Магнитные свойства наноразмерных пленок мультиферроиков BiFeO₃, (BiLa)FeO₃ и (BiNd)FeO₃ в короноэлектретном состоянии

В.Г. Костишин¹, Н.Н. Крупа², В.В. Невдача², Л.В. Панина¹, Д.Н. Читанов¹, В.М. Трухан³, Н.А. Юданов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС, Россия, 117049, г. Москва, Ленинский проспект, 4

² Институт Магнетизма НАН Украины, Украина, 03142, г. Киев, ул. Вернадского, 36 б

³ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

Введение

В последние несколько лет наблюдается всплеск интереса к мультиферроикам, веществам в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение [1-4]. Одним их самых популярных соединений, на основе которого создают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута BiFeO₃. BiFeO₃ со структурой перовскита представляет интерес для создания устройств записи информации высокой плотности (FeRAM), магнитных сенсоров, электрически переключаемых постоянных магнитов и др., благодаря высокому значению поляризации в эпитаксиальных тонких пленках.

Среди разнообразных методов получения тонких пленок привлекательными с технологической точки зрения являются такие способы, как жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) [5], лазерная абляция, распыление в ВЧразряде, магнетронное распыление, осаждение из газовой фазы. Во многих случаях для доводки параметров полученных пленок до требуемых значений применяются различные технологические методы. Одним из перспективных технологических методов доводки свойств пленок является обработка в униполярном коронном разряде [6-8].

Целью настоящей работы было получение различными методами и на различных подложках наноразмерных пленок мультиферроиков BiFeO₃, (BiLa)FeO₃ и (BiNd)FeO₃ с различной концентрацией ионов Bi, La и Nd в додекаэдрической подрешетке и изучение влияния обработки в униполярном коронном разряде на магнитные свойства указанных материалов.

Объекты исследований, методы их получения и методики эксперимента. Технологические аспекты получения объектов исследования и их обработки в униполярном коронном разряде

Для получения пленок мультиферроиков составов BiFeO₃, Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃, Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃, Bi_{0,8}La_{0,2}FeO₃, Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃ и Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ в настоящей работе были использованы такие методы, как жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ), метод распыления в поперечном ВЧ-разряде, метод вакуумной лазерной абляции и метод химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (MOCVD).

В качестве подложек применялись монокристаллические пластины (001) SrTiO₃, (100) MgO, а также (100) Al₂O₃. Перед проведением технологического процесса получения пленки любым из указанных методов подложки всех типов подвергались очистке в растворителях (ацетон, бензол, этиловый спирт) и дистиллированной и деионизованной воде. Удельное сопротивление используемой дистиллированной и деионизованной воды составляло 18 Мом·см.

С использованием конечных отработанных технологических режимов для каждого метода было получено по три пленки мультиферроиков каждого состава на каждом типе подложки. Толщина полученных пленок составляла от 30 нм до 300 нм.

При использовании метода ЖФЭ применялась трехзонная установка эпитаксиального выращивания марки LPA. Данным методом не удалось получить пленки мультиферроиков. По всей видимости, сложности в выращивании обусловлены, прежде всего, узкой областью существования фазы ортоферрита на диаграмме состояния Bi₂O₃–Fe₂O₃.

При использовании метода распыления в поперечном ВЧ-разряде в качестве подложек кроме монокристаллических пластин (001) SrTiO₃, (100) MgO, (100) Al₂O₃ использовались также подложки из нержавеющей стали. Ферритовые мишени готовились по стандартной керамической технологии [9]. Толщина напыляемых пленок задавалась временем напыления и выбором рабочего участка ВАХ разряда. Полученные пленки являлись поликристаллическими.

пленок мультиферроиков получении всех При вышеуказанных составов путем вакуумной лазерной абляции использовалась методика, подобная описанной в [10]. Процессы получения пленок указанным методом проводились в вакуумной камере (10⁻³ Па), использовался эксимерный Kr-Fлазер, генерирующий на длине волны 248 нм (максимальная энергия в импульсе 0,2 Дж, длительность импульса 20 нс). Излучение лазера с помощью специальной оптической системы фокусировалось под углом ~45° ферритовой мишени соответствующего на поверхность состава, Площадь расположенной на предметном столике. аппертуры сфокусированного излучения на поверхности мишени составляла ~0,1 мм². Энергию излучения измеряли при помощи оптоакустического датчика, «Gentek-500P», градуированного ПО эталонному датчику энергии И аналогового осциллографа. Исследование применяемых режимов лазерной абляции показали, что полная абляция облучаемых пленок всех вышеприведенных составов имела место при передаче мишени энергии Q > 10^{7} BT/cm^2 . Полученные данным методом пленки являлись монокристаллическими.

В качестве метода осаждения тонких пленок мультиферроиков из газовой фазы был выбран метод MOCVD (металлорганического химического осаждения из газовой фазы) и разработанные в [11] технологические основы получения этим методом пленок мультиферроика феррита висмута.

В процессе MOCVD температура осаждения варьировалась от 500 до 800 °С, парциальное давление кислорода - от 6 до 12 мбар, общее давление – в интервале 12-20 мбар (скорость осаждения составляла примерно 1 мкм/ч). В качестве летучих прекурсоров использовались дипивалоилметанат железа Fe(thd)₃ (где thd = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион) и трифенилвисмут Bi(C₆H₅)₃. Навески порошков прекурсоров смешивали и растирали в агатовой ступке с добавлением 20 вес. % *о*-фенан-тролина для подавления электризации частиц. Полученную смесь прессовали в таблетку и помещали в дозатор. В качестве газа-носителя использовался аргон.

Большая часть (60-70%) полученных методами лазерной абляции и MOCVD пленок обладали псевдоморфной структурой, остальная часть пленок представляла собой 30-40%-й монокристаллический слой со стороны границы «пленка-воздух», а остаток пленки имел псевдоморфную структуру.

Наиболее качественные пленки при использовании любого из методов были получены на подложках (001) SrTiO₃.

Обработка образцов пленок мультиферроиков проводилась в отрицательном коронном разряде при нормальных атмосферных условиях. Величина напряжения на коронирующем электроде варьировалась в пределах $U_{\kappa} = 10$ -25 кB, величина тока короны изменялась в пределах $I_{\kappa} = 100 - 500$ мкA.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Уточнение химического состава объектов исследования проводили методом рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе JEOL-JXA.

Измерение магнитных свойств пленок (регистрация петель гистерезиса, определение намагниченности насыщения и температуры Нееля) мультиферроиков проводилось на установке PPMS.

Магнитоемкость (магнитодиэлектрический эффект) и магнитоэлектрический (МЭ) эффект изучался на образцах мишени каждого состава, а также на пленках, полученных на подложках из нержавеющей

стали распылением в поперечном ВЧ-разряде. При этом, подложка из нержавейки выполняла роль одного электрода. Из образцов мишеней готовились пластины толщиной 1,0 мм. Использовались электроды на основе серебряной пасты и электроды на основе (In,Ga)-эвтектики. Оба типа электродов создавали хороший омический контакт, тип электродов не влиял на результаты измерений.

Суть эффекта магнитоемкости заключается в изменении диэлектрической проницаемости при внесении образца в магнитное поле

$$\Delta \varepsilon(H)/\varepsilon(0) = [\varepsilon(H) - \varepsilon(0)]/\varepsilon(0), \tag{1}$$

где: $\varepsilon(H)$ – диэлектрическая проницаемость в магнитном поле; $\varepsilon(0)$ - диэлектрическая проницаемость а отсутствие магнитного поля.

Измерение эффекта магнитоемкости проводилось в магнитном поле напряженности H = 1,5 T.

Магнитоэлектрический эффект определялся путем измерения напряжения, возникающего на концах образца при наложении на него переменного магнитного поля. Величину этого эффекта определяли по магнитоэлектрическому коэффициенту *dE/dH* из выражения:

$$dE/dH = dU/(h \cdot dH), \tag{2}$$

где: *h* – толщина образца; *dH* – величина приложенного переменного магнитного поля; *dU* – величина напряжения, возникающего на концах образца при приложении переменного магнитного поля.

Амплитуда переменного поля при измерении МЭ-эффекта составляла 500 А/м.

В таблице 1 представлены результаты измерений при комнатной температуре магнитных свойств пленок мультиферроиков, полученных на подложках (001) SrTiO₃ (на подложке указанного типа удалось получить самые качественные пленки).

Таблица № 1

Магнитные свойства полученных пленок мультиферроиков при Т=300К

V. Amminiek Merod

п/ п	ий состав пленки	получения пленки	Темпер атура Нееля Т _N , К	Намагниче нность насыщения, ети/ст ³	Магнитоемк ость (магнитодиэ лектрически й эффект. %	МЭ- эффект , V/А	Примечан ия	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	BiFeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	646	8,5	1,0	0,003	подложка (001) SrTiO ₃	
1		Лазерная абляция	646	8,7	1,2	0,0028		
		MOCVD	645	9,0	1,1	0,003		
2	Bi _{0,95} La _{0,05} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	655	22,0	1,5	0,011	подложка (001) SrTiO ₃	
		Лазерная абляция	656	20,0	1,45	0,0125		
		MOCVD	656	23,0	1,55	0,012		
3	Bi _{0,85} La _{0,15}	В поперечном ВЧ-разряде	659	38,0	2,6	0,015	подложка (001) SrTiO ₃	
5	FeO ₃	Лазерная абляция	660	37,0	2,8	0,017		
		MOCVD	661	36,0	2,7	0,0155		
4	Bi _{0,8} La _{0,2} Fe	В поперечном ВЧ-разряде	662,5	42,5	3,3	0,020	подложка (001) SrTiO ₃	
	O ₃	Лазерная абляция	663	41,0	3,4	0,021		
		MOCVD	663	43,0	3,3	0,019		
5	Bi _{0,95} Nd _{0,05} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	652	17,5	2,0	0,0155	подложка (001) SrTiO ₃	
		Лазерная абляция	651	16,0	2,2	0,0160		
		MOCVD	652	16,5	2,2	0,0157		
6	Bi _{0,9} Nd _{0,1} F eO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	655	27,0	2,8	0,018	подложка (001) SrTiO ₃	
		Лазерная абляция	654	29,0	2,7	0,0185		
		MOCVD	654	32,0	2,65	0,0187		

Следует также отметить, что результаты величины магнитоемкости и МЭ-эффекта, полученные на пленках, отличались от результатов, полученных на объемных образцах, на (15-20)%.

Как видно из таблицы 1, для пленок чистого BiFeO3 величина

намагниченности насыщения составляет порядка 9,0 э.м.е./см³, что по значению – выше значений этой магнитной характеристики для релаксированных пленок. Данный факт подтверждает результат структурных исследований и говорит в пользу того, что полученные пленки феррита висмута – напряженные (псевдоморфные).

Из таблицы 1 видно также, что намагниченность чистого BiFeO₃ – мала по сравнению с намагниченность замещенных пленок мультиферроиков. Полученные кривые намагничивания BiFeO₃ для всех пленок этого состава имели вид, характерный для антиферромагнетика. Аналогичное поведение феррита висмута наблюдалось в работах [11-15].

Из таблицы 1 наглядно видно, что допирование пленок феррита висмута РЗ-ионами La(Nd) смещает в сторону более высоких значений температуру Нееля T_N, увеличивает эффект магнитоемкости и МЭ-эффект, увеличивает намагниченность насыщения.

Известно, что в BiFeO₃ существует антиферромагнитное упорядочение G-типа, в котором образуется пространственно-модулированная структура (ПМС) с периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, результатом которого является ослабление или исчезновение магнитоэлектрических свойств. В работах [16-18] проведен детальный теоретический и экспериментальный анализ ПМС, получены уравнения, описывающие ее физическое состояние, и установлено, что она разрушается под действием сильного магнитного поля. Разрушение ПМС феррите висмута возможно также путем замещения в ИОНОВ Bi редкоземельными ионами. Последние, искажая симметрию кристаллического поля на ионах Fe³⁺, изменяют константу магнитной кристаллографической анизотропии, вследствие чего существование ПМС становится энергетически невыгодным. Подавление ПМС приводит к росту намагниченности, росту магнитоемкости и МЭ-эффекта пленок мультиферроиков, а изменение магнитной структуры – к смещению в область высоких значений T_N. В пользу изменения магнитной структуры изученных пленок мультиферроиков при их легировании ионами La и Nd говорит также тот факт, что кривые

намагничивания допированных пленок приобретают вид, характерный для магнитных материалов и у них появляется гистерезис, в то время как кривые намагничивания чистого феррита висмута имеют вид, характерный для диамагнетиков.

Исследование влияния режимов обработки в униполярном коронном разряде на свойства пленок мультиферроиков

В таблице 2 представлены результаты влияния обработки в отрицательной короне на магнитные свойства пленок мультиферроиков, полученных разными технологическими способами. Из приведенной таблицы наглядно видно, что обработка в униполярной короне в течение 15 часов приводит к росту намагниченности насыщения всех образцов на 28-30%, обработка в течение 25 часов увеличивает этот магнитный параметр на 33,8-35,2%. Температура Нееля при этом, фактически, не изменяется (было обнаружено изменение данного параметра на 0,5-1,0 К для нескольких образцов).

Влияние обработки в отрицательном коронном разряде на магнитные

			Магнитные свойства						
			В исходном состоянии		После обработки в короне 15 час		После обработки в короне 25 часов		
									№ п/ п
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	BiFeO3	В поперечном ВЧ-разряде	646	8,5	646	11,05	646	11,55	
		Лазерная абляция	646	8,7	646	11,25	646	11,66	
		MOCVD	645	9,0	645	11,85	645	12,55	
2	Bi _{0,95} La _{0,05} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	655	22,0	655	28,15	655	29,55	
		Лазерная абляция	656	20,0	656	24,75	656	26,90	
		MOCVD	656	23,0	657	29,60	657	30,95	
3	Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	659	38,0	659	49,05	659	51,00	
		Лазерная абляция	660	37,0	660	47,45	660	49,65	
		MOCVD	661	36,0	661,5	46,33	661,5	48,32	
4	Bi _{0,8} La _{0,2} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	662,5	42,5	662,5	54,92	662,5	57,42	
		Лазерная абляция	663	41,0	663	53,15	663	55,33	
		MOCVD	663	43,0	663	55,98	663	57,85	
5	Bi _{0,95} Nd _{0,05} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	652	17,5	652	22,75	652	23,62	
		Лазерная абляция	651	16,0	651	20,75	651	21,67	
		MOCVD	652	16,5	652	21,42	652	22,26	
6	Bi _{0,9} Nd _{0,1} FeO ₃	В поперечном ВЧ-разряде	655	27,0	655	34,85	655	36,15	
		Лазерная абляция	654	29,0	656	37,73	656	39,18	
		MOCVD	654	32,0	654	40,96	654	43,07	

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно [19], что обработка тонкопленочных диэлектрических материалов в униполярном коронном разряде приводит к формированию в них электретного состояния с образованием на границах раздела "пленка-воздух" и "пленка-подложка" поляризационных зарядов. Последние создают в объеме пленки огромное электрическое поле [7], вследствие действия которого интенсивно растет намагниченность насыщения за счет гигантского МЭ-эффекта. Не исключено, что электрическое поле поляризационных зарядов также вносит свой вклад в подавление ПМС.

Заключение

1. Методами распыления в поперечном ВЧ-разряде, вакуумной лазерной абляции и МОСVD на монокристаллических пластинах-подложках (001) SrTiO₃, (100) MgO, а также (100) Al₂O₃ получены пленки мультиферроиков BiFeO₃, Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃, Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃, Bi_{0,8}La_{0,2}FeO₃, Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃ и Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ толщиной 30 – 300 нм. Наиболее качественные пленки при использовании любого из методов были получены на подложках (001) SrTiO₃, что обусловлено минимальным рассогласованием в значениях параметров решетки пленки и подложки.

По данным проведенных магнитных измерений, намагниченность насыщения пленок чистого BiFeO₃ составляет порядка 9,0 э.м.е./см³, что характерно для псевдоморфных пленок данного состава.

2. Установлено, допирование пленок феррита висмута что редкоземельными ионами (РЗИ) La(Nd) смещает в сторону более высоких значений температуру Нееля T_N и намагниченность насыщения, увеличивает эффект магнитоемкости и магнитоэлектрический эффект. Предполагается, что механизм наблюдаемых изменений обусловлен ростом магнитной кристаллографической анизотропии кристаллической решетки вследствие легирования РЗИ. Последние изменяют константу магнитной кристаллографической анизотропии, чего существование вследствие характерной для BiFeO₃ пространственно модулированной структуры (ПМС) становится энергетически невыгодным. Подавление ПМС приводит к росту росту МЭ-эффекта намагниченности, магнитоемкости И пленок мультиферроиков, а изменение магнитной структуры – к смещению в область высоких значений T_N.

3. Впервые изучено влияние обработки в отрицательном коронном разряде на магнитные свойства пленок мультиферроиков $BiFeO_3$, $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$, $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$, $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ и $Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO_3$, полученных разными технологическими способами.

Впервые обнаружено, что обработка в отрицательном коронном разряде приводит к существенному (на 34 – 35%) росту намагниченности пленок мультиферроиков всех составов. Предполагается, что обнаруженные в пленках изменения намагниченности обусловлены МЭ-зффектом, обусловленным их электретным состоянием, наведенным обработкой в короне.

4. Обнаруженные эффекты могут найти применение в устройствах записи информации.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка нового класса наноразмерных материалов на основе пленочных магнитных электретов и мультиферроиков для сверхплотной магнитной и магнитооптической записи информации» (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 11.519.11.4026, тема №7219202)

Литература:

1. Фиговский О. Новейшие нанотехнологии (обзор) [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 1. – Режим доступа: <u>http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725</u> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

 Звездин А.К., Пятаков А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики [Текст] // УФН, 2012. – т.182, – № 6, С.593-620.

3. Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect [Текст] // J. Phys.
D: Appl. Phys., 2005. – V.38, – R123–152.

4. W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, The single phase multiferroic

oxides: from bulk to thin film [Текст] // J. Phys: Condens. Mater., 2005. – V.17, – R803-832.

5. Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Булатов М.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М. Термоактивационная токовая спектроскопия электрически активных центров В эпитаксиальных монокристаллических пленках $(TmBi)_{3}(FeGa)_{5}O_{12}:Ca^{2+}$ ферритов-гранатов [Электронный pecypc] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4 (часть 2). – Режим доступа: http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1403 (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

6. Kostishyn V.G., Letyuk L.M., Shypko M.N. Effect of Corona Discharge of Low Energy Ions on Structure and Properties of Magntoelectronics Materials [Текст] // JEEE Transactions on Magnetics, 1996. – V.32, – № 2, – P.552-554.

7. Kostishyn V.G., Letyuk L.M. Use of corona electret state in Bi-containing ferrite-garnet geterokompositions for thermomagnetic data recording [Текст] // J. Magn. and Magn. Mater., 2003. – V.24-25, – P.556-558.

8. Ануфриев А.Н., Костишин В.Г. Влияние обработки в униполярном коронном разряде на параметры ячеистых структур для магнитооптического транспаранта [Текст] // Письма в ЖТФ, 1989. – т.15, – в.13, – С.1-5.

 Летюк Л.М., Костишин В.Г. Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники [Текст]: Монография / Л.М. Летюк. – М.: МИСиС, 2005. – 352 с.

10. Шатохин А.Н. Лазерный синтез газочувствительных нанокристаллических пленок на основе SnO₂ [Текст]: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., Химфак МГУ, 2007. – 25 с.

11. Картавцева М.С. Синтез и свойства тонких эпитаксиальных пленок BiFeO₃ и твердых растворов на его основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., Факультет наук о материалах МГУ, 2008. – 24 с.

12. Palkar V.R., Kundaliya D.C. et al. [Текст] // Phys. Rev. B., 2004. -V.69,

- P.212102.

13. Wang Y.P., Yuan G.L., Chen X.Y. et al. [Текст] // J. Phys. D: Appl. Phys., 2006. – V.39, – P.2019-2023.

14. Камилов И.К., Амиров A.A., Батдалов А.Б. И др. Магнитоэлектрическое взаимодействие В мультиферроиках BiFeO₃. Ві_{0.95}Nd_{0.05}FeO₃ и Ві_{0.95}La_{0.05}FeO₃ [Текст] // Письма в ЖТФ, 2008. – т.34, – в.17, – C.72 -77.

15. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н. и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ [Teкст] // ФТТ, 2009. – т.51, – в.6, – С.1123- 1126.

16. Звездин А.К., Пятаков А.П. [Текст] // УФН, 2004. – Т.174, –В.4, – С.465-468.

17. Жданов А.Г., Звездин А.К. и др. [Текст] // ФТТ, 2006. – Т.48, – В.1, – С.83-88.

18. Кадомцева А.М., Звездин А.К. и др. [Текст] // Письма в ЖЭТФ, 2004. – Т.79, – С.705-707.

19. Костишин В.Г. Радиационно-стимулированные и короноэлектретные изменения структуры и свойств феррогранатовых гетерокомпозиций [Текст]: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – М. МИСиС, 2009. – 48 с.