

Обратный магнитоэлектрический эффект в нанокристаллах феррита висмута

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский

Методами рентгеновской дифракции и магнитно-силовой микроскопии исследовались пленки системы $Bi_{25}FeO_{39}$ -BFO на R-срезах сапфира. В нанокристаллах BFO наблюдался эффект обратного магнитоэлектрического переключения при приложении напряжения величиной ± 10 В вдоль поверхности пленки. Величина магнитного момента нанокристаллов BFO, определенная в модели двух малых магнитов, была порядка 10^{-8} – 10^{-9} ет.

Ключевые слова: сапфир, дифракция, пленки, ферриты.

Введение

Мультиферроик $BiFeO_3$ (BFO) является основной материалов с уникальным сочетанием электрических и магнитных свойств, которые сосуществуют одновременно. Известно [1], что в пленках BFO наблюдаются перовскито-подобные модификации, а при комнатной температуре формируется ромбоэдрически слабоискаженная кубическая ячейка с пространственной группой $R\bar{3}c$ с параметрами решетки $a = 3,960 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ и $\alpha = 89,46(3)^\circ$ [2], которая обладает как сегнетоэлектрическими ($T_C = 1083 \text{ K}$), так и антиферромагнитными ($T_N = 643 \text{ K}$) свойствами. Вектор спонтанной поляризации лежит вдоль направления [111] псевдокубической перовскитной ячейки.

Существуют 8 типов доменов кубического кристалла BFO. Эти домены различаются между собой направлением спонтанной поляризации относительно кубической структуры кристалла: вектор поляризации может быть направлен вдоль одной из главных диагоналей куба (всего 8 направлений). По своим магнитным свойствам феррит висмута является одновременно антиферромагнетиком и слабым ферромагнетиком (величина намагниченности составляет $\sim 5 \text{ Гс}$ [3]), при этом из-за небольшого скоса магнитных подрешеток в нем реализуется слабый ферромагнитный момент. В частности, малая величина намагниченности

приводит к необходимости нанесения обменно-связанных слоев [4] для получения магнито-контрастного изображения методами магнито-силовой микроскопии.

Важной особенностью является наличие спиновой циклоиды, приводящей к компенсации намагниченности [5]. Антиферромагнитно упорядоченные спины поворачиваются в плоскости, содержащей ось третьего порядка (ось c) ромбоэдрической ячейки BFO, причем с волновым вектором, перпендикулярным этой оси и периодом $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$, несоразмерным периоду решетки. Создание сильного магнитного поля может разрушить спиновую циклоиду, приводя к однородному антиферромагнитному состоянию, в котором может быть реализована спонтанная намагниченность. В [6] показано, что величина критического поля перехода в однородное магнитоупорядоченное состояние связана с дополнительной энергией поверхностной магнитной анизотропии. Присутствие значительных упругих напряжений в пленках BFO позволяет снизить величину критического поля, достичь высоких значения электрической поляризации, магнитоэлектрического эффекта и гигантской магнитоемкости.

Для получения эпитаксиальных пленок BFO обычно применяются подложки (001) $SrTiO_3$, близкие по структуре и параметрам решетки [7, 8]. Исследования [9] показывают, что значения остаточной поляризации, намагниченности существенно зависят от ориентации пленок BFO. В связи с этим достаточно актуальными представляются исследования процессов формирования пленок BFO на различных подложках различных ориентаций.

Целью данной работы являлось изучение формирования BFO-пленок на подложках из сапфира и исследование свойств получаемых структур.

Буташин Андрей Викторович, зав. лаб., к.ф.-м.н.
Муслимов Арсен Эмирбекович, с.н.с., к.ф.-м.н.
Каневский Владимир Михайлович, зав. лаб., д.ф.-м.н.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.
Тел. 8(499) 135-53-91. E-mail: amuslimov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2017 г.

Постановка работы

В работе [10] применялись подложки (0001) сапфира (параметры представлены в таблице), однако оказалось, что пленки ВFO растут в виде тетрагональной фазы. Представляется, что для получения пленок ВFO ромбоэдрической фазы целесообразнее применять $R(10\bar{1}2)$ -плоскость кристаллов сапфира, обладающей близкой симметрией расположения атомов.

Заметим, что существует определенная сложность приготовления однофазного ВFO. Это связано с особенностями диаграммы состояния системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (т. е. с наличием трех соеди-

нений), летучести Vi_2O_3 выше точки своего плавления [11] и термодинамической нестабильностью ВFO на воздухе в отсутствие равновесного раствора-расплава $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12].

В данной работе предполагается формирование фазы силленита $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$, а также дискретных нанокристаллов ВFO, в которых бы наблюдался эффект обратного магнитоэлектрического переключения. Для обнаружения магнитного упорядочения необходимо получить структуры ВFO с геометрическим параметром менее 62 нм в одном из направлений распространения спиновой циклоиды $[11\bar{2}]$ и $[\bar{1}10]$ по отношению к $[111]$.

Таблица

Параметры подложки из сапфира и пленки ViFeO_3

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$	$a = 4,75 \text{ \AA}$ $c = 12,97 \text{ \AA}$	R
ViFeO_3	Перовскит Псевдокубическая $R\bar{3}c$	$a_c = 3,96 \text{ \AA}$ $\alpha = 89,46^\circ$	

Эксперимент

В качестве подложек использовались сапфировые пластины диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм. Угол отклонения от плоскости $R(10\bar{1}2)$ составлял $\sim 0,15^\circ$. Поверхность пластин полировалась химико-механическим способом. Пластины отжигались в печи в интервале температур 1000–1400 °С в течение различных интервалов времени, а именно, от 15 минут до часа. После охлаждения пластины просматривались в атомно-силовом микроскопе NtegraAuge (НТ-МДТ) в режиме топографии и было установлено наличие на поверхности регулярного террасно-ступенчатого нанорельефа (ТСН) [13, 14]. Подготовленные таким образом пластины помещались в вакуумную камеру, откачиваемую ротационным и турбомолекулярным насосами. Вакуум в камере в процессе напыления был не хуже 8×10^{-7} мбар.

На пластины при комнатной температуре наносились чередующиеся слои металлов Vi-Fe, причем с избыточным содержанием висмута для формирования, в соответствии с фазовой диаграммой [12], системы $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}\text{-ВFO}$. Скорость напыления металлов и средняя толщина слоев определялись с использованием кварцевого измерителя

КИТ 5. В дальнейшем образцы отжигались на воздухе.

Рентгеновская дифракция исследовалась на дифрактометре X'PERTPRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии «на отражение» по Брэггу–Брентано на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с никелевым β -фильтром. Полученные структуры исследовались также в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ) на приборе «Интегра Прима» (НТ-МДТ). Использовались магнитные кантилеверы серии MFM10.

Результаты и их обсуждение

В результате отжига при температуре 750 °С в течении 30 минут образовывались две основные фазы: силленит и ромбоэдрический феррит висмута (рис. 1, а), которые морфологически были разделены (рис. 1, б). Силленит формировался в виде пленки толщиной до 5 нм. На поверхности образца также наблюдались нанокристаллы ВFO с латеральными размерами от 500 нм до 5 мкм и высотой до 20 нм, причем как квадратной ($00\bar{1}$), так и ромбической ($\bar{1}10$) формы.

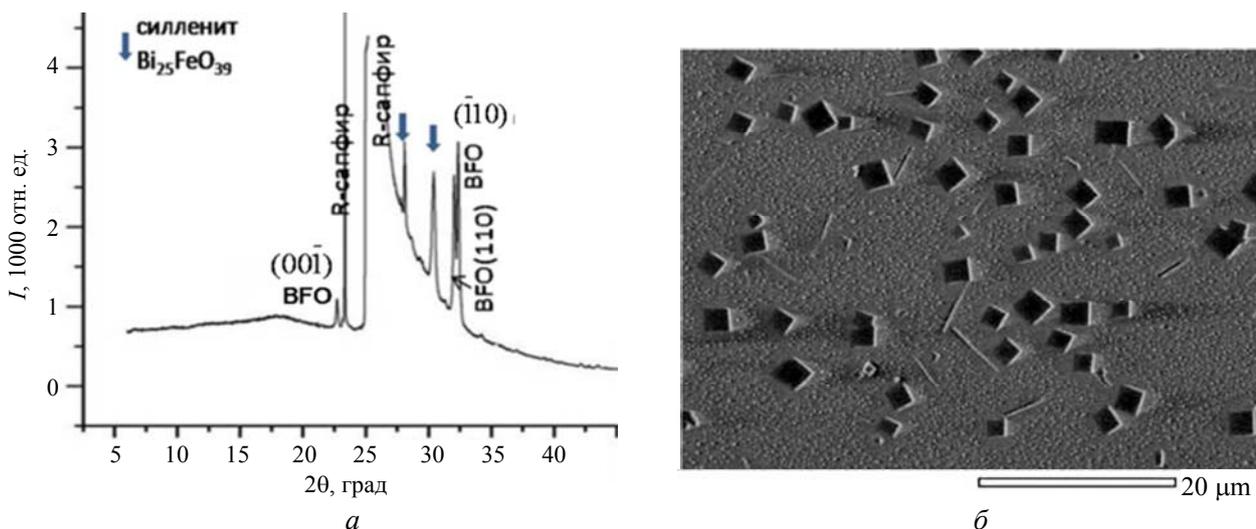


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции (а) и РЭМ (б) изображение поверхности $Bi_{25}FeO_{39}$ -BFO на подложке R-сапфира. Отжиг при 750 °С в течении 30 минут.

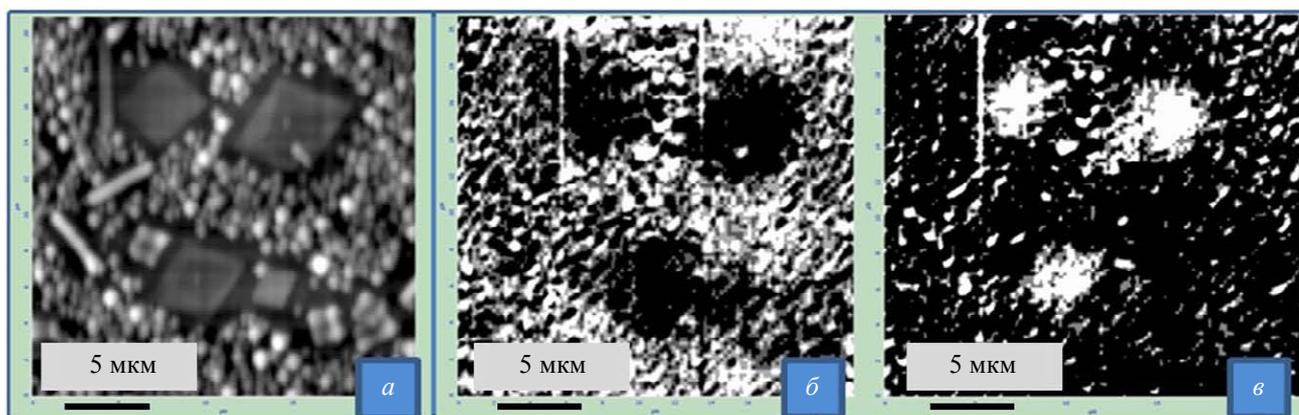


Рис. 2. Исследование процесса обратного магнитоэлектрического переключения в нанокристаллах BFO: а – топография, магнитоконтрастные изображения при приложении +10 В (б) и –10 В (в).

На этом образце были проведены также исследования обратного магнитоэлектрического эффекта. Электрическое напряжение величиной ± 10 В прикладывалось вдоль поверхности. Результат магнитоэлектрического переключения отражен на рис. 2.

По всей видимости, намагниченность в нанокристаллах BFO, возникающая при приложении электрического поля, намного больше теоретически определенного значения в 5 Гс, что и позволяет фиксировать его магнитным зондом. Наблюдающийся в обоих образцах эффект переключения можно объяснить при учете направлений распространения спиновых циклоид в нанокристаллах BFO. Нанокристаллы BFO ромбической формы образованы гранями $[\bar{1}10]$, и это направление, в соответствии с [6], является одним из направлений распространения спиновой циклоиды. Соответственно, направление $[111]$, определяющее ось спонтанной поляризации в BFO, располагается в плоскости образца. Поскольку высота

нанокристаллов существенно меньше периода спиновой циклоиды 62 нм, то можно предположить, что в направлении $[\bar{1}10]$ имеется изначально ненулевой результирующий магнитный момент. Приложение электрического поля вдоль поверхности приводит к дополнительному смещению подрешеток в BFO и усилению намагниченности. Эти данные хорошо коррелируют с результатами расчетов [15], подтверждающих стабилизацию вектора антиферромагнитного момента вдоль уникальных кристаллографических направлений ($[110]$ и $[\bar{1}10]$ в деформированных образцах В. Теоретически можно наблюдать эффект изменения магнитного момента при приложении напряжения также вдоль других направлений, например, вдоль $[\bar{1}10]$. В этом случае также может переключаться поляризация. Вектор поляризации располагается так, чтобы быть направленным вдоль одной из главных диагоналей кубической решетки и образовывать наименьший угол с полем. Это порождает перестройку всей системы,

а именно, осей анизотропии, направлений циклоиды и, как следствие, намагниченности. При переключении поля на противоположное вектор поляризации снова переключится в одно из благоприятных направлений. Намагниченность при этом может переключиться, хотя и на угол менее 180 градусов.

Теоретические оценки

Был проведен приблизительный подсчет магнитного момента нанокристаллов, предполагая справедливой модель взаимодействия зонда и нанокристаллов как взаимодействие двух постоянных магнитов и считая, что вся намагниченная часть зонда сосредоточена в центре иглы зонда.

С учетом этих предположений, силу взаимодействия F_z зонда с нанокристаллом можно определить, согласно [16], следующим образом:

$$F_z = 3\mu_0 p_{m1} p_{m2} / 2\pi z^4$$

где z – расстояние между центром иглы зонда и нанокристаллом, p_{m1} , p_{m2} – магнитные моменты зонда и нанокристаллика соответственно.

Угол отклонения балки кантилевера выражается формулой

$$\alpha \approx \operatorname{tg} \alpha = \left. \frac{du}{dy} \right|_{y=l} = \frac{F_z l^2}{2EJ_z} = \frac{3 \Delta z}{2 l} = \frac{3}{2} c F_z$$

где $1/c$ – коэффициент жесткости зонда, его величина порядка ~ 3 Н/м. Магнитный момент зонда $\sim 10^{-13}$ – 10^{-14} emu [17, 18]. Угол отклонения балки кантилевера $\sim 0,1^\circ$. Расстояние до центра иглы зонда на втором проходе 300 нм. Подставляя значения магнитного момента зонда, коэффициент жесткости зонда и зная угол отклонения зонда, можно получить приблизительное значение магнитного момента нанокристаллика с линейными размерами 5×5 мкм и высотой 20 нм порядка 10^{-8} – 10^{-9} emu ($1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A m}^2$).

Заключение

В работе методами рентгеновской дифракции и магнитно-силовой микроскопии исследовались пленки системы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -BFO на R-срезах сапфира. В нанокристалликах BFO наблюдался эффект обратного магнитоэлектрического переключения при приложении напряжения величиной

± 10 В вдоль поверхности пленки. Величина магнитного момента нанокристалликов BFO, определенная в модели двух малых магнитов, была порядка 10^{-8} – 10^{-9} emu, что, по-видимому, и позволило формировать магнито-контрастные изображения без нанесения обменно-связанных слоев на поверхность пленки.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) и частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» в части «исследования структуры и свойств пленок».

ЛИТЕРАТУРА

1. Sando D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26. P. 473201-1.
2. Венецев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетика. – М.: Наука, 1982.
3. Kadomtseva A. M., Popov Yu. F., Pyatakov A. P., Vorob'ev G. P., Zvezdin A. K., Viehland D. // Phase Trans. 2006. Vol. 79. P. 1019.
4. Zhao T. et al. // Nature Mater. 2006. Vol. 5. P. 823.
5. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. Vol. 15. P. 4835.
6. Гарева З. В. и др. // Письма о материалах. 2013. Т. 3. С. 99.
7. Singh S. K., Kim Y. K., Funakubo H., Ishiwara H. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 162904-1.
8. Bai F., Wang J., Wutting M., Li J., Wang N., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K., Cross L. E., Viehland D. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 032511-1.
9. Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rabe K. M., Wuttig M., Ramesh R. // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719.
10. Zhao Y. J., Yin Z. G., Zhang X. W., Fu Z., Sun B. J., Wangand J. X., Wu J. L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. No. 4. P. 2639.
11. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. – М.: ЛКИ, 2008.
12. Palai R., Katiyar R. S., Schmid H., Tissot P., Clark S. J., Robertson J., Redfern S. A. T., Catalan G., Scott J. F. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 014110.
13. Muslimov A. E., Asadchikov V. E., Butashin A. V. et al. Crystallogr. Rep. 2016. Vol. 61. P. 730.
14. Vlasov V. P., Muslimov A. E., Butashin A. V. et al. Crystallogr. Rep. 2016. Vol. 61. P. 58.
15. Scientific Reports 5, Article number: 12969 (2015).
16. www.nt-mdt.ru
17. Lohau J., Kirsch S., Carl A. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 3410.
18. www.nanosensors.com

Inverse magnetoelectric effect in bismuth ferrite thin films

A. V. Butashin, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevski

FSRC “Crystallography and Photonics” RAS
59 Leninskii av., Moscow, 119333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received November 22, 2017

Using X-ray diffraction and magnetic force microscopy, films of the $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -BFO system were studied on R-sections of sapphire. In BFO nanocrystals, the reverse magnetoelectric switching effect was observed when a voltage of ± 10 V was applied along the film surface. The magnitude of the magnetic moment of BFO nanocrystals, determined in the model of two small magnets, was of the order of 10^{-8} – 10^{-9} emu.

Keywords: sapphire, films, diffraction, ferrite.

REFERENCES

1. D. Sando, A. Barthélemy, and M. Bibes, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 473201-1 (2014).
2. Yu. N. Venevtsev, V. V. Gagulin, and V. N. Lyubimov, *Seignette-Magnetics* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
3. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, *Phase Trans.* **79**, 1019 (2006).
4. T. Zhao, et al., *Nature Mater.* **5**, 823 (2006).
5. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
6. Z. V. Gareeva et al., *Pisma Material.* **3**, 99 (2013).
7. S. K. Singh, Y. K. Kim, H. Funakubo, and H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162904-1 (2006).
8. F. Bai, J. Wang, M. Wutting, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511-1 (2005).
9. 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, *Science* **299**, 1719 (2003).
10. Y. J. Zhao, Z. G. Yin, X. W. Zhang, Z. Fu, B. J. Sun, J. X. Wang, and J. L. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (4), 2639 (2014).
11. E. K. Kazenas and Yu. V. Tsvetkov, *Thermodynamics of Oxide Evaporation* (LKI, Moscow, 2008) [in Russian].
12. R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, *Phys. Rev. B* **77**, 014110 (2008).
13. A. E. Muslimov, V. E. Asadchikov, A. V. Butashin, et al., *Crystallogr. Rep.* **61**, 730 (2016).
14. V. P. Vlasov, A. E. Muslimov, A. V. Butashin, et al., *Crystallogr. Rep.* **61**, 58 (2016).
15. *Scientific Reports* **5**, Article number: 12969 (2015).
16. www.nt-mdt.ru
17. J. Lohau, S. Kirsch, A. Carl et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 3410 (1999).
18. www.nanosensors.com