

УДК 661.862; 537.411

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНОК BiFeO_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ

С.А. Хахомов¹, А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹, О.И. Тюленкова¹, А.Н. Морозовская²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Институт физики НАН Украины, Киев

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF THIN SOL-GEL SAMARIUM-DOPED BiFeO_3 FILMS

S.A. Khakhomov¹, A.V. Semchenko¹, V.V. Sydsky¹, O.I. Tyulenkova¹, A.N. Morozovska²

¹F. Scorina Gomel State University

²Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

Установлено влияние температуры обработки на структурные свойства золь-гель пленок BiFeO_3 , легированных самарием. Определены оптимальные составы пленок $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ и режимы их термической обработки. Исследовано влияние легирования самарием (Sm) на кристаллическую структуру и топографию поверхности тонких пленок BiFeO_3 (BFO) и $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ (BFO:Sm). Результаты рентгеновской дифракции (XRD) для пленок BFO и BFO:Sm, прокаленных при 600°C , выявили однофазное состояние пленок BFO (Sm:BFO) с ромбоэдрической кристаллической решеткой (пространственная группа R3c). Присутствие самария было подтверждено с помощью EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Малое искажение кристаллической решетки объясняется меньшим ионным радиусом иона самария, замещающего ион висмута.

Ключевые слова: золь-гель метод, топография, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, плёнки, феррит висмута.

The effect of the treatment temperature on the structural properties of sol-gel films of samarium-doped BiFeO_3 was established. Optimal compositions of $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ films and their heat treatment modes have been determined. The effect of samarium (Sm) doping on the crystal structure and topography of the surface of thin films BiFeO_3 (BFO) and $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ (BFO:Sm) was investigated. X-ray diffraction (XRD) results for BFO and BFO: Sm films calcined at 600°C revealed the single-phase state of BFO films (Sm:BFO) with the rhombohedral crystal lattice (space group R3c). The presence of samarium was confirmed by EDS. The small distortion of the crystal lattice is explained by the smaller ionic radius of the samarium ion replacing the europium ion.

Keywords: sol-gel method, topography, crystal structure, X-ray diffraction, films, bismuth ferrite.

Введение

Мультиферроики – это материалы, которые одновременно обладают двумя такими параметрами как сегнетоэлектричество и ферромагнетизм. Магнитоэлектрическая связь относится к линейному магнитоэлектрическому эффекту (наведению намагниченности электрическим полем или поляризации магнитным полем) [1]. Среди всех известных мультиферроиков только BiFeO_3 обладает спонтанной поляризацией и магнитным упорядочением при комнатной температуре. Высокая температура перехода (от 640 до 1100 K) делают это соединение одним из самых популярных объектов современного материаловедения [2]. Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) можно синтезировать как в виде объёмных образцов, так и в виде плёнок на различных подложках. При получении BFO в виде тонкой пленки с использованием таких методов нанесения, как молекулярно-лучевая эпитаксия [3] и вакуумное распыление [4], было установлено, что ширина оптической запрещенной зоны очень близка к теоретическому значению. Низкотемпературный золь-гель метод получения пленок BFO [5],

характеризующийся также невысокой стоимостью готовых изделий, также позволяет получать чистую фазу с широким диапазоном значений ширины запрещенной зоны. Исследования фотовольтаических свойств BFO дают основания полагать, что его можно будет широко применять в оптоэлектронных приборах. Однако необходимо решить проблему снижения токов утечки, которая часто обнаруживается при исследовании сегнетоэлектрических свойств феррита висмута [5]. Поэтому необходимо легирование BFO редкоземельными элементами, в частности, в данной работе в качестве легирующей добавки выбран ион самария.

Целью проводимых исследований являлось получение BFO (BFO:Sm) с использованием золь-гель технологии и исследование влияния легирования самарием (Sm) на кристаллическую структуру, топографию поверхности тонких пленок BiFeO_3 (BFO).

1 Методика эксперимента

При синтезе пленок BiFeO_3 в качестве исходных соединений использовали нитраты железа

и висмута (при получении легированных пленок BiFeO_3 дополнительно использовали нитрат самария), азотную и лимонную кислоту, 2-метоксиэтанолламин. В качестве стабилизатора к раствору при постоянном перемешивании добавляли несколько капель моноэтаноламина для регулирования его вязкости [7]. Приготовление золя проводилось при комнатной температуре. Очистку золя от случайных технологических примесей и частиц проводили в два этапа:

1 – центрифугирование золя при 500 об/мин в течение 20 минут;

2 – фильтрование золя через плотную фильтровальную бумагу.

После фильтрования проводился контроль чистоты золя путём лёгкого встряхивания и просмотра укупоренного флакона с раствором в прямом и отражённом свете. В случае обнаружения взвешенных частиц золь фильтруют повторно.

Плёнки BFO получены методом центрифугирования с использованием плёнообразующего раствора (золя). В качестве подложек использовали монокристаллический кремний с платиновым подслоем, которые очищали с использованием ультразвуковой установки. После каждого осаждения образцы обжигались при 250°C в течение 5 мин, а затем после пяти таких циклов образцы отжигались при 500° , 550° , 600°C соответственно в течение 1 ч.

Исследования рентгеновской дифракции (XRD) для пленок BFO ($\text{BFO}:\text{Sm}$) проводили на дифрактометре PANalytical X'Pert MPD Pro в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$, угол сканирования 2θ . Идентификация дифракционных пиков была выполнена с использованием программного обеспечения JCPDS базы данных Search-Match с дополнительным анализом состава вещества с помощью EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) и исследованием топографии поверхности методом растровой микроскопии (растровый электронный микроскоп S-4800 (Hitachi, Япония)).

2 Результаты и их обсуждение

На рисунках 2.1–2.2 приведены рентгенограммы пленок феррита висмута (BFO) и феррита висмута, легированного самарием ($\text{BFO}:\text{Sm}$). Из рентгенограмм пленок BFO следует, что соединение кристаллизуется в ромбоэдрическую структуру (R3c) с пиками дублета при $31,75^\circ$ и $32,06^\circ$. Также присутствуют интенсивные пики 40° , $42,8^\circ$, $64,01^\circ$, $80,08^\circ$, $83,7^\circ$, соответствующие подслою платины подложки. Факт включения ионов Sm в кристаллическую структуру решетки BFO можно доказать слиянием двух дифракционных пиков при $31,75^\circ$ и $32,06^\circ$, которые соответствуют плоскости решетки (104) и (110), в результате чего в спектре появляется

дифракционный пик $32,0$. Этот сдвиг пика происходит из-за структурного искажения, причиной чего является легирование ионом Sm с меньшим ионным радиусом ($0,96 \text{ \AA}$), который замещает ион с большим атомным радиусом (Bi, $r = 1,03 \text{ \AA}$). Замещение висмута на редкоземельный ион не повлияло на кристаллическую ориентацию пленок BFO, хотя пики сместились в сторону большего угла. Это говорит о том, что добавление редкоземельных элементов может либо устранить кислородные вакансии, либо избежать колебаний состава степени окисления Fe [8].

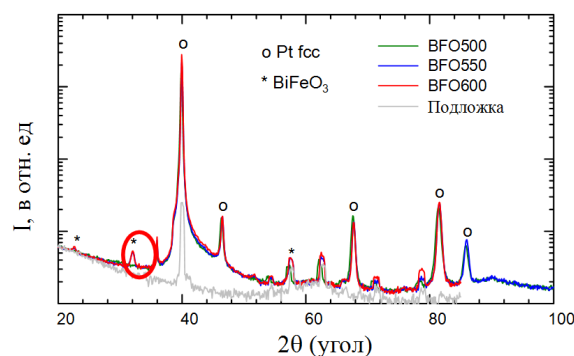


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма пленок BiFeO_3 после термообработки при температуре 500° , 550° , 600°C

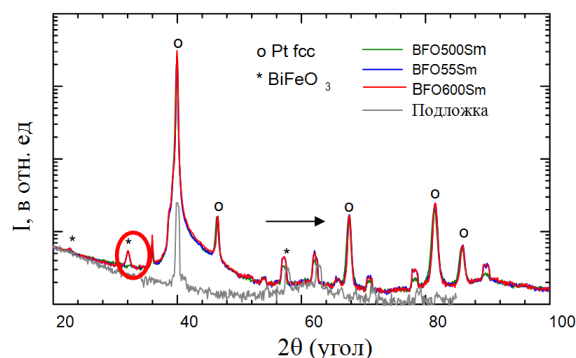


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма пленок $\text{Sm}:\text{BiFeO}_3$ после термообработки при температуре 500° , 550° , 600°C

Также из рисунков 2.1 и 2.2 хорошо видно влияние температуры отжига на формирования фазы BiFeO_3 . Увеличение температуры обработки BiFeO_3 приводит к появлению дифракционных пиков при $31,75^\circ$ и $32,06^\circ$ и возрастанию их интенсивности. Установлено, что оптимальной температурой формирования фазы BiFeO_3 является 600°C в течение 60 минут. В таблицах 2.1, 2.2 проведен химический состав (ат. %) плёнки BiFeO_3 и $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ после термообработки при температуре 600°C , определённый методом EDS. Топография поверхности плёнок BiFeO_3 и $\text{BiFeO}_3:\text{Sm}$ после термообработки при температуре 600°C приведена на рисунках 2.3, 2.4.

Таблица 2.1 – Химический состав (ат. %) плёнки BiFeO_3 после термообработки при температуре 600°C , определённый методом EDS

O	Si	Bi	Ti	Fe	Pt
14,6	43,1	0,8	2,1	1,1	38,3

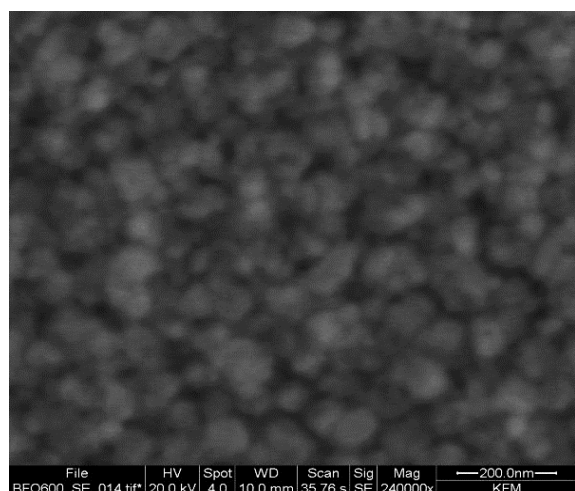
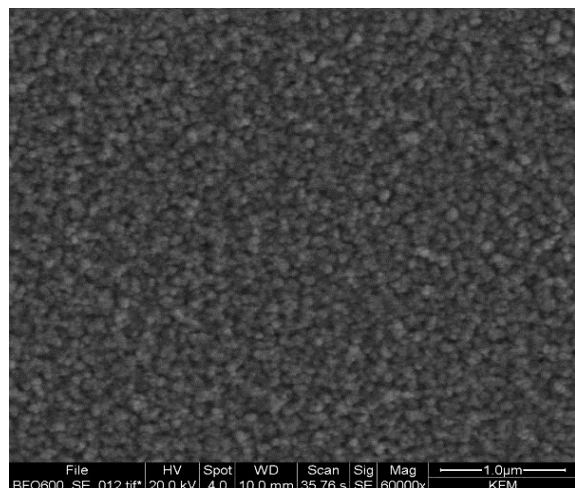


Рисунок 2.3 – Топография поверхности плёнки BiFeO_3 после термообработки при температуре 600°C , полученная методом растровой микроскопии

Таблица 2.2 – Химический состав (ат. %) плёнки Sm:BiFeO_3 после термообработки при температуре 600°C , определённый методом EDS

O	Si	Bi	Ti	Sm	Fe	Pt
17,1	41,4	0,7	2,1	0,2	1,0	37,5

Анализ химического состава (таблицы 2.1, 2.2) (ат. %) $\text{BiFeO}_3\text{:Sm}$ подтверждает присутствие примеси самария. Наблюдаемый процент включения примеси самария (0,2 ат. %) в атомном соотношении в BFO согласуется с фактической концентрацией Sm^{3+} , введенной в золь. Характер рентгенограммы, данные элементного состава и растровой электронной микроскопии

указывают на то, что приготовленные пленки BFO и Sm:BiFeO_3 имеют однофазную структуру во всем объеме образца, размер зерна составляет около 100 нм (рисунки 2.2, 2.3).

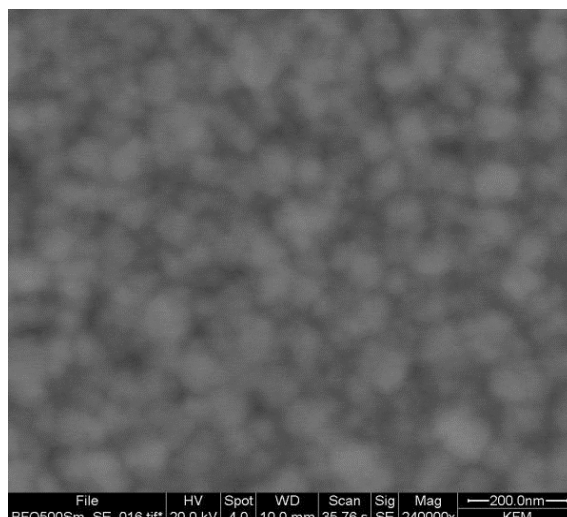
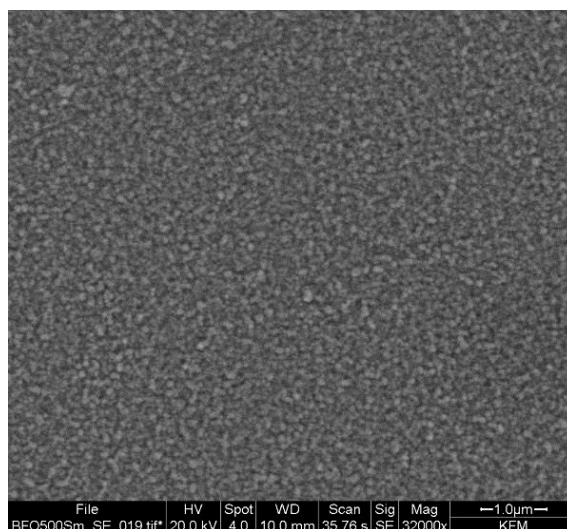


Рисунок 2.4 – Топография поверхности плёнки Sm:BiFeO_3 после термообработки при температуре 600°C , полученная методом растровой микроскопии

Заключение

Установлено влияние температуры обработки на структурные свойства золь-гель пленок BiFeO_3 , легированных самарием. Определены оптимальные составы пленок $\text{BiFeO}_3\text{:Sm}$ и режимы их термической обработки. Исследовано влияние легирования самарием (Sm) на кристаллическую структуру и топографию поверхности тонких пленок BiFeO_3 (BFO) и $\text{BiFeO}_3\text{:Sm}$ (BFO:Sm). Результаты рентгеновской дифракции (XRD) для пленок BFO и BFO:Sm, прокаленных при 600°C , выявили однофазное состояние пленок BFO (Sm:BiFeO_3) с ромбоэдрической кристаллической решеткой (пространственная группа R3c). Присутствие самария было подтверждено с

помощью EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Малое искажение кристаллической решетки объясняется меньшим ионным радиусом иона самария, замещающего ион висмута.

Наблюдаемый процент включения примеси самария (0,2 ат. %) в атомном соотношении в BFO согласуется с фактической концентрацией Sm^{3+} , введенной в золь. Характер рентгенограммы, данные элементного состава и растровой электронной микроскопии указывают на то, что приготовленные пленки BFO и Sm:BFO имеют однофазную структуру во всем объеме образца, размер зерна составляет около 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films* / L.W. Martin [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 2010. – R68. – P. 89–133.
2. *Catalan, G. Physics and applications of bismuth ferrite* / G. Catalan, J.F. Scott // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21 – P. 2463–2485.
3. *Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy* / J.F. Ihlefeld [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 142908.
4. *Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO₃ films by UV-visible absorption and cathodoluminescence*

spec-troscopies / A.J. Hauser [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 222901.

5. *Dillip, K.M. Energy levels and photoluminescence properties of nickel-doped bismuth ferrite* / K.M. Dillip, Q. Xiaoding // J. Alloy. Comp. – 2010. – № 504. – P. 27–31.

6. *Yang, C.H. Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality* / C.H. Yang, K.M. Dillip, Q. Xiaoding // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 15953–15962.

7. *Влияния дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрические и оптические свойства ZnO:Al пленок, синтезированных золь-гель методом* / В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, А.С. Ханна // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – № 4 (37). – С. 44–46.

8. *Effect of samarium doping on the structural, optical and magnetic properties of sol-gel processed BiFeO₃ thin films* / C. Anthonyraj [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – Vol. 26, № 1. – P. 49–58.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта программы Евросоюза HORIZON 2020 (проект № 778070 TransFerr) и проекта БРФФИ №Т20Р-359.

Поступила в редакцию 18.10.2020.