

06

Синтез и магнитные свойства поликристаллических пленок мультиферроиков $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_{3-x-y}\text{O}_4$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

© К.П. Полякова, В.В. Поляков, Д.А. Великанов,
Г.Ю. Юркин, Г.С. Патрин

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
Сибирский федеральный университет, Красноярск
E-mail: pkr@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.

Приведены результаты исследований магнитных свойств, впервые полученных поликристаллических пленок мультиферроиков FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ и пленок композитного мультиферроика $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. В частности, измерены кривые перемагничивания и температурные зависимости магнитного момента образцов в интервале температур 4.2–300 К и поле до 10 кОе. Показана зависимость температуры Кюри от катионного состава мультиферроика. В пленках композитного мультиферроика $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ установлено существование обменного смещения петли гистерезиса при температуре ниже температуры Нееля Cr_2O_3 (330 К).

Интерес к мультиферроикам обусловлен их необычными физическими свойствами благодаря наличию одновременного существования ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений и взаимодействию между ними [1]. Тонкопленочные мультиферроики открывают новые возможности их изучения и применения для устройств функциональной электроники [2].

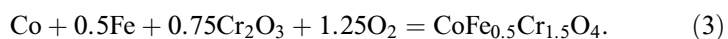
Ионные соединения в системе переменного состава с химической формулой $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_{3-x-y}\text{O}_4$ проявляют разнообразные магнитооптические [3], магнитные [4–7] и электрические [5,8] свойства, делающие их чрезвычайно интересными для научных и прикладных исследований. Сравнительно недавно были открыты свойства мультиферроика в шпинелях CoCr_2O_4 , $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ [5] и FeCr_2O_4 [8]. Мультиферроики на основе шпинелей являются одними из немногих материалов, в кото-

рых мультиферроидные свойства наблюдаются в области магнитного упорядочения. Как известно, шпинель CoCr_2O_4 , которая демонстрирует уникальную коническую спиральную магнитную структуру [6], является первым примером мультиферроика со спонтанной намагниченностью и магнито­зависимой электрической поляризацией. Ниже температуры Кюри $T_c = 94\text{ К}$ в CoCr_2O_4 и $T_c = 80\text{ К}$ в FeCr_2O_4 существует коллинеарный ферри­магнитный порядок, а при температуре $T \approx 27\text{ К}$ в CoCr_2O_4 и $T \approx 38\text{ К}$ в FeCr_2O_4 возникает дальний геликоидальный магнитный порядок. Показано, что электрическая поляризация существует как в геликоидальной магнитной фазе, так и в коллинеарной ферри­магнитной фазе [5,8]. Мультиферроик $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ отличается от CoCr_2O_4 более высокой температурой Кюри (175 К) и более низкой температурой перехода к спиральной магнитной структуре [15]. Температурная область существования спонтанной электрической поляризации, так же как в CoCr_2O_4 , совпадает с областью магнитного упорядочения. Представляют интерес также пленочные мультиферроики с антиферромагнетиком Cr_2O_3 , обладающим магнитоэлектрическим эффектом. Под воздействием электрического поля в таких структурах наблюдается эффект переключения поля смещения, что открывает новые возможности практического использования [2].

В данной работе представлены результаты исследования магнитных свойств, впервые полученных поликристаллических пленок мультиферроиков FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 и $\text{CoCr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, а также композитного мультиферроика в виде двухслойной структуры $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Поликристаллические пленки были синтезированы в условиях твердофазных реакций в слоистых структурах металл/оксид при температурах 820–920 К [3]. Ранее нами было показано, что твердофазные реакции в подобных структурах могут проходить в режиме как изотермического отжига, так и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3].

Твердофазный синтез пленок FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ осуществлялся согласно химическим реакциям вида



Реагенты реакции (1) и (2) представляют собой слои в пленочных структурах $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$ соответственно, в то время как реакция (3) — слои в структуре $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Fe}$. Слои металлов в последовательности: Cr, Co, Fe были нанесены на пластины плавленного кварца методом термического испарения в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре подложки 470 К. Перед осаждением слоев Co и Fe проводилось окисление слоя Cr при температуре 820–870 К на воздухе в технологической камере.

Твердофазные реакции в этих пленочных структурах осуществлялись в режиме изотермического отжига при температурах 820–920 К на воздухе. В результате были получены поликристаллические пленки мультиферроиков толщиной 150–200 нм.

Для получения пленочной структуры $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ осуществлялась следующая процедура. Пленки Cr_2O_3 были получены на кварцевой подложке способом, представленным выше. Затем наносились слои Co и Fe. Получение пленки кобальтового феррита CoFe_2O_4 осуществлялось в условиях твердофазной реакции в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при температуре иницирования 620 К:



Химический состав и толщина пленок контролировались методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Кристаллическая структура анализировалась методом рентгеноструктурного фазового анализа. Магнитные свойства полученных пленок были измерены с использованием установки MPMS-XL (Quantum Design) в области температур от 4 до 300 К в магнитном поле до 10 кОе, а также магнитооптического магнитометра Nano MOKE 2.

Дифрактограммы пленок мультиферроиков FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ содержат только рефлексы от шпинели. На рис. 1, *b* показана дифрактограмма пленки CoCr_2O_4 . Дифрактограмма пленок мультиферроика $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ показана на рис. 1, *a* и подтверждает образование Cr_2O_3 и CoFe_2O_4 .

Измерения кривых перемагничивания поликристаллических пленок FeCr_2O_4 и CoCr_2O_4 с помощью магнитооптического магнитометра в области температур от 4.2 до 300 К показали появление ферромагнитных кривых при температуре 90 К у пленок CoCr_2O_4 и 70 К у пленок FeCr_2O_4 . Коэрцитивная сила равна 2000 и 1500 Ое соответственно.

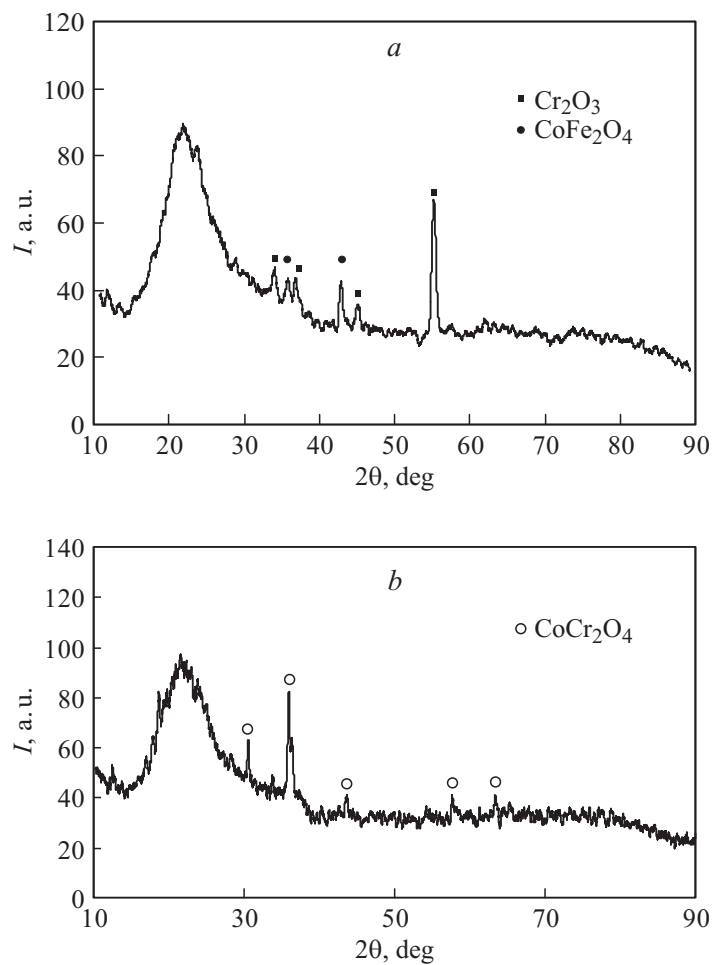


Рис. 1. Дифрактограммы пленок мультиферроиков $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_3$ (a) и CoCr_2O_4 (b).

Измерения температурной зависимости намагниченности полученных пленок проводились с использованием установки MPMS-XL в интервале температур 10–300 К. Характер полученных температурных зависи-

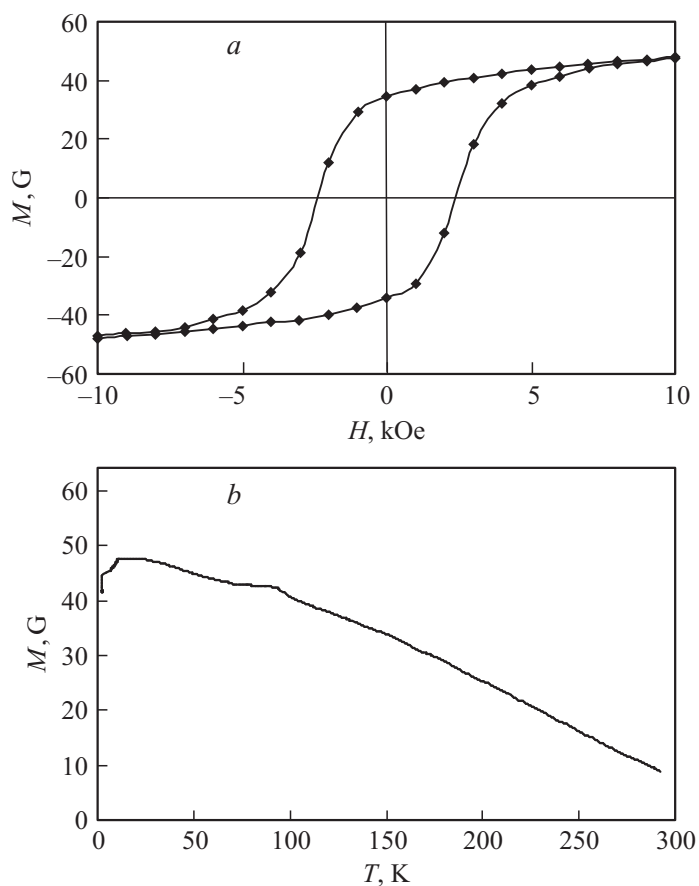


Рис. 2. Кривые перемагничивания (*a*) и температурные зависимости намагниченности насыщения (*b*) пленки мультиферроика $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$.

мостей CoCr_2O_4 и FeCr_2O_4 качественно совпадает с соответствующими зависимостями массивных поликристаллов [5,8]. Значения температуры Кюри пленок CoCr_2O_4 и FeCr_2O_4 равны 80 и 100 К соответственно.

Кривая перемагничивания поликристаллической пленки мультиферроика $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, полученная с помощью установки MPMS-XL, показана на рис. 2, *a*. Измеренная в поле 10 kOe температурная

зависимость намагниченности насыщения представлена на рис. 2, *b*. Наблюдаемая зависимость имеет классический вид. При этом значение температуры Кюри превышает соответствующее значение поликристаллического массивного $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ примерно на 100 К [5]. Если допустить, что полученные пленки являются однофазным ферримагнетиком, то отличие наших результатов (относительно высокая температура Кюри) может быть связано с тем, что поликристаллические массивные образцы и наши пленки получены при разных температурах синтеза. В частности, температура синтеза пленок в наших экспериментах (820–920 К) значительно ниже температуры синтеза поликристаллических образцов, полученных авторами [5,7]. Следует обратить внимание на точку перегиба в области низких температур (~ 20 К) на кривой температурной зависимости магнитного момента, совпадающей с температурой возникновения ближнего порядка конической спиральной магнитной фазы и аномалии диэлектрической константы мультиферроика $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ [5].

Пленки композитного мультиферроика $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFeO}_4$ представляют собой обменно-связанные пленки антиферромагнетик–ферримагнетик (АФ–ФМ). Известно, что обменно-связанные системы АФ–ФМ демонстрируют такие явления, как обменное смещение. Для наблюдения обменного смещения были измерены кривые перемагничивания $M(H)$ при охлаждении от температуры Нееля Cr_2O_3 (310 К) до 4 К. Охлаждение образцов проводилось в 2 режимах: в отсутствие магнитного поля (FZC) и в поле 1 кОе (FC). Магнитное поле было приложено вдоль выбранного направления в плоскости пленки.

Известно, что поле обменного смещения зависит от различных факторов, в том числе от толщин слоев АФ и ФМ. В нашем случае толщина слоя Cr_2O_3 и CoFeO_4 составила 80 и 150 нм соответственно. Магнитные измерения подтвердили существование обменной связи в двухслойной структуре $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFeO}_4$. На рис. 3, *a* показаны кривые перемагничивания, полученные с использованием СКВИД-магнетометра при температуре 4.2 К. Как видно, FC-кривая (1) сдвигается в направлении отрицательных магнитных полей. Поле обменного смещения равно 90 Ое. Температурные зависимости магнитного момента для 2 режимов охлаждения, показанные на рис. 3, *b* (1 — FC, 2 — FZC), позволяют определить температуру Нееля слоя Cr_2O_3 (330 К).

Отметим основные результаты работы. Методом твердофазного синтеза в слоистых структурах металл/оксид впервые получе-

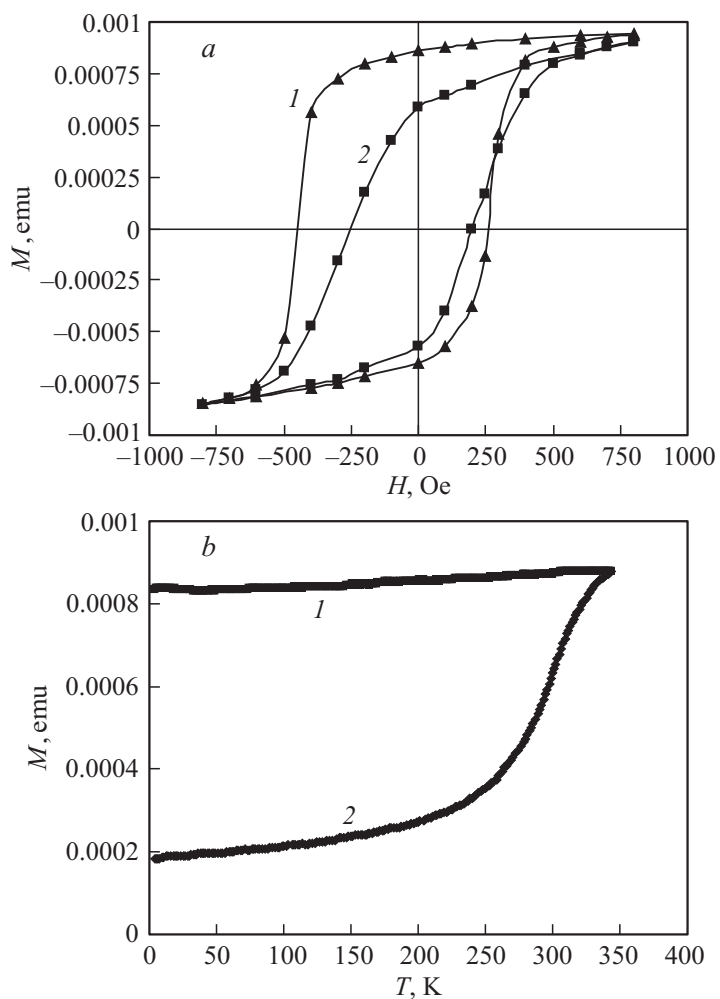


Рис. 3. Кривые перемагничивания (а) и температурные зависимости магнитного момента (б) поликристаллической пленки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFeO}_4$.

ны поликристаллические пленки мультиферроиков FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Также впервые проведены исследования магнитных свойств поликристаллических пленок мультиферроиков

в широкой области температур. Показана зависимость температуры Кюри от катионного состава мультиферроика. Установлено, что допирование CoCr_2O_4 ионами Fe значительно расширяет температурную область существования ферримагнетизма в $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ в сторону повышения температуры (вплоть до 300 К) и таким образом может расширить температурную область магнито-зависимой электрической поляризации [5]. В пленках композитного мультиферроика $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ обнаружено обменное смещение петли гистерезиса при охлаждении в магнитном поле от температуры ниже температуры Нееля Cr_2O_3 (330 К). Магнитные свойства полученных поликристаллических пленок мультиферроиков качественно совпадают с соответствующими свойствами массивных моно- и поликристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-02-00238-а).

Список литературы

- [1] Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. С. 593.
- [2] Borisov P., Hochstrat A., Chen Xi., Kleeaman W., Benik Ch. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 94. P. 117 203.
- [3] Полякова К.П., Поляков В.В., Середкин В.А., Патрин Г.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 3. С. 30.
- [4] Hong-guo Zhang, Weng-hong Wang, En-ke Liu et al. // Phys. Stat. Solidi. B. 2013. V. 250. P. 423.
- [5] Bao H., Yang S., Ren X. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 266. P. 012 001.
- [6] Lawes G., Melot B., Page K. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024 413.
- [7] Pronin A.V., Uhlarz M., Beyer R., Fischer T., Wosnitza J., Gorshunov B.P., Komandin G.A., Prokhorov A.S., Dressel M., Bush A.A., Torgashev V.I. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 012 101.
- [8] Singh K., Maigan A., Simon C., Martin C. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 172 903.