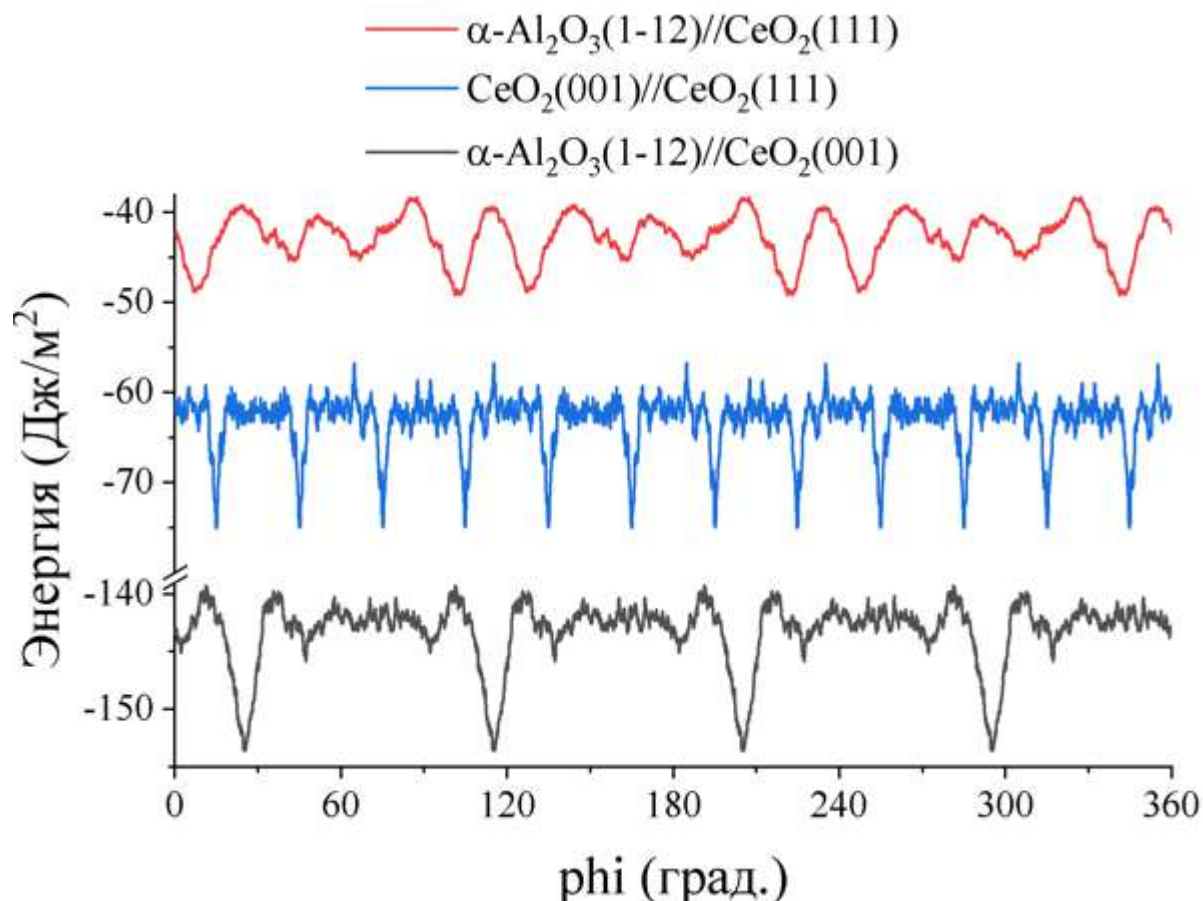


Рисунок 50. Энергетические профили интерфейсов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(111)$ (красная линия), $\text{CeO}_2(111)//\text{CeO}_2(001)$ (синяя линия) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(001)$ (черная линия).

Как видно из сравнения энергетических профилей, интерфейс между (001) гранью CeO_2 и (1-12) гранью сапфира имеет существенно более низкую энергию, чем интерфейс между той же гранью сапфира и (111) гранью CeO_2 , что наглядно свидетельствует о справедливости высказанных выше предположений о влиянии термодинамического и кинетического факторов на ориентацию кристаллитов CeO_2 в тонких пленках. Также важно то, что количество минимумов на рассчитанных энергетических профилях согласуется с теоретической концепцией взаимодействия элементов симметрии соприкасающихся поверхностей. R-плоскость сапфира имеет прямоугольный мотив решетки совпадающих узлов (PCY) и, соответственно, перпендикулярно ей направлена ось симметрии второго порядка, плоскости (001) CeO_2 перпендикулярна ось симметрии

четвертого порядка, плоскости (111) CeO_2 – третьего. Согласно общей концепции, симметрия интерфейса должна включать в себя симметрии поверхностей, которые его образуют, следовательно число эквипотенциальных состояний должно быть равно наименьшему общему кратному порядков взаимодействующих осей симметрии [110], [111]. Согласно данному правилу, интерфейс $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(111)$ должен иметь шесть эквивалентных конфигураций, а $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(001)$ – четыре, что и находит отражение в рассчитанных энергетических профилях (Рисунок 50). Соответствие результатов расчетов общей концепции симметрии интерфейсов, а также, в случае интерфейса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)//\text{CeO}_2(001)$, результатам рентгеновского ϕ сканирования пленки CeO_2 , содержащей (111) и (001) ориентированные кристаллиты (Рисунок 51), говорит о том, что разработанная методика моделирования интерфейсов позволяет получить достоверный результат.

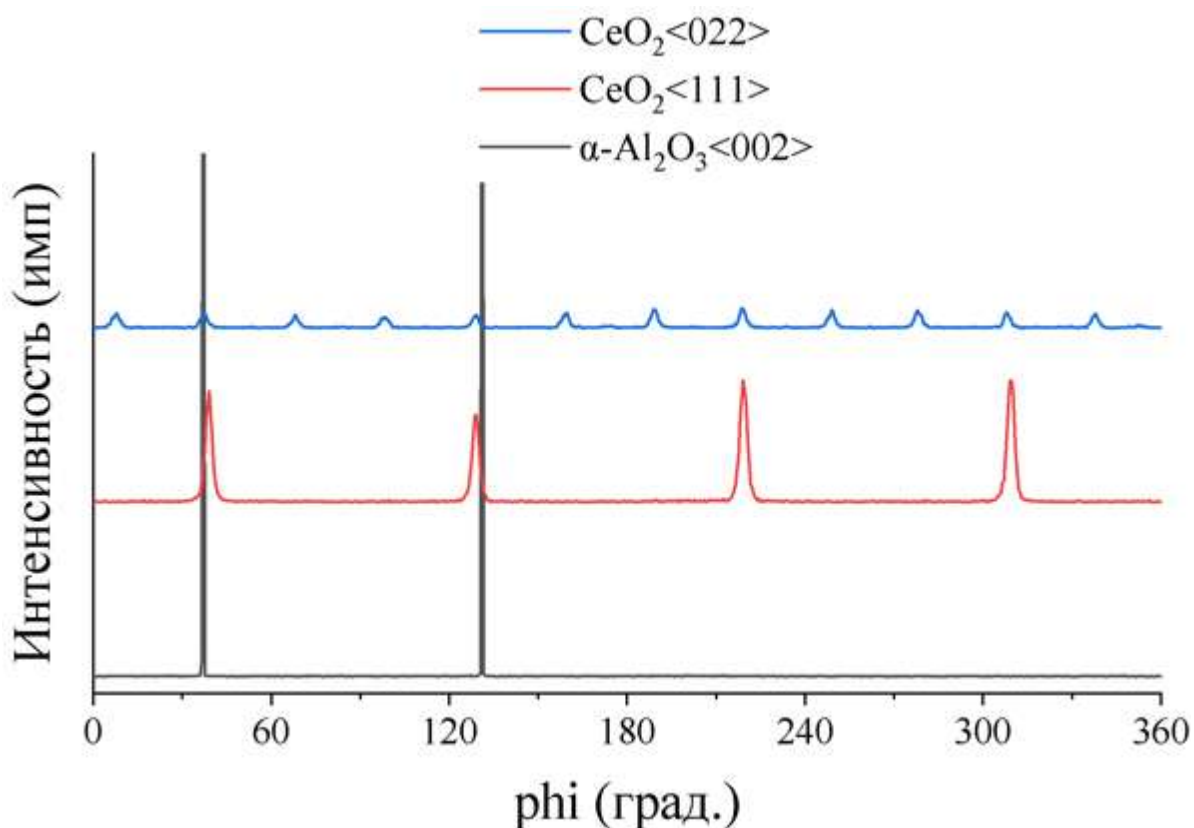


Рисунок 51. ϕ сканы кристаллографических направлений $\text{CeO}_2\langle 022 \rangle$, $\text{CeO}_2\langle 111 \rangle$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\langle 002 \rangle$, демонстрирующие ориентацию кристаллитов $\text{CeO}_2(111)$, $\text{CeO}_2(002)$ на поверхности монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\text{-}12)$.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты позволяют сделать важные заключения о способе формирования (111) ориентации CeO_2 . Сопоставление

энергий интерфейсов $\text{CeO}_2(001)/\text{CeO}_2(111)$ (Рисунок 50, синяя линия) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1-12)/\text{CeO}_2(111)$ (Рисунок 50, красная линия) наглядно показывает, что образование (111) ориентации CeO_2 поверх (001) ориентации CeO_2 является более выгодным с энергетической точки зрения по сравнению с формированием (111) CeO_2 непосредственно на (1-12) грани сапфира. Как видно из ϕ скана кристаллографического направления $\text{CeO}_2\langle 022 \rangle$, именно первый вариант реализуется на практике. Иначе говоря, на поверхности монокристаллического сапфира в первую очередь образуется тонкий эпитаксиальный слой $\text{CeO}_2(001)$, а затем на нем растет пленка $\text{CeO}_2(111)$. Примечателен и тот факт, что как расчет, так и ϕ скан свидетельствуют о вариантной структуре слоя (111) CeO_2 , что также согласуется с концепцией симметрии интерфейсов.

На данном этапе исследования мы преследовали цель установления условий осаждения пленок CeO_2 , содержащих лишь зерна (001) ориентации. Критерием качества получаемых пленок служил текстурный коэффициент (T) ориентации (001), рассчитываемый по уравнению (3), который позволяет оценить ее удельный вес среди всех прочих ориентаций с учетом структурных данных. Для расчета использовались интенсивности рефлексов (002), (111), (004) и (222) на дифрактограммах полученных пленок (I_{exp}^{hkl}), определенные с помощью профильного анализа соответствующих рефлексов, а также их эталонные интенсивности, взятые из порошковой дифрактограммы, хранящейся в базе кристаллографических данных. Таким образом, чем ближе текстурный коэффициент к единице, тем больше в пленке зерен, ориентированных плоскостью (001) параллельно плоскости подложки.

$$T(001) = \frac{\frac{I_{exp}^{002}}{I_{st}^{002}} + \frac{I_{exp}^{004}}{I_{st}^{004}}}{\frac{I_{exp}^{002}}{I_{st}^{002}} + \frac{I_{exp}^{004}}{I_{st}^{004}} + \frac{I_{exp}^{111}}{I_{st}^{111}} + \frac{I_{exp}^{222}}{I_{st}^{222}}} \quad (3)$$

Нами были проведены четыре серии экспериментов, в которых при постоянной скорости питания растущей пленки (скорость движения нити 5 мм/сек) варьировалось парциальное давление кислорода при осаждении: две – для пленок CeO_2 , полученных при 850°C и 900°C, и две – при тех же температурах, но с добавлением в исходный раствор прекурсора 20% мол. $\text{Y}(\text{thd})_3$. Результаты обработки дифрактограмм, представленные в виде зависимости текстурного коэффициента от парциального давления кислорода, приведены на Рисунок 52. Как видно, в экспериментах, которые проводились без добавления $\text{Y}(\text{thd})_3$, повышение температуры осаждения ведет к кардинальному изменению характера зависимости: при 850°C (Рисунок 52 а) тенденция

нисходящая, в то время как при 900°C (Рисунок 52 б) она сменяется на восходящую.

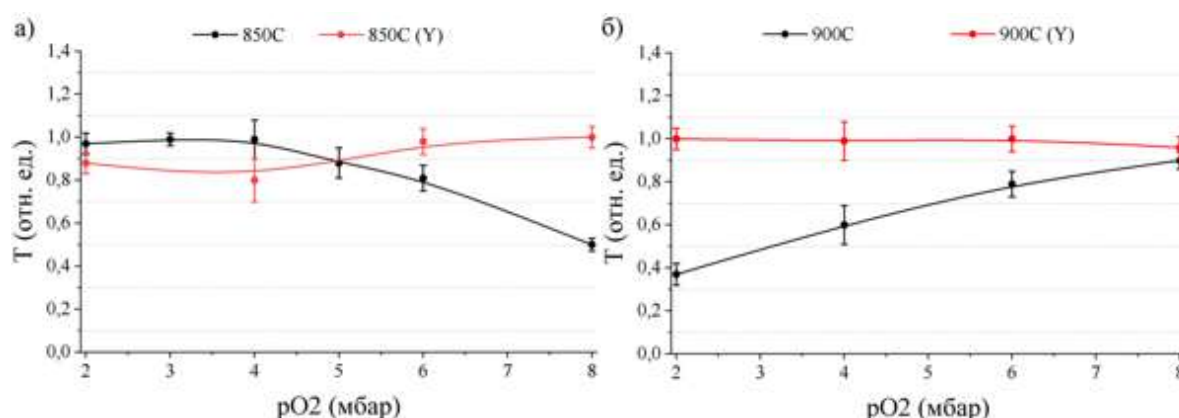


Рисунок 52. Зависимость текстурного коэффициента ориентации (001) CeO_2 от $p(O_2)$ и содержания легирующего компонента (оксида иттрия) при температуре осаждения (а) 850°C и (б) 900°C.

Мы видим объяснение этих результатов в следующем: при 850°C повышение pO_2 увеличивает скорость осаждения при недостаточной поверхностной диффузии, что ведет к формированию большей доли зерен с ориентацией (111). Скорость диффузии, в том числе поверхностной, зависит от температуры экспоненциально и при температуре 900°C становится уже достаточной для равновесной кристаллизации пленки из поступающего на поверхность вещества. Однако, при этой температуре система приближается к pO_2 - T условиям диссоциации CeO_2 , (см. фазовую диаграмму системы $Ce-O_2$, Рисунок 53) и для фазовой стабилизации этого оксида требуется увеличение pO_2 . Диссоциация происходит с образованием равновесной фазы Ce_7O_{12} [112], которая кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе $R3c$ параметром элементарной ячейки $a=6.785(1)$ Å и углом $\alpha=99.42(1)$ [113]. Возникновение зародышей второй фазы ограничивает эпитаксиальный рост основной фазы CeO_2 в равновесной ориентации (001), вследствие чего получает развитие ориентация (111) и другие примесные ориентации. Препятствовать этому следует, повышая pO_2 в реакторе.

Наше предположение о роли диссоциации CeO_2 подтверждается приведенными ниже расчетами, сделанными нами по литературным данным. В работе [114] были подробно исследованы процессы окисления и восстановления порошков CeO_2 , и приведена зависимость кислородной нестехиометрии этого оксида от pO_2 - T условий (4)

$$\frac{x}{0.35 - x} = \left(\frac{10600 \text{ Pa}}{P_{O_2}} \right)^{0.217} \exp \left(\frac{-195.6 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \quad (4),$$

где x – индекс при кислороде в формуле CeO_x .

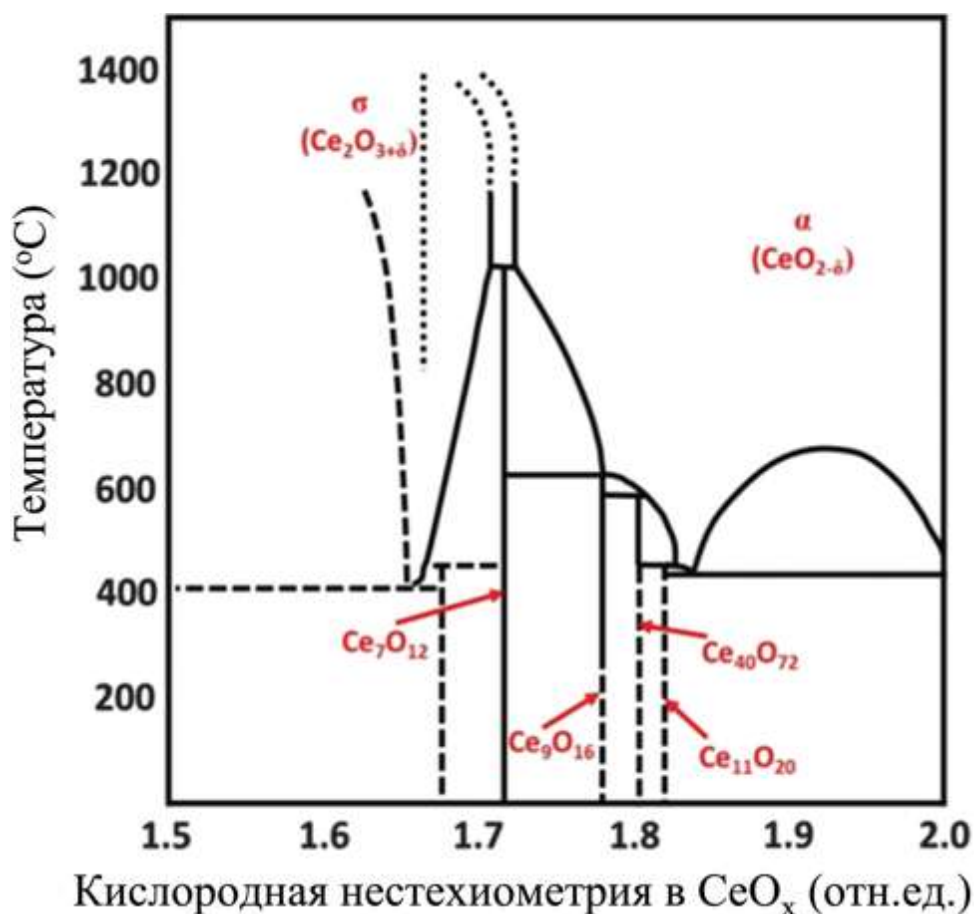


Рисунок 53. Фазовая диаграмма системы Ce-O₂. [114]

Как видно (вставка на рисунке 54 а), с увеличением парциального давления кислорода кислородная нестехиометрия пленок (x), рассчитанная по уравнению (4), уменьшается. Полученные значения x были использованы для расчета межплоскостного расстояния (111) CeO₂ по экспериментальной зависимости, представленной в работе [115]:

$$a_{CeO_2}^{(111)} = \frac{0.4 \cdot x + 5.41}{\sqrt{3}} \quad (5).$$

Мы намеренно вели расчет для межплоскостного расстояния (111), поскольку в нашем случае именно этот рефлекс отвечает поликристаллической компоненте полученных пленок, и, как следствие, он будет более чувствителен к изменению кислородной нестехиометрии. Зависимость межплоскостного расстояния $d_{(111)}$, рассчитанного из уравнения (5) с использованием значений x , в свою очередь рассчитанных по уравнению (4), представлена на рисунке 54 а. Для проверки изначальной гипотезы о стабилизации CeO₂, полученные расчетные межплоскостные расстояния сравнивались с межплоскостными расстояниями $d_{CeO_2}^{(111)exp}$, оцененными

исходя из дифрактограмм тонких пленок (Рисунок 54 б). Как видно, в обоих случаях зависимость параметра от парциального давления кислорода имеет нисходящую тенденцию, что свидетельствует в пользу изначально высказанного предположения о том, что повышение парциального давления кислорода уменьшает кислородную нестехиометрию CeO_2 .

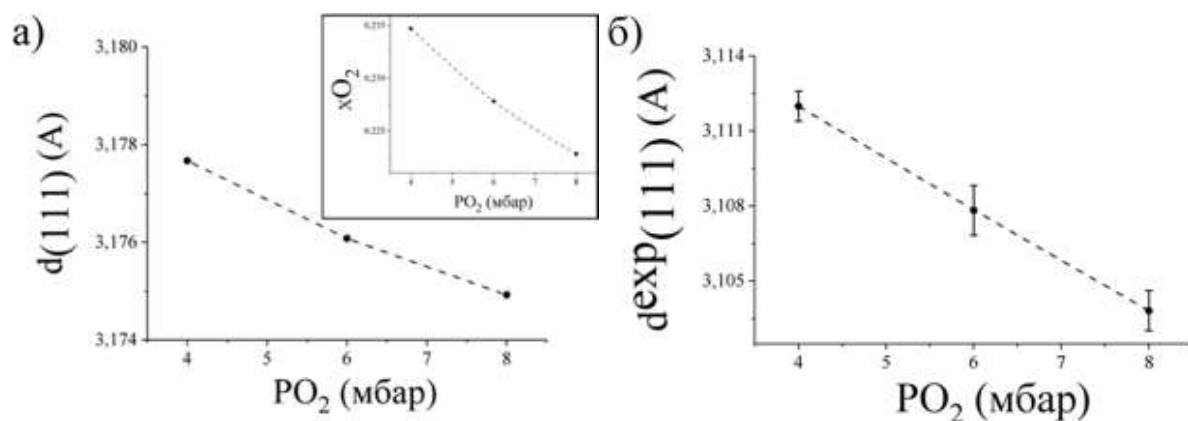
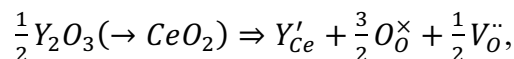


Рисунок 54. (а) Зависимость межплоскостного расстояния (111) CeO_2 от парциального давления кислорода в реакторе при осаждении. Межплоскостные расстояния, вычислены на основании данных о кислородной нестехиометрии (вставка), которая в свою очередь была рассчитана исходя из условия осаждения пленок. (б) Зависимость межплоскостного расстояния (111) CeO_2 , оцененного из дифрактограмм осажденных плёнок, от парциального давления кислорода в реакторе.

Не следует забывать о некоторых допущениях в проведенном расчете. Во-первых, как указывают авторы [115], зависимость (4) была установлена для температурного интервала $1000 - 1900^\circ\text{C}$, тогда как наши пленки были осаждены при 900°C . Более того, уравнение (5) было экспериментально получено для наночастиц CeO_2 , тогда как мы имеем дело с тонкими пленками. С этим связано несовпадение абсолютных величин межплоскостных расстояний, полученных из расчета, с экспериментальными. Тем не менее, мы полагаем, что применённые зависимости вполне могут служить для полуколичественной оценки изменения дефектности пленок. Из полученных данных видно, что кислородная нестехиометрия уменьшается при увеличении $p\text{O}_2$ в зоне осаждения, отводя систему от левого предела области гомогенности CeO_2 (Рисунок 53), при котором происходит диссоциация и который по литературным данным соответствует $x=0.25$ [116]. Заметим также, что реальное $p\text{O}_2$ непосредственно в зоне осаждения пленки может быть несколько ниже задаваемого по датчику давления, поскольку кислород расходуется на окисление прекурсоров. Это соображение

приближает фигуративную точку, отвечающую нашим условиям осаждения, к границе диссоциации фазы CeO_2 (Рисунок 53).

Гетеровалентное легирование оксида церия оксидом иттрия приводит к образованию в пленках кислородных вакансий:



концентрация которых на много порядков выше, чем тепловых, что, в свою очередь, приводит к резкому увеличению скорости поверхностной диффузии. Как следствие, зависимость текстурного коэффициента (Рисунок 52 а, б, красная линия), как от парциального давления кислорода, так и от температуры исчезает, поскольку благодаря легированию при любых условиях осаждения, реализованных в данном исследовании, система обладает достаточной поверхностной диффузионной подвижностью, чтобы прийти к наиболее энергетически выгодному (термодинамически устойчивому) варианту роста пленки. Этот результат подтверждает выводы работы [116].

Таким образом, основными результатами данного этапа работы можно считать успешное освоение нового технологического решения для подачи летучих прекурсоров в CVD-систему и ее применение для получения эпитаксиальных тонких пленок CeO_2 , а также получение ценных данных о формировании тонких пленок CeO_2 , которые были использованы в дальнейшем.

4.2. Синтез и исследование микроструктуры тонких пленок CeO_2 на поверхности (111) и (001) монокристалла YSZ

Следующим шагом стало осаждение тонких пленок CeO_2 на поверхности (111) и (001) монокристалла YSZ. Целью являлось получение подложки, которая, как и YSZ, имела бы структуру флюорита, но отличалась бы увеличенным параметром элементарной ячейки. Далее будет показано, что подложки YSZ с буферным слоем CeO_2 были успешно применены для осаждения на них тонких пленок h-LuFeO_3 . Как известно, получение монокристаллов CeO_2 является весьма нетривиальной задачей вследствие склонности оксида церия к восстановлению при высокой температуре, однако, как было показано ранее (пункт 4.1), получение эпитаксиальных тонких пленок оксида церия является вполне выполнимой задачей. Опираясь на результаты, полученные на первом этапе работы, мы осадили буферный слой оксида церия на подложки YSZ(111) и YSZ(001). Осаждение проводилось параллельно на обе подложки при температуре 850°C и парциальном давлении кислорода 2 мбар, скорость осаждения составляла 2.5

нм/мин. Как видно из θ – 2θ сканов (Рисунок 55), полученные пленки представляют собой ориентированные слои CeO_2 весьма высокого качества, о чем говорит наличие Лауэ-осцилляций по краям рефлексов CeO_2 . Присутствие небольшого количества (111) ориентации ($T(001)=0.998$) в пленке CeO_2 , осажденной на $\text{YSZ}(001)$, как будет показано далее, не мешает реализации дальнейших планов.

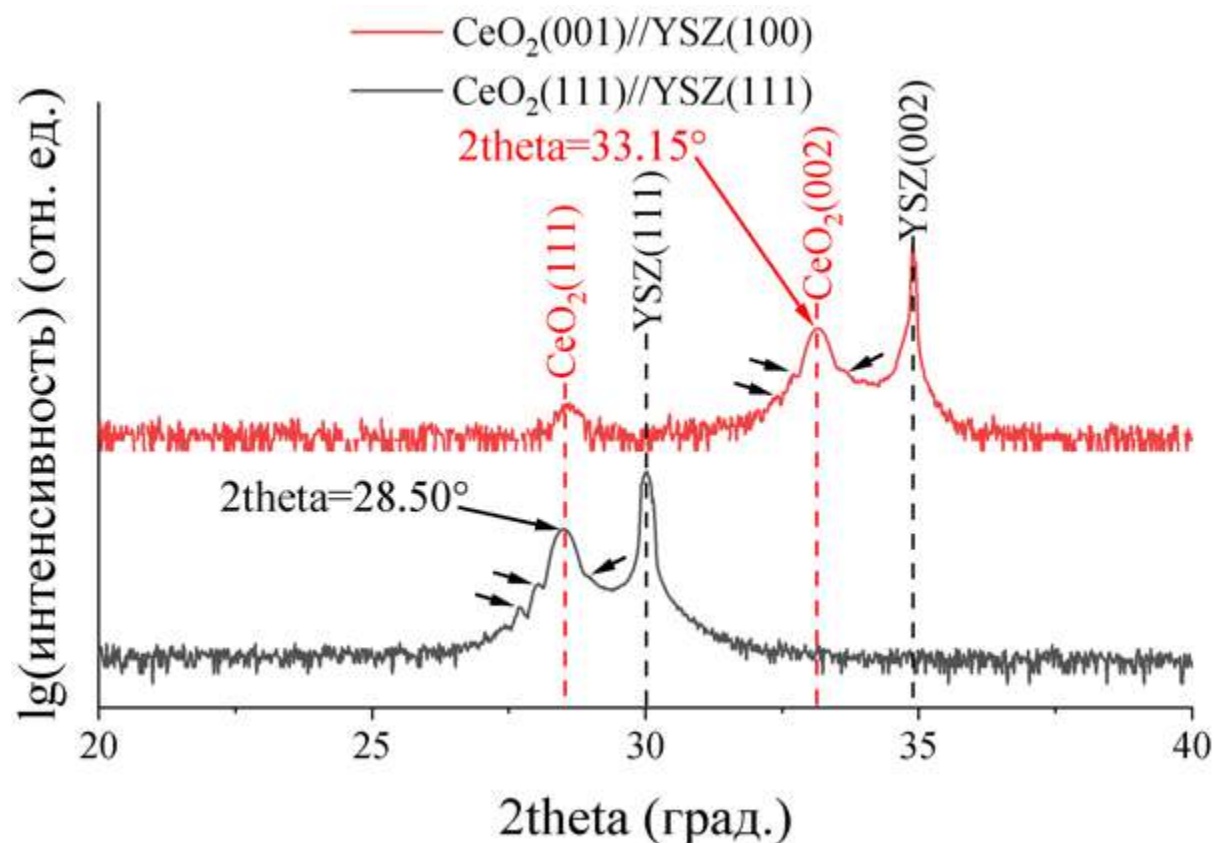


Рисунок 55. θ - 2θ сканы плёнок CeO_2 , полученных на подложках $\text{YSZ}(001)$ (красная линия) и $\text{YSZ}(111)$ (черная линия). Черными стрелками отмечены Лауэ-осцилляции по краям рефлексов CeO_2 .

По результатам рентгеновского ϕ сканирования (Рисунок 56) можно сделать вывод, что на обеих поверхностях YSZ пленка CeO_2 формируется без разворота ячейки в плоскости (реализуется тип эпитаксии «куб на кубе»), что весьма характерно для случаев, когда фазы пленки и подложки имеют одинаковые структуры и близкие параметры элементарных ячеек.

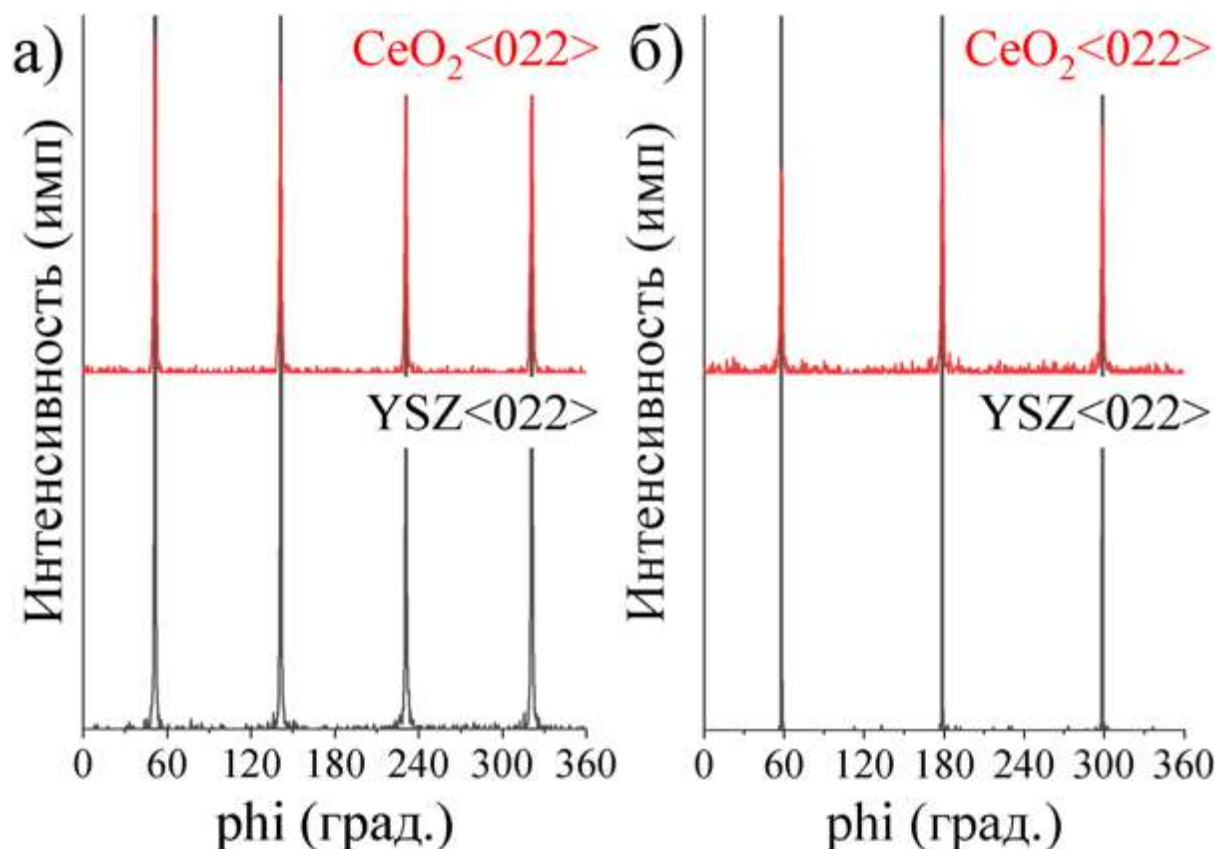


Рисунок 56. ϕ сканы кристаллографических направлений $\text{CeO}_2\langle 022 \rangle$ и $\text{YSZ}\langle 022 \rangle$, показывающие нулевой угол взаимного разворота элементарных ячеек CeO_2 и YSZ в плоскости интерфейса: (а) $\text{CeO}_2(001)//\text{YSZ}(001)$ и (б) $\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$, соответственно.

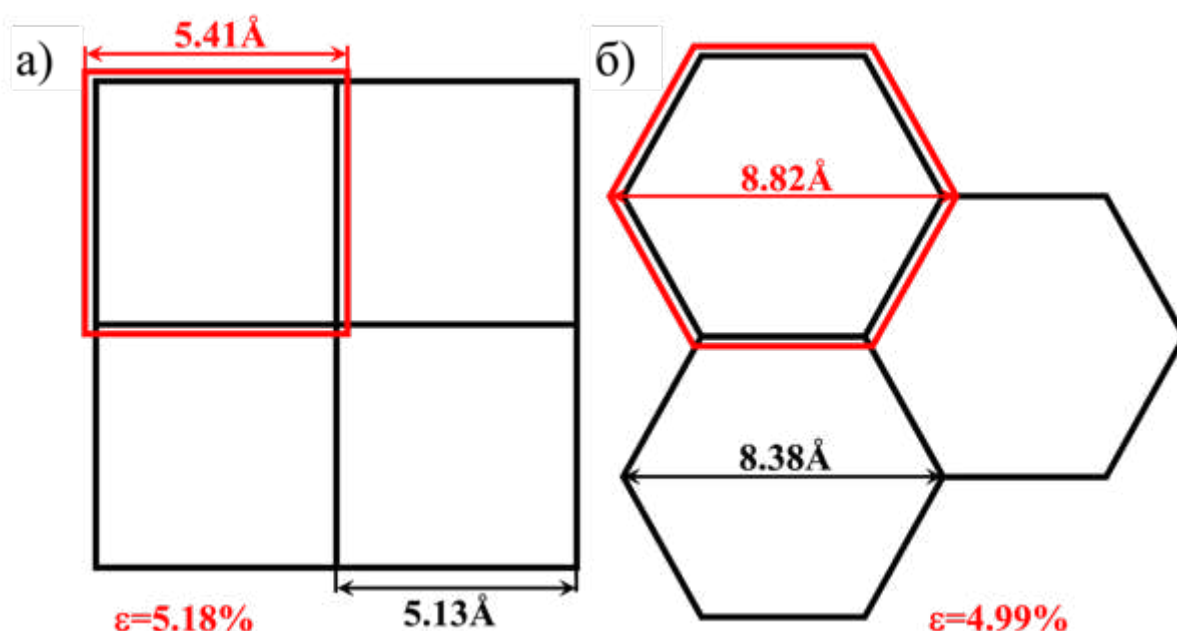
Из совокупности дифракционных данных ($\theta-2\theta$ сканы и ϕ сканы) можно сделать вывод об эпитаксиальном росте CeO_2 и записать следующие эпитаксиальные отношения между пленкой CeO_2 и подложками $\text{YSZ}(001)$ и $\text{YSZ}(111)$:

$\text{CeO}_2(001)//\text{YSZ}(001)$:

$$\begin{cases} \text{CeO}_2(001)//\text{YSZ}(001) \\ \text{CeO}_2\langle 010 \rangle//\text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}$$

$\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$

$$\begin{cases} \text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111) \\ \text{CeO}_2\langle \bar{2}11 \rangle//\text{YSZ}\langle \bar{2}11 \rangle \end{cases}$$



$$\varepsilon = \frac{a_{\text{пленка}} - a_{\text{подложка}}}{a_{\text{подложка}}} \cdot 100 \quad (6)$$

Рисунок 57. Схемы взаимного расположения элементарных ячеек при формировании CeO_2 на поверхности (а) (001) YSZ и (б) (111) YSZ. Также для обоих случаев на рисунке приведены величины рассогласования параметров элементарных ячеек.

Исходя из значения межплоскостного расстояния (002) пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ мы оценили параметр CeO_2 : в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, он составляет $5.400 \text{ \AA}$, что лишь на 0.28% меньше равновесного значения параметра, приведенного в базе данных ($a = 5.415 \text{ \AA}$). В то же время, основываясь на соотношении параметров автономных фаз $a_{\text{YSZ}} = 5.130 \text{ \AA}$ и $a_{\text{CeO}_2} = 5.415 \text{ \AA}$, можно утверждать, что пленка CeO_2 , растущая на подложке YSZ, испытывает сжимающие напряжения. Предполагая эластичный характер деформации пленки (т.е. неизменность объема ее элементарной ячейки), можно утверждать, что сжатие пленки в плоскости интерфейса должно сопровождаться растяжением в перпендикулярном направлении. Наши результаты говорят об обратном: вместо ожидаемого растяжения наблюдается даже некоторое уменьшение параметра ячейки в направлении, перпендикулярном подложке. Это свидетельствует о том, что в пленке произошла релаксация упругих напряжений. Небольшая толщина пленки CeO_2 , определенная нами методом ПЭМ поперечного среза и составляющая всего $\sim 25 \text{ нм}$ (Рисунок 58 а), позволяет исключить дисклинационный механизм релаксации (для этого требуется на

порядок большая толщина пленки) и, напротив, является сильным аргументом в пользу образования дислокаций несоответствия на границе пленка/подложка. Это предположение подтверждается результатами анализа микрофотографий ПЭМ поперечного среза пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ (Рисунок 58). На рисунке 58 б, представляющем собой отфильтрованное изображение микрофотографии, приведенной на рисунке 58 а, хорошо видны обрывы ряда, отмеченные белыми кругами и представляющими собой дислокации несоответствия на интерфейсе с подложкой.

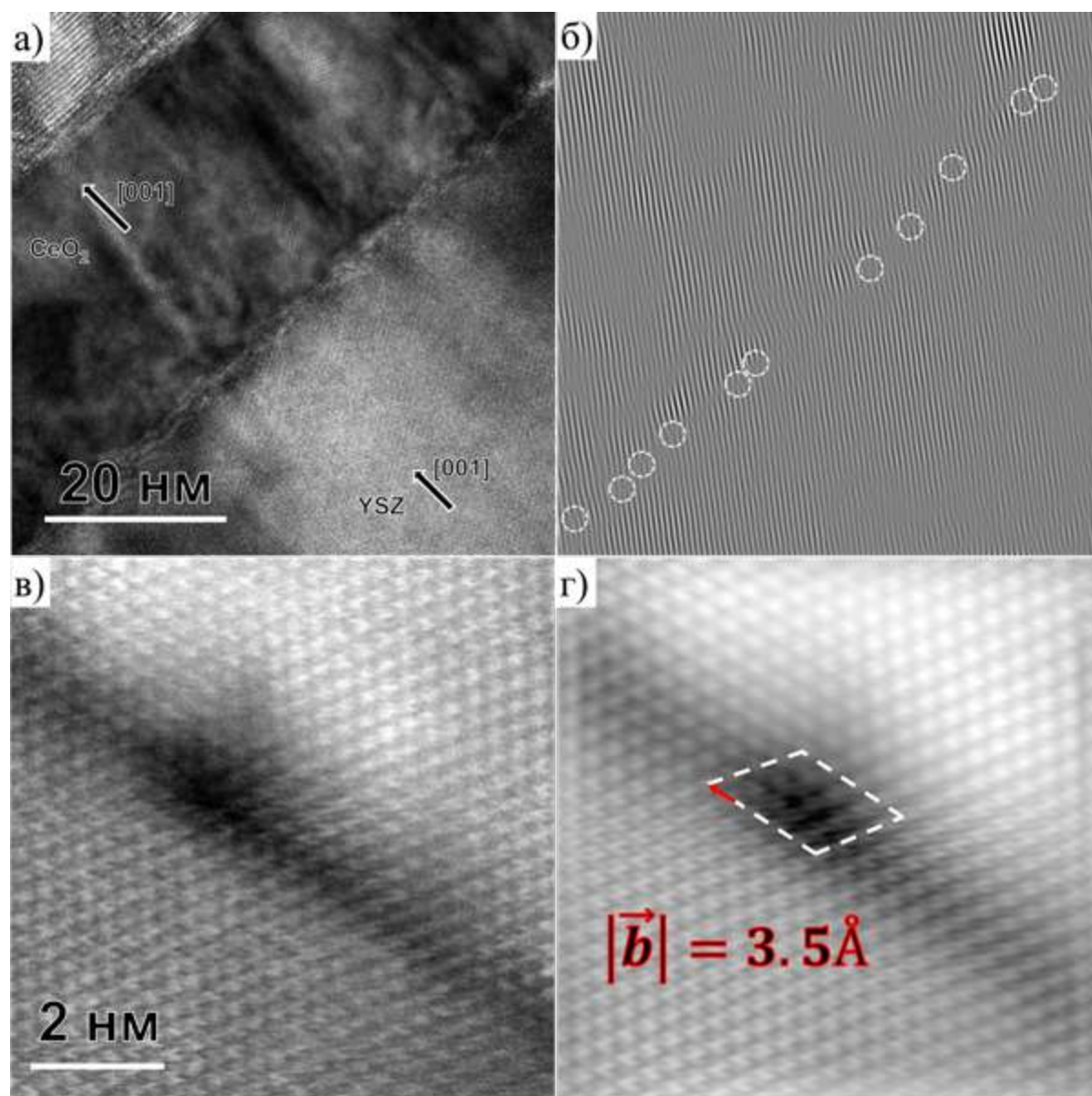


Рисунок 58. (а) Микрофотография поперечного среза тонкой пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ и (б) отфильтрованное изображение, выявляющее дислокации несоответствия (выделены кружками) на интерфейсе между CeO_2 и YSZ . (в) Микрофотография дислокации несоответствия на интерфейсе $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ и

(2) *отфильтрованное изображение данной микрофотографии с отмеченными контуром Бюргерса и вектором Бюргерса.*

Длина проекции вектора Бюргерса на плоскость изображения, оцененная из полученных микрофотографий ПЭМ (Рисунок 58 в, г), составила 3.5 Å. Анализ распределения дислокаций вдоль интерфейса, проведенный путем обработки полученных микрофотографий, позволил установить, что они повторяются примерно через каждые 8.4 нм. Теоретическое расстояние между дислокациями несоответствия (Δ) может быть оценено по следующему уравнению:

$$\Delta = \frac{a_{\text{пленка}}^2}{|a_{\text{пленка}} - a_{\text{подложка}}|} \quad (7)$$

и составляет для интерфейса $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ 9.4 нм. Довольно большое сходство между значениями Δ , полученными при обработке микрофотографий интерфейса и при теоретической оценке, говорит, что энергия, возникающая вследствие напряжений на интерфейсе, практически полностью компенсирована за счет образования дислокаций несоответствия, а не за счет равномерного распределения упругих напряжений, что и приводит к отсутствию изменения параметра в пленке CeO_2 по сравнению с его равновесным значением. Стоит отметить, что в пленке $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$ величина межплоскостного расстояния (111) составляет 3.129 Å, против 3.126 Å у ненапряженного CeO_2 – расхождение составляет лишь 0.08%, следовательно, в данном случае можно сделать те же выводы. Также важно отметить, что величина $d_{(111)}$ пленки CeO_2 , синтезированной при парциальном давлении кислорода 2 мбар довольно хорошо ложится на экстраполяцию зависимости, приведенной на рисунке 54 б, что также служит дополнительным подтверждением релаксированности пленки.

Результаты атомно-силовой микроскопии показывают, что полученные пленки CeO_2 имеют весьма гладкую поверхность: в случае пленки $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$ можно считать, что шероховатость поверхности практически не изменилась (и даже несколько уменьшилась) по сравнению с поверхностью подложки, на которую проводили осаждение (Рисунок 59 а, в). В случае $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ (Рисунок 59 б, г) наблюдается значительное увеличение шероховатости поверхности по сравнению с исходной подложкой, которое, вероятно, вызвано образованием на поверхности (001) CeO_2 некоторого количества кристаллитов CeO_2 с ориентацией (111) (см пункт 4.1).

Однако значение средней квадратичной шероховатости (R_q) 1.00 нм все же является приемлемым для дальнейшего осаждения эпитаксиальных пленок.

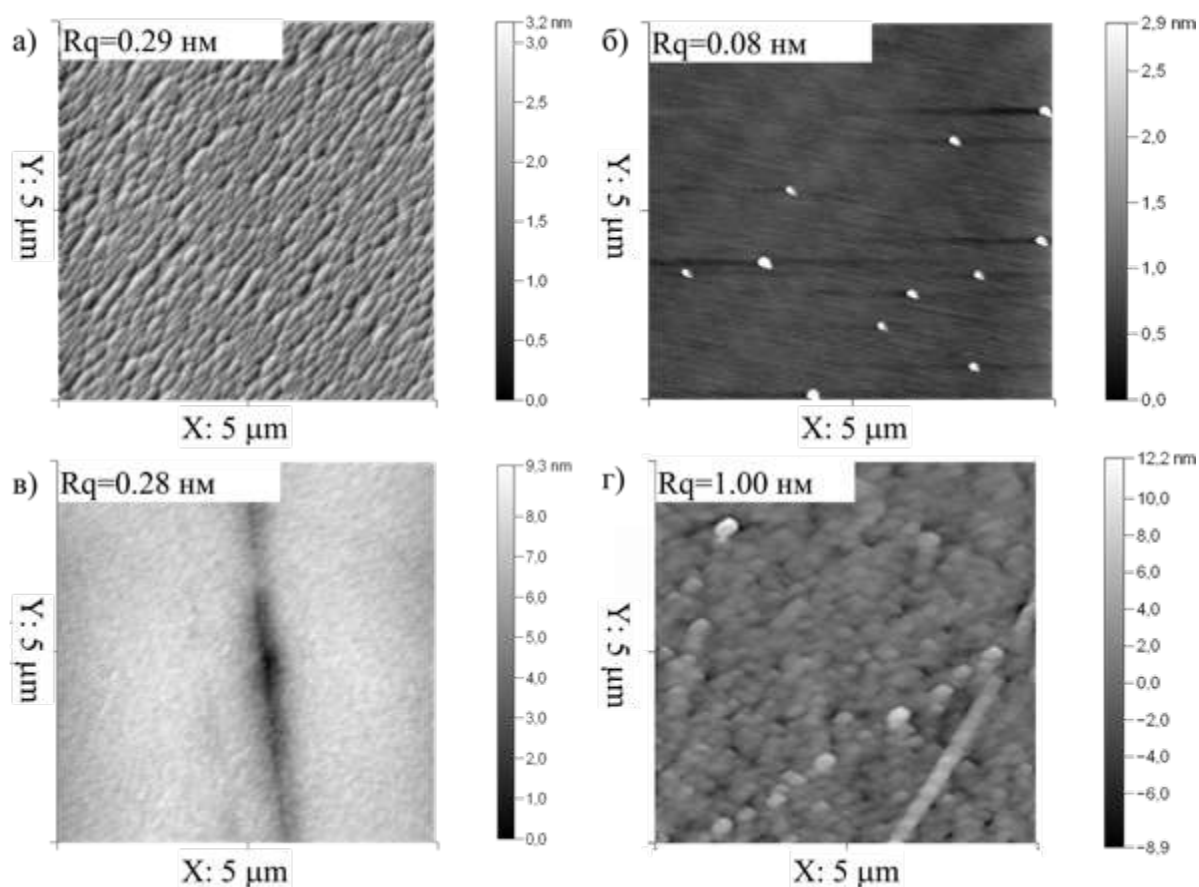


Рисунок 59. Снимки атомно-силовой микроскопии поверхности подложек YSZ (а) (111) и (б) (001), и поверхности пленок (в) $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$ и (г) $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$.

Таким образом, можно считать, что на данном этапе удалось выполнить поставленную задачу – получить подложку для дальнейших осадений h-LuFeO_3 , изоструктурную YSZ и обладающую увеличенным параметром элементарной ячейки.

4.3. Тонкие пленки $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$, $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$: синтез, исследование микроструктуры и сегнетоэлектрических свойств

После изучения особенностей установки и наладки правильного теплового режима по пути транспорта прекурсоров стали возможны осадения плёнок h-LuFeO_3 , являвшиеся изначальной целью данной работы. Задачами данного этапа являлись: 1) установление оптимального соотношения прекурсоров для получения однофазных

пленок h-LuFeO_3 , 2) изучение особенностей формирования h-LuFeO_3 на поверхностях с различной симметрией и демонстрация ее (симметрии поверхности) влияния на термодинамическую устойчивость фазы h-LuFeO_3 . Отдельно ставится вопрос о влиянии ориентации и микроструктуры пленок h-LuFeO_3 на их сегнетоэлектрические свойства.

4.3.1. Оптимизация состава раствора прекурсоров для осаждения h-LuFeO_3

Инконгруэнтность метода MOCVD при осаждении двухкомпонентной (по металлическим компонентам) фазы LuFeO_3 делает необходимой предварительную работу по нахождению оптимального соотношения Fe/Lu в растворе прекурсоров, дающем соотношение в плёнке 1/1. Для этого были проведены серии осадений на подложку MgO при различных парциальных давлениях кислорода, в которых варьировалось молярное соотношение Fe/Lu в исходном растворе прекурсоров. Полученные пленки растворяли в азотной кислоте, после чего разбавленный раствор нитратов анализировали методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (ICP MS).

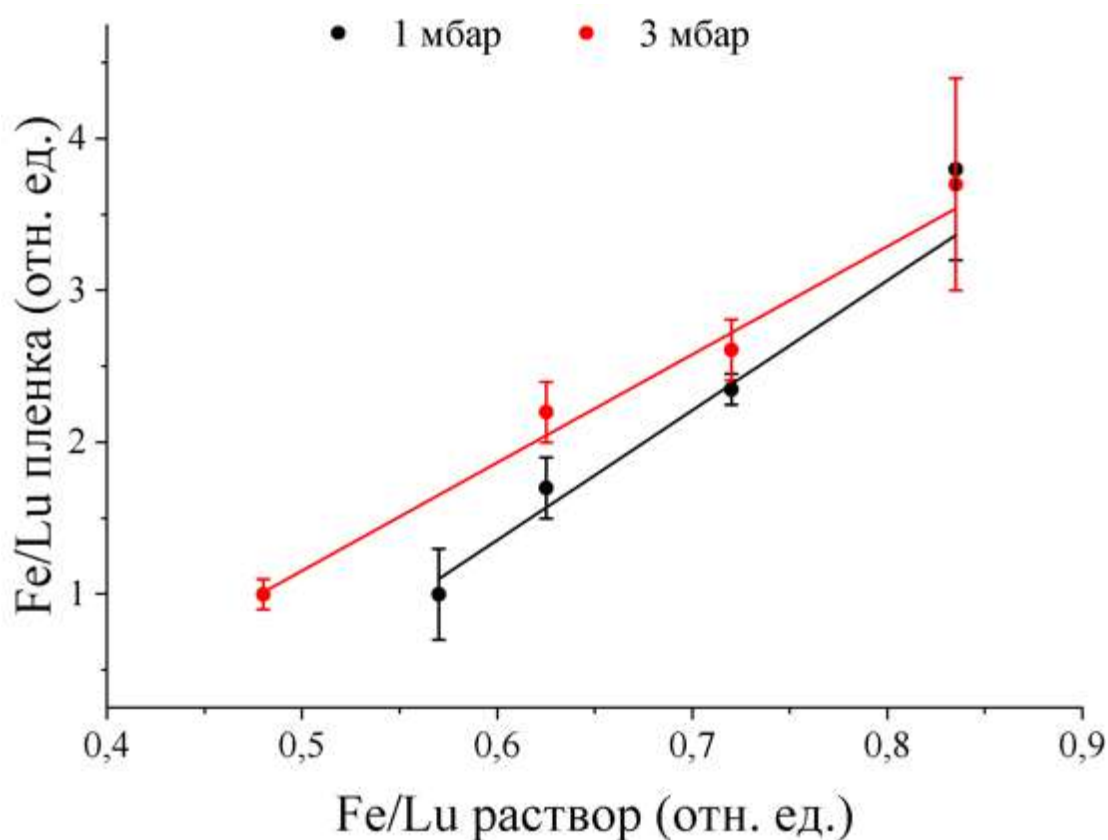


Рисунок 60. Зависимости соотношения Fe/Lu в плёнках « LuFeO_3 » от состава раствора прекурсоров при разных парциальных давлениях кислорода в реакторе MOCVD.

По результатам анализа методом ICP MS (Рисунок 60) был сделан вывод, что лютеций переходит из пара прекурсоров в пленку всегда в меньшем количестве по сравнению с железом. Этот факт могут объяснить следующие предположения:

1. Прекурсор лютеция ($\text{Lu}(\text{thd})_3$) не полностью испаряется с нити. Этот факт подтверждён методами РСМА и РЭМ: на рисунке 61, видно, что некоторое количество кристалликов прекурсора действительно остается на нити. Вероятно, это можно было бы исправить повышением температуры зоны испарения прекурсоров, но в этом случае перегорает носитель – хлопковая нить.

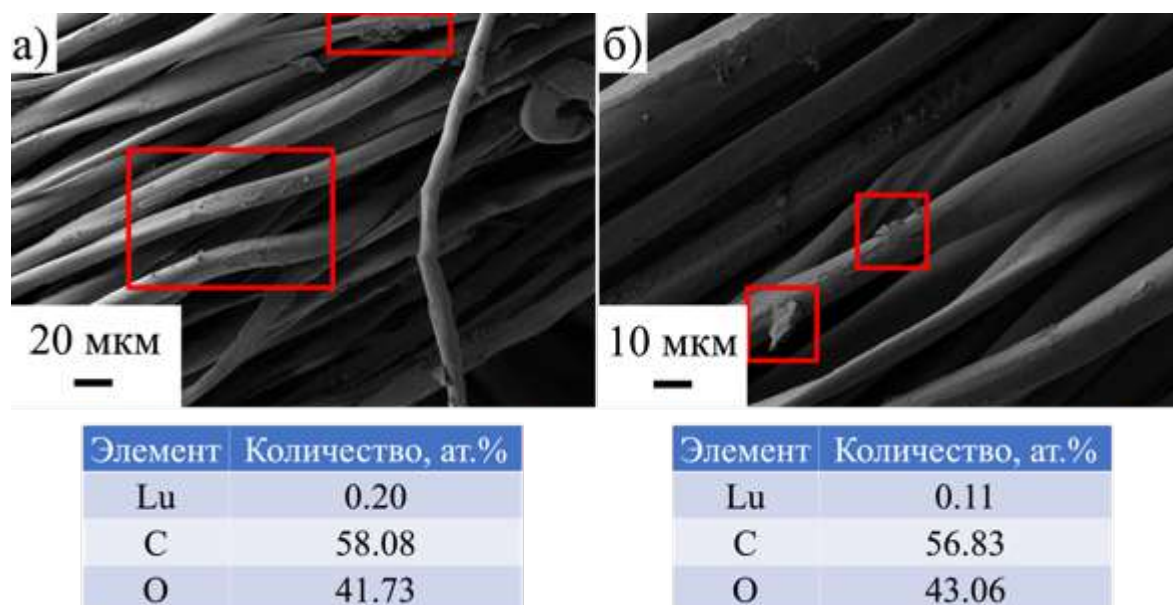


Рисунок 61. Микрофотографии и данные РСМА с нити (а) после прохождения секции испарения растворителя и (б) после испарения прекурсора. Синим показаны частицы прекурсора $\text{Lu}(\text{thd})_3$.

2. В реакторе $\text{Lu}(\text{thd})_3$ термически разлагается слишком рано (тогда может реализовываться режим гомогенной нуклеации).

3. Скорость окисления $\text{Fe}(\text{thd})_3$ превышает скорость окисления $\text{Lu}(\text{thd})_3$.

4. Диффузионное проникновение Lu-содержащих частиц через приподложечный барьерный слой происходит с меньшей скоростью, чем Fe-содержащих частиц, вследствие их большей молекулярной массы. Здесь мы сознательно не употребляем термин «Lu-прекурсор» и «Fe-прекурсор», поскольку механизм процесса окислительного термолитиза на подложке или вблизи нее неизвестен. Наиболее вероятным является термолитиз вблизи подложки с последующим диффузионным

проникновением оксидных зародышевых частиц, имеющих размер в несколько элементарных ячеек, сквозь барьерный слой. Однако, вне зависимости от химического состава диффундирующих частиц, очевидно, что Lu-содержащие частицы имеют большую молярную массу и диффундируют сквозь барьерный слой медленнее. Из молекулярных основ массопереноса известно [117], что отношение коэффициентов диффузии двух различных частиц через барьерный слой

$$D_1/D_2 = (M_2/M_1)^{1/2},$$

где M_1 и M_2 – соответствующие массы диффундирующих частиц. Если диффундирующими частицами являются молекулы дипивалоилметанатов железа и лютеция, то $D_{Fe(thd)_3}/D_{Lu(thd)_3} = 1,09$, если же диффундирующими частицами являются образовавшиеся в паре оксиды, то $D_{Fe_2O_3}/D_{Lu_2O_3} = 1,58$.

Выбирая между перечисленными возможными причинами инконгруентности, мы отдаем предпочтение предположениям 3 и 4, поскольку а) расхождение в составах пленки и раствора прекурсоров сильно зависит от pO_2 (см. Рисунок 60), т.е. скорость процесса окисления является сильнодействующим фактором, и б) различие в коэффициентах диффузии бесспорно существует.

В итоге были установлены соотношения $Fe(thd)_3/Lu(thd)_3$ в растворе, дающие при осаждении стехиометрический катионный состав пленки $LuFeO_3$: они составляют 1/1.8 для $pO_2 = 1$ мбар, и 1/2 для $pO_2 = 3$ мбар при $T_{осажд} = 900^\circ C$.

4.3.2. Синтез и исследование микроструктуры тонких пленок h-LuFeO₃/YSZ и h-LuFeO₃/CeO₂/YSZ

В первую очередь с использованием оптимального соотношения прекурсоров было проведено параллельное осаждение $LuFeO_3$ на монокристаллические подложки YSZ(111) и YSZ(001) при температуре в реакторе $900^\circ C$ и парциальном давлении кислорода 1 мбар. Согласно данным атомно-силовой микроскопии толщина полученных пленок составляла ~60 нм. Из данных рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что как на YSZ(111), так и на YSZ(100) формируется гексагональная модификация $LuFeO_3$, при чем в обоих случаях пленки имеют четко выраженное приоритетное направление роста: направление $\langle 001 \rangle$ h- $LuFeO_3$ перпендикулярно плоскости подложки (Рисунок 62). Изначально идея провести осаждение $LuFeO_3$ на поверхность (001) монокристалла YSZ возникла с целью получить ромбическую модификацию феррита лютеция в виде тонкой пленки, однако результаты эксперимента показали иное. Видно,

что на дифрактограмме пленки $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ присутствует рефлекс, соответствующий плоскости (201) ромбической модификации LuFeO_3 , однако, как будет наглядно доказано позднее, она образовалась поверх гексагонального слоя, после того, как критическая толщина была превышена.

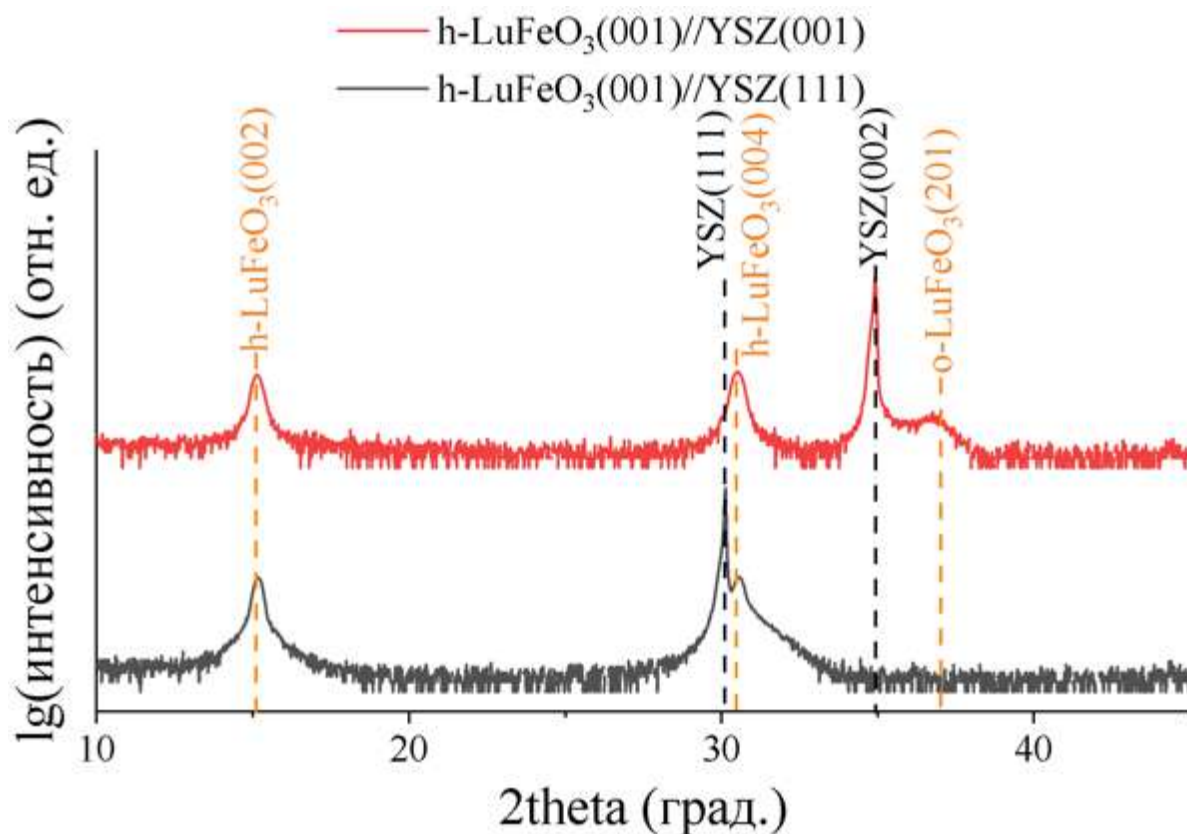


Рисунок 62. θ – 2θ сканы пленок $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ (красная линия) и $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ (черная линия).

Примечателен тот факт, что в плоскости подложки $h\text{-LuFeO}_3$ также имеет четко выраженную ориентацию как на (111), так и на (100) поверхности YSZ, как это следует из ϕ сканов (Рисунок 63). Для дальнейшего обсуждения результатов рентгеновского ϕ сканирования стоит вспомнить, что кристаллическая структура $h\text{-LuFeO}_3$ принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3mc$. Поворотной-винтовой осью 6_3 направлена вдоль кристаллографической оси c и, таким образом, в синтезированных плёнках перпендикулярна плоскости подложки. Действуя на слой с треугольной симметрией данный элемент симметрии поворачивает его на 60 градусов и смещает на половину вектора трансляции, направленного в данном направлении (в случае $h\text{-LuFeO}_3$ направление – это кристаллографическая ось c). Отсюда становится понятным наличие шести рефлексов на ϕ скане пленки $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ (Рисунок 63 г) – на самом

деле эти отражения принадлежат двум семействам плоскостей в элементарной ячейке $h\text{-LuFeO}_3$ (на каждое – по три рефлекса через 120°), переводимым друг в друга осью симметрии 6_3 . Однако, в случае пленки $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(001)$ на ϕ скане наблюдается двенадцать рефлексов вместо шести (Рисунок 63 б). Анализ совокупности данных, полученных с помощью рентгеновской дифракции, просвечивающей микроскопии и дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD), позволил выяснить, что на поверхности (001) монокристалла YSZ $h\text{-LuFeO}_3$ формирует вариантную структуру – пленку, состоящую из кристаллитов, одинаково ориентированных в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, и имеющих несколько определенных вариантов разворота в плоскости подложки (в данном случае – два) [16].

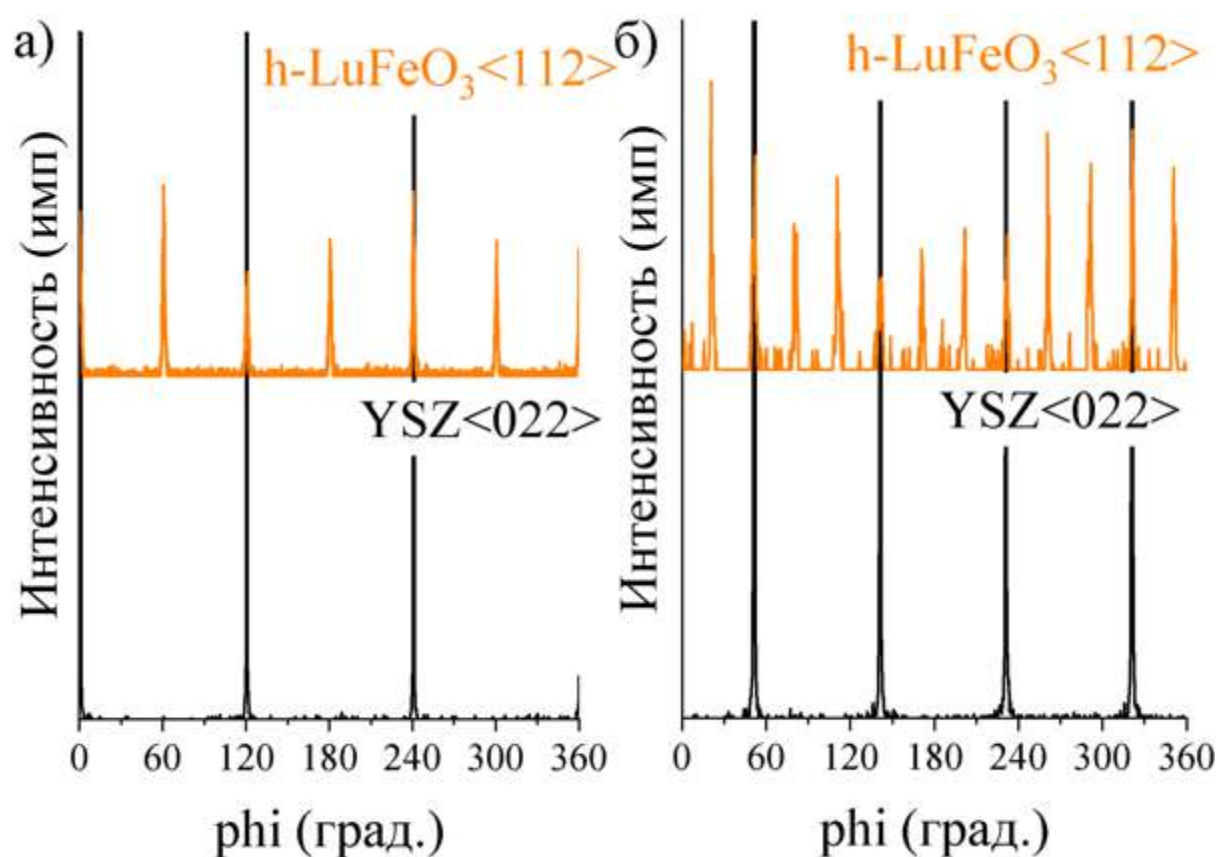


Рисунок 63. ϕ сканы кристаллографических направлений $h\text{-LuFeO}_3\langle 112 \rangle$ и $\text{YSZ}\langle 022 \rangle$ показывающие взаимную ориентацию в плоскости ячеек $h\text{-LuFeO}_3$ и YSZ в пленках (а) $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111)$ и (б) $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(001)$.

На основании результатов ϕ и θ - 2θ сканирования можно записать следующие эпитаксиальные отношения:

$h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111)$:

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(111) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{YSZ}\langle \bar{2}11 \rangle \end{cases}$$

$h\text{-LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(001)$:

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(001) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}$$

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(001) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 100 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}$$

Данный экспериментальный результат согласуется с результатами анализа рассогласований параметров элементарных ячеек YSZ и $h\text{-LuFeO}_3$, вычисленных по формуле (6). Оказывается, что на поверхности (111) возможна лишь одна конфигурация интерфейса $h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ (Рисунок 64 а), в то время, как на (001) возможны два варианта разворота ячейки $h\text{-LuFeO}_3$, имеющие одинаковую величину рассогласования и повернутые друг относительно друга на 30° в плоскости подложки (Рисунок 64 б, в).

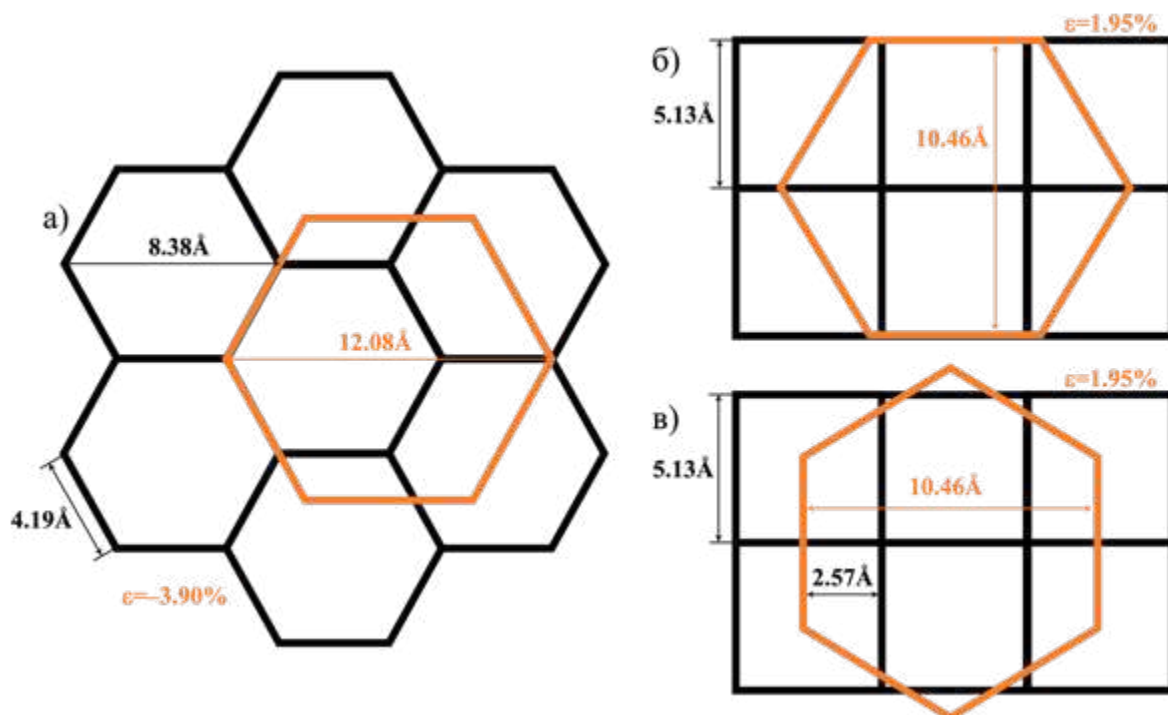


Рисунок 64. Варианты конфигураций интерфейсов (а) $h\text{-LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(111)$ и (б), (в) $h\text{-LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(001)$ с приведенными значениями рассогласования параметров элементарных ячеек (ϵ) $h\text{-LuFeO}_3$ и YSZ. Оранжевым цветом отмечен контур ячейки $h\text{-LuFeO}_3$, черным – YSZ.

Результаты теоретических расчетов также согласуются с экспериментальной картиной. Как видно, рассчитанные зависимости энергии связи интерфейса от угла поворота кластера пленки демонстрируют наличие четко различимых минимумов,

количество которых определяется симметрией интерфейса: в случае интерфейса $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ – три минимума (Рисунок 65 а), а в случае $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ – двенадцать минимумов (Рисунок 65 б, черная линия).

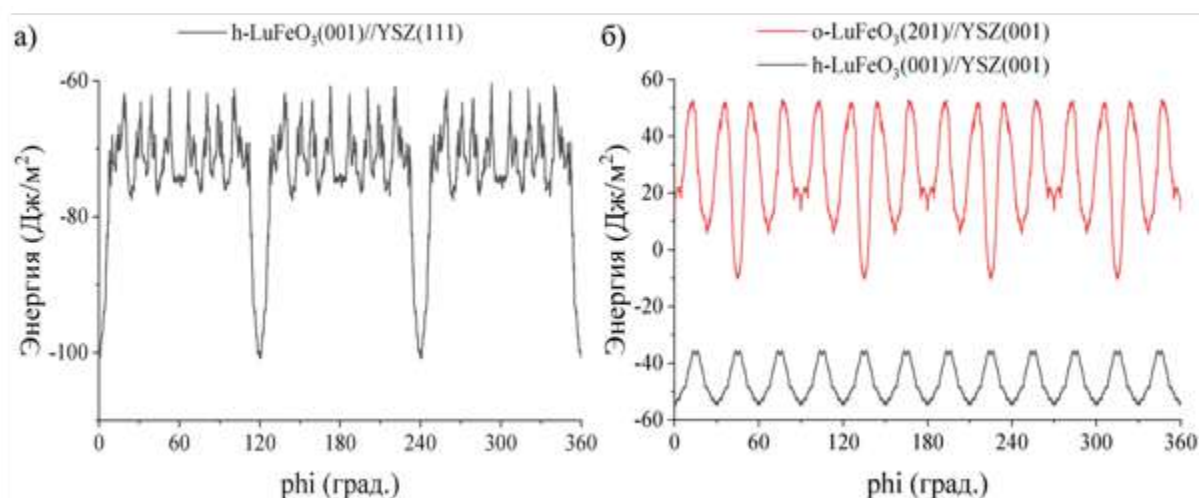


Рисунок 65. Рассчитанные энергетические профили интерфейсов (а) $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$, (б красная линия) $\text{o-LuFeO}_3(201)/\text{YSZ}(100)$ и (б черная линия) $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$.

Стоит пояснить причину различия в количестве дифракционных максимумов на ϕ скане и энергетических минимумов у интерфейса $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$. Как уже отмечалось, в полученных пленках ось b_3 в ячейке h-LuFeO_3 направлена перпендикулярно плоскости подложки, и за счет нее дифракция рентгеновских лучей происходит на двух семействах слоев, развернутых друг относительно друга на 60° , формируя таким образом шесть рефлексов. В случае расчета в контакт с подложкой приводился только один слой ячейки h-LuFeO_3 , который в отдельности имеет симметрию третьего порядка (Рисунок 66 а). Поверхность (111) в ячейке YSZ также имеет симметрию третьего порядка, а следовательно, и симметрия интерфейса, образованного двумя этими слоями, также будет иметь порядок 3, что и находит отражение в рассчитанном энергетическом профиле.

В случае интерфейса $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ расчет также дает корректные результат: число эквипотенциальных конфигураций совпадает с количеством дифракционных максимумов на ϕ скане и равно наименьшему общему кратному произведения порядков осей симметрии слоя подложки и слоя h-LuFeO_3 ($4 \cdot 3 = 12$). Кроме того, был произведен расчет интерфейса $\text{o-LuFeO}_3(201)/\text{YSZ}(001)$. Поверхность (201) в элементарной ячейке ромбического LuFeO_3 имеет прямоугольный мотив из

атомов лутеция, и, следовательно, теоретически она могла бы формироваться на поверхности (001) YSZ. Расчет показал (Рисунок 65 б, красная линия), что энергия такого интерфейса имеет более высокую энергию по сравнению с интерфейсом $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$, а отсюда можно сделать вывод, что стабилизация гексагональной поверхности на поверхности с квадратной симметрией – это термодинамически обусловленное явление.

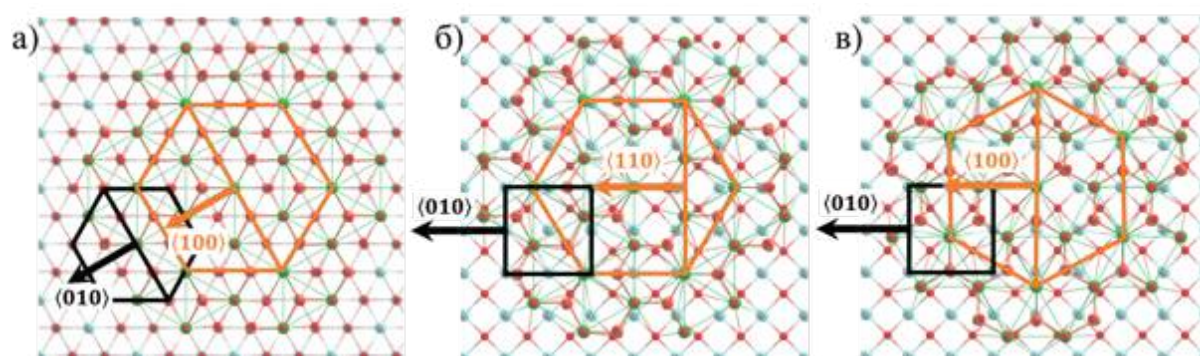


Рисунок 66. Атомные конфигурации интерфейса (а) $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ и (б), (в) двух вариантов интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$. Черным цветом отмечен контур элементарной ячейки YSZ, оранжевым – $h\text{-LuFeO}_3$.

Следующим шагом на данном этапе работы стал синтез серии тонких пленок $h\text{-LuFeO}_3$ различной толщины на подложках YSZ(111) и YSZ(001). Целью данной серии являлся сравнительный анализ стабилизирующей способности поверхностей (001) и (111) YSZ, обладающих различной симметрией, в отношении $h\text{-LuFeO}_3$.

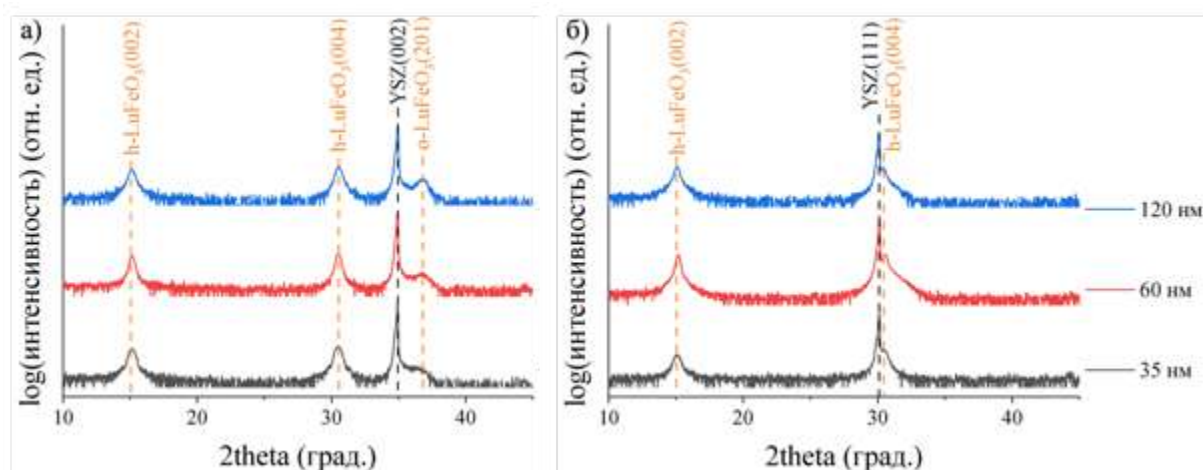


Рисунок 67. (а) θ – 2θ сканы плёнок $h\text{-LuFeO}_3$ на подложке YSZ(100). (б) θ – 2θ скан плёнок $h\text{-LuFeO}_3$ на подложке YSZ (111).

Из данных рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что на обеих

подложках формируется гексагональная модификация LuFeO_3 с кристаллографической осью c перпендикулярной плоскости подложки (Рисунок 67). Однако помимо очевидного сходства между приведенными дифрактограммами есть и различие. Видно, что на дифрактограммах пленок $h\text{-LuFeO}_3$ на $\text{YSZ}(100)$ всех толщин (Рисунок 67 а) присутствует рефлекс, принадлежащий ромбической модификации LuFeO_3 (201). Это коррелирует с результатами РЭМ (Рисунок 68): на поверхности пленок, осажденных на подложку $\text{YSZ}(001)$, хорошо видны кристаллиты, имеющие прямоугольную огранку. Из этих данных можно сделать вывод, что критическая толщина $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхности (001) при данных Р-Т условиях имеет значение меньше 35 нм. В то же время кристаллиты во всех пленках, осажденных на $\text{YSZ}(111)$, имеют хорошо различимую гексагональную огранку, что свидетельствует об их принадлежности к гексагональной модификации LuFeO_3 .

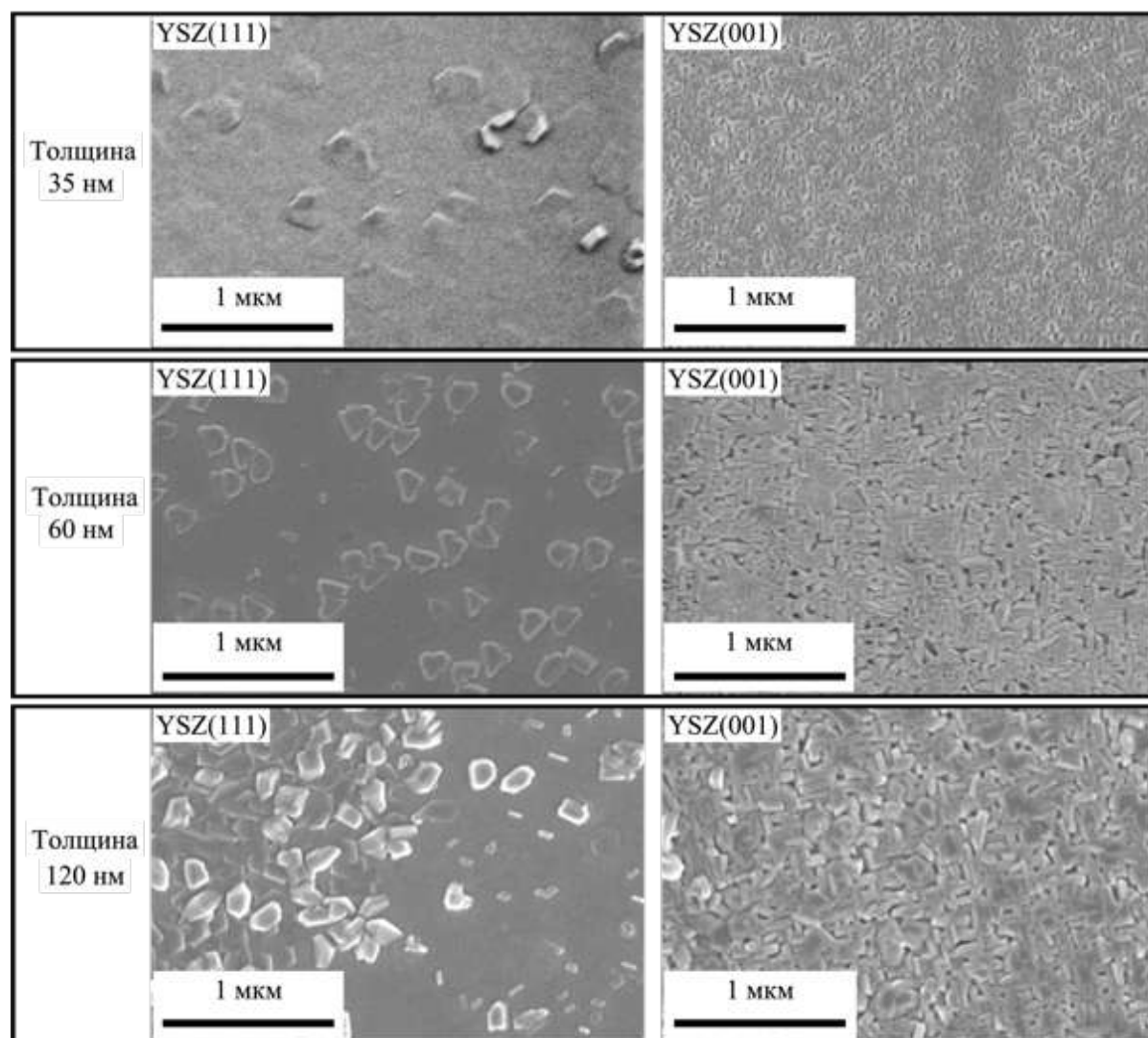


Рисунок 68. Микрофотографии плёнок $h\text{-LuFeO}_3$ на $\text{YSZ}(111)$ (слева) и $\text{YSZ}(001)$ (справа) различной толщины.

Об этом также свидетельствуют и микрофотографии, полученные методом просвечивающей микроскопии поперечного среза пленок толщиной 120 нм. На них хорошо видно, что на поверхности (001) YSZ сформировался ориентированный слой h - LuFeO_3 , толщина которого составляет порядка 25 нм, на котором далее образовался поликристаллический слой, вероятно, предоставляющий собой ромбическую модификацию обсуждаемого соединения (Рисунок 69 а). В случае же с пленкой, полученной на подложке YSZ(111), видно, что вплоть до самой поверхности она представляет собой эпитаксиально стабилизированную фазу h - LuFeO_3 , о чем говорят хорошо заметные ориентированные параллельно подложке кристаллографические плоскости, содержащие лутеций и железо, проявляющиеся на снимке в виде светлых и темных полос соответственно (Рисунок 69 б).

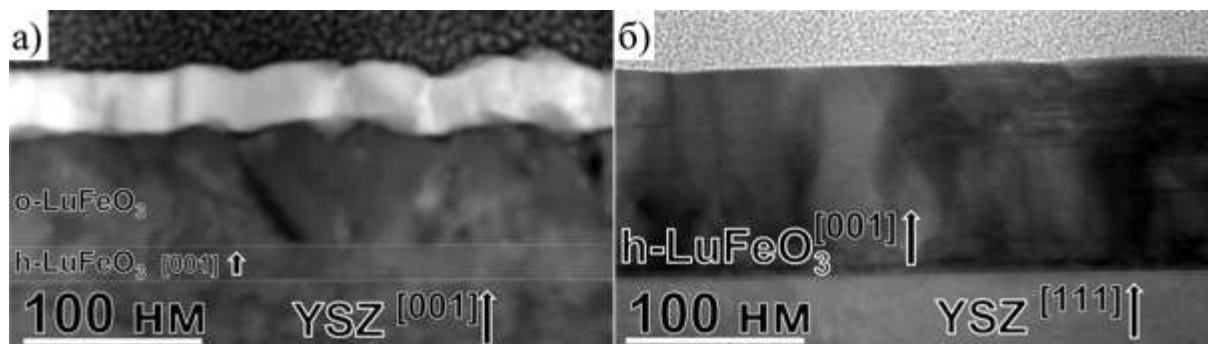


Рисунок 69. Микрофотографии поперечных срезов пленок (а) h - $\text{LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ и (б) h - $\text{LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ толщиной 120 нм.

Следующим этапом данной работы стало исследование влияния напряжений, создаваемых на интерфейсе пленка/подложка, на термодинамическую стабильность h - LuFeO_3 . С этой целью были синтезированы тонкопленочные гетероструктуры h - $\text{LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$. Осаждение проводилось одновременно на монокристаллические подложки YSZ(001) и YSZ(111). Слои CeO_2 и h - LuFeO_3 были осаждены за один рабочий цикл при следующих условиях:

- CeO_2 : $T=850^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=2$ мбар;
- h - LuFeO_3 : $T=900^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=1$ мбар.

Результаты исследований тонкопленочной гетероструктуры h - $\text{LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ различными техниками рентгеновской дифракции приведены на рисунке 73. Из них следует, что как CeO_2 , так и h - LuFeO_3 имеет четко выраженную ориентацию как в плоскости подложки, так и в направлении,

перпендикулярном ей. Как и в случае с пленкой, осажденной на YSZ(001), здесь слой $h\text{-LuFeO}_3$ сформировался в виде бивариантной структуры, что отражается эпитаксиальными соотношениями:

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{CeO}_2(001) // \text{YSZ}(001) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{CeO}_2\langle 010 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases},$$

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{CeO}_2(001) // \text{YSZ}(001) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 100 \rangle // \text{CeO}_2\langle 010 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}.$$

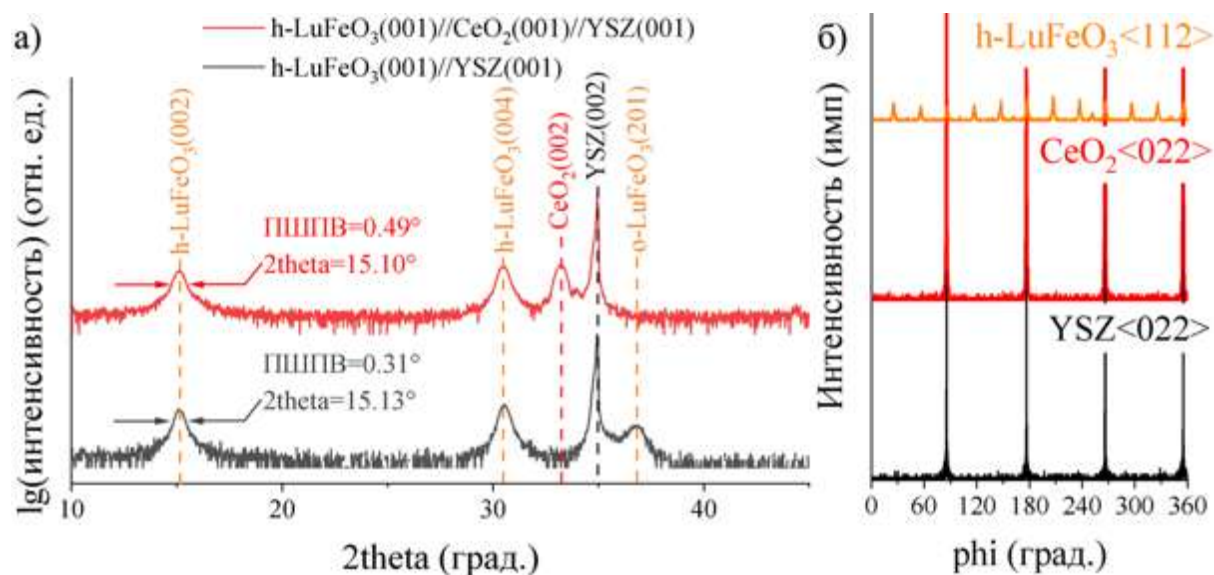


Рисунок 70. (а) θ - 2θ сканы плёнок $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхности (001) флюоритных подложек YSZ (черная линия) и CeO_2/YSZ (красная линия). (б) ϕ сканы кристаллографических направлений $h\text{-LuFeO}_3\langle 112 \rangle$, $\text{CeO}_2\langle 022 \rangle$ и $\text{YSZ}\langle 022 \rangle$ в гетероструктуре $h\text{-LuFeO}_3(001) // \text{CeO}_2(001) // \text{YSZ}(001)$.

Примечательно то, что смещение рефлексов $h\text{-LuFeO}_3$ на дифрактограммах образцов, полученных на подложках с различными параметрами (CeO_2/YSZ и YSZ), практически отсутствует, что говорит о постоянстве среднего значения параметра c в получаемых пленках. Отсутствие изменения деформации пленки $h\text{-LuFeO}_3$ при изменении параметра подложки свидетельствует о дислокационном механизме сброса накапливаемых напряжений, как и в случае системы CeO_2/YSZ . Такой вывод согласуется с данными, приведенными в обзоре по гексагональным ферритам РЗЭ [118]: указывается, в отличие от гексагональных манганитов РЗЭ (REMnO_3), ферриты в силу своей электронной структуры обладают более жесткой решеткой, и, следовательно, гораздо сложнее подвергаются упругой деформации. Особо отмечается, что в пленках

ферритов напряжения на интерфейсе с подложкой будут компенсироваться в основном за счет образования дислокаций несоответствия, а не равномерного распределения упругих напряжений.

Примечателен тот факт, что на дифрактограмме гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ отсутствует рефлекс примесной ориентации $\text{CeO}_2(111)$, в отличие от дифрактограммы пленки $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ (Рисунок 55). Вероятно, образование поверхностного слоя (111) ориентации происходит в результате термического отжига поверхности, который так или иначе происходит при нахождении пленки в разогретом реакторе после осаждения. Осаждение следующего слоя на активированную поверхность $\text{CeO}_2(001)$ предотвращает это. Об этом же можно судить из микрофотографии поперечного среза гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 71 а, б): видно, что интерфейс между $h\text{-LuFeO}_3(001)$ и $\text{CeO}_2(001)$ довольно гладкий и не имеет характерной ребристости, которую можно ожидать от поверхности CeO_2 , покрытой (111) ориентированными зёрнами.

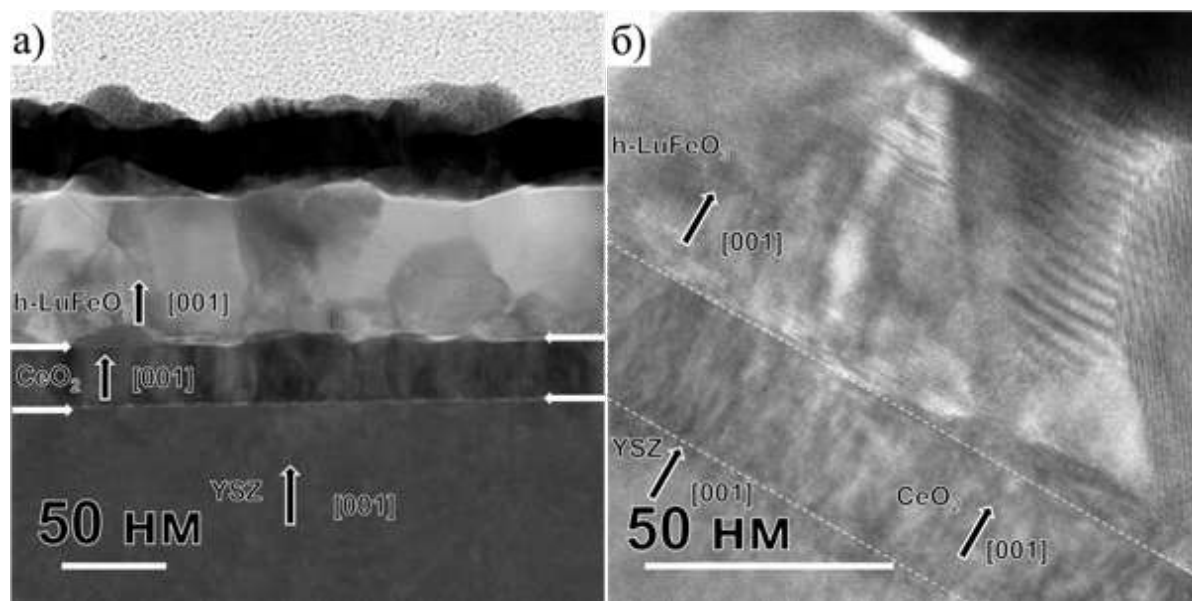


Рисунок 71. (а), (б) Микрофотографии поперечного среза гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$.

В целом заметно, что слой $h\text{-LuFeO}_3$, сформировавшийся на поверхности (001) CeO_2 , существенно превышает по толщине слой $h\text{-LuFeO}_3$, наблюдаемый на той же грани YSZ (100 нм (Рисунок 71 б) и 25 нм соответственно (Рисунок 69 а)). Кроме этого, на дифрактограмме гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ отсутствует

рефлекс, который обычно приписывался (201) плоскости ромбической модификации LuFeO_3 (Рисунок 70 а). Все это наталкивает на мысль, что поверхность (001) CeO_2 оказывает более сильное стабилизирующее действие на h-LuFeO_3 по сравнению с поверхностью (001) YSZ.

В случае же с гетероструктурой $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$ все обстоит иначе. Сравнивая микрофотографии поперечного среза данного образца (Рисунок 72) с микрофотографией поперечного среза пленки h-LuFeO_3 , осажденной на поверхность (111) монокристалла YSZ (Рисунок 69 б), можно заметить, что в первом случае качество пленки заметно ухудшилось: поверхность слоя h-LuFeO_3 торосистая, а при более внимательном рассмотрении можно заметить, что h-LuFeO_3 стабилизируется лишь до толщины порядка 30-45 нм.

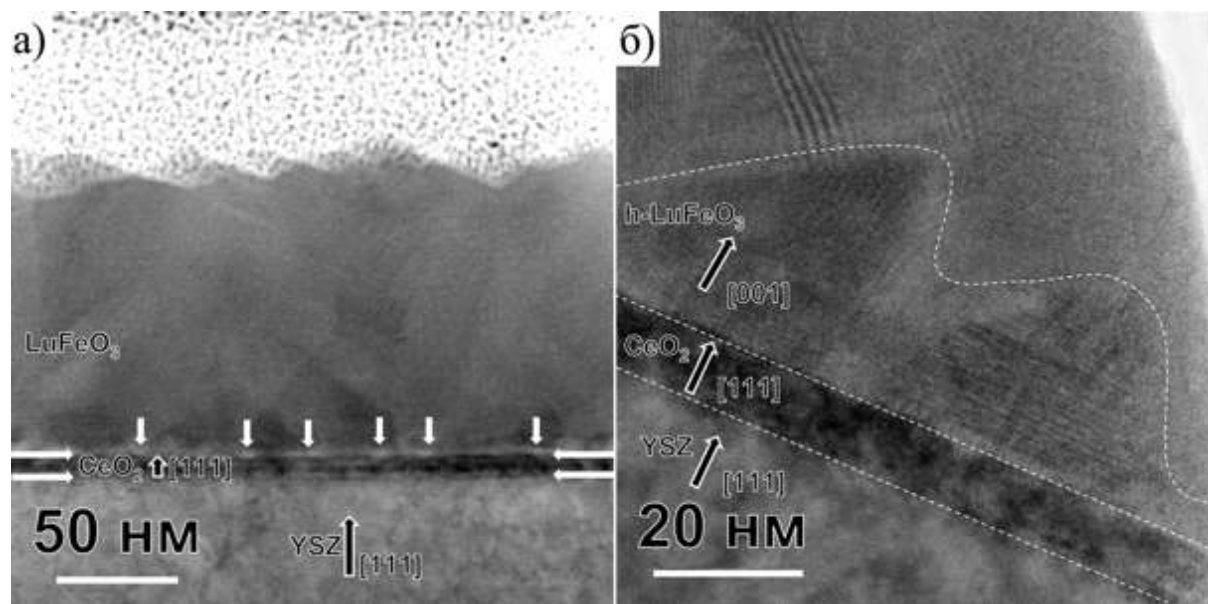


Рисунок 72. Микрофотографии поперечного среза гетероструктуры $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$. Белыми стрелками на (а) отмечены дислокации несоответствия на интерфейсе $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)$.

Тем не менее результаты дифракционных исследований гетероструктуры $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$ показали, что в пленке присутствует достаточное количество хорошо ориентированной фазы h-LuFeO_3 , чтоб дать заметные отражения на $\theta-2\theta$ (Рисунок 73 а, красная линия) и ϕ сканах (Рисунок 73 б). Как и в случае с поверхностью (111) YSZ, на поверхности (111) CeO_2 сформировался моновариантный слой h-LuFeO_3 , о чем свидетельствует наличие шести рефлексов на ϕ скане кристаллографического направления $\text{h-LuFeO}_3\langle 112 \rangle$. Это отражено в эпитаксиальных

отношениях фаз, записанных на основе результатов дифракционных исследований:

$$\begin{cases} h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{CeO}_2(111) // \text{YSZ}(111) \\ h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{CeO}_2\langle 010 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}$$

Видно, что, как и в случае образцов, полученных на (001) поверхностях YSZ и CeO₂, здесь практически отсутствует взаимное смещение рефлексов h-LuFeO₃ на дифрактограммах пленок h-LuFeO₃(001)//YSZ(111) (Рисунок 73, черная линия) и h-LuFeO₃(001)//CeO₂(111)//YSZ(111) (Рисунок 73, красная линия), что говорит, о том, что и в случае осаждения h-LuFeO₃ на поверхность (111) флюоритной подложки, его решетка слабо деформируется вследствие ее высокой жесткости.

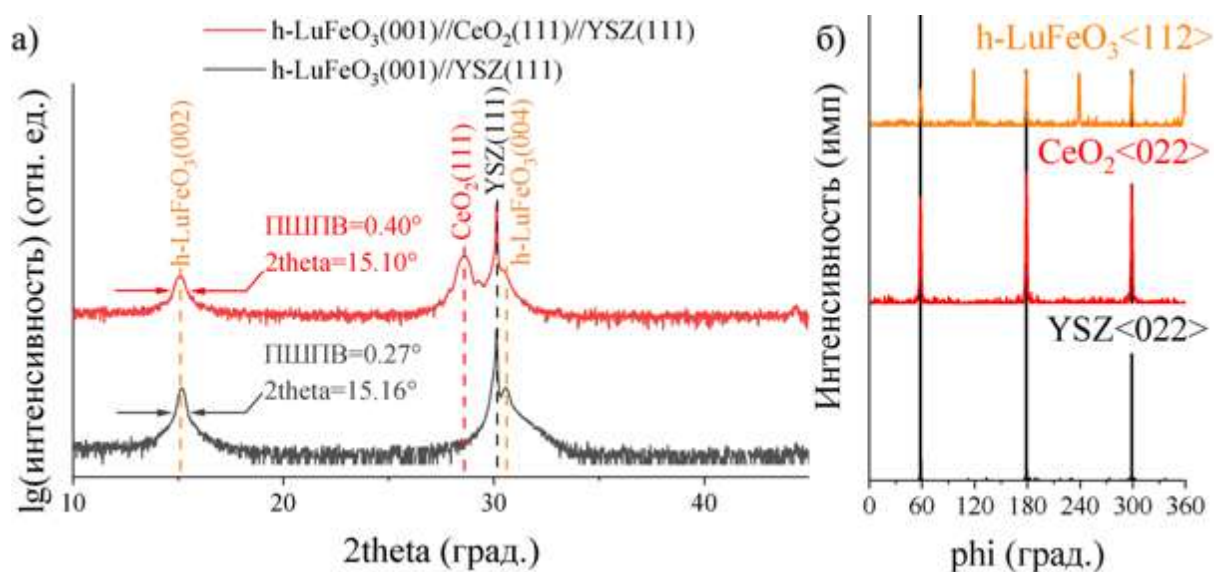


Рисунок 73. (а) θ - 2θ сканы плёнок h-LuFeO₃ на поверхности (111) флюоритных подложек YSZ (черная линия) и CeO₂/YSZ (красная линия). (б) ϕ сканы кристаллографических направлений h-LuFeO₃<112>, CeO₂<022> и YSZ<022> в гетероструктуре h-LuFeO₃(001)//CeO₂(111)//YSZ(111).

В целом из совокупности полученных данных можно сделать вывод о том, что переход от YSZ к CeO₂, обладающему бóльшим параметром элементарной ячейки, оказал двойственное влияние на качество получаемых пленок h-LuFeO₃: с одной стороны при осаждении на поверхность (001) наблюдается усиление стабилизирующего действия подложки относительно h-LuFeO₃, выражающееся в увеличении критической толщины пленки, с другой – при осаждении на поверхность (111) наблюдается обратный эффект. Объяснение этому может быть найдено при сравнении рассогласований параметров элементарных ячеек h-LuFeO₃ с YSZ (Рисунок 64) и с CeO₂ (Рисунок 74). Как было показано подложка YSZ(111) оказывает на ячейку h-LuFeO₃ растягивающее

действие в кристаллографической плоскости ab , в то время как $\text{YSZ}(001)$ – сжимающее. При переходе к CeO_2 растягивающее действие поверхности (111) усиливается, вследствие большего параметра элементарной ячейки ($\varepsilon = -3.90\% \rightarrow \varepsilon = -8.76\%$), приближаясь к критическому ($\varepsilon = 10\%$), после которого, как отмечается в литературе, эпитаксиальный рост становится маловероятен [104], [119]. Мы полагаем, что именно это ведет к ослаблению стабилизирующего действия подложки по отношению к h-LuFeO_3 , что следует из сравнительного анализа микрофотографий поперечного среза пленок $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111)$ (Рисунок 69 б) и $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$ (Рисунок 72). В случае же с поверхностью (001) при переходе от YSZ к CeO_2 сжатие сменяется легким растяжением ($\varepsilon = 1.95\% \rightarrow \varepsilon = -3.33\%$). Известно, что отрицательные значения ε благоприятнее для эпитаксиального роста, чем положительные, вследствие того, что деформации сжатия более энергетически невыгодны по сравнению с деформациями растяжения [104]. Таким образом, смена знака несоответствия параметров при переходе к CeO_2 объясняет более сильное стабилизирующее действие поверхности (001) CeO_2 по сравнению с поверхностью (001) YSZ , о чем наглядно свидетельствуют микрофотографии поперечных срезов пленок (Рисунок 71 и Рисунок 69 а, соответственно).

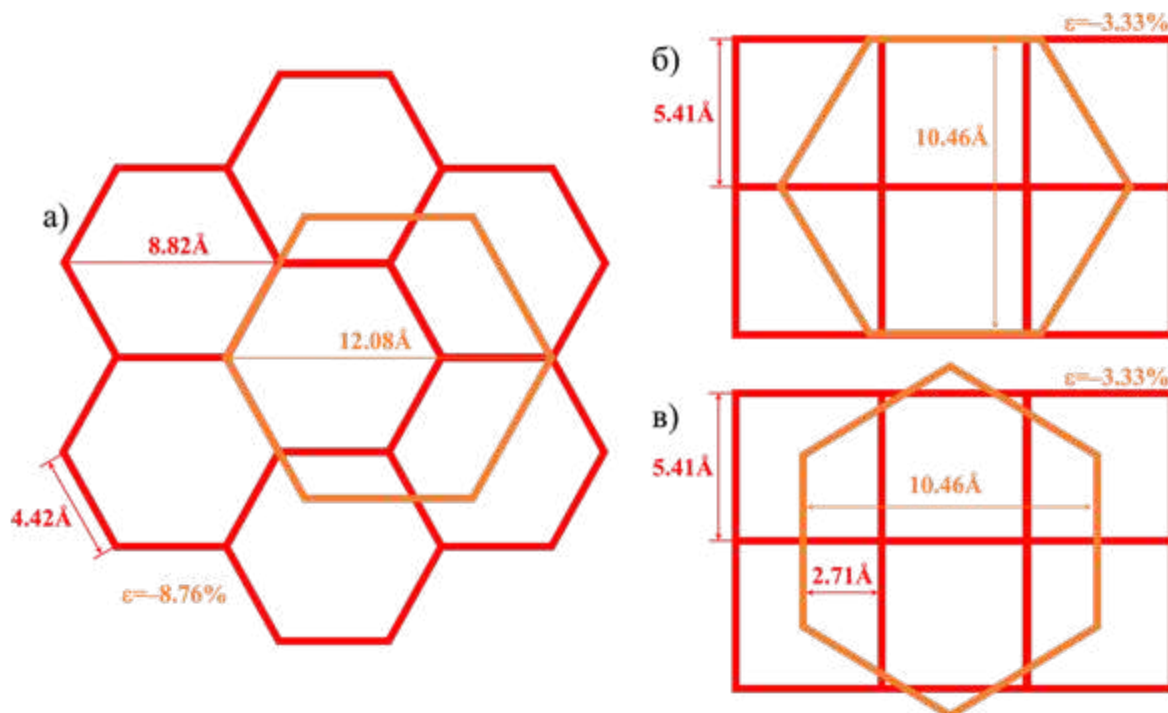


Рисунок 74. Варианты конфигураций интерфейсов (а) $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)$ и (б), (в) $\text{h-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(001)$ с приведенными значениями рассогласования параметров

элементарных ячеек (ε) $h\text{-LuFeO}_3$ и CeO_2 . Оранжевым цветом отмечен контур ячейки $h\text{-LuFeO}_3$, красным – CeO_2 .

Для убедительного подтверждения высказанных предположений нами был проведен отжиг образцов на подложках YSZ(111), YSZ(001), $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$ и $\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ в восстановительных условиях. К сожалению, фазовой диаграммы, отражающей равновесия, в которых участвует $h\text{-LuFeO}_3$ не существует, из-за невозможности его получения в объемном виде, поэтому условия отжига были выбраны по имеющимся данным о фазовых равновесиях $o\text{-LuFeO}_3$: $T=900^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=10^{-17}\text{атм}$ – в этих условиях фаза заведомо нестабильна. Идея заключалась в том, чтобы по отсутствию или наличию фазовых превращений в пленке сравнить стабилизирующую способность двух граней CeO_2 и YSZ по отношению к $h\text{-LuFeO}_3$. Специально для отжига путем параллельного осаждения на четыре подложки были получены пленки $h\text{-LuFeO}_3$ толщиной 75-90 нм.

Как видно из результатов $\theta-2\theta$ сканирования (Рисунок 75), $h\text{-LuFeO}_3$ на подложках YSZ претерпевает существенные изменения в результате восстановительного отжига (Рисунок 75 а, в): рефлексы $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхности (001) стали существенно менее интенсивными и более уширенными ($I = 243.28$ отн. ед. $\rightarrow I = 71.83$ отн. ед.; ПШПВ = $0.41^\circ \rightarrow$ ПШПВ = 0.50° отн. ед.), что свидетельствует о разрушении данной фазы с образованием поликристаллический продуктов распада, дающих ничтожно малые по интенсивности отражения при дифракционном исследовании тонкой пленки. В случае поверхности (111) в результате отжига произошло превращение $h\text{-LuFeO}_3$ в его восстановленный структурный гомолог LuFe_2O_4 . Как отмечалось в пункте 2.1.1, данное соединение равновесно образуется в интервале $p\text{O}_2$ от 10^{-12} до 10^{-9} атм при температуре 1200°C . В данном эксперименте $p\text{O}_2$ составляло порядка 10^{-17} атм, но и температура отжига была 900°C , что существенно ниже 1200°C – этим может объясняться сдвиг области стабильности фазы LuFe_2O_4 в область более низких давлений кислорода. Также стоит принимать в расчет и стабилизирующее действие поверхности (111) YSZ по отношению к LuFe_2O_4 – в плоскости ab данные соединения имеют схожий мотив, и, как было неоднократно показано на эксперименте, образуют эпитаксиальный интерфейс [120], [121]. Вследствие отжига $h\text{-LuFeO}_3$, полученного на грани (111) CeO_2 , в отличие от (111) YSZ, наблюдается сохранение фазового состава, что говорит о большей устойчивости к восстановлению. Вероятно, это можно объяснить бóльшим

растягивающим действием оказываемым на $h\text{-LuFeO}_3$ со стороны $\text{CeO}_2(111)$ по сравнению с $\text{YSZ}(111)$ – как уже отмечалось ранее напряжения растяжения дестабилизируют эпитаксиальную пленку в меньшей степени по сравнению с напряжениями сжатия. В целом, рефлексы $h\text{-LuFeO}_3$, осажденного на CeO_2 (Рисунок 75 б, г), напротив свидетельствуют об улучшении качества пленок: как на поверхности (001), так и на (111) их (рефлексов) полуширина заметно снизилась. Таким образом, в случае $h\text{-LuFeO}_3$, полученного грани (001) YSZ и CeO_2 результаты отжига полностью подтверждают предложенную концепцию и свидетельствуют о том, что CeO_2 оказывает более сильное стабилизирующее действие по отношению к $h\text{-LuFeO}_3$ по сравнению с YSZ.

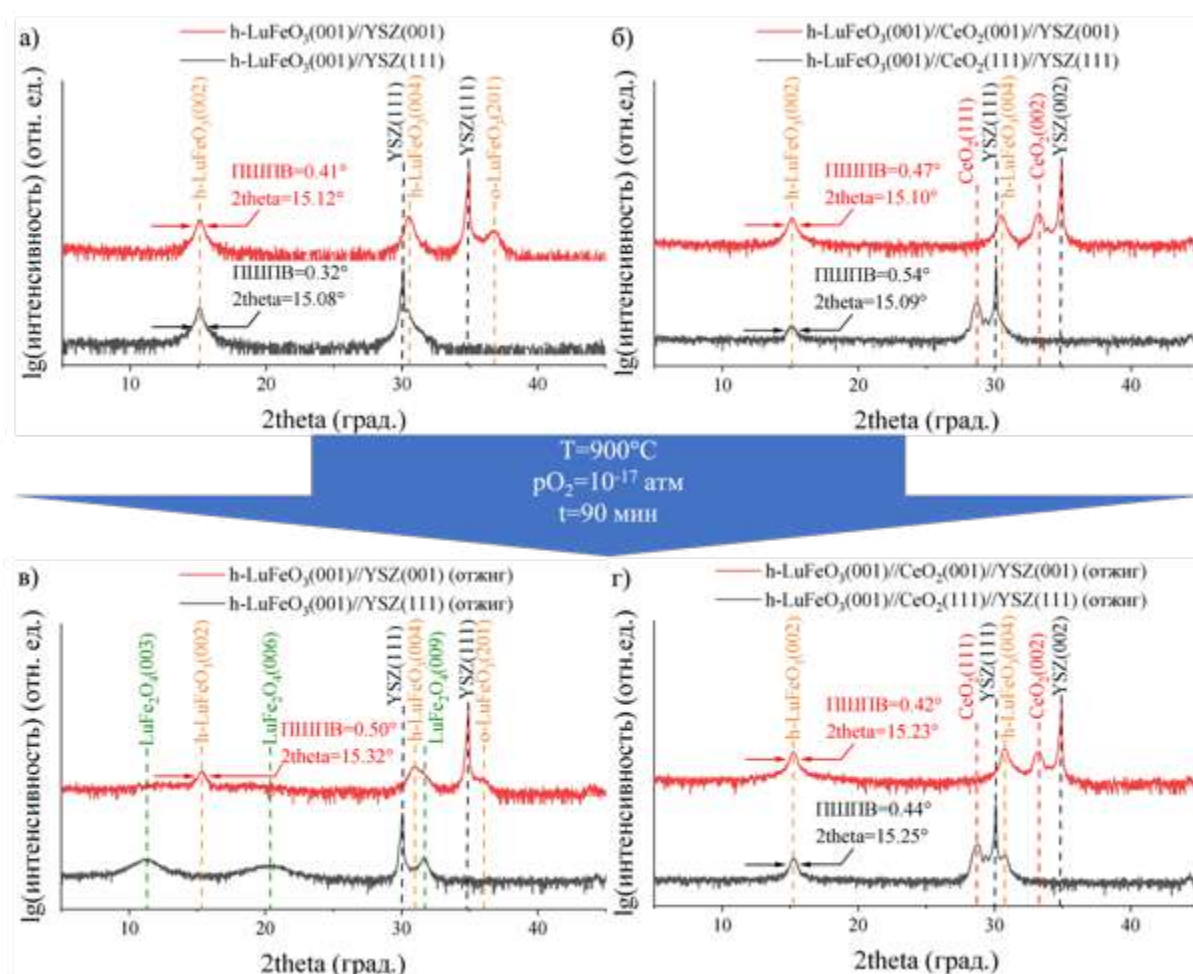


Рисунок 75. θ – 2θ сканы плёнок $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхностях (111) (черная линия) и (001) (красная линия) (а) YSZ и (б) CeO_2 до восстановительного отжига, и (в) и (г) – после отжига.

Стоит отметить, что моделирование интерфейсов $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$ и $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)$ дает результат, не согласующийся с экспериментальными

данными: как видно из энергетических профилей, представленных на рисунке 76, энергия связи $h\text{-LuFeO}_3(001)$ с $\text{YSZ}(001)$ ниже, чем с $\text{CeO}_2(001)$. Очевидно, расхождение результатов моделирования и эксперимента наблюдается вследствие того, что при расчете энергии интерфейсов не учитывается энергия упругой деформации пленки и подложки. Как уже отмечалось смена знака ε имеет первостепенное значение в увеличении стабильности $h\text{-LuFeO}_3$ при переходе от $\text{YSZ}(001)$ к $\text{CeO}_2(001)$, и, следовательно, для получения достоверного результата важно учитывать изменение энергии системы при упругой деформации фаз, образующих интерфейс. Видимо, то, что данный параметр исключен из модели ведет к тому, что картина, полученная в ходе расчета, не соответствует действительности.

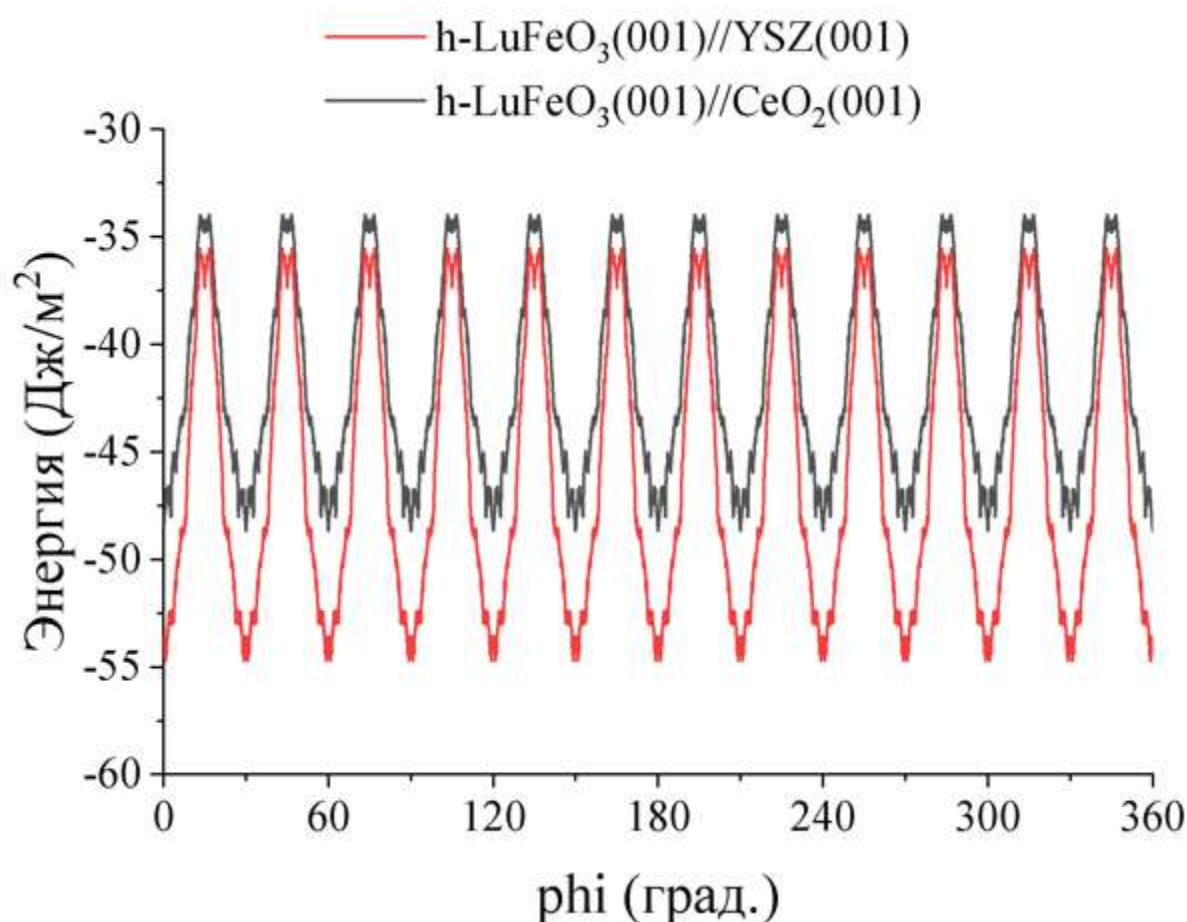


Рисунок 76. Рассчитанные энергетические профили интерфейсов $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(001)$ (красная линия) и $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(001)$ (черная линия).

Отсюда вытекает ограничение применимости метода моделирования интерфейсов, примененного в данной работе: сравнение энергий связи можно проводить только для систем, в которых напряжения релаксированы; только тогда их (энергий связи) соотношение будет отражать реальную картину.

4.3.3. Исследование сегнетоэлектрических свойств тонких пленок $\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ и $\text{h-LuFeO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$

Как отмечалось в обзоре литературы, h-LuFeO_3 относится к так называемым неправильными сегнетоэлектрикам: сегнетоэлектричество в нем реализуется по геометрическому механизму, то есть является следствием структурных изменений, происходящих в элементарной ячейке. Следовательно, можно выдвинуть предположение, что напряжения, налагаемые на фазу h-LuFeO_3 должны влиять и на ее сегнетоэлектрические свойства. Для проверки данного тезиса методом микроскопии сегнетоэлектрического отклика (МСО) были исследованы тонкие пленки h-LuFeO_3 на четырех подложках: YSZ и CeO_2/YSZ обеих ориентаций. На рисунке 77 приведены снимки атомно-силовой микроскопии и карты распределения сегнетоэлектрических доменов пленок h-LuFeO_3 , осажденных на подложки YSZ(111) (а, б) и YSZ(001) (в, г). Следует отметить, что случае образца, полученного на подложке YSZ(001), будет правильно считать, что сегнетоэлектрический отклик отсутствует. Как видно, на снимке МСО четко выделяется лишь краевая засветка зерен – данный эффект является паразитным и возникает вследствие влияния топологии поверхности при резонансной съемке с высоким напряжением (10 В). Данный результат вполне понятен, поскольку, как было показано ранее, критическая толщина h-LuFeO_3 на поверхности YSZ(001) составляет лишь несколько десятков нанометров, а далее происходит переход к росту ромбической модификации LuFeO_3 , которая кристаллизуется с центросимметричной структурой и, следовательно, не является сегнетоэлектриком. Толщина исследованных пленок составляла порядка 100-120 нм.

В случае же с пленкой, полученной на поверхности (111) YSZ наблюдается хорошо различимый сегнетоэлектрический отклик. В первую очередь стоит отметить, что исходя из сопоставления данных снимков АСМ и МСО следует, что сегнетоэлектрические домены в не выходят за пределы зерен. Из результатов статистической обработки изображения следует, что средняя площадь зерна в пленке $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ составляет 6610.8 нм^2 . Величина сегнетоэлектрического отклика соответствует значению нормальной компоненты тензора d^{33} и в данном образце колеблется от -216.3 фм/В до 393.1 фм/В. К сожалению, на данный момент значения пьезокоэффициента гексагональных ферритов не известны, и потому нет возможности сравнить полученные значения с литературными данными. Тем не менее они

согласуются с предположением, высказанным в работе [18]: значение пьезокоэффициента гексагональных ферритов стоит ожидать похожим на значения пьезокоэффициента изоструктурных гексагональных манганитов (<1 пм/В).

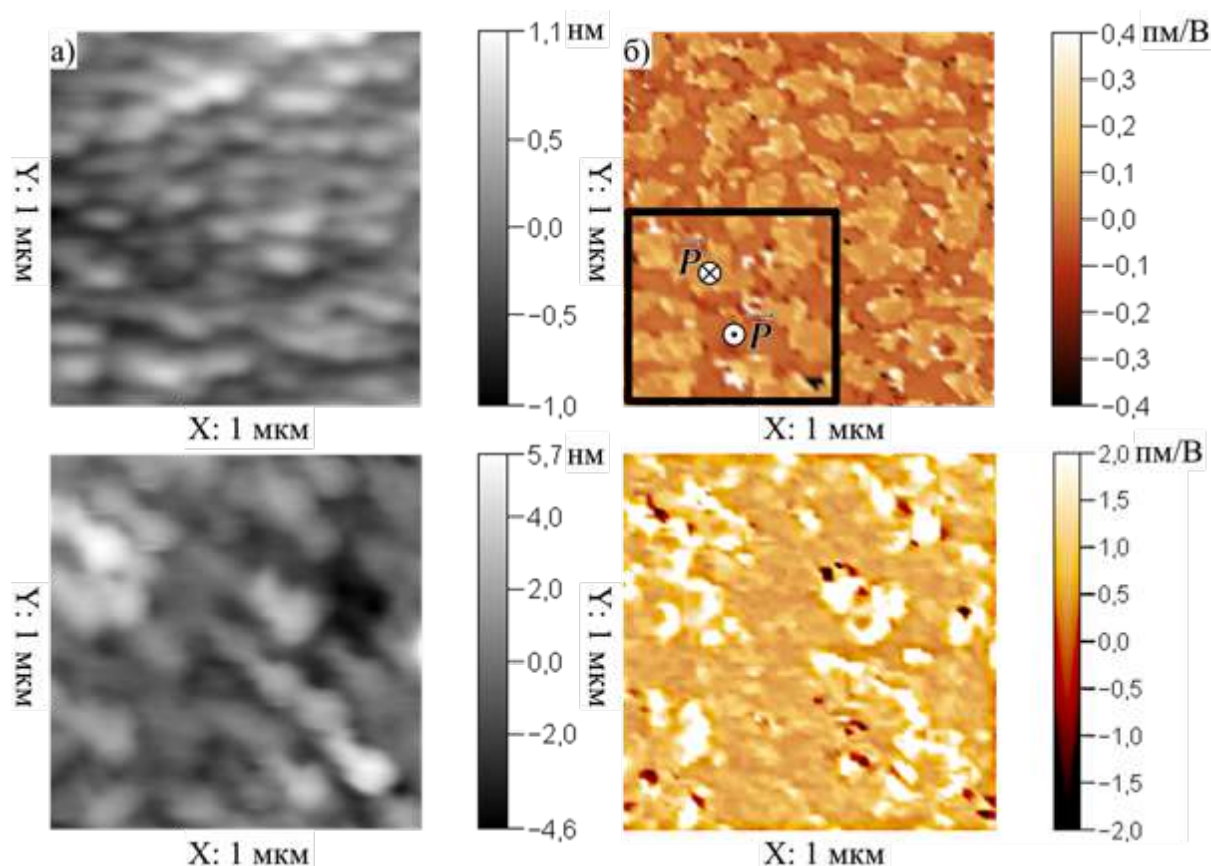


Рисунок 77. Снимки атомно-силовой микроскопии, демонстрирующие морфологию поверхности тонких пленок (а) $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ и (в) $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$. (б) и (г) представляют собой карты распределения сегнетоэлектрических доменов с тех же участков, с которых получены снимки АСМ. На вставке (б) отмечено соответствие направления вектора поляризации ($\vec{P}$) с цветом на изображении.

Методом МСО также были исследованы и тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$, осажденные на буферные слои CeO_2 . В данном случае можно считать, что результат измерений был более информативен, поскольку поверхность обоих образцов демонстрирует хорошо различимое распределение сегнетоэлектрических доменов (Рисунок 78 б, г), что открывает возможность для сравнительного анализа. Как и в пленке $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$, в образце, полученном на подложке $\text{CeO}_2(111)/\text{YSZ}(111)$, сегнетоэлектрические домены остаются в пределах одного зерна (средняя площадь 12825.5 nm^2). В случае же пленки $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ наблюдается

разбиение зерен на сегнетоэлектрические домены меньшего размера, что, вероятно, является следствием вариантной структурой $h\text{-LuFeO}_3$. Средняя площадь зерна в данном образце составляет 11079.9 нм^2 , в то время как средняя площадь сегнетоэлектрического домена – 10224.1 нм^2 .

Весьма интересен тот факт, что латеральный размер зерна $h\text{-LuFeO}_3$, как оказалось, сильно зависит от ориентации слоя, на котором происходит рост. Данные о средней площади зерен вполне согласуются с тем, что на поверхности (001) флюоритной ячейки $h\text{-LuFeO}_3$ формирует бивариантную структуру, что и приводит к уменьшению латерального размера зерна. Столь же интересен и тот факт, что величина сегнетоэлектрического отклика у бивариантной поверхности ($h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(001)//\text{YSZ}(001)$) существенно выше по сравнению с моновариантной ($h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$). В первой значение коэффициента пьезоотклика варьируется в пределах от -684.5 фм/В до 1.471 пм/В , а во втором – от -78.14 фм/В до 147.8 фм/В .

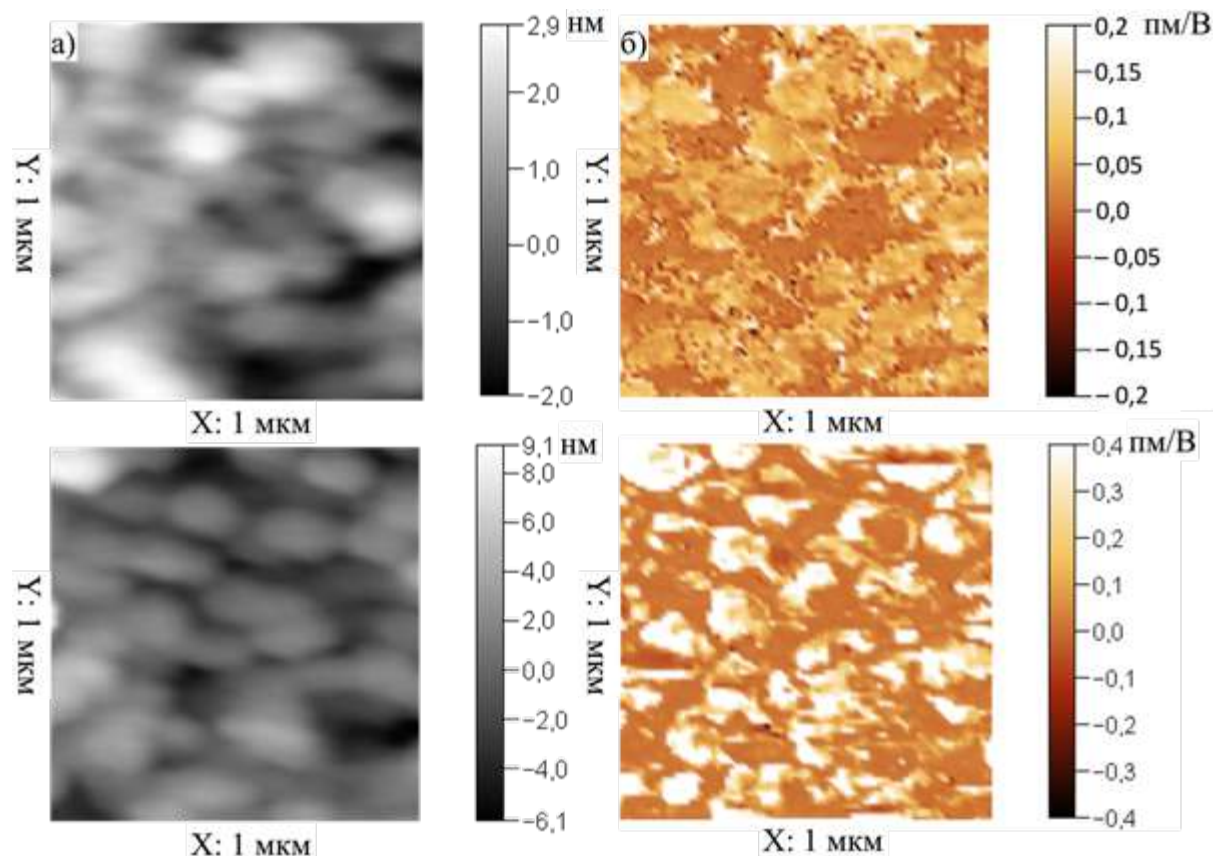


Рисунок 78. Снимки атомно-силовой микроскопии, демонстрирующие морфологию поверхности тонких пленок (а) $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(111)//\text{YSZ}(111)$ и (в) $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{CeO}_2(001)//\text{YSZ}(001)$. (б) и (г) представляют собой карты распределения сегнетоэлектрических доменов с тех же участков, с которых получены снимки АСМ.

Этот эффект может быть вызван увеличением напряжений на междолинных границах, которых существенно больше в пленке $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{CeO}_2(001)/\text{YSZ}(001)$ вследствие ее вариантности. В h-LuFeO_3 сегнетоэлектричество возникает вследствие наклона тригональных бипирамид FeO_5 , приводящего, в свою очередь, к смещению атомов лютеция из плоскости, вследствие чего и нарушается симметричное распределение заряда в ячейке. При таком механизме дополнительная деформация вполне может приводить к увеличению поляризации внутри пленки. Как уже отмечалось, поверхность (001) CeO_2 оказывает более слабое растягивающее действие в латеральной плоскости на ячейку h-LuFeO_3 , чем (111) CeO_2 , что согласно результатам исследования приводит к большему значению пьезокоэффициента. Этот результат согласуется с ранее проведенным экспериментальным определением зависимости величины поляризации в пленках h-LuFeO_3 от величины эпитаксиального напряжения [18]: было показано, что поляризация монотонно возрастает при переходе от латерального растяжения к сжатию.

4.4. Гетероструктуры h-LuFeO_3 с $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и LuFe_2O_4 : синтез, исследование микроструктуры и магнитных свойств

После того, как были прояснены некоторые аспекты формирования h-LuFeO_3 на поверхностях (111) и (001) флюоритных подложек YSZ и CeO_2 , а также стало понятно, как напряжения, возникающие на интерфейсе с подложкой, могут влиять на сегнетоэлектрические свойства данной фазы, были предприняты попытки синтезировать мультиферроидный композит на ее основе. В наши задачи на данном этапе работы входил синтез и исследование микроструктуры тонкопленочных гетероструктур h-LuFeO_3 с железно-оксидными фазами и LuFe_2O_4 , а исследование их магнитных свойств.

4.4.1. Синтез и исследование микроструктуры гетероструктур h-LuFeO_3 с $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Тонкопленочный композит h-LuFeO_3 и Fe_3O_4 является естественным кандидатом для создания магнитоэлектрических устройств. Магнетит демонстрирует одно из самых высоких значений намагниченности при комнатной температуре, а также проявляет высокий пьезомегнитный эффект [122], в то время как h-LuFeO_3 имеет высокую

температуру Кюри и при комнатной температуре обладает заметным значением спонтанной поляризации. Удачность данного сочетания обусловлена также и тем, что h-LuFeO_3 и Fe_3O_4 могут образовывать структурно когерентный интерфейс [15], что обеспечит их прочную механическую связь в композите, которая, в свою очередь, обусловит высокое значение коэффициента магнитоэлектрической связи – ключевого параметра, определяющего перспективность мультиферроидного материала для практических применений.

Во многих работах, в которых тонкие пленки h-LuFeO_3 получались физическими методами сообщалось о формировании эпитаксиальных вставок магнетита, кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle$ в которых было параллельно плоскости подложки. Из диаграммы Эллингема известно, что верхняя граница $p\text{O}_2$, при которой возможно равновесное образование фазы Fe_3O_4 восстановлением Fe_2O_3 при температуре 900°C составляет $\approx 10^{-4}$ мбар – значение вполне сопоставимое с тем $p\text{O}_2$, при котором осуществлялось, например, магнетронное напыление пленок h-LuFeO_3 [19]. Однако в литературе имеются сообщения об образовании тонких вставок магнетита и в процессе MOCVD при парциальном давлении кислорода 1 мбар [15], причем отмечается, что образование прослоек Fe_3O_4 является самопроизвольным и происходит вследствие необходимости компенсации полярности грани (001) h-LuFeO_3 . Стоит все же отметить, что авторы исследования [15] не приводят никаких аргументов, подтверждающих, то, что в пленке образовалась именно фаза Fe_2O_3 , а не $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющаяся полным структурным аналогом магнетита той лишь разницей, что в октаэдрических позициях у нее отсутствуют катионы Fe^{+2} . Так или иначе, в данной работе предпринята попытка целенаправленно ввести в структуру тонких пленок h-LuFeO_3 слои ферромагнитного оксида железа.

Как было отмечено ранее, равновесное давление кислорода над фазой Fe_3O_4 при 900°C составляет порядка 10^{-4} мбар, что в 10^4 раз ниже парциального давления кислорода, задаваемого в процессе MOCVD. С учетом этого факта была проведено два осаждения: в первом слой оксида железа осаждался при парциальном давлении кислорода 1 мбар, а во втором – при давлении 0.1 мбар. На микрофотографиях полученных образцов (Рисунок 79 б, а, соответственно) хорошо видно, что поверхностный слой состоит из кристаллитов правильной треугольной формы, что позволяет сделать вывод о том, что фаза, сформировавшаяся на поверхности, имеет кубическую структуру, и параллельно плоскости интерфейса расположено семейство

кристаллографических плоскостей (111). Сравнивая полученные снимки, можно заметить, что в случае осаждения оксида железа при 0.1 мбар образующиеся зерна являются более связными, а поверхность кажется морфологически более однородной, чем в пленках, полученных при 1 мбар. Лучшее качество морфологии слоя оксида железа, полученного при 0,1 мбар вероятно вызвано уменьшением скорости осаждения за счет меньшего количества кислорода, который является реагентом в процессе МОСVD. В дальнейших экспериментах по получению гетероструктур при осаждении слоя оксида железа парциальное давление кислорода понижали до 0.1 мбар.

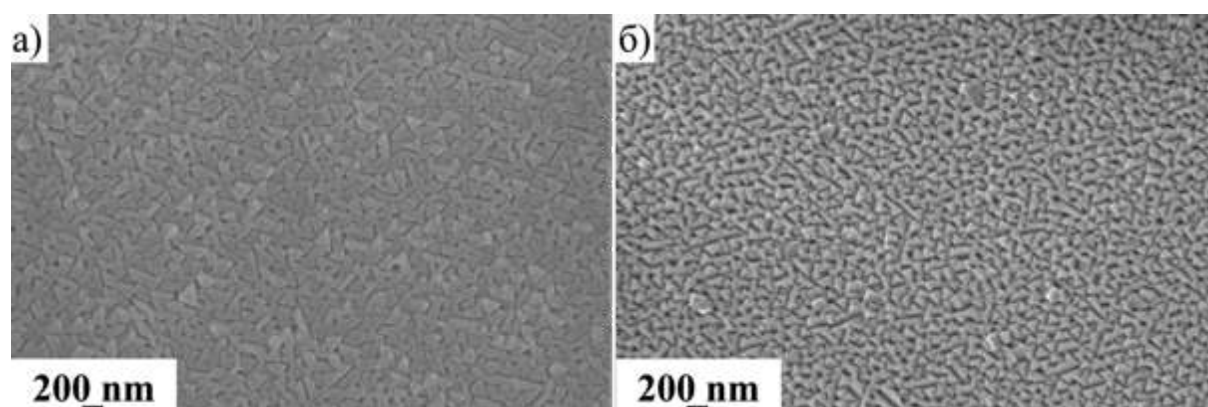


Рисунок 79. Микрофотографии гетероструктур оксид $Fe_xO_y/h-LuFeO_3/YSZ$ на подложке $YSZ(111)$, полученных при парциальных давлениях кислорода (а) 0.1 и (б) 1 мбар.

В предпринятой серии экспериментов предполагалось также изучить влияние времени отжига и концентрации прекурсора $Fe(thd)_3$ в исходном растворе на морфологию получаемого слоя оксида железа (Рисунок 80). Несмотря на то, что слой оксида железа, осажденный на слой $h-LuFeO_3$ без промежуточного десятиминутного отжига, морфологически не отличается от других образцов в серии, было решено отжигать последующие образцы гетероструктур оксид железа/ $h-LuFeO_3$ для улучшения свойств границы раздела двух фаз. Важное наблюдение состоит в том, что во всех случаях морфология слоя оксида железа различается в зависимости от ориентации используемой подложки. На микрофотографиях всех образцов, полученных осаждением слоя оксида железа на слой $h-LuFeO_3$ на подложке $YSZ(111)$, наблюдается образование кристаллитов треугольной формы, в то время как на поверхности гетероструктуры на подложке $YSZ(001)$ образовывались кристаллиты с квадратным габитусом.

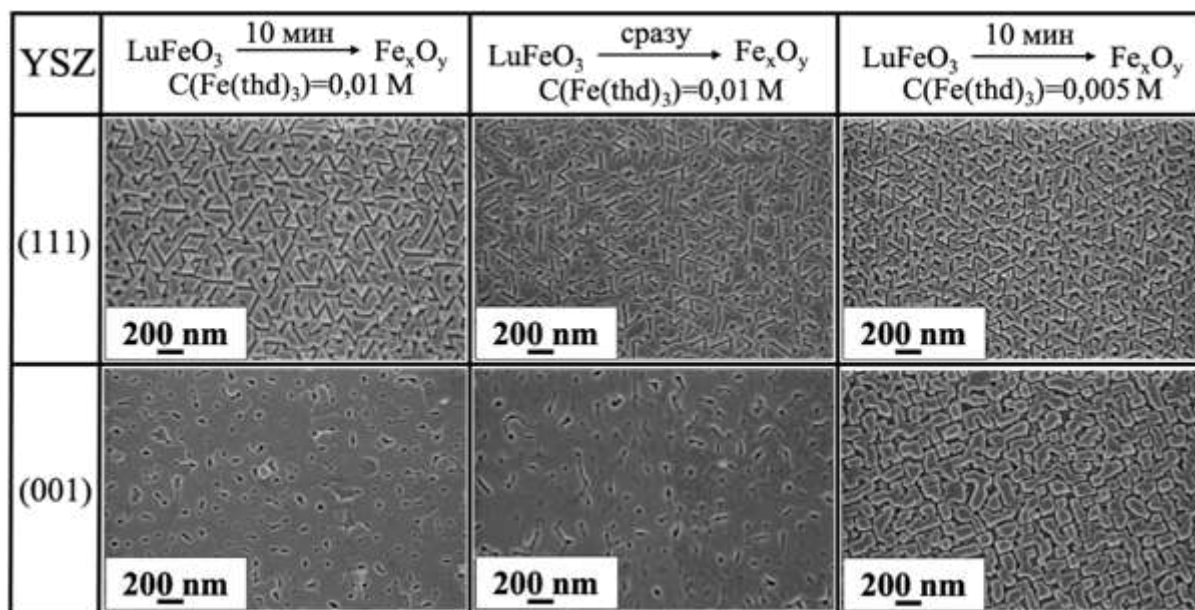


Рисунок 80. Микрофотографии гетероструктур, полученных на подложках YSZ(111)(верхний ряд) и YSZ(001) (нижний ряд). Условия осаждений слоя оксида железа изображены в верхнем ряду.

В случае с гетероструктурой, полученной на подложке YSZ(111), треугольная форма кристаллитов поверхностного слоя вполне объяснима – гексагональная поверхность предыдущего слоя h-LuFeO_3 наиболее благоприятна для формирования (111) плоскости кубической ячейки: ось третьего порядка оказывается параллельна оси b_3 h-LuFeO_3 . В случае же с гетероструктурой, осажденной на поверхность (001) YSZ, тот факт, что кристаллиты поверхностного слоя имеют квадратную огранку весьма необычно. Как было показано в пункте 4.3.2, критическая толщина h-LuFeO_3 при осаждении на подложку YSZ(001) при используемых температуре и парциальном давлении кислорода не превышает 25 нм. Как показал анализ микрофотографий поверхности пленок $\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$, их поверхность покрыта кристаллитами с прямоугольной огранкой, которые, исходя из результатов элементного состава должны принадлежать ромбической модификации LuFeO_3 . На такой поверхности, очевидно, наиболее энергетически выгодным оказывается формирование интерфейса с гранью (001) кубической ячейки.

Анализ Фурье-преобразований областей, выбранных на микрофотографиях поперечных срезов гетероструктур, синтезированных на подложках YSZ(111) и YSZ(001) (Рисунок 81 а-г), позволил сорвать, наконец, покров тайны и однозначно установить

природу оксида железа, сформировавшегося на поверхности $h\text{-LuFeO}_3$ – им оказалась β -модификация оксида железа III.

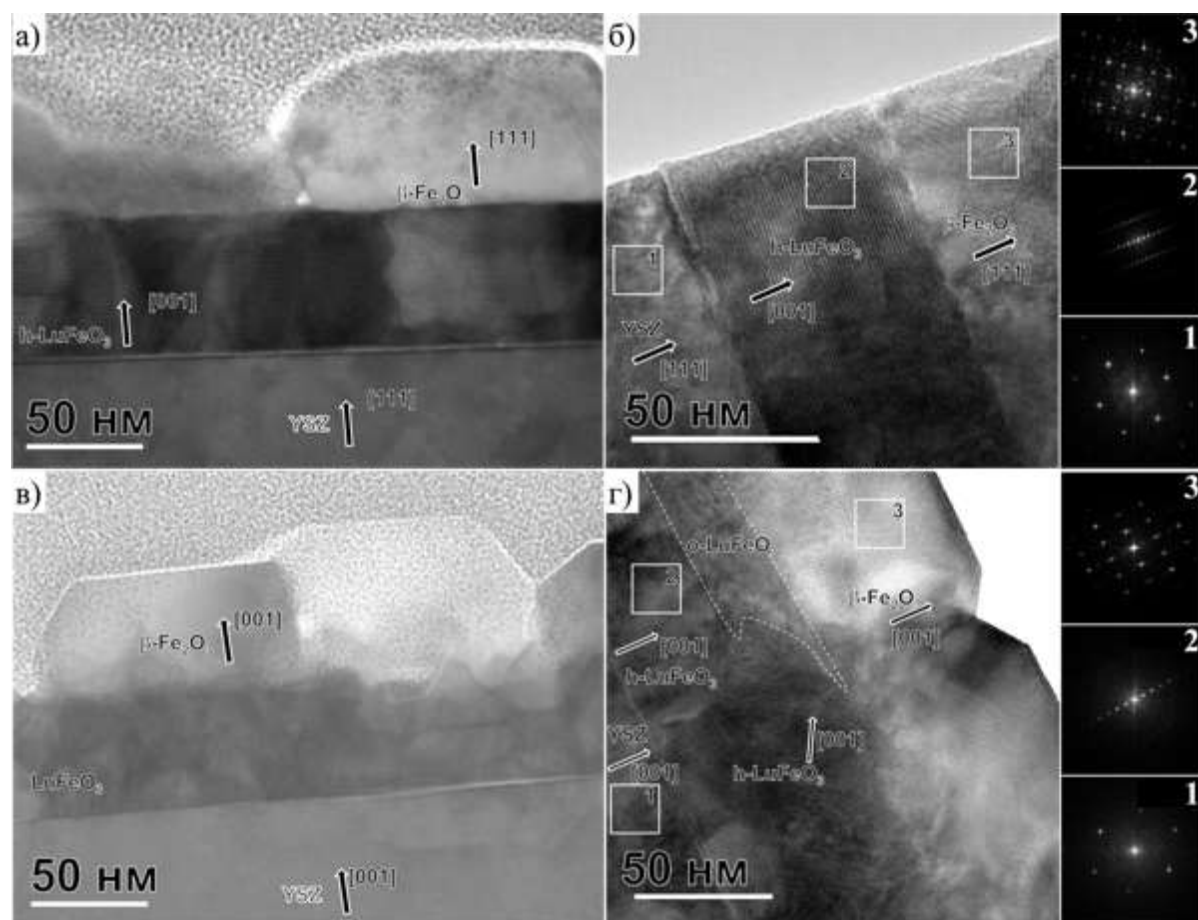


Рисунок 81. Микрофотографии поперечных срезов гетероструктур (а), (б) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ и (в), (г) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$. На вставках приведены Фурье-преобразования отмеченных участков изображений, индцированием которых и был определен фазовый состав исследуемых гетероструктур.

При рассмотрении микрофотографий поперечных срезов слоев $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах на подложках YSZ обеих ориентаций явно заметны крупные зерна с ярко выраженными границами раздела, что говорит о росте по механизму Фольмера-Вебера, с чем согласуются и данные об оценке межплоскостных расстояний $d_{(222)}$ и $d_{(002)}$ из положений соответствующих рефлексов $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах полученных гетероструктур (Рисунок 82). Полученные значения практически не отличаются от величин межплоскостных расстояний, приведенных в базе данных (2.715 Å и 2.351 Å,

соответственно), что говорит о том, что $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находится в релаксированном состоянии, как бывает при островковом росте [104].

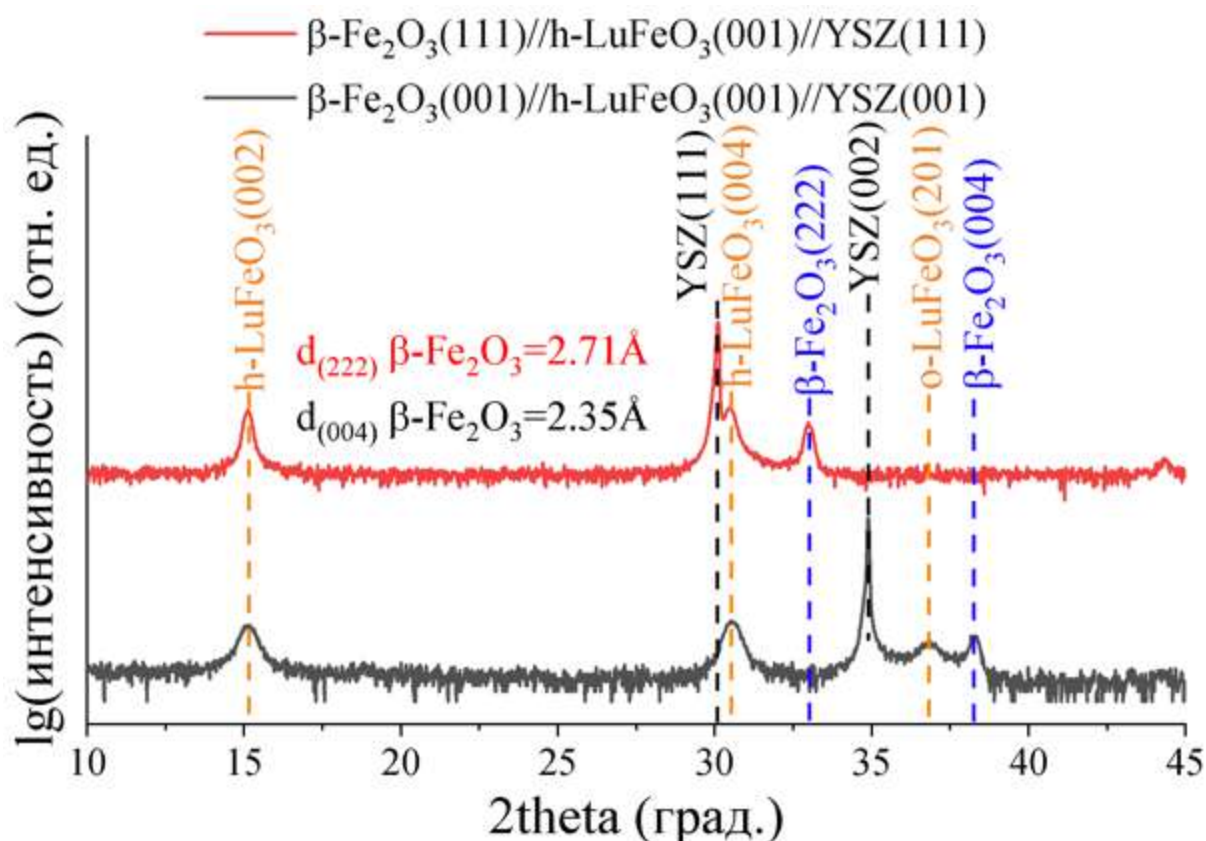


Рисунок 82. θ – 2θ сканы тонкопленочных гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ на подложках YSZ(001) (черная линия) и YSZ(111) (красная линия).

Примечателен и тот факт, что в гетероструктуре, осажденной на подложку YSZ(111), ориентированный рост фазы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается в направлении $\langle 111 \rangle$, направленном перпендикулярно плоскости подложки, в то время как в гетероструктуре на подложке YSZ(001) – в направлении $\langle 001 \rangle$, что хорошо согласуется с тем, что наблюдается на микрофотографиях поверхностей полученных образцов (Рисунок 80). Анализ результатов ϕ сканирования показал, что фазы h-LuFeO₃ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют четкую ориентацию друг относительно друга и относительно подложки в плоскости интерфейса (Рисунок 83). Как видно, оксид $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в обоих случаях сформировался в виде моновариантных слоев, о чем свидетельствует соответствующее количество рефлексов на ϕ сканах кристаллографического направления $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\langle 022 \rangle$, причем его ориентация относительно подложки соответствует эпитаксиальному росту типа «куб на кубе».

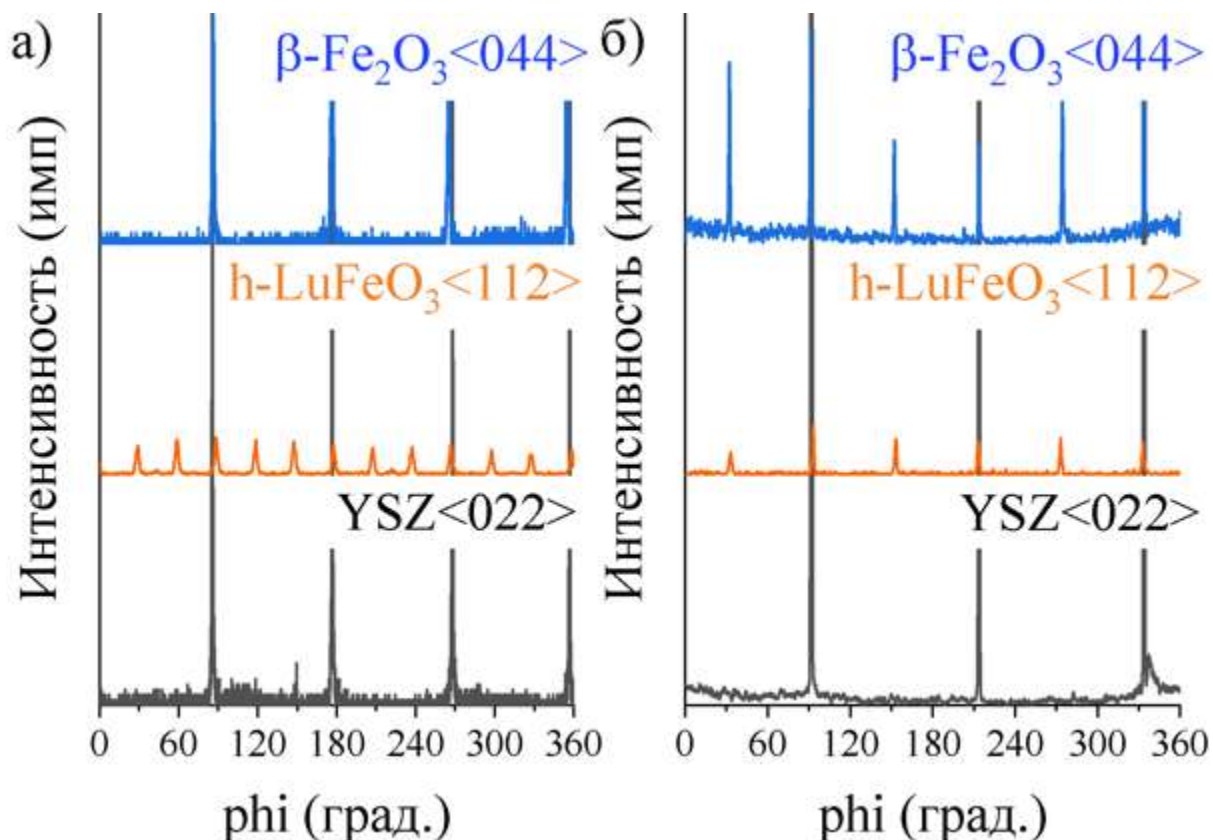


Рисунок 83. ϕ сканы кристаллографических направлений $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\langle 044 \rangle$, $h\text{-LuFeO}_3\langle 112 \rangle$ и $\text{YSZ}\langle 022 \rangle$ в гетероструктурах, синтезированных на подложках (а) $\text{YSZ}(001)$ и (б) $\text{YSZ}(111)$.

На основании полученных дифракционных данных можно записать следующие эпитаксиальные отношения для фаз, составляющих полученные гетероструктуры:

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$:

$$\begin{cases} \beta - \text{Fe}_2\text{O}_3(111) // h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(111) \\ \beta - \text{Fe}_2\text{O}_3\langle \bar{2}11 \rangle // h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{YSZ}\langle \bar{2}11 \rangle \end{cases}$$

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$:

$$\begin{cases} \beta - \text{Fe}_2\text{O}_3(001) // h - \text{LuFeO}_3(001) // \text{YSZ}(001) \\ \beta - \text{Fe}_2\text{O}_3\langle 010 \rangle // h - \text{LuFeO}_3\langle 110 \rangle // \text{YSZ}\langle 010 \rangle \end{cases}$$

Стоит отметить, чтоб образование метастабильного полиморфа оксида железа при столь высокой температуре осаждения (900°C) в виде тонкой пленки весьма необычно. Вполне логично было бы ожидать фазового перестроения в более стабильный полиморф (α - или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), тем более что в литературе имеются сведения о подобных превращениях уже при температуре 650°C ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [123]). Отсюда напрашивается вывод о сильной эпитаксиальной стабилизации $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ поверхностью h -

LuFeO₃. Для того, чтоб проверить данное предположение было проведено моделирование интерфейсов фазы h-LuFeO₃ с тремя полиморфными модификациями оксида железа: α -, β - и γ -Fe₂O₃. Вследствие того, что в гетероструктуре, полученной на подложке YSZ(111), эпитаксиальные отношения всех составляющих композит фаз предельно ясны, и нет необходимости учитывать влияние присутствия ромбической модификации LuFeO₃ на рост β -Fe₂O₃, как в случае с гетероструктурой на подложке YSZ(001), моделирование было проведено именно для интерфейса β -Fe₂O₃(111)//h-LuFeO₃(001). Как видно, результаты расчетов для системы β -Fe₂O₃(111)//h-LuFeO₃(001) согласуются с данными рентгеновской дифракции (Рисунок 83 б) – вычисления подсказывают, что в плоскости интерфейса должно соблюдаться отношение кристаллографических направлений β -Fe₂O₃ $\langle\bar{2}11\rangle$ //h-LuFeO₃ $\langle110\rangle$ (Рисунок 84 а). Кроме этого, стоит отметить, что интерфейс именно со слоем со стехиометрией FeO ячейки h-LuFeO₃ оказался наиболее энергетически выгодным, что согласуется с теоретическими оценками, проведенными ранее [124] и говорящими о том, что поверхность пленок h-LuFeO₃ должна терминироваться именно слоем FeO.

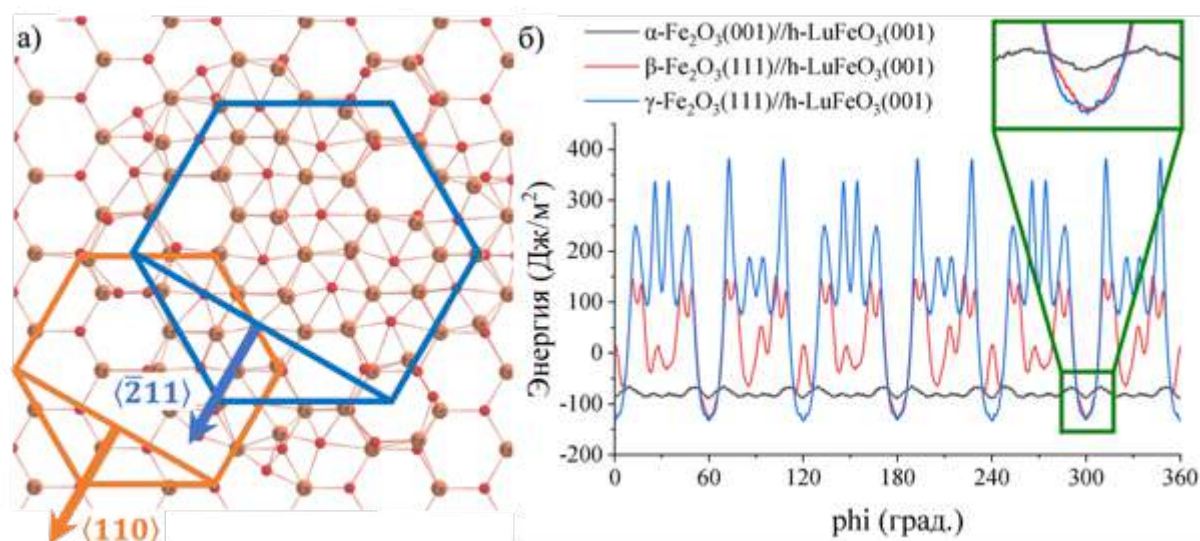


Рисунок 84. (а) Атомная конфигурация интерфейса h-LuFeO₃(001)// β -Fe₂O₃(111). (б) Рассчитанные энергетические профили интерфейсов h-LuFeO₃(001)// α -Fe₂O₃(001) (черная линия), h-LuFeO₃(001)// β -Fe₂O₃(111) (красная линия), h-LuFeO₃(001)// γ -Fe₂O₃(111) (синяя линия).

Из сравнительного анализа энергетических профилей (Рисунок 84 б) следует, что интерфейс α -Fe₂O₃(001)//h-LuFeO₃(001) имеет заметно более высокую энергию по

сравнению с двумя другими, что вполне объясняет, почему данный полиморф железа не образовался в ходе осаждения. Однако, энергия связи на интерфейсах $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$ практически одинакова, из чего следует, что невозможно отдать предпочтение в пользу того или другого полиморфа оксида железа только на основании значения энергии связи. Данный результат отчасти коррелирует с результатами более детальных исследований микрофотографий поперечного среза слоя $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)$ в синтезированных гетероструктурах (Рисунок 85 а). Было обнаружено, что на изображении происходит наложение двух решеток, одна из которых принадлежит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а другая – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Близкие значения энергий связи на межфазной границе приводят к совместному образованию этих полиморфов на поверхности $\text{h-LuFeO}_3(001)$. Любопытно, что в слое $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$, полученном в гетероструктуре, осажденной на подложку $\text{YSZ}(001)$ присутствие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде примесной фазы не наблюдается (Рисунок 85 б). Вероятно, это свидетельствует о более сильном стабилизирующем действии по отношению к $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ поверхности LuFeO_3 , которая, как мы знаем, по крайней мере частично покрыта кристаллитами ромбической модификации (Рисунок 68).

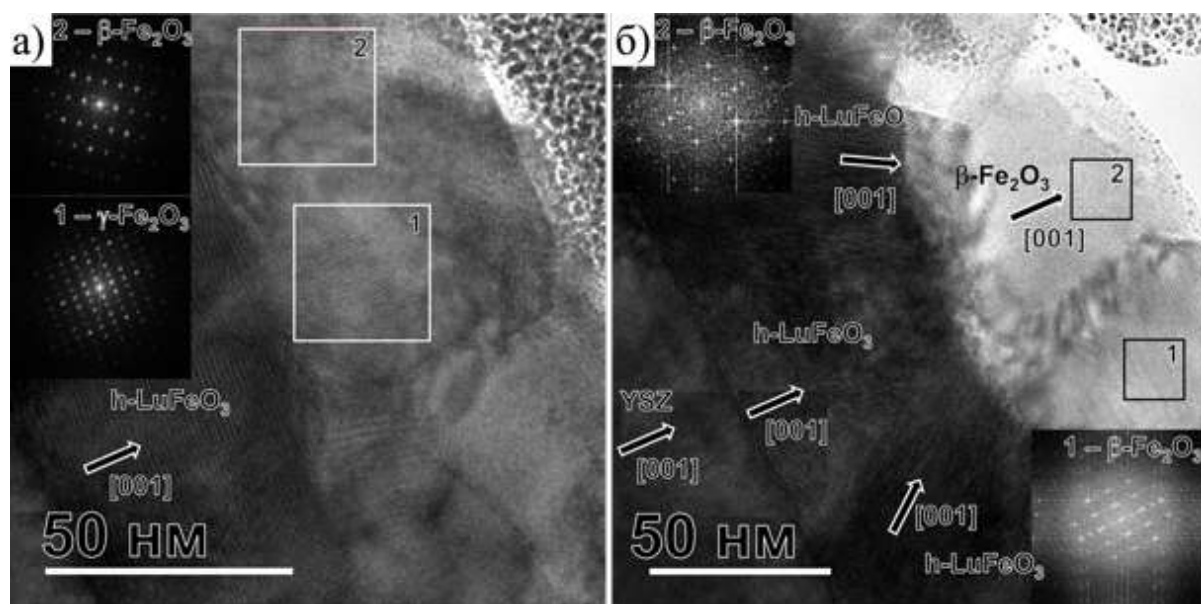


Рисунок 85. Микрофотографии поперечных срезов гетероструктур (а) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ и (б) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(001)$. На вставках приведены Фурье-преобразования отмеченных участков изображений.

4.4.2. Синтез и исследование микроструктуры и магнитных свойств гетероструктур h-LuFeO₃ с LuFe₂O₄

Результаты, обсуждаемые в предыдущем пункте, позволяют сделать вывод о том, что образование β -Fe₂O₃ на поверхности (001) h-LuFeO₃ имеет под собой термодинамическую основу, а не кинетическую. Об этом свидетельствует и высокая температура (900°C), при которой происходило осаждение слоев данной фазы. Отсюда следует, что для того, чтоб получить фазу Fe₃O₄ необходимо создать более термодинамически выгодные условия, способствующие ее образованию. Так было решено подвергнуть синтезированные гетероструктуры восстановительному отжигу при определенном парциальном давлении кислорода.

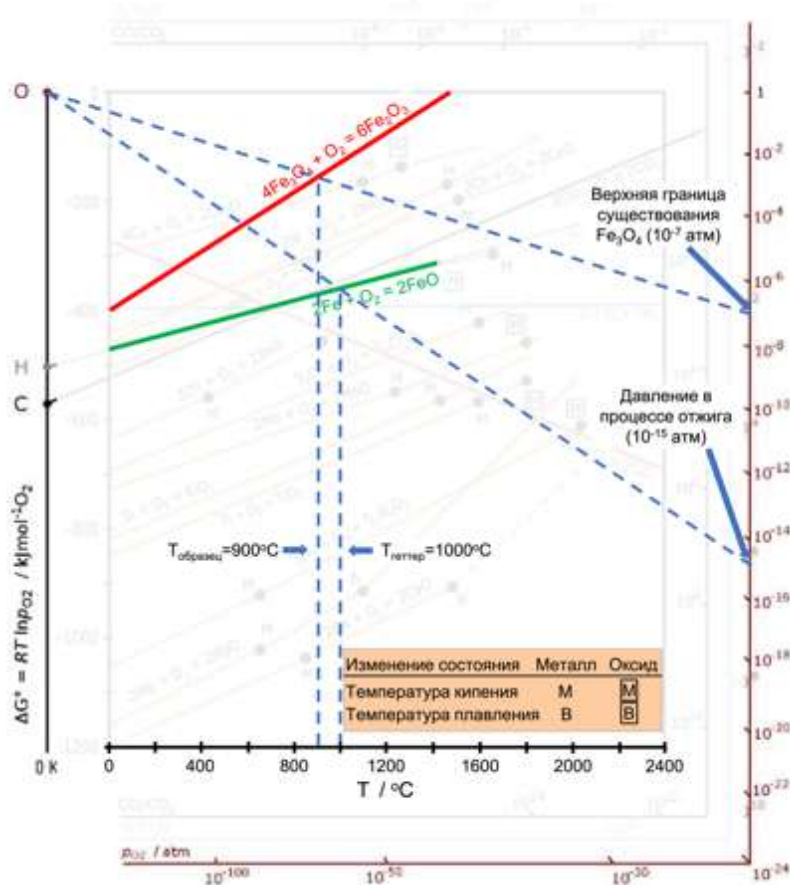


Рисунок 86. Диаграмма Эллингема [125] с обозначенными условиями восстановления гетероструктур β -Fe₂O₃/h-LuFeO₃/YSZ.

Отжиг образцов проводился в двухсекционной печи в присутствии геттера Fe/FeO. Преимуществом использования печи с двумя секциями являлась возможность независимого варьирования температуры отжига образца и парциального давления

кислорода, которое, как известно, зависит от температуры, при которой находится геттер. С целью обеспечения диффузионной подвижности отжигаемой пленки, ее температура во время восстановления была выбрана такой же, как и во время процесса осаждения – 900°C. Как видно из диаграммы Эллингема (Рисунок 86) верхняя граница существования магнетита по давлению кислорода при такой температуре составляет 10^{-7} атм ($\approx 10^{-4}$ мбар). Исходя из этого температура геттера была установлена на отметке 1000°C, что соответствует p_{O_2} примерно 10^{-15} атм. Отжиг образцов проводился в течение 60 минут.

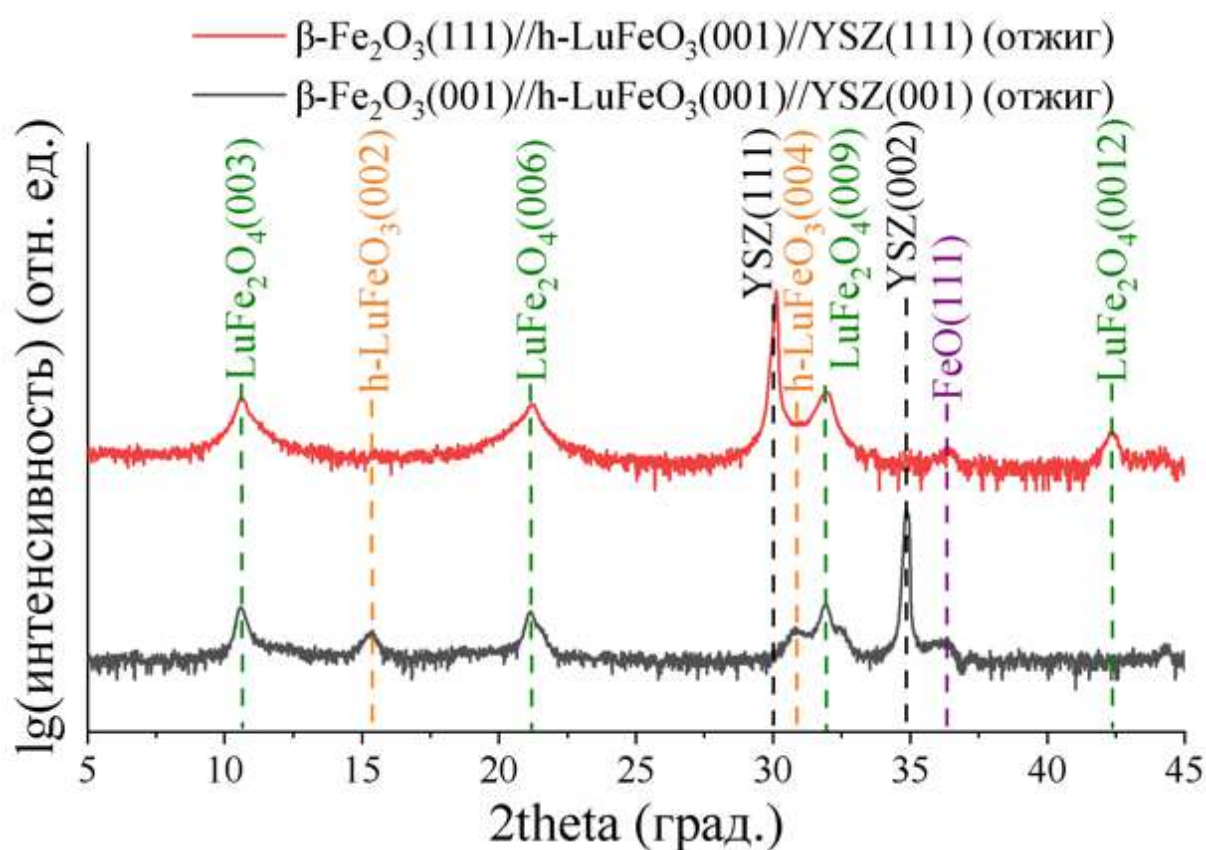


Рисунок 87. θ – 2θ сканы образцов, полученных в ходе восстановительного отжига тонкопленочных гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ на подложках YSZ(001) (черная линия) и YSZ(111) (красная линия).

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. Чисто из стехиометрических соображений стоило бы ожидать и наличия рефлексов Lu_2O_3 , однако на

дифрактограммах их не видно – остается лишь предположить, что данная фаза плохо ориентирована и находится в полученных пленках в малом количестве.

Показательным отличием является присутствие четко различимых рефлексов h - LuFeO_3 на дифрактограмме отожженной гетероструктуры на подложке $\text{YSZ}(001)$, в то время как на дифрактограмме такой же гетероструктуры на $\text{YSZ}(111)$ они полностью отсутствуют. Причина такой разницы может быть объяснена исходя из соображений согласования решетки совпадающих узлов. В отличие от h - LuFeO_3 , LuFe_2O_4 не имеет совпадающих узлов с поверхностью (001) YSZ (Рисунок 88 а, б) и, следовательно, не может образовывать с ней эпитаксиальный интерфейс. В то же время на поверхностях (111) YSZ и (001) h - LuFeO_3 возможен эпитаксиальный рост LuFe_2O_4 – это следует как из теоретических соображений (одинаковая симметрия соприкасающихся слоев), так и из результатов экспериментов [21], [22], [121], [126]. Таким образом, в случае гетероструктуры на подложке $\text{YSZ}(001)$ в ходе восстановительного отжига, вероятно, происходит образование гетероструктуры, в которой нижний слой представляет собой h - LuFeO_3 , служащий прослойкой между несовместимыми с точки зрения эпитаксии YSZ и LuFe_2O_4 . На подложке же $\text{YSZ}(111)$ реакция, основным продуктом которой является LuFe_2O_4 , доходит до самой поверхности YSZ , поскольку, как показали результаты расчетов, энергия связи интерфейса $\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{YSZ}(111)$ практически совпадает с энергией связи интерфейса h - $\text{LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$.

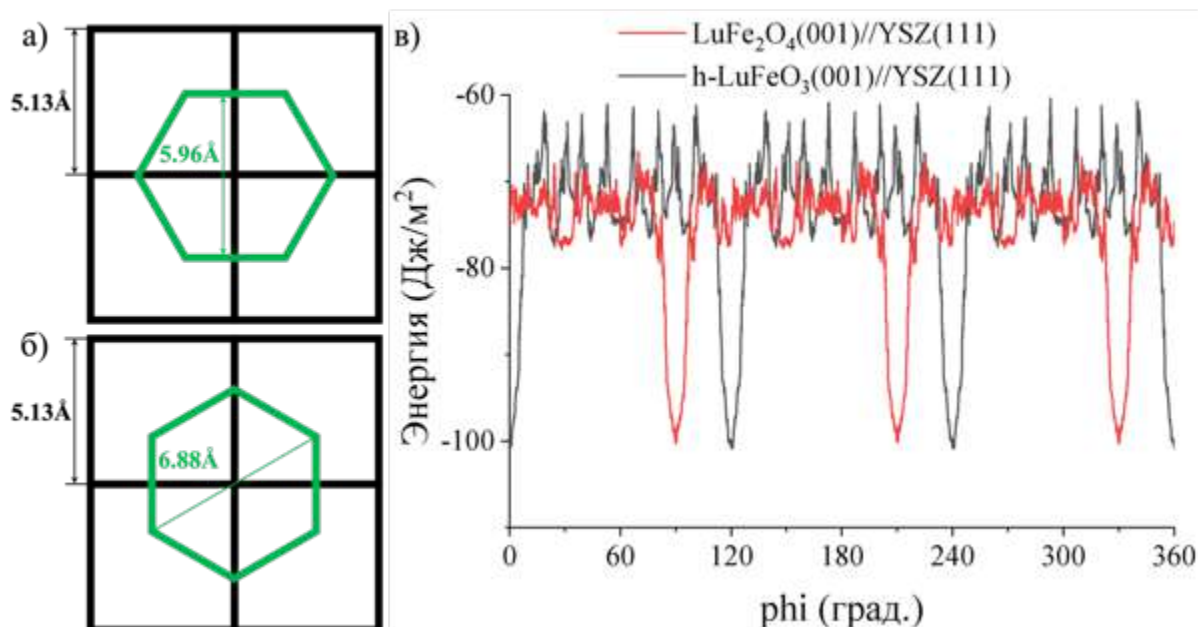
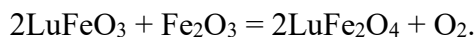


Рисунок 88. (а), (б) Схемы, демонстрирующая отсутствие совпадающих узлов у поверхностей (001) LuFe_2O_4 и (001) YSZ . (в) Энергетические профили интерфейсов h - $\text{LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ (черная линия) и $\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)/\text{YSZ}(111)$ (красная линия).

Данный результат согласуется и с ранее полученными данными о восстановлении пленок h-LuFeO₃ (Рисунок 75 а, в): пленка на поверхности YSZ(111) претерпела фазовое превращение с образованием LuFe₂O₄, а на YSZ(001) осталась сильно восстановленная фаза h-LuFeO₃.

Присутствие на дифрактограммах обоих образцов хорошо различимого рефлекса FeO позволило сделать предположение о том, что, возможно, в гетероструктурах содержится избыточное количество оксида железа, который остается после протекания твердофазной реакции



Однако оценка мольного соотношения h-LuFeO₃ и Fe₂O₃, проведенная на основании данных ПЭМ и РЭМ, показала, что в восстанавливаемых гетероструктурах h-LuFeO₃ находится в избытке по отношению к β-Fe₂O₃: $n_{\text{h-LuFeO}_3}/n_{\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3}=5.4/1$. Исходя из этого был сделан вывод о том, что присутствие FeO в восстановленных образцах является следствием диффузионных затруднений 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 тонкопленочные гетероструктуры, в которых слой β-Fe₂O₃ сверху и снизу был бы зажат между слоями h-LuFeO₃. Такая архитектура обеспечила бы наилучший контакт между реагентами, что имеет первостепенную важность в условиях ограниченной диффузионной подвижности. Были синтезированы тонкопленочные гетероструктуры с архитектурой h-LuFeO₃(001)//β-Fe₂O₃(111)//h-LuFeO₃(001)//YSZ(111). В качестве варьируемого параметра в данной серии было выбрано время осаждения промежуточного слоя β-Fe₂O₃: оно составляло 3 и 6 минут. Для достижения поставленных целей была выбрана именно подложка YSZ(111), поскольку, как уже отмечалось ранее, формирование интерфейса между β-Fe₂O₃(111) и h-LuFeO₃(001) видится нам более понятным с точки зрения взаимной ориентации фаз, так как оно происходит без участия o-LuFeO₃. Слои осаждались при следующих условиях:

- h-LuFeO₃: T=900°C и pO₂=1 мбар;
- β-Fe₂O₃: T=900°C и pO₂=0.1 мбар.

Результаты рентгено-дифракционного анализа, суммированные на Рисунок 89 позволяют заключить, что фазы в синтезированных гетероструктурах обладают высокой степенью взаимной ориентированности.

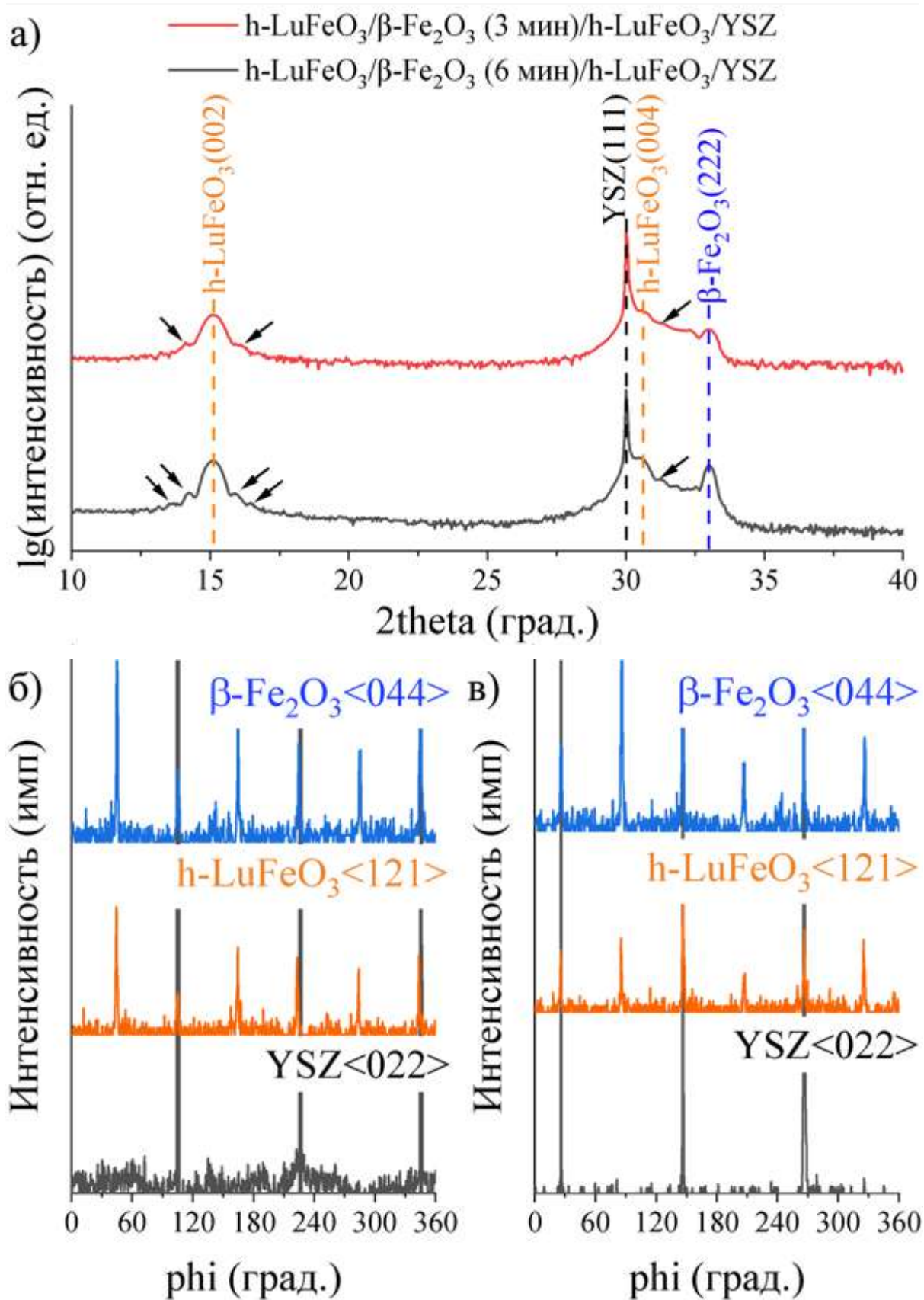


Рисунок 89. (а) θ – 2θ сканы трехслойных гетероструктур со слоями $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, осаждаемыми в течение трех минут (красная линия) и шести минут (черная линия), на

(б) и (в) представлены ϕ сканы кристаллографических направлений $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\langle 044\rangle$, $h\text{-LuFeO}_3\langle 112\rangle$ и $\text{YSZ}\langle 022\rangle$ в этих образцах соответственно. Черными стрелками на (а) отмечены Лауэ-осцилляции.

На θ – 2θ сканах можно заметить Лауэ-осцилляции, проявляющиеся по бокам рефлексов $h\text{-LuFeO}_3$, что говорит о высоком структурном совершенстве этих слоев. Эпитаксиальные отношения между фазами в трехслойных гетероструктурах аналогичны отношениям в двухслойных, результаты исследования микроструктуры которых обсуждались в пункте 4.4.1. Данный результат свидетельствует, что рост $h\text{-LuFeO}_3$ снизу и сверху $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит без взаимного разворота в плоскости интерфейса, как это было продемонстрировано в случае с ростом $h\text{-LuFeO}_3$ на Fe_3O_4 , имеющем структуру обращенной шпинели [15].

Микроскопия поперечного среза гетероструктуры с меньшим количеством оксида железа подтверждает результаты рентгеновской дифракции – на снимках видно, что фазы в образце обладают четко выраженной взаимной ориентацией. Можно заметить, что $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сформировался на поверхности (001) $h\text{-LuFeO}_3$ в виде (111)-ориентированных островков, что подтверждает вывод о росте данной фазы по механизму Фольмера-Веббера, сделанный ранее.

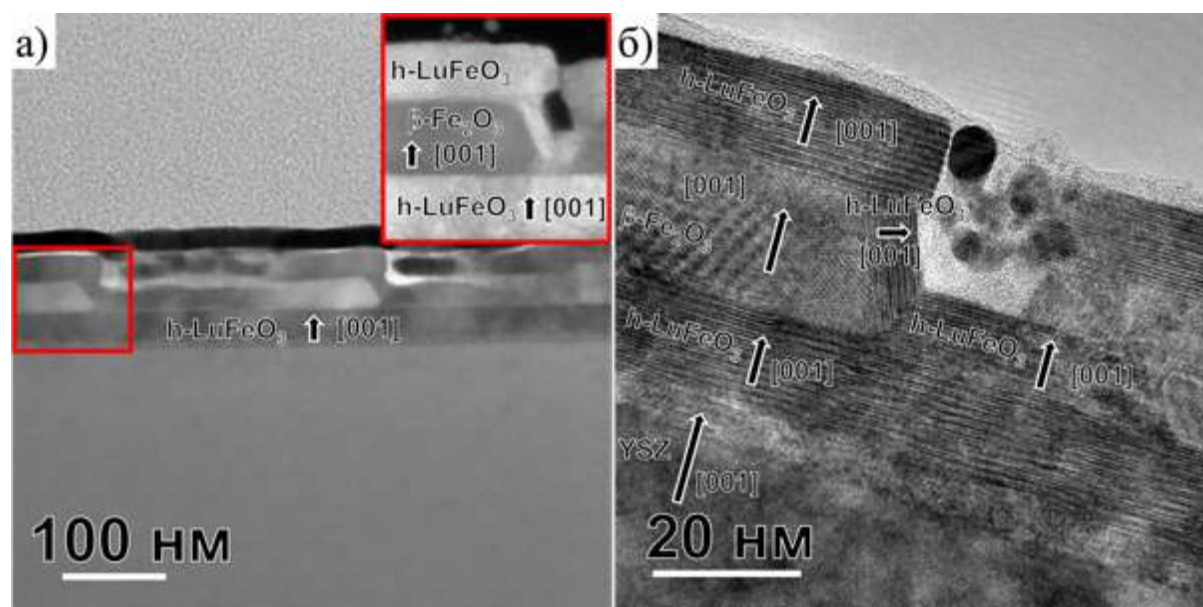
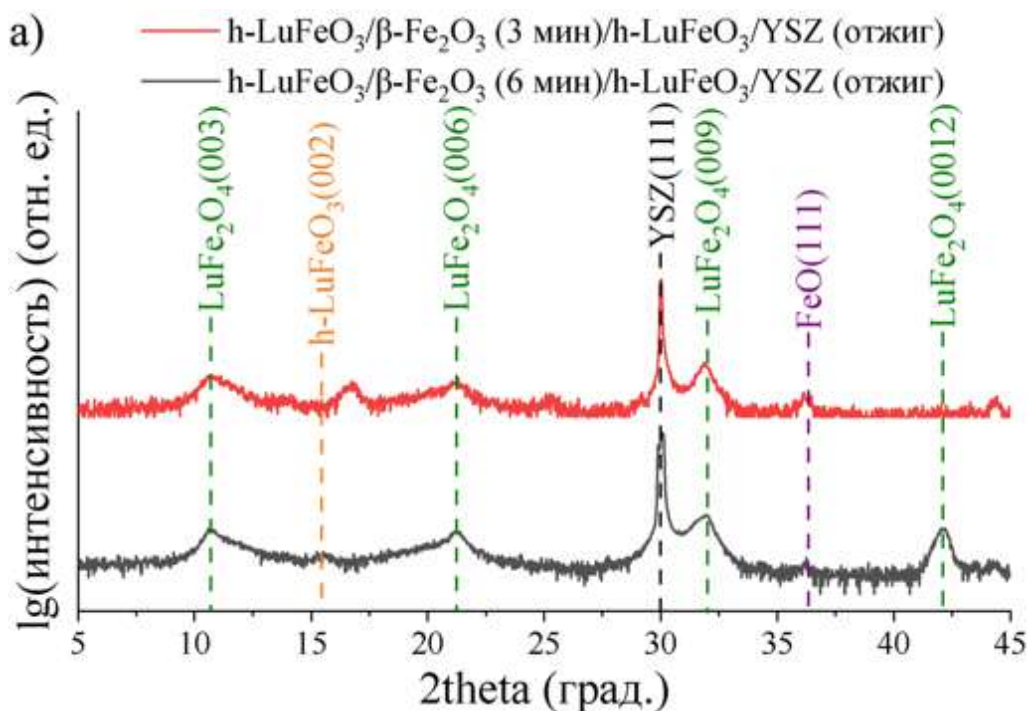


Рисунок 90. Микрофотографии поперечного среза гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)//\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)$ (3 мин)// $h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111)$. На вставке приведено HAADF-изображение участка, обведенного на (а) красной рамкой, демонстрирующее огранку островка $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и расположение на нем $h\text{-LuFeO}_3$.

Мольное соотношение компонентов ($h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), оцененное исходя из полученных изображений в данной гетероструктуре составляет примерно 8.4/1. В качестве грубого приближения можно считать, что в гетероструктуре, в которой слой $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ осаждался вдвое дольше (6 мин), данное соотношение составляет 4.2/1. Как и в случае с двухслойными гетероструктурами, в данном случае восстановленные образы представляют собой композит из $h\text{-LuFeO}_3$, LuFe_2O_4 и FeO . Результаты исследований отожженного образца $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3 мин)/ $h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ рентгеновским $2\theta\chi$ -ф сканированием позволяют сделать вывод о том, что фазы в полученных образцах имеют четкую ориентацию друг относительно друга и относительно подложки как в направлении, перпендикулярном ее (подложки) плоскости, так и в направлении, лежащем в ней. Таким образом, на основании совокупности полученных дифракционных данных могли быть записаны эпитаксиальные отношения между фазами, составляющими полученные композиты:

$$\begin{cases} \text{LuFe}_2\text{O}_4(001)//\text{FeO}(111)//h\text{-LuFeO}_3(001)//\text{YSZ}(111) \\ \text{LuFe}_2\text{O}_4\langle 100 \rangle//\text{FeO}\langle \bar{2}11 \rangle//h\text{-LuFeO}_3\langle 110 \rangle//\text{YSZ}\langle \bar{2}11 \rangle \end{cases}$$



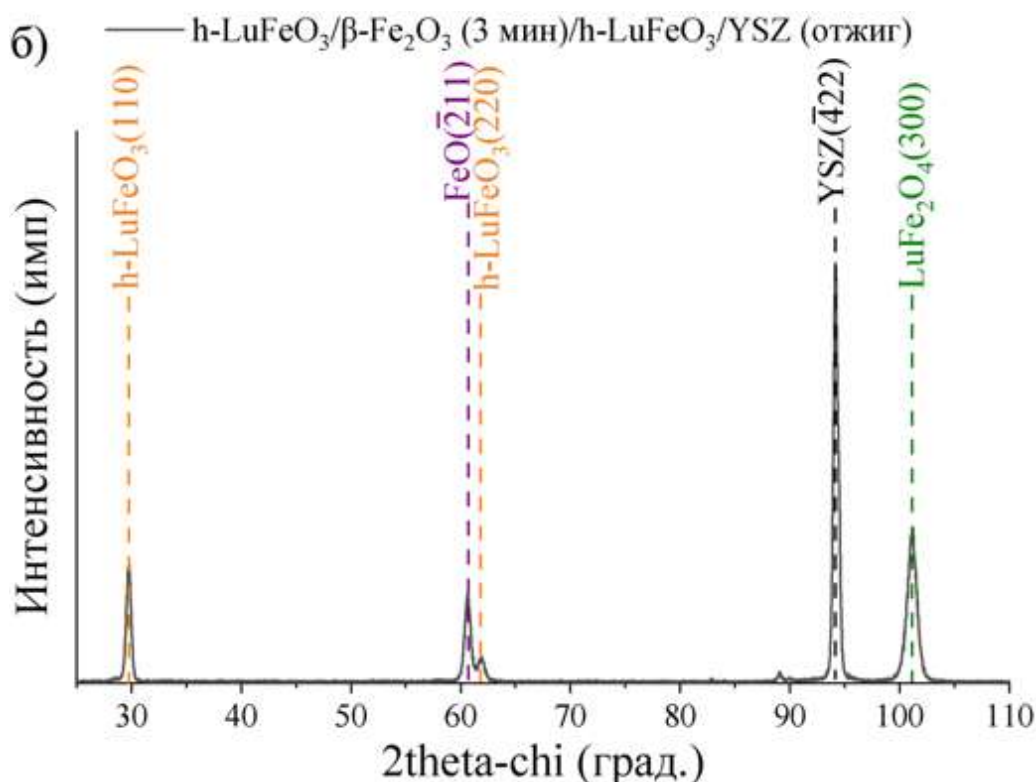


Рисунок 91. (а) θ – 2θ сканы образцов, полученных в процессе восстановительного отжига трехслойных гетероструктур $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$. (б) 2θ – χ – ϕ скан образца, полученного при восстановлении гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(3 \text{ мин})/h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$.

Из данных отношений можно заметить во-первых, что FeO, демонстрирует наличие точно такой же ориентации, как и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и значит, скорее всего, образовался путем восстановления данной фазы. Во-вторых, между LuFe_2O_4 и $h\text{-LuFeO}_3$ наблюдается взаимный разворот в плоскости на угол 30° . С этим согласуются и результаты моделирования интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)$ (Рисунок 92).

Как видно из фазового состава, даже несмотря на сильным избыток $h\text{-LuFeO}_3$ в исходных трёхслойных гетероструктурах, в результате реакции в композите все равно остается некоторое количество FeO. Предположение о том, что твердофазная реакция не успела завершиться опровергается тем фактом, что образцы, полученные в результате более продолжительных отжигов, имели тот же фазовый состав как уже упоминалось ранее.

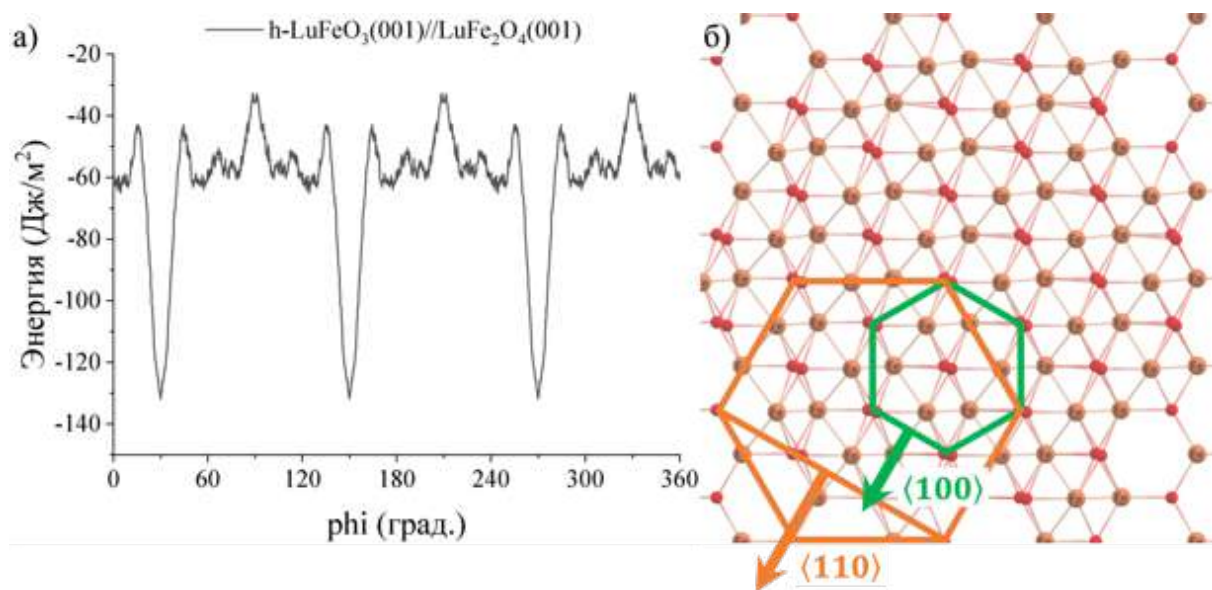
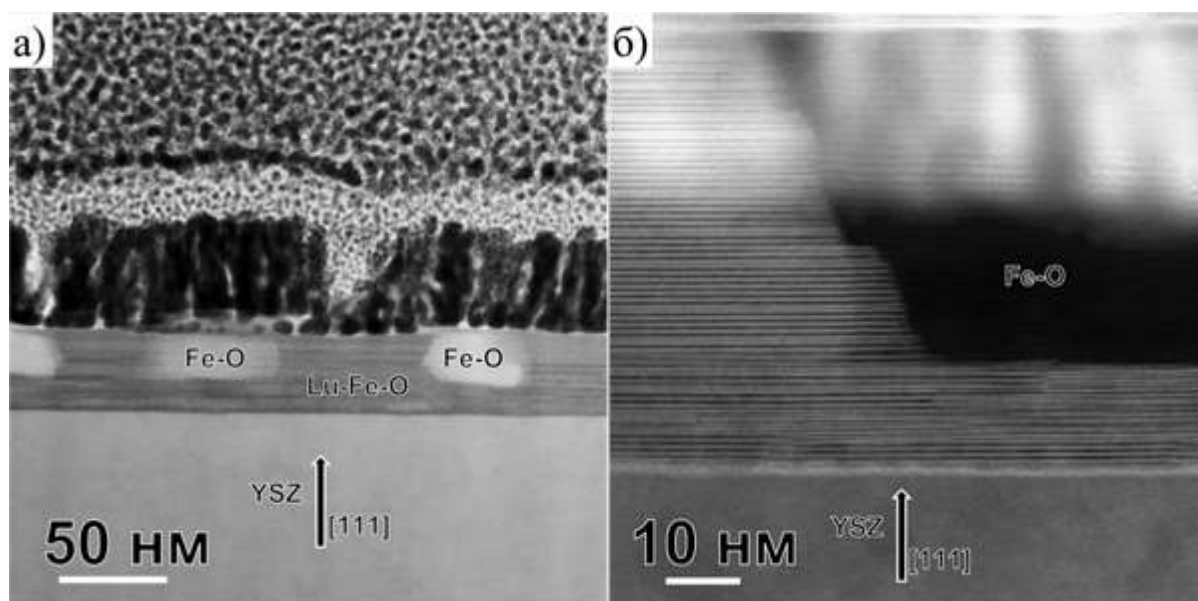


Рисунок 92. (а) Энергетический профиль, рассчитанный для интерфейса $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{LuFe}_2\text{O}_4(001)$ и (б) атомная конфигурация данного интерфейса, установленная в результате расчета.

Это, в свою очередь, позволяет сделать заключение, что такой фазовый состав является равновесным при условиях, устанавливаемых во время отжига. Исследование микрофотографий поперечного среза полученных образцов позволяет внести ясность в данный вопрос. Поскольку рефлекс $h\text{-LuFeO}_3$ на дифрактограмме образца $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(3 \text{ мин})/h\text{-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ обладает большей интенсивностью именно он был выбран для исследования методом просвечивающей микроскопии.



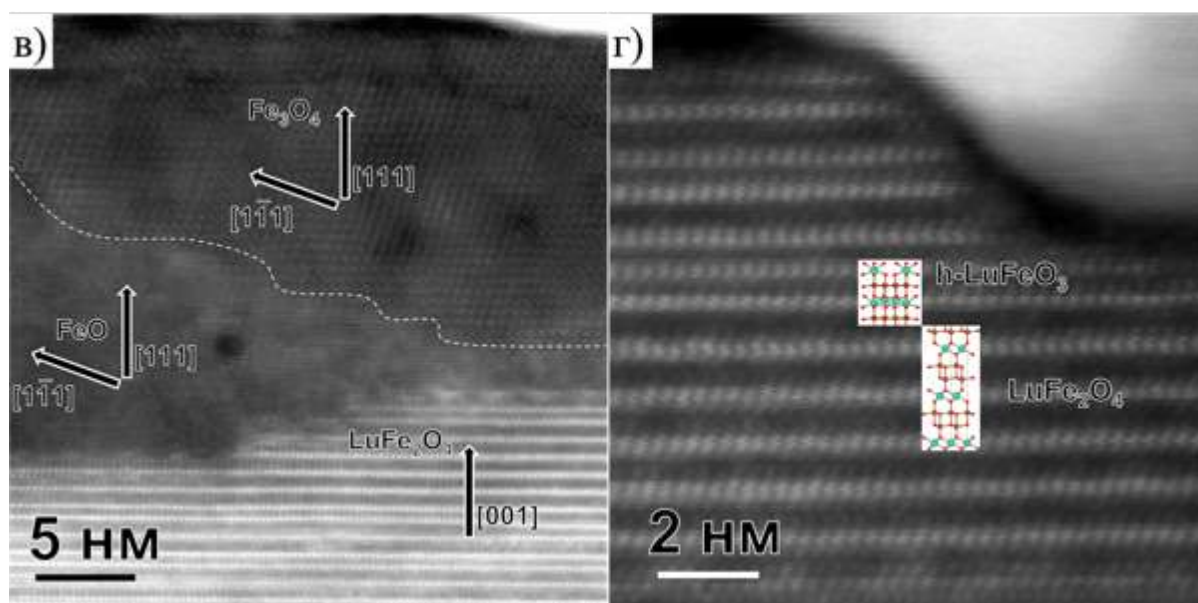


Рисунок 93. Микрофотографии поперечного среза восстановленной гетероструктуры $\text{h-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(3 \text{ мин})/\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$. (б), (в) Увеличенные микрофотографии, демонстрирующие границу между островком $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и матрицей $\text{LuFe}_2\text{O}_4/\text{h-LuFeO}_3$. (г) Микрофотография, демонстрирующая сросшиеся через слой FeO фазы h-LuFeO_3 и LuFe_2O_4 .

При рассмотрении микрофотографий видно, что фаза оксида железа сохранила островковое распределение, которое наблюдалось в исходной гетероструктуре (Рисунок 90 а). Более детальный анализ показал, что данные островки из $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преобразовались в смесь FeO и Fe_3O_4 . Интересно, что на внешних границах островков, прилегающих к матрице Lu-Fe-O , располагается FeO , в то время как Fe_3O_4 находится в центре (Рисунок 93 в). Исходя из этих данных можно предположить следующий механизм преобразования исходной гетероструктуры:

1. сначала происходит восстановление $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до Fe_3O_4 ;
2. далее начинает происходить твердофазная реакция между Fe_3O_4 и h-LuFeO_3 , заключающаяся в вытягивании FeO из решетки магнетита, приводящем к образованию LuFe_2O_4 . В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что структурное совершенство атомных слоев сбоку от островка намного выше, чем у тех, что снизу. Действительно, снизу островка наблюдается заметное количество дефектов упаковки (Рисунок 93 б). Это происходит вследствие того, что диффузия FeO в матрицу h-LuFeO_3 вдоль кристаллографических плоскостей происходит легче, чем перпендикулярно им;

3. при отдалении от островка движущая сила диффузии FeO ослабевает, и со временем она прекращается, что приводит к образованию избытка FeO на границе с LuFe_2O_4 . После того, как прямой контакт между матрицей Lu-Fe-O и Fe_3O_4 исчезает, реакция заканчивается, поскольку LuFe_2O_4 может равновесно сосуществовать с FeO (Рисунок 3 б [34]).

В заключение данного этапа было решено исследовать, как эволюционируют вследствие восстановительного отжига магнитные свойства исследуемых объектов. Для этого на СКВИД-магнитометре были исследованы зависимости магнитного момента от температуры и величины прилагаемого внешнего магнитного поля в гетероструктуре $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$ и в продукте ее восстановительного отжига. Измерения проводились в режимах «Zero Field Cooling» (ZFC) и «Field Cooling» (FC). Для проведения ZFC измерения образец охлаждался до температуры 2 К, затем включалось внешнее магнитное поле, и проводилась фиксация магнитного момента образца при увеличении температуры. При FC-измерении образец охлаждался в постоянном поле, и при этом происходило измерение магнитного момента. В обоих случаях напряженность внешнего поля составляла 70 кЭ, и оно было ориентировано перпендикулярно плоскости образца. На зависимостях намагниченности от температуры у невосстановленного образца наблюдаются некоторые особенности (Рисунок 94). Прежде всего стоит отметить, что от 300 К до температуры T_{SR} (~31 К) наблюдается поведение, типичное для ферромагнитной фазы – намагниченность нелинейно возрастает с понижением температуры. Исходя из данных, полученных при исследовании микроструктуры данного образца (пункт 4.4.1) следует, что единственным компонентом гетероструктуры, который может быть ответственен за ферромагнетизм в интервале от 150 К до 300 К является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Начало резкого возрастания намагниченности после 110 К вероятно связано с появлением магнитного упорядочения в h-LuFeO_3 , поскольку данное значение лежит недалеко от тех значений температур, что ранее фигурировали в литературе, посвященной изучению магнитных свойств исследуемого соединения [70], [88]. Стоит отметить, что вблизи данной температуры, как сообщалось в литературе [127], лежит и температура фазового перехода парамагнетик-антиферромагнетик в $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, однако характер зависимости намагниченности от температуры не соответствует антиферромагнитному поведению. После понижения температуры ниже T_{SR} (~31 К) наблюдается резкое падение намагниченности и на ZFC и FC кривых. Тот факт, что изменение в магнитной структуре

происходит вне зависимости от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля позволяет сделать вывод, что оно может быть связано со структурными изменениями, происходящими в образце при понижении температуры. О подобном поведении сообщалось в работе [12], посвященной исследованию магнитной структуры h -LuFeO₃. Было обнаружено, что в зависимости от подложки (C-Al₂O₃ или YSZ(111)) переориентация спинов в кристаллографической плоскости $hk0$ происходит либо при 38 ± 3 К, либо при 53 ± 3 К, соответственно. Авторы отмечают, что для подтверждения или опровержения предположения о роли изменений кристаллической структуры в происхождении данного эффекта необходимо проведение рентгеноструктурного анализа пленок для уточнения позиций ионов железа и искажения кислородных полиэдров. Однако, данная задача применительно к тонким пленкам весьма нетривиальна.

Изотермические зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля демонстрируют наличие гистерезиса при 300 К. С понижением температуры происходит увеличение намагниченности в образце со 135 Э до 2900 Э, а коэрцитивная сила уменьшается с 172 Э практически до нуля. Примечательно, что при 2 К коэрцитивная сила отсутствует, и в целом гистерезис по форме напоминает гистерезис суперпарамагнитных частиц [128]–[130].

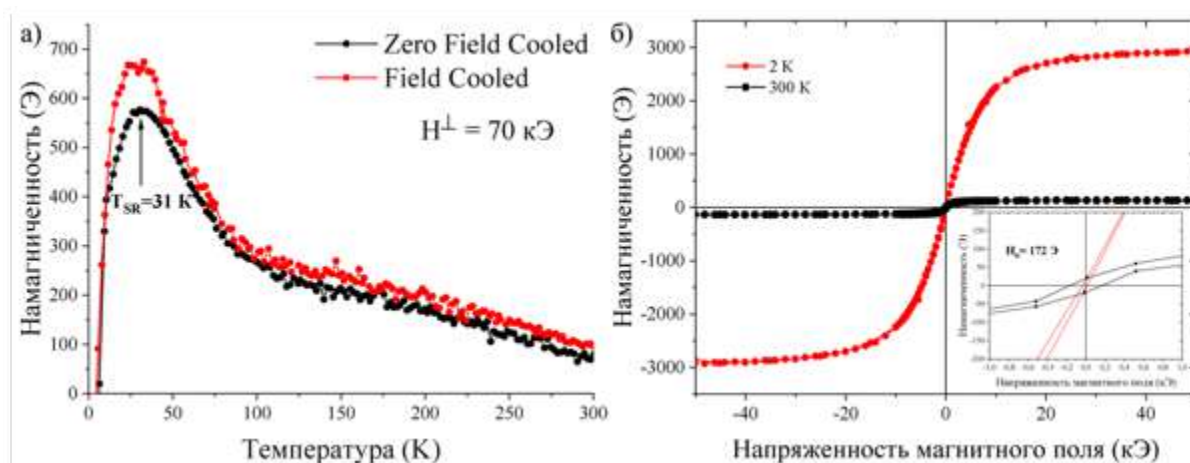


Рисунок 94. (а) Зависимость намагниченности образца β -Fe₂O₃(111)// h -LuFeO₃(001)//YSZ(111) от температуры, зафиксированная в режимах FC (красная линия) и ZFC (черная линия). (б) Зависимость намагниченности этого же образца от напряженности внешнего магнитного поля при 300 К (черная линия) и 2 К (красная линия).

Фазовые превращения, произошедшие в образце вследствие восстановительного отжига, существенно сказались на его магнитных свойствах. На температурных зависимостях намагниченности появилось сильное расхождение между FC и ZFC кривой (Рисунок 95 а), что является одним из признаков того, что магнитная система в образце находится в состоянии спинового стекла [131]. Пик намагниченности, наблюдающийся при 38 К, может соответствовать переориентации спинов в h - LuFeO_3 , который теперь эпитаксиально сопряжен с LuFe_2O_4 . Однако причина дальнейшего роста намагниченности не вполне ясна.

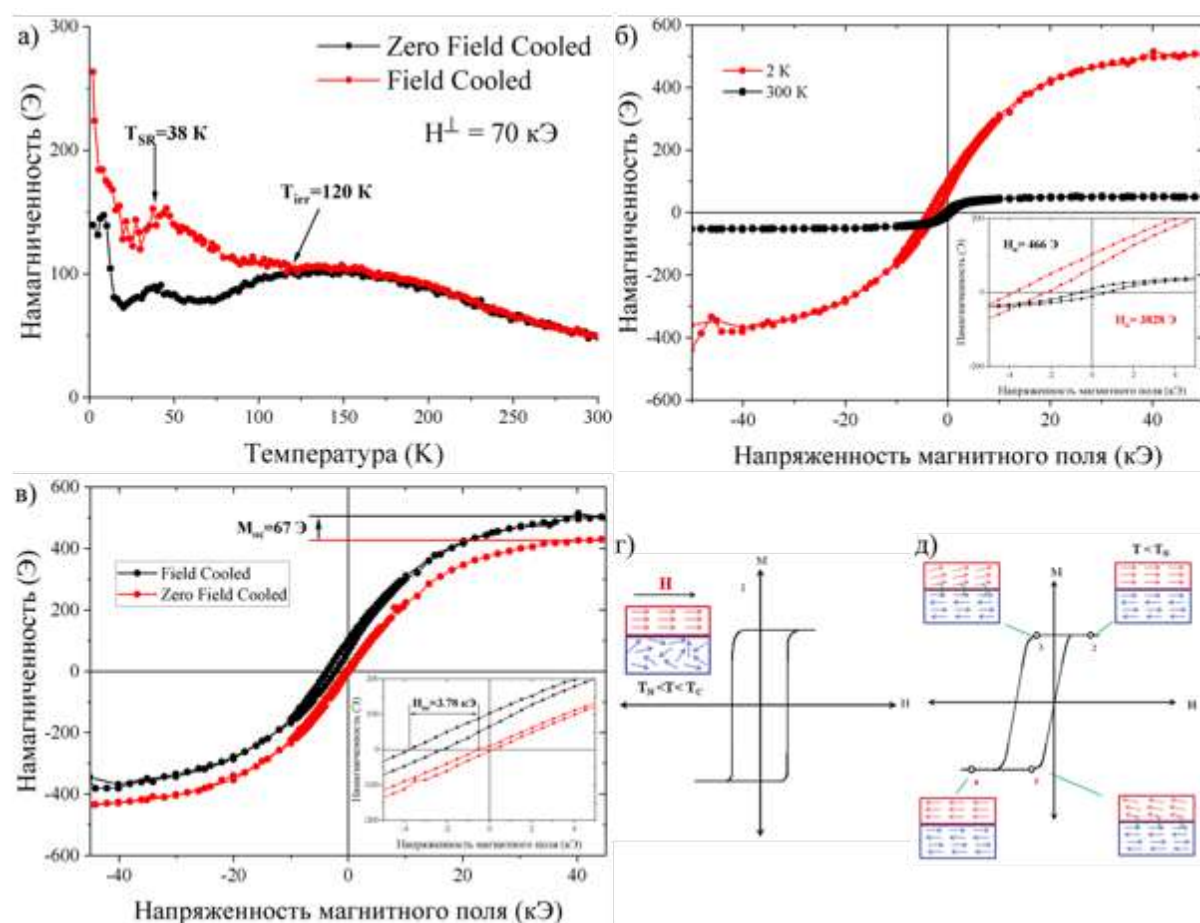


Рисунок 95. (а) Зависимость намагниченности отожженного образца от температуры, зафиксированная по протоколу FC (красная линия) и ZFC (черная линия). (б) Зависимость намагниченности этого же образца от напряженности внешнего магнитного поля при 300 К (красная линия) и 2 К (черная линия). На вставке приведены величины коэрцитивных сил при 300 К и 2 К. (в) Зависимости намагниченности, зафиксированные при температуре 2 К у образца, охлажденного без внешнего поля (черная линия) и в поле (красная линия). (г), (д) Схемы, объясняющие механизм обменного смещения [132].

Изотермические зависимости намагниченности показывают, что при 2 К в образце наблюдается обменное смещение – эффект, проявляющийся в смещении петли гистерезиса относительно центра координат (Рисунок 95 б, в). В литературе указывается, что подобное явление наблюдается вследствие обменного взаимодействия на границе антиферромагнетик-ферромагнетик или, что более актуально для данного случая, спиновое стекло-ферромагнетик [132] (Рисунок 95 г, д). 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, при 2 К в образце присутствует ферромагнитная компонента, поскольку без нее возникновение дополнительной анизотропии, приводящей к смещению петли гистерезиса невозможно.

Таким образом на данном этапе работы было продемонстрировано, что в ходе восстановительного отжига тонкопленочных гетероструктур с фазовым составом β - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ можно получить эпитаксиальный композит сегнетоэлектрика h-LuFeO_3 и ферримагнетика LuFe_2O_4 , содержащий нановключения $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$. Такой материал теоретически может обладать достаточно сильной магнитоэлектрической связью вследствие когерентности межфазной границы между составными компонентами, однако этот вопрос является предметом дальнейшего изучения.

5. 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, что говорит о реалистичности модельных приближений, а также о термодинамической равновесности изученных эпитаксиальных границ.
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 обнаружено образование $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе гетероструктуры $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ и показано, что это – термодинамически обусловленное явление, происходящее по механизму Фольмера-Веббера.
7. Путем восстановительного отжига гетероструктур $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ 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.

6. Цитируемая литература

- [1] J. Valasek, “Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.475.
- [2] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1959.
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 881–882, 1959.
- [4] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 984–985, 1960.
- [5] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, “Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni₃B₇O₁₃I,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 1404–1405, 1966, doi: 10.1063/1.1708493.
- [6] H. Schmid, “Multiferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994, doi: 10.1080/00150199408245120.
- [7] H. Greve, E. Woltermann, H. J. Quenzer, B. Wagner, and E. Quandt, “Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, pp. 2010–2013, 2010, doi: 10.1063/1.3377908.
- [8] А. Р. Акбашев and А. Р. Кауль, “Структурные И Химические Аспекты Создания Материалов Со Свойствами Мультиферроиков,” *Успехи Химии*, vol. 80, no. 12, pp. 1211–1230, 2011.
- [9] M. Li, H. Tan, and W. Duan, “Hexagonal rare-earth manganites and ferrites: A review of improper ferroelectricity, magnetoelectric coupling, and unusual domain walls,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 26, pp. 14415–14432, 2020, doi: 10.1039/d0cp02195d.
- [10] A. Bossak, I. Graboy, O. Gorbenko, A. Kaul, M. Kartavtseva, V. Svetchnikov, and H. Zandbergen, “XRD and HREM Studies of Epitaxially Stabilized Hexagonal Orthoferrites RFeO₃ (R = Eu-Lu),” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 9, pp. 1751–1755, 2004, doi: 10.1021/cm0353660.
- [11] P. Suresh, K. Vijaya Laxmi, and P. S. Anil Kumar, “Enhanced room temperature multiferroic characteristics in hexagonal LuFe_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0 – 0.3) nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 448, pp. 117–122, 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.05.052.
- [12] S. M. Disseler, J. A. Borchers, C. M. Brooks, J. A. Mundy, J. A. Moyer, D. A. Hillsberry, E. L. Thies, D. A. Tenne, J. Heron, M. E. Holtz, J. D. Clarkson, G. M. Stiehl, P. Schiffer, D. A. Muller, D. G. Schlom, and W. D. Ratcliff, “Magnetic Structure and Ordering of

- Multiferroic Hexagonal LuFeO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 217602, no. May, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.114.217602.
- [13] W. Wang, J. Zhao, W. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. Chi, H. N. Lee, W. Tian, L. Zhu, X. Cheng, D. J. Keavney, J. Yi, T. Z. Ward, P. C. Snijders, H. M. Christen, W. Wu, J. Shen, and X. Xu, “Room-temperature multiferroic hexagonal LuFeO₃ films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 23, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.237601.
 - [14] S. Cao, X. Zhang, K. Sinha, W. Wang, J. Wang, P. A. Dowben, and X. Xu, “Phase separation in LuFeO₃ films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 20, 2016, doi: 10.1063/1.4950991.
 - [15] A. Akbashev, V. V. Roddatis, A. Vasiliev, S. Lopatin, V. Amelichev, and A. Kaul, “Reconstruction of the polar interface between hexagonal LuFeO₃ and intergrown Fe₃O₄ nanolayers,” *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 672, pp. 2–5, 2012, doi: 10.1038/srep00672.
 - [16] M. Markelova, R. Nygaard, D. Tsymbarenko, A. Shurkina, A. Abramov, V. Amelichev, A. Makarevich, A. Vasiliev, and A. Kaul, “Multiferroic h-LuFeO₃ Thin Films on (111) and (100) Surfaces of YSZ Substrates: An Experimental and Theoretical Study,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 1015–1022, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsaelm.0c01127.
 - [17] A. Akbashev, A. Semisalova, N. Perov, and A. Kaul, “Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R = Lu, Er-Tb),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 12, pp. 2011–2014, 2011, doi: 10.1063/1.3643043.
 - [18] K. Sinha, Y. Zhang, X. Jiang, H. Wang, X. Wang, X. Zhang, P. J. Ryan, J. W. Kim, J. Bowlan, D. A. Yarotski, Y. Li, A. D. Dichiara, X. Cheng, X. Wu, and X. Xu, “Effects of biaxial strain on the improper multiferroicity in h-LuFeO₃ films studied using the restrained thermal expansion method,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 9, pp. 19–21, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.094110.
 - [19] J. A. Moyer, R. Misra, J. A. Mundy, C. M. Brooks, J. T. Heron, D. A. Muller, D. G. Schlom, and P. Schiffer, “Intrinsic magnetic properties of hexagonal LuFeO₃ and the effects of nonstoichiometry,” *APL Mater.*, vol. 2, no. 1, 2014, doi: 10.1063/1.4861795.
 - [20] Y. Zhang, W. Si, R. Yu, and J. Zhu, “Polyhedron and Charge Ordering in Interfacial Reconstruction of a Hexagonal Ferrite/Sapphire Heterostructure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 9, pp. 11489–11496, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsaami.0c22078.
 - [21] J. A. Mundy, C. M. Brooks, M. E. Holtz, J. A. Moyer, H. Das, A. F. Rébola, J. T. Heron, J. D. Clarkson, S. M. Disseler, Z. Liu, A. Farhan, R. Held, R. Hovden, E. Padgett, Q. Mao, H. Paik, R. Misra, L. F. Kourkoutis, E. Arenholz, A. Scholl, J. A. Borchers, W. D.

- Ratcliff, R. Ramesh, C. J. Fennie, P. Schiffer, D. A. Muller, and D. G. Schlom, “Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic,” *Nature*, vol. 537, no. 7621, pp. 523–527, 2016, doi: 10.1038/nature19343.
- [22] S. Fan, H. Das, A. Rébola, K. A. Smith, J. Mundy, C. Brooks, M. E. Holtz, D. A. Muller, C. J. Fennie, R. Ramesh, D. G. Schlom, S. McGill, and J. L. Musfeldt, “Site-specific spectroscopic measurement of spin and charge in $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ multiferroic superlattices,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19285-9.
- [23] X. Zhang, Y. Yin, S. Yang, Z. Yang, and X. Xu, “Effect of interface on epitaxy and magnetism in $\text{h-RFeO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ films ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}$),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 16, 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa5fec.
- [24] K. Du, B. Gao, Y. Wang, X. Xu, J. Kim, R. Hu, F. T. Huang, and S. W. Cheong, “Vortex ferroelectric domains, large-loop weak ferromagnetic domains, and their decoupling in hexagonal $(\text{Lu}, \text{Sc})\text{FeO}_3$,” *Quantum Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1038/s41535-018-0106-3.
- [25] T. Sarkar, K. Manna, S. Elizabeth, and P. S. Anil Kumar, “Investigation of multiferroicity, spin-phonon coupling, and unusual magnetic ordering close to room temperature in $\text{LuMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 8, pp. 0–10, 2017, doi: 10.1063/1.4977103.
- [26] Z. Fu, H. S. Nair, Y. Xiao, A. Senyshyn, V. Y. Pomjakushin, E. Feng, Y. Su, W. T. Jin, and T. Brückel, “Magnetic structures and magnetoelastic coupling of Fe-doped hexagonal manganites $\text{LuMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$),” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 12, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.125150.
- [27] U. Chowdhury, S. Goswami, D. Bhattacharya, J. Ghosh, S. Basu, and S. Neogi, “Room temperature multiferroicity in orthorhombic LuFeO_3 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 5, 2014, doi: 10.1063/1.4892664.
- [28] M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, “Mössbauer studies of Fe^{57} in orthoferrites,” *Phys. Rev.*, vol. 156, no. 2, pp. 562–577, 1967, doi: 10.1103/PhysRev.156.562.
- [29] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [30] X. Xu and W. Wang, “Multiferroic hexagonal ferrites (h-RFeO_3 , $\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}$): A brief experimental review,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 28, no. 21, pp. 1–27, 2014, doi: 10.1142/S0217984914300087.

- [31] S. Horiuchi and M. Mitomo, “Structure Image of Yb₃Fe₄O₁₀ by a 1 MV High-Resolution Electron Microscope BY,” *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 11, pp. 2543–2546, Nov. 1979, doi: 10.1007/BF00610620.
- [32] N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada, and T. Katsura, “New compounds of Yb₃Fe₄O₁₀ and Yb₄Fe₅O₁₃,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 1620–1621, May 1976, doi: 10.1107/S0567740876006079.
- [33] M. Yoshio, “Extra electron reflections observed in YFe₂O₄, YbFe₂O₄, YbzFe₃O₇ and Yb₃Fe₄O₁₀,” *Nematologica*, vol. 39, no. 1–4, pp. 411–414, 1993, doi: 10.1163/187529293X00358.
- [34] T. Sekine and T. Katsura, “Phase equilibria in the system Fe-Fe₂O₃-Lu₂O₃ at 1200°C,” *J. Solid State Chem.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 49–54, Feb. 1976, doi: 10.1016/0022-4596(76)90200-0.
- [35] S. S. Hammouda and M. Angst, “Growth of layered Lu₂Fe₃O₇ and Lu₃Fe₄O₁₀ single crystals exhibiting long-range charge order via the optical floating-zone method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 521, no. February, pp. 50–54, 2019, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2019.06.003.
- [36] H. Kito, S. Isida, M. Suzuki, J. Akimitsu, S. Takekawa, K. Siratori, and K. Siratori, “Ultrasonic Investigation of a Two-Dimensional Triangular Lattice Ferrimagnet, ErFe₂O₄- δ Single Crystal,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 64, no. 6, pp. 2147–2151, 1995, doi: 10.1143/JPSJ.64.2147.
- [37] Wallyn, Anton, and Vandamme, “Synthesis, Principles, and Properties of Magnetite Nanoparticles for In Vivo Imaging Applications—A Review,” *Pharmaceutics*, vol. 11, no. 11, p. 601, Nov. 2019, doi: 10.3390/pharmaceutics11110601.
- [38] L. Machala, J. Tuček, and R. Zbořil, “Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3255–3272, Jul. 2011, doi: 10.1021/cm200397g.
- [39] F. J. Morin, “Magnetic Susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with Added Titanium,” *Phys. Rev.*, vol. 78, no. 6, pp. 819–820, Jun. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.78.819.2.
- [40] J. O. Artman, J. C. Murphy, and S. Foner, “Magnetic Anisotropy in Antiferromagnetic Corundum-Type Sesquioxides,” *Phys. Rev.*, vol. 138, no. 3A, pp. A912–A917, May 1965, doi: 10.1103/PhysRev.138.A912.
- [41] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2nd ed. Wiley, 2003. doi: 10.1002/3527602097.
- [42] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, “Iron(III) Oxides from Thermal

- Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 969–982, Mar. 2002, doi: 10.1021/cm0111074.
- [43] B. Vallina, J. D. Rodriguez-Blanco, A. P. Brown, L. G. Benning, and J. A. Blanco, “Enhanced magnetic coercivity of α -Fe₂O₃ obtained from carbonated 2-line ferrihydrite,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 3, p. 2322, Mar. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2322-5.
- [44] E. Darezereshki, “One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 4, pp. 642–645, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.11.030.
- [45] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, “First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 51, pp. 18299–18303, Dec. 2009, doi: 10.1021/ja9046069.
- [46] P. T. Davey and T. R. Scott, “Preparation of Maghæmite by Electrolysis,” *Nature*, vol. 179, no. 4574, pp. 1363–1363, Jun. 1957, doi: 10.1038/1791363a0.
- [47] G. W. Van Oosterhout and C. J. M. Rooijmans, “A New Superstructure in Gamma-Ferric Oxide,” *Nature*, vol. 181, no. 4601, pp. 44–44, Jan. 1958, doi: 10.1038/181044a0.
- [48] P. Tartaj, M. a del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carretero, and C. J. Serna, “The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, no. 13, pp. R182–R197, Jul. 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/13/202.
- [49] J. E. Jørgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, and J. C. Hanson, “Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 1, pp. 180–185, 2007, doi: 10.1016/j.jssc.2006.09.033.
- [50] J. Dormann, F. D’Orazio, and F. Lucari, “Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of nanoparticles with interparticle interactions of various strengths,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 21, pp. 14291–14297, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.14291.
- [51] S. Sun, “Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 393–403, 2006, doi: 10.1002/adma.200501464.
- [52] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S. I. Ohkoshi, “ ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and

- magnetoelectric coupling,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 24, pp. 6483–6505, 2010, doi: 10.1021/cm101967h.
- [53] J. López-Sánchez, A. Muñoz-Noval, A. Serrano, M. Abuín, J. De La Figuera, J. F. Marco, L. Pérez, N. Carmona, and O. Rodríguez De La Fuente, “Growth, structure and magnetism of ϵ -Fe₂O₃ in nanoparticle form,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 52, pp. 46380–46387, 2016, doi: 10.1039/c6ra01912a.
- [54] S. I. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, and K. Hashimoto, “The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystals that exhibit a huge coercive field,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, pp. 2–5, 2005, doi: 10.1063/1.1855615.
- [55] J. Přívratská, B. Shaparenko, V. Janovec, and D. B. Litvin, “Magnetic Point Group Symmetries of Spontaneously Polarized and/or Magnetized Domain Walls,” *Ferroelectrics*, vol. 269, no. 1, pp. 39–44, Jan. 2002, doi: 10.1080/713716033.
- [56] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, “Multiferroicity: The coupling between magnetic and polarization orders,” *Adv. Phys.*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009, doi: 10.1080/00018730902920554.
- [57] R. E. Newnham, J. J. Kramer, W. A. Schulze, and L. E. Cross, “Magnetoferroelectricity in Cr₂BeO₄,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 6088–6091, 1978, doi: 10.1063/1.324527.
- [58] T. A. & Y. T. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, “Magnetic control of ferroelectric polarization,” *Nat. Mater.*, vol. 426, no. November, pp. 10–13, 2014, doi: 10.1038/nature02018.
- [59] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, “Ferroelectricity in an ising chain magnet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 4, pp. 6–9, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.047601.
- [60] T. H. Arima, “Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 76, no. 7, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1143/JPSJ.76.073702.
- [61] R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, and C. Martin, “Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet CaMn₇O₁₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 6, pp. 2–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.067201.
- [62] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures,” *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003, doi: 10.1126/science.1080615.
- [63] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K.

- Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kitô, “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 ,” *Nature*, vol. 436, no. 7054, pp. 1136–1138, 2005, doi: 10.1038/nature04039.
- [64] J. De Groot, T. Mueller, R. A. Rosenberg, D. J. Keavney, Z. Islam, J. W. Kim, and M. Angst, “Charge order in LuFe_2O_4 : An unlikely route to ferroelectricity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 18, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.187601.
- [65] C. J. Fennie and K. M. Rabe, “Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 10, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.100103.
- [66] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 8, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.46.
- [67] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, “Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5620–5623, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5620.
- [68] Y. K. Jeong, J. H. Lee, S. J. Ahn, and H. M. Jang, “Epitaxially constrained hexagonal ferroelectricity and canted triangular spin order in LuFeO_3 thin films,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 13, pp. 2426–2428, 2012, doi: 10.1021/cm300846j.
- [69] J. C. Leiner, T. Kim, K. Park, J. Oh, T. G. Perring, H. C. Walker, X. Xu, Y. Wang, S. W. Cheong, and J. G. Park, “Magnetic excitations in the bulk multiferroic two-dimensional triangular lattice antiferromagnet $(\text{Lu,Sc})\text{FeO}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 13, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.134412.
- [70] P. Suresh, K. Vijaya Laxmi, A. K. Bera, S. M. Yusuf, B. L. Chittari, J. Jung, and P. S. Anil Kumar, “Magnetic ground state of the multiferroic hexagonal LuFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 18, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.184419.
- [71] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, 2008, doi: 10.1063/1.2836410.
- [72] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, and F. Tsui, “Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO_3 substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 22, pp. 3547–3549, 2000, doi: 10.1063/1.1328762.
- [73] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, “Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides,” *Phys.*

- Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 13, pp. 1–7, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.134402.
- [74] A. M. J. G. Van Run, D. R. Terrell, and J. H. Scholing, “An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material,” *J. Mater. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 1710–1714, 1974, doi: 10.1007/bf00540771.
- [75] J. Van Suchtelen, “Product properties: A new application of composites materials,” *Philips Res. Reports*, 27, vol. 27, no. 1, pp. 28–37, 1972.
- [76] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, “Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, pp. 525–536, 1978.
- [77] M. Bichurin, V. Petrov, and G. Srinivasan, “Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 5, pp. 1–13, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.054402.
- [78] S. Dong, J. Zhai, J. F. Li, and D. Viehland, “Magnetoelectric effect in Terfenol-D/Pb(Zr, TiO) 3/ μ -metal laminate composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 12, pp. 21–24, 2006, doi: 10.1063/1.2355459.
- [79] G. Srinivasan, “Magnetoelectric Composites,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 153–178, Jun. 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104459.
- [80] F. Fang, C. P. Zhao, and W. Yang, “Thickness effects on magnetoelectric coupling for Metglas/PZT/Metglas laminates,” *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 54, no. 4, pp. 581–585, 2011, doi: 10.1007/s11433-011-4268-2.
- [81] I. Bichurin, A. Filippov, M. Petrov, M. Laletsin, N. Paddubnaya, and G. Srinivasan, “Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 13, pp. 10–13, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.132408.
- [82] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and R. V. Petrov, “Direct and inverse magnetoelectric effect in layered composites in electromechanical resonance range: A review,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 21, pp. 3548–3550, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.02.086.
- [83] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, S. V. Averkin, and E. Liverts, “Present status of theoretical modeling the magnetoelectric effect in magnetostrictive-piezoelectric nanostructures. Part I: Low frequency and electromechanical resonance ranges,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 053904, 2010, doi: 10.1063/1.3313919.
- [84] S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, and J. Kreisel, “Rare-earth nickelates RNiO₃: thin films and heterostructures,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 81, no. 4, p. 28, 2018.

- [85] S. Fabris, “A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 20, pp. 5171–5178, Dec. 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00385-3.
- [86] J. Liu, T. L. Sun, X. Q. Liu, H. Tian, T. T. Gao, and X. M. Chen, “A Novel Room-Temperature Multiferroic System of Hexagonal $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1002/adfm.201706062.
- [87] A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, N. Hayashi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, and H. Inoue, “Weak ferromagnetic transition with a dielectric anomaly in hexagonal $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 20, pp. 11889–11894, 2013, doi: 10.1021/ic401482h.
- [88] W. Wang, J. A. Mundy, C. M. Brooks, J. A. Moyer, M. E. Holtz, D. A. Muller, D. G. Schlom, and W. Wu, “Visualizing weak ferromagnetic domains in multiferroic hexagonal ferrite thin film,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 13, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.134443.
- [89] H. Das, A. L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, and C. J. Fennie, “Bulk magnetoelectricity in the hexagonal manganites and ferrites,” *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014, doi: 10.1038/ncomms3998.
- [90] J. S. Zhou and J. B. Goodenough, “Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 13, pp. 2–5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.132104.
- [91] D. Odkhuu, P. Taivansaikhan, W. S. Yun, and S. C. Hong, “A first-principles study of magnetostrictions of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, pp. 8–11, 2014, doi: 10.1063/1.4863811.
- [92] Н. П. Кузьмина and О. В. Котова, *Химическое осаждение пленок простых и сложных оксидов из паров металлоорганических соединений (MOCVD)*. Москва: ФНМ МГУ, 2011.
- [93] N. P. Kuzmina, L. I. Martynenko, Z. A. Tu, A. R. Kaul, G. V. Girichev, N. I. Giricheva, A. N. Rykov, and Y. M. Korenev, “Rare earth β -diketonate and carboxylate metal complexes as precursors for MOCVD of oxide films,” *J. Phys. IV JP*, vol. 3, no. 3, pp. 385–390, 1993, doi: 10.1051/jp4:1993353.
- [94] P. O’Brien, N. L. Pickett, and D. J. Otway, “Developments in CVD delivery systems: A chemist’s perspective on the chemical and physical interactions between precursors,” *Chemical Vapor Deposition*, vol. 8, no. 6, pp. 237–249, 2002. doi: 10.1002/1521-3862(20021203)8:6<237::AID-CVDE237>3.0.CO;2-O.

- [95] P. A. Lane, P. J. Wright, M. J. Crosbie, A. D. Pitt, C. L. Reeves, B. Cockayne, A. C. Jones, and T. J. Leedham, "Liquid injection metal organic chemical vapour deposition of nickel zinc ferrite thin films," vol. 192, pp. 423–429, 1998.
- [96] A. A. Kamenev, O. V. Boytsova, S. V. Antonov, O. Y. Gorbenko, and A. R. Kaul, "Thin-film heterostructures containing La–Sr manganite and soft ferromagnets: metallorganic chemical vapour deposition, characterization and tunneling magnetoresistance," *Mendeleev Commun.*, vol. 14, no. 4, pp. 133–134, Jan. 2004, doi: 10.1070/MC2004v014n04ABEH001944.
- [97] A. R. Kaul and B. V. Seleznev, "New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices," *J. Phys. IV JP*, vol. 3, no. 3, pp. 375–378, 1993, doi: 10.1051/jp4:1993351.
- [98] A. A. Kamenev, O. V. Boytsova, A. V. Mikhaylov, A. R. Kaul, and V. L. Svetchnikov, "Epitaxial stabilization of rare-earth garnets (La_{1-x}Nd_x)₃Fe₅O₁₂ and perovskites RInO₃ (R = Sm–Tm)," *Mendeleev Commun.*, vol. 14, no. 4, pp. 131–132, Jan. 2004, doi: 10.1070/MC2004v014n04ABEH001943.
- [99] A. Kaul, O. Gorbenko, and A. Kamenev, "The role of heteroepitaxy in the development of new thin-film oxide-based functional materials," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 73, no. 9, pp. 861–880, Sep. 2004, doi: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000919.
- [100] A. Bosak, A. Kamenev, I. Graboy, S. V. Antonov, O. Gorbenko, A. Kaul, C. Dubourdieu, J. P. Sénateur, V. L. Svetchnikov, H. Zandbergen, and B. Holländer, "Epitaxial phase stabilisation phenomena in rare earth manganites," *Thin Solid Films*, vol. 400, no. 1–2, pp. 149–153, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01501-2.
- [101] A. Bossak, C. Dubourdieu, J. P. Sénateur, O. Gorbenko, and A. Kaul, "Epitaxial stabilization of hexagonal RMnO₃ (R = Eu–Dy) manganites," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 800–801, 2002, doi: 10.1039/b110870k.
- [102] O. Gorbenko, S. V. Samoilnikov, I. Graboy, and A. Kaul, "Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4026–4043, 2002, doi: 10.1002/chin.200251226.
- [103] K. M. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.S., Zotov A.V., *Surface Study - An Introduction*. 2004.
- [104] В. М. Иевлев, *Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: учебное пособие*, 1st ed. Воронежский государственный университет, 2008.
- [105] В. Г. Дубровский, *Теоретические основы полупроводниковых наноструктур*, 1st ed. Университет ИТМО, 2019.

- [106] M. Nie, “Growth and morphology evolution of semiconducting oxides and sulfides prepared by magnetron sputtering,” Berlin Technical University, 2014.
- [107] А. Р. Кауль, Б. В. Селезнев, Д. И. Шароваров, Р. Р. Нигаард, Ю. А. Осипова, А. М. Макаревич, and И. И. Садыков, “Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения,” 2722914, 2020
- [108] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, “High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 03, no. 01, pp. 72–89, 2013, doi: 10.4236/ampc.2013.31a010.
- [109] I. E. Graboy, N. V. Markov, V. V. Maleev, A. Kaul, S. N. Polyakov, V. Svetchnikov, H. Zandbergen, and K. H. Dahmen, “An improvement of surface smoothness and lattice match of CeO₂ buffer layers on R-sapphire processed by MOCVD,” *J. Alloys Compd.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 318–321, 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)02700-4.
- [110] M. Grundmann, “Formation of epitaxial domains: Unified theory and survey of experimental results,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 248, no. 4, pp. 805–824, 2011, doi: 10.1002/pssb.201046530.
- [111] M. Grundmann, T. Böntgen, and M. Lorenz, “Occurrence of rotation domains in heteroepitaxy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 14, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.146102.
- [112] G. Niu, M. H. Zoellner, T. Schroeder, A. Schaefer, J. H. Jhang, V. Zielasek, M. Bäumer, H. Wilkens, J. Wollschläger, R. Olbrich, C. Lammers, and M. Reichling, “Controlling the physics and chemistry of binary and ternary praseodymium and cerium oxide systems,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 38, pp. 24513–24540, 2015, doi: 10.1039/c5cp02283e.
- [113] E. A. Kummerle and G. Heger, “The Structures of C-Ce₂O₃, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀,” *J. Solid State Chem.*, vol. 147, no. 2, pp. 485–500, 1999.
- [114] B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov, and I. V. Shvets, “Analytical model of CeO₂ oxidation and reduction,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 46, pp. 24129–24137, 2013, doi: 10.1021/jp406578z.
- [115] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, and T. Fukuda, “Structural study on monosize CeO₂-X nano-particles,” *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 141–147, 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00027-6.
- [116] W. Hayes and A. M. Stoneham, *Defects And Defect Processes In Nonmetallic Solids*. John Wiley & Sons, 2004. doi: 10.1080/10420159808220277.

- [117] Д. А. Франк-Каменецкий, *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, 3rd ed. Москва: Наука, 1987.
- [118] X. Xu and W. Wang, “Multiferroic hexagonal ferrites (h-RFeO₃, R = Y, Dy-Lu): A brief experimental review,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 28, no. 21, 2014, doi: 10.1142/S0217984914300087.
- [119] D. Rasic and J. Narayan, “Epitaxial Growth of Thin Films,” in *Crystal Growth*, 3rd ed., J. N. E.-V. Glebovsky, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2019, pp. 127–212. doi: 10.5772/intechopen.82745.
- [120] Y. J. Kim, S. Konishi, Y. Hayasaka, I. Kakeya, and K. Tanaka, “Magnetic and electrical properties of LuFe₂O₄ epitaxial thin films with a self-assembled interface structure,” *CrystEngComm*, vol. 22, no. 6, pp. 1096–1105, 2020, doi: 10.1039/c9ce01666j.
- [121] R. C. Rai, A. Delmont, A. Sprow, B. Cai, and M. L. Nakarmi, “Spin-charge-orbital coupling in multiferroic LuFe₂O₄ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 21, 2012, doi: 10.1063/1.4720401.
- [122] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, “Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 3520–3528, 2003, doi: 10.1063/1.1599959.
- [123] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Krausova, “The Mechanism of β -Fe₂O₃ Formation by Solid-State Reaction between NaCl and Fe₂(SO₄)₃,” in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, vol. 86–88, no. 9, Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, pp. 49–56. doi: 10.1007/978-94-011-4548-0_5.
- [124] X. Xu and W. Wang, “Multiferroic hexagonal ferrites (h-RFeO₃, R=Y, Dy-Lu): an experimental review,” pp. 1–33, 2014, doi: 10.1142/S0217984914300087.
- [125] J. T. Ellingham, “Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes,” *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 63, no. 125, p. 216, 1944, doi: 10.1016/0042-207x(59)90795-x.
- [126] H. X. Yang, Y. Zhang, C. Ma, H. F. Tian, Y. B. Qin, Y. G. Zhao, and J. Q. Li, “Multiferroelectricity in charge ordered LuFe₂O₄(LuFeO₃)_n with n=1,” vol. 4, pp. 1–19, Mar. 2008, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/0803.0819>
- [127] O. Malina, J. Tuček, P. Jakubec, J. Kašlík, I. Medřík, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. I. Ohkoshi, and R. Zbořil, “Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 61, pp. 49719–49727, 2015, doi: 10.1039/c5ra07484c.
- [128] I. Petrinic, J. Stergar, H. Bukšek, M. Drofenik, S. Gyergyek, C. Hélix-Nielsen, and I. Ban, “Superparamagnetic Fe₃O₄@Ca nanoparticles and their potential as draw solution

- agents in forward osmosis,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 11, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3390/nano11112965.
- [129] H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, Ò. Iglesias, J. Alonso, M. H. Phan, C. J. Sun, M. L. Saboungi, and H. Srikanth, “Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow γ -Fe₂O₃ nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 500, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1038/srep15054.
- [130] V. N. Krasil’nikov, O. I. Gyrdasova, A. P. Tyutyunnik, T. V. Diachkova, I. V. Baklanova, V. V. Marchenkov, A. N. Domozhirova, and V. G. Bamburov, “Thermal and Magnetic Properties of Maghemite γ -Fe₂O₃ Synthesized by a Precursor Method,” *Dokl. Chem.*, vol. 481, no. 2, pp. 161–165, 2018, doi: 10.1134/S0012500818080013.
- [131] P. S. Anil Kumar, P. A. Joy, and S. K. Date, “Comparison of the irreversible thermomagnetic behaviour of some ferro- and ferrimagnetic systems,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 97–101, 2000, doi: 10.1007/BF02706549.
- [132] S. K. Giri and T. K. Nath, “Exchange bias effect in nanostructured magnetic oxides,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 1209–1230, 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.9107.