

Н. А. Босак, канд. физ.-мат. наук, вед. научный сотр.

А. Н. Чумаков, зав. лаб.

(Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск)

Е. М. Дятлова, канд. техн. наук, доц.

О. А. Сергиевич, канд. техн. наук

(БГТУ, Минск)

Л. В. Баран, канд. физ.-мат. наук

(Белорусский государственный университет, Минск)

А. Г. Кароза

(Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск)

А. А. Шевченко, канд. техн. наук, доц.

(БНТУ, Минск)

В. В. Малютина-Бронская

(ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск)

Я. А. Канзельский

(Военная академия Республики Беларусь, Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В данной работе проведены исследования тонких пленок феррита висмута, осажденных в вакууме на кремниевую и стеклянную подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [1]. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней, средней ИК-области, отражения в видимой и ближней ИК-области, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

Пленки феррита висмута BiFeO_3 осаждались методом высокочастотного лазерного распыления металлической мишени в вакууме ($p = 2,2 \text{ Па}$). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль.

Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85 \text{ нс}$. Осаждение макроскопически однородных тонких

пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 44 \text{ МВт/см}^2$ и частоте повторения импульсов $f \sim 8\text{--}10 \text{ кГц}$.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Измерения ВФХ и ВАХ проводились с помощью автоматизированного измерителя иммитенса E7-20 при комнатной температуре.

В качестве мишени для формирования пленочного покрытия использован модифицированный ортоферрит висмута, который является мультиферроиком. Это материал, одновременно сочетающий в себе свойства сегнетоэлектриков и ферромагнетиков.

Связь между электрической и магнитной подсистемами (магнито-электрический эффект) дает возможность управлять магнитными свойствами мультиферроиков электрическим полем и, наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. Это определяет их перспективность для практического применения [2].

Опытные образцы мультиферроика синтезированы методом высокотемпературного спекания. В качестве исходных компонентов использованы химически чистые оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 в стехиометрическом соотношении. Для расширения и стабилизации электрофизических характеристик материала в состав смеси вводился оксид-модификатор La_2O_3 в количестве 0,1–0,2 мол. доли (взамен Bi_2O_3). Опытные смеси подвергались помолу в микрошаровой мельнице до удельной поверхности $7000\text{--}8000 \text{ см}^2/\text{г}$. Образцы формовались на гидравлическом прессе при давлении 15–20 МПа, в качестве связки использовался клей ПВА. Спекание образцов проводилось в электрической печи при температуре $875\text{--}925 \text{ }^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Определены физико-химические, электрофизические и магнитные характеристики синтезированных мультиферритов, а также исследованы их фазовый состав и структура. Материал оптимального состава, модифицированного оксидом La_2O_3 , характеризуется следующими свойствами: водопоглощение – 1,39 %; плотность – 4040 кг/м^3 ; пористость – 6,8 %; водостойкость – 99,15 %, максимальное значение диэлектрической проницаемости 2210, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,034, коэрцитивная сила – 64 кА/м, остаточная индукция – 1400 э. при исследовании структуры и фазового состава установлено что, поверхность образцов зернистая, зерна неправильной формы, поры распределены равномерно

и имеют небольшой размер [3]. Фазовый состав синтезированного материала представлен в основном ортоферритом висмута (BiFeO_3) с небольшим количеством примесной фазы $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$.

Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок феррита висмута на кремниевой подложке (рис. 1): средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 431 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 126 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой до 2 мкм (рис. 1, а, б).

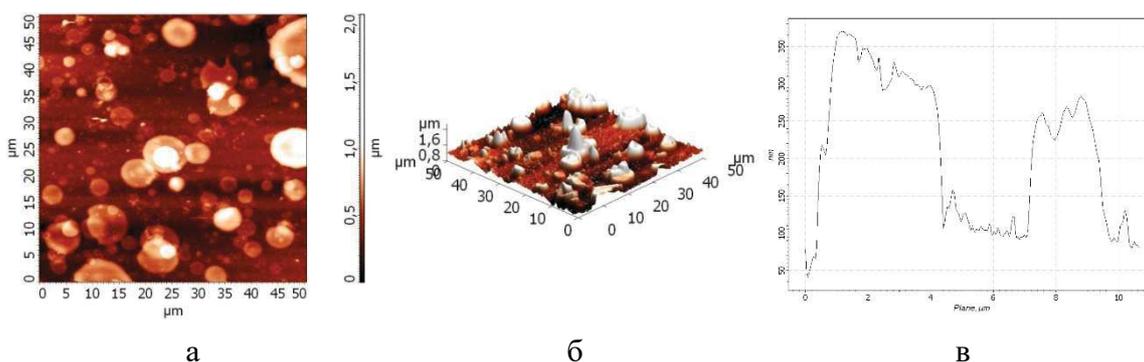


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки феррита висмута на кремнии (а, б) и профиль сечения рельефа поверхности пленки (в)

Установлена нанокристаллическая структура тонких пленок феррита висмута на стеклянной подложке (рис. 2): средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 436 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 156 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных образований высотой ~ 1 мкм (рис. 2, б).

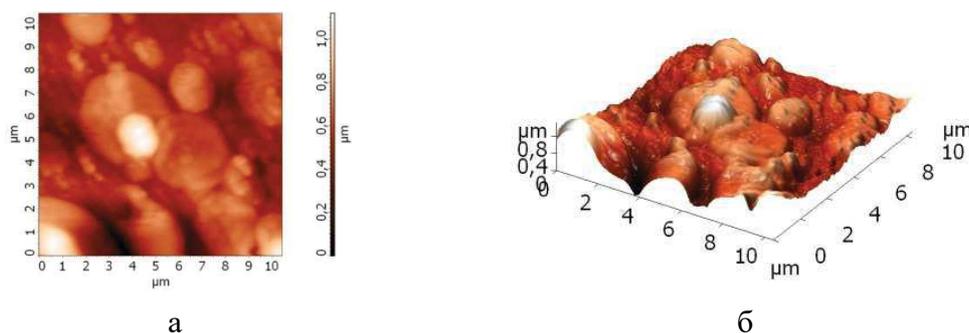


Рисунок 2 – АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки феррита висмута на стеклянной подложке (а, б)

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута BiFeO_3 на кремнии наблюдается резкое

увеличение пропускания в диапазоне от 1000 нм до 1150 нм (рис. 3, а), затем рост пропускания замедляется, достигая $T_{\text{макс}} = 1,9\%$ на длине волны $\lambda = 2655$ нм. Пропускание в средней ИК-области спектра (рис.3, б) уменьшается с $T = 22\%$ на частоте $\nu = 401$ см^{-1} до $T = 12,8\%$ на частоте $\nu = 611$ см^{-1} (узкая полоса поглощения) с выходом на постоянное значение $T = 2,4\%$ в области частот $\nu = 3500$ см^{-1} . В спектре отражения пленки на кремниевой подложке (рис. 3, в) наблюдается осциллирующий характер поведения коэффициента отражения с максимумами $R_{1\text{макс}} = 9,3\%$ на длине волны $\lambda = 194$ нм, $R_{2\text{макс}} = 8,4\%$ на длине волны $\lambda = 291$ нм, $R_{3\text{макс}} = 6,8\%$ на длине волны $\lambda = 482$ нм, $R_{4\text{макс}} = 8\%$ на длине волны $\lambda = 1002$ нм.

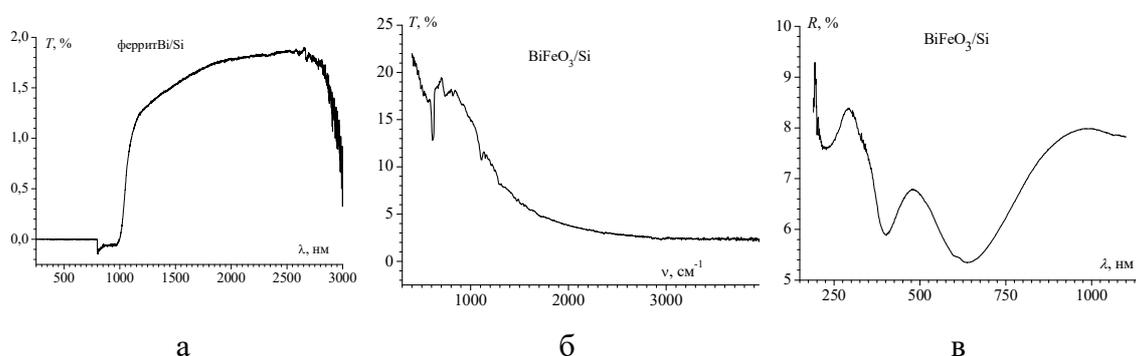


Рисунок 3 – Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки феррита висмута на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а), в средней ИК-области (б). Спектр отражения пленки на кремниевой подложке

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута BiFeO_3 на стеклянной подложке наблюдается увеличение пропускания от $T = 0,1\%$ до $T = 8,1\%$ в диапазоне длин волн от 310 нм до 2635 нм (рис. 4, а).

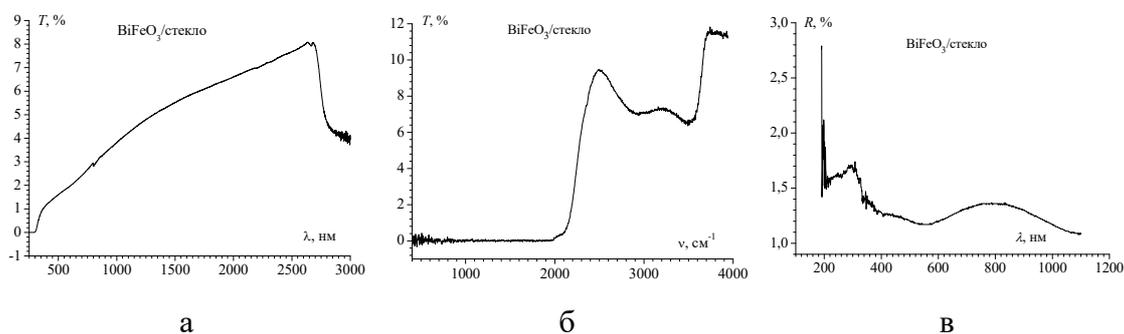


Рисунок 4 – Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки феррита висмута на стеклянной подложке в видимой и ближней ИК-области (а), в средней ИК-области (б). Спектр отражения пленки на стеклянной подложке (в)

Пропускание в средней ИК-области спектра (рис. 4, б) резко возрастает с $T = 0,5\%$ на частоте $\nu = 2116 \text{ см}^{-1}$ до $T_{I\text{макс}} = 9,5\%$ на частоте $\nu = 2489 \text{ см}^{-1}$, второй максимум $T_{2\text{макс}} = 7,3\%$ на частоте $\nu = 3221 \text{ см}^{-1}$ и третий максимум $T_{3\text{макс}} = 11,8\%$ на частоте $\nu = 3741 \text{ см}^{-1}$. В спектре отражения пленки на стеклянной подложке (рис. 4, в) наблюдается пульсирующий характер поведения коэффициента отражения с максимумами $R_{I\text{макс}} = 2,8\%$ на длине волны $\lambda = 190 \text{ нм}$, $R_{2\text{макс}} = 1,7\%$ на длине волны $\lambda = 308 \text{ нм}$, $R_{3\text{макс}} = 1,4\%$ на длине волны $\lambda = 787 \text{ нм}$.

ВАХ в области положительных напряжений не представлена на графике ввиду маленьких значений тока, меньше разрешенного предела прибора – 10^{-8} А (рис. 5, а), ток при положительных значениях напряжения начинал измеряться прибором только после 30 В.

При отрицательном потенциале на электроде к пленке можно выделить два участка, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками): $I \sim U^m$; $J \sim U^m$, где $m=3,3$ от -1В до -4 В и $m=2,3$ от -4В до -16В.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) имеют вид ВЧ характеристик МОП – структуры на р-Si (рис. 5, б) с ростом частоты сигнала емкость в области обогащения уменьшается и напряжение плоских зон смещается в сторону отрицательных напряжений.

Возможно, такой вид ВФХ связан с тем, что в процессе напыления пленки или при хранении пленки на воздухе произошло поверхностное окисление феррита висмута.

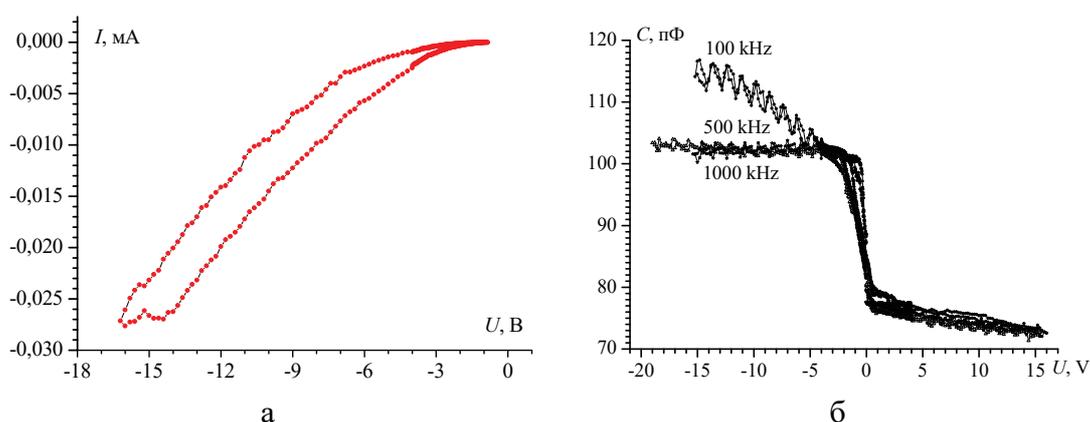


Рисунок 5 – Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики тонкой пленки феррита висмута на кремнии

При 500 кГц наблюдается незначительный гистерезис порядка 0,3 В. Причем после 500 кГц емкость обогащения по величине не изменяется. Так же в области модуляции емкости ВФХ наблюдаются

особенности в виде небольших максимумов, обусловленных наличием встроенных дискретных состояний на границе раздела и строением самой пленки феррита висмута.

Получены тонкие пленки модифицированного феррита висмута с достаточно однородной структурой поверхности. Средняя высота рельефа поверхности пленок на кремнии не превышает 431 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 126 нм.

На стеклянной подложке средняя высота рельефа поверхности пленок не превышает 436 нм, а средняя арифметическая шероховатость – 156 нм.

В видимой и ближней ИК-области спектра лазерно-осажденной пленки феррита висмута на кремнии наблюдается резкое увеличение пропускания в диапазоне от 1000 нм до 1150 нм, затем рост пропускания замедляется, достигая $T_{\text{макс}} = 1,9\%$ на длине волны $\lambda = 2655$ нм.

В видимой и ближней ИК-области спектра пленки на стеклянной подложке наблюдается увеличение пропускания от $T = 0,1\%$ до $T = 8,1\%$ в диапазоне длин волн от 310 нм до 2635 нм.

Показано, что основным механизмом проводимости является ток ограниченный пространственным зарядом при наличие глубоких ловушек, а ВФХ имеет вид характерный для МОП - структуры.

Литература

1. Минько, Л. Я. / Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак // Квантовая электроника. – 1990. – Т.17, №11. – С. 1480–1484.
2. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: Монография / И. И. Макоед. – Брест, БрГУ, 2009. – 181 с.
3. Головач, Р. В. Нитрат-цитратный метод синтеза нанодисперсного ортоферрита висмута / Р. В. Головач, Е. М. Дятлова, О. А. Сергеевич // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – №3. – С. 31–35.