

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский государственный университет науки и
технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи



Масюгин Альберт Николаевич

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ЦЕРИЕВОГО И
ВИСМУТОВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ
ЗАМЕЩЕНИЕМ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор С.С. Аплеснин

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.....	9
1.2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕРРИТ ГРАНАТОВ	17
1.3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	26
1.4. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	31
ГЛАВА 2. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, МАГНИТОСТРИКЦИЯ И ЭЛЕКТРОСТРИКЦИЯ ПЛЕНОК ВИСМУТОВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ [58-63]	33
2.1. ВВЕДЕНИЕ	33
2.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ	35
2.3. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ПЛЕНОК, МАГНИТО- И ЭЛЕКТРОСТРИКЦИЯ ПЛЕНОК ...	45
2.4. МОДЕЛЬ МАГНИТОСТРИКЦИИ И ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ	57
2.5. ВЫВОДЫ.....	59
ГЛАВА 3. СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТОКА ПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ ВИСМУТОВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА, ЗАМЕЩЕННОГО НЕОДИМОМ [95-97]	61
3.1. ВВЕДЕНИЕ	61
3.2. ОПТИЧЕСКАЯ И ИК СПЕКТРОСКОПИЯ.....	62
3.3. ИМПЕДАНС И ЕМКОСТЬ.....	65
3.4. ВАХ И СОПРОТИВЛЕНИЕ.....	74
3.5. ВЫВОДЫ.....	79
ГЛАВА 4. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, ИК СПЕКТРОСКОПИЯ И ВАХ В ПЛЕНКАХ $Se_3Fe_5O_{12}$ [114-118]	80
4.1. ВВЕДЕНИЕ	80
4.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В $Se_3Fe_5O_{12}$	81
4.3. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ И МЭ.	87
4.4. ИК СПЕКТРОСКОПИЯ, ВАХ И ИМПЕДАНС	89
4.5. ВЫВОДЫ.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследование новых материалов, обнаруживающих свойства мультиферроиков и сильную взаимосвязь между магнитной, электронной и упругой подсистемами, проявляющуюся в виде магнитоэлектрических и магниторезистивных эффектов в области комнатных температур, представляет интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Например, создание эффективных сенсоров, элементной базы в микроэлектронике, энергонезависимой магнитной памяти, так и быстродействующих электрических систем обработки информации. Привлекательными являются многофункциональные материалы, например мультиферроики с магнитооптическими эффектами. Так в пленках железо иттриевого граната, замещенных висмутом, созданы пространственные модуляторы света с высокой скоростью переключения [1] и устройства для магнитооптической памяти на основе эффектов Фарадея и Керра [2]. Пленки феррита граната с висмутом обнаруживают магнитоэлектрический эффект (МЭ) и свойства мультиферроиков.

В объемном висмутовом феррите граната линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует. При переходе к мезоскопическому масштабу линейный МЭ проявляется в слабых полях за счет изменения магнитной доменной структуры. В пленках $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ обнаружено движение магнитных доменных границ под действием электрического поля [3] и переключение их электрической поляризации под действием магнитного поля [4], которое отсутствует на пленках с ориентацией подложки (111). В наноразмерных пленках толщиной 90 нм МЭ существует в сильных магнитных полях в состоянии магнитного насыщения. Зависимость МЭ эффекта от толщины пленки указывает на существование нескольких механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем. Активно обсуждается механизм неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, который в магнитно-неоднородных системах приводит к несобственной электрической поляризации [5], который называют флексомагнитоэлектрическим эффектом. Это

явление универсально для всех магнитоупорядоченных сред и действует в centrosимметричных магнитных диэлектриках.

Интерфейс диэлектрик-полупроводник и парамагнетик-ферромагнетик также может индуцировать электрическую поляризацию вблизи интерфейса в результате неоднородной деформации кристаллической структуры пленки. В одном материале возможно сосуществование пьезоэффекта и магнитострикции, что может привести к магнитоэлектрическому взаимодействию.

Другая функциональная возможность в пленках феррита висмута связана с управлением проводимости в доменных границах и за счет перераспределения электронов по дефектам и вакансиям под действием освещения и внешнего электрического поля. Дефекты приводят к локальному понижению симметрии кристаллического поля, к расщеплению энергетических уровней основного состояния и к фотоиндуцированным эффектам на оптическом поглощении в иттрий железистых гранатах. Внешнее электрическое поле может вызвать перераспределением зарядовых центров, находящихся вблизи или вдали от дефекта, что можно использовать в коммутаторах и переключателях тока.

Таким образом, тонкие пленки на основе иттриевых феррит гранатов, обнаруживают ряд эффектов и новых явлений связанных с магнитоэлектрическим, магнитооптическим и магниторезистивным эффектам. Поэтому актуально определение относительной роли этих эффектов, механизмов их взаимосвязи.

Целью диссертационной работы является установление механизмов магнитоэлектрического (МЭ) взаимодействия в пленках иттриевого феррит граната, замещенных висмутом и церием. Для достижения цели в диссертации решались следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние интерфейса на магнитодиэлектрические свойства пленок висмутового феррита граната на стекле и на галлий гадолиниевом гранате.

2. Исследовать роль неподеленной электронной пары ионов висмута в магнитоэлектрическое взаимодействие путем замещения ионов висмута ионами церия.

3. Установить вклад упругой решетки в МЭ взаимодействие за счет магнитострикции и электрострикции в пленках.

Объект и предмет исследования.

Объект: тонкие пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке и $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на монокристаллической подложке галлий гадолиниевого граната (GGG) и поликристаллические пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке GGG.

Предмет: эффекты взаимодействия магнитной и электрической подсистем, выяснение вклада в МЭ эффект EH и EH^2 , индуцирование магнитным полем электрической поляризации.

Методы исследования:

1. Измерение констант электро- и магнитострикции от электрического и магнитного поля, от температуры.

2. Измерение емкости и тангенса угла потерь в области частот 20 Гц-1 МГц в магнитных полях до 12 кЭ от частоты и температуры. Импедансная спектроскопия, компоненты импеданса от температуры и частоты.

3 Измерение электрической поляризации от электрического поля в магнитных полях до 12 кЭ при четырех ориентациях магнитного поля относительно пленки при фиксированных температурах.

4. Определение компонент магнитоэлектрического тензора в магнитном поле до 12 кЭ при разных ориентациях магнитного поля относительно пленки.

Научная новизна работы:

1. Установление корреляции температур экстремумов в электро- и магнитоотрицательности, коэффициентов теплового расширения от температуры в висмутовом феррите граната с редкоземельным замещением.

2. Определение гистерезиса электрической поляризации пленок висмутового феррита граната и температур исчезновения для двух типов подложек.

3. Установление линейного и квадратичного МЭ в пленках и роли неподеленной электронной пары ионов висмута в МЭ эффект.

4. Сосуществование тока с переносом заряда и электрической поляризации в висмутовых пленках.

5. Определение магнитоемкости пленок висмутового феррита граната.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлен максимум магнитоотрицательности и электроотрицательности на монокристаллических и поликристаллических пленках при низких температурах и смена знака магнитоотрицательности с отрицательного на положительный в пленках висмутового феррита граната.

2. Найден гистерезис электрической поляризации в электрическом поле. Обнаружен линейный и квадратичный МЭ эффект по магнитному полю. МЭ взаимодействие в пленке на гранате больше, чем на стекле.

3. Обнаружен рост электроемкости в феррите граната висмута в магнитном поле.

4. Найден гистерезис ВАХ и гистерезис электрической поляризации в пленках феррита граната висмута. Установлено отсутствие гистерезиса в пленках феррита граната церия.

Научная значимость работы:

Научная значимость связана с индуцированием электрической поляризации в магнитном поле и с обнаружением линейного магнитоэлектрического эффекта в ферромагнитных пленках в магнитных полях, превышающих поле насыщения.

Магнитоэлектрический эффект может быть обусловлен несколькими механизмами: деформацией структуры, приводящей к нарушению центра инверсии в результате эпитаксиальных напряжений пленки на подложке или катионного замещения по додекаэдрическим узлам; неподеленной электронной парой ионов висмута и спин-орбитальной связью. Использование двух типов подложек и замещение висмута церием позволило выделить эти вклады в МЭ эффект. Линейный магнитоэлектрический эффект вызван полярным смещением ионов в пленках при синтезе пленок и флексомагнитоэлектрическим эффектом. Смещение кислорода в магнитном поле в результате спин-орбитального и обменно-стрикционного взаимодействия является микроскопическим механизмом МЭ взаимодействия. При замещении висмута церием линейная зависимость поляризации от магнитного поля обусловлена градиентом деформации ионов церия в пленке и парапроцессом редкоземельных элементов.

Практическая значимость работы:

Возможные применения в микроэлектронике связаны с более плотной записью информации, как в магнитном, так и в электрическом поле, в электромеханических системах, создающих управляемые статические перемещения. Контролируемая линия магнитостатической задержки для коммуникационной технологии в диапазоне ГГц и датчики для визуализации вихревых токов в реальном времени с высоким пространственным разрешением.

Достоверность результатов подтверждается согласием экспериментальных результатов, полученных при исследовании диэлектрических, магнитоэлектрических, оптических свойств различными методами и качественным согласием с существующими теоретическими расчетами магнитоэлектрических характеристик редкоземельных ферритов гранатов.

Личный вклад автора заключается в проведении измерений магнитоэлектрических и диэлектрических характеристик, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке их к публикации, участии в написании статей и докладов.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня: Международная научная конференция «Решетневские чтения» (Красноярск, 2017, 2018, 2019); Московский международный симпозиум по магнетизму (Москва, 2017); XXII Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроники» (Нижний Новгород, 2018, 2020). Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск 2018 г.), 14-ой Российской конференции по физике полупроводников (г. Новосибирск, 2019г.), VII Евро-Азиатского симпозиума «Тренды в магнетизме» (г. Екатеринбург, 2019г.).

Работа поддержана грантами: Грант РФФИ № 18-42-240001 «Инверсия знака компонент магнитоэлектрического тензора по температуре в пленках висмутового феррита граната замещенного неодимом», конкурс на лучшую научную работу по итогам ранее выполненных работ аспирантами и молодыми учеными ФГБОУ ВО «СибГУ им. М. Ф. Решетнева» в 2020 году, премии Главы города молодым талантам в номинации «За высокие достижения в научно-учебной деятельности».

Публикации. По теме диссертации 5 статей в базе данных WOS и по списку ВАК, 9 публикаций в материалах международных симпозиумов и конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четыре главы основного текста, заключения. Объем диссертации составляет 110 страницы, включает 57 рисунков и библиографический список из 134 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Микроскопические механизмы магнитоэлектрического взаимодействия

Магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом называют эффект возникновения намагниченности под действием электрического поля и электрической поляризации под действием магнитного поля

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} E_j \quad (1.1)$$

$$P_i = \frac{\alpha_{ji}}{4\pi} H_j \quad (1.2)$$

где M – намагниченность, E – электрическое поле, P – поляризация, H – магнитное поле, α – магнитоэлектрический коэффициент.

Формулы (1.1, 1.2) определяют зависимость векторов с различными трансформационными свойствами относительно операций инверсии пространства P и времени T : полярные \mathbf{P} и \mathbf{E} , меняющие знак при инверсии пространства и остающиеся неизменными при инверсии времени (т.е. P – нечетные, T – четные) и аксиальные \mathbf{M} и \mathbf{H} (T - нечетные, P - четные). Таким образом, для существования линейного магнитоэлектрического эффекта в веществе необходимым условием является нарушение P и T - четности по отдельности, но сохранение комбинированной PT -четности. В магнитоупорядоченных веществах с несколькими подрешетками инвариант может быть записан в виде суммы по различным магнитным подрешеткам

$$f_{ME}^{Lin} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijk} P^i M_s^j M_{s'}^k$$

(1.3)

Инвариант может содержать антиферромагнитные параметры порядка. Примером является антиферромагнетик с двумя магнитными подрешетками, характеризующийся параметром порядка $\mathbf{L}=\mathbf{M}_1-\mathbf{M}_2$. В случае Cr_2O_3 центр симметрии кристаллохимической ячейки связывает магнитные ионы, принадлежащие различным антиферромагнитным подрешеткам, и вектор \mathbf{L} может быть одновременно Р и Т нечетным, т.е. возможны инварианты вида

$$f_{ME}^{Lin1} \sim E_i H_j L_k \quad (1.4)$$

$$f_{ME}^{Lin2} \sim P_i M_j L_k \quad (1.5)$$

Выражение (1.4) соответствует рассмотренному ранее линейному магнитоэлектрическому эффекту, а выражение (1.5) описывает связь спонтанной намагниченности, вектора антиферромагнетизма и сегнетоэлектрической поляризации.

Широкую группу мультиферроиков составляют материалы с неоднородным распределением магнитного параметра порядка. В таких веществах период пространственной модуляции намагниченностей подрешеток может на порядки и более превосходить размеры элементарной ячейки, а также могут возникать магнитоэлектрические взаимодействия неоднородного типа. Такие неоднородные взаимодействия описываются линейными по электрической поляризации инвариантами комбинациями типа $P_i M_j \nabla_k M_l$.

Неоднородное МЭ взаимодействие проявляется в виде наведенных электрической поляризацией пространственно модулированных спиновых структур, или обратного эффекта – электрической поляризации, индуцированной

такими структурами. Второй вариант возникновения сегнетоэлектричества значительно распространен среди мультиферроиков, в связи с этим намечается тенденция делить мультиферроики на два класса не по происхождению электрической поляризации, а по типу доминирующих МЭ взаимодействий: однородного или неоднородного [1].

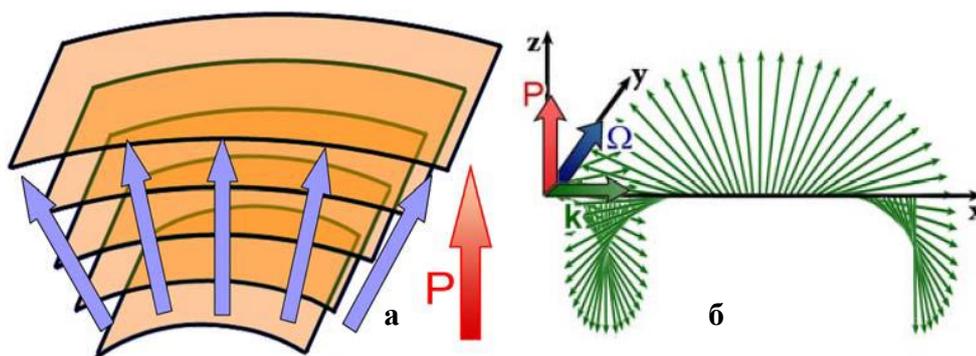


Рисунок 1.1 – а - Изгибающий тип механической деформации с полярным направлением в веществе; б - Пространственно модулированная спиновая циклоида [2]

Неоднородные МЭ эффекты в плане симметрии подобны флексоэлектрическим явлениям в кристаллах (от лат. «флексо» – изгибать), заключающимся в возникновении электрической поляризации, вызванной градиентом деформации [1-7].

Необходимым условием для возникновения электрической поляризации при рассмотрении кристалла с центром симметрии, подвергнутого механическому напряжению, является полярное направление вдоль градиента механического напряжения, которое может возникнуть только при изгибе кристалла с сопутствующим нарушением инверсионной симметрии (рисунок 1.1, а).

Тот же результат получается в материалах с магнитным упорядочением при наличии спиновой циклоиды (рисунок 1.1, б), которая в отличие от геликоиды, являющейся аналогом деформации кручения, выделяет в кристалле полярное направление. Для случая кубической симметрии инвариант, соответствующий

неоднородному магнитоэлектрическому (флексомагнитоэлектрическому) взаимодействию, принимает простой вид:

$$F_{ME}^{Inh} = \gamma(P\{\mathbf{m} \operatorname{div} \mathbf{m} + \mathbf{m} \times \operatorname{rot} \mathbf{m}\}) \quad (1.6)$$

где γ – коэффициент неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

Математическая запись энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (1.6) в сегнетомагнетике сходна энергии флексоэлектрического взаимодействия в жидком кристалле, где в качестве параметра порядка выступает усредненное по микроскопическому объему направление оси молекулы – директор. Это еще раз подчеркивает глубокую аналогию между неоднородными магнитоэлектрическими и флексоэлектрическими явлениями, проявляющуюся в данном случае в виде сходства пространственно модулированных спиновых структур в сегнетомагнетиках, и волнами директора в нематическом жидком кристалле. Для часто встречающегося случая симметрии с осью высшего порядка и базисной плоскостью, перпендикулярной ей, (тетрагональная и гексагональная сингония) флексомагнитоэлектрическая энергия записывается в виде:

$$F_{ME}^{Inh} = \gamma P_z(\{m_z(\nabla \cdot \mathbf{m})\} - (\mathbf{m} \cdot \nabla)m_z) \quad (1.7)$$

где ось z направлена вдоль главной оси.

С помощью выражения (1.7) и определения единичного вектора намагниченности в сферических координатах $\mathbf{m}=(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$, получаем, что $F_{ME}=\gamma P_z \partial\theta/\partial\xi$, где ξ – координата вдоль направления модуляции или в терминах волнового вектора пространственно модулированной спиновой структуры \mathbf{k} и нормали к плоскости разворота намагниченности $\mathbf{\Omega}$ $F_{ME}=\gamma(\mathbf{P} \cdot [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{k}])$. Электрическая поляризация в пространственно модулированных структурах представляется как их векторное произведение [8]. Из этого следует что у спиновой геликоиды электрическая поляризация равна нулю, а для спиновой циклоиды поляризация будет максимальной и при изменении

направления вращения намагниченности в циклоиде будет меняться направление поляризации.

Данный механизм возникновения поляризации успешно применен для объяснения и предсказания новых магнитоэлектрических явлений [9] таких как скачки поляризации в феррите висмута BiFeO_3 [10] и в BaMnF_4 [11], эффекты в RMnO_3 (R – редкоземельный элемент) такие как поворот электрической поляризации на 90 градусов в магнитном поле, опрокидывающего плоскость спирали [12, 13] и эффект переключения направления вращения (векторной киральности) спиновой циклоиды под действием электрического поля [13, 14].

На связь пространственно модулированных спиновых структур и электрической поляризации указывали при рассмотрении сегнетоэлектрического упорядочения в Sr_2VeO [15, 16], а также в связи с наличием спиновой циклоиды в феррите висмута BiFeO_3 [17]. Обнаруженным в 2000-е годы десяткам новых спиральных мультиферроиков были посвящены специальные обзоры [18, 19, 20]. В одной из работ [5] был предложен механизм взаимного усиления флексомагнитоэлектрического и флексоэлектрического эффектов.

Вскоре после открытия линейного магнитоэлектрического эффекта были предложены два главных микроскопических механизма его возникновения: одноионный и двухионный [21]. Одноионный механизм основывается на зависимости параметров спинового гамильтониана магнитного иона (в первую очередь его g-фактора) от электрического поля [22]. Эта зависимость возникает за счет совместного действия нечетных относительно пространственной инверсии компонент кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с внешними электрическими и магнитными полями.

Двухионный механизм основан на зависимости обменных взаимодействий [23, 24] от координат магнитных ионов и промежуточных лигандов (например, кислорода). Одноионный механизм преобладает в редкоземельных материалах, а двухионный является доминирующим механизмом в материалах, в которых d-ионы (Co, Ni, Mn, Fe и др.) определяют магнитные свойства. Изучение этих механизмов представлено в обзоре работ [21].

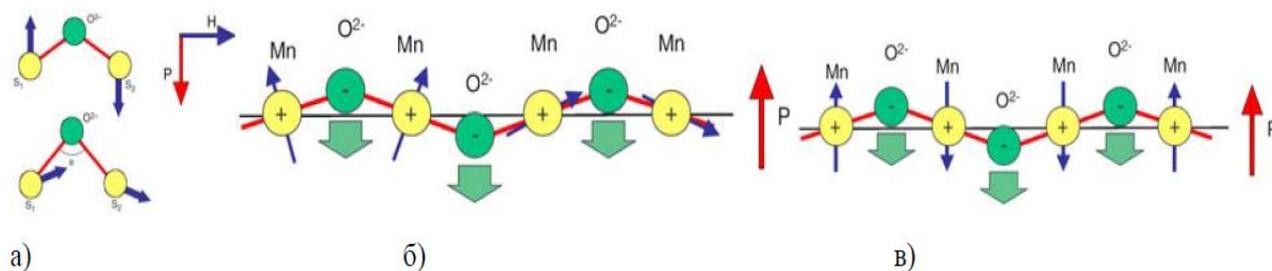


Рисунок 1.2 – Механизмы магнитоэлектрических эффектов: а - полярные смещения ионов изменяют угол между связями магнитных ионов и лигандом, влияя на относительную ориентацию магнитных моментов [25]; б - взаимная связь пространственной модуляции спина и электрической поляризации вследствие релятивистского механизма [26]; в - полярные смещения ионов и изменение углов связей вследствие нерелятивистского механизма[2]

Для возникновения магнитоэлектрического взаимодействия не требуется вращения спинов, если его механизм обусловлен симметричным обменом Гейзенберга, описываемого скалярным произведением спинов взаимодействующих ионов ($\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$). В коллинеарных структурах (рисунок 1.2, в) может возникать электрическая поляризация, обусловленная обменно-стрикционным механизмом [27], при этом не исключая поляризации и в материалах с неколлинеарными или соразмерными пространственно модулированными спиновыми структурами.

Смещение ионов кристаллической решетки (рисунок 1.2, б, в) и перераспределение электронной плотности могут быть причиной электрической поляризации, как в релятивистском, так и нерелятивистском механизмах магнитоэлектрического взаимодействия [28]. Генерация второй оптической гармоники, позволяющая наблюдать сегнетоэлектрические домены, образованными спиновыми циклоидами с противоположными киральностями [29], свидетельствует о заметном электронном вкладе в электрическую поляризации.

Поверхность интерфейса на границе двух сред, как известно, может обладать отличительными свойствами в сравнении с объемным материалом. Поэтому на границе диэлектрической магнитной среды, а также на интерфейсе магнитной среды и диэлектрика, нарушается симметрия относительно пространства и времени. По этой причине, на границе раздела создаются условия для возникновения магнитоэлектрических эффектов и появления пространственно неоднородных спиновых структур.

Образование спиновой циклоиды в ультратонких пленках ферро- и антиферромагнитоупорядоченных материалах было верно предсказано в работе [30]. Это было подтверждено позже в экспериментах по наблюдению магнитного упорядочения в монослоях марганца методами сканирующей туннельной микроскопии спин-поляризованных электронов [31]. Было установлено, что магнитная структура соответствует спиновой циклоиде, а период циклоиды (около 0,5 нм) был немного больше периода решетки т.е. в монослое ферромагнитного материала реализовалась несоразмерная спиновая структура (рисунок 1.2, а). Такая циклоида может выполнять роль размерного эталона, позволяющего определять размеры изображений и магнитных моментов зонда.

На двойном атомном слое железа, эпитаксиально выращенном на вольфрамовой подложке с кристаллографической ориентацией (110) образовывалась доменная структура. Нарушение симметрии вызвало ориентацию намагниченности доменных границ соответствующей доменной стенке типа Нееля [32], т.е. плоскость разворота магнитных моментов доменных границ была перпендикулярна плоскости доменной границы, что позволяло рассматривать подобную структуру как сильно искаженную спиновую циклоиду. Аналогичное явление наблюдается в пленках ферритов гранатов с толщиной ~ 10 мкм [33] (рисунок 1.3, б).

Нарушение пространственной и временной симметрии, как условие для возникновения магнитоэлектрических эффектов, возникает в трех основных случаях:

- В среде отсутствует центр симметрии, что может быть обусловлено свойствами материала или вызвано магнитным упорядочением.
- Нарушение центра симметрии в магнитной среде в связи с наличием пространственной модуляции магнитного параметра порядка.
- Исчезновение центральной симметрии на поверхности и интерфейсах магнитных и диэлектрических сред.

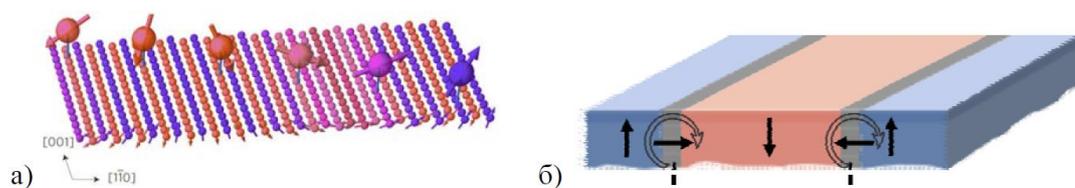


Рисунок 1.3 – а) Схематическое изображение атомов кобальта на поверхности монослоя марганца с их спинами на одинаковом расстоянии друг от друга. б) Схематическое изображение микромагнитной структуры в пленках ферритов гранатов [2]

Смещение электронной плотности на Vi-O связи может привести к образованию электрической поляризации. Так возникновение магнитоэлектрических свойств в ViFeO_3 и в TbMnO_3 , TbMn_2O_5 и ViMn_2O_5 связано со стереохимической активностью свободной пары электронов Vi [11, 34-40]. При этом стереохимическая активность свободной пары остается активной также и в параэлектрической орторомбической β -фазе. В работе [41] указывается, что возникновение фазовых переходов параэлектрик-ферроэлектрик и магнитный беспорядок – магнитный порядок происходит по причине изменения степени стереохимической активности свободной пары – последовательное её увеличение с понижением температуры. В Vi^{+3} происходят не только количественные, но и качественные изменения в результате резкого снижения стереохимической активности свободной пары практически до инертного состояния. Наличие стереохимически активной свободной пары гарантирует только локальное полярное искажение координационного полиэдра катиона, обладающего этой

парой, и искажение связанных с ним соседних полиэдров других катионов. Однако нет никакой гарантии, что произойдет электрическая поляризация системы в целом, так как в большинстве соединений полиэдры со свободной парой связаны друг с другом центром симметрии. Высокая степень стереохимической активности свободной пары повышает вероятность возникновения ферроэлектричества.

1.2. Структура и свойства феррит гранатов

Гранаты относят к пространственной группе Шубникова O_h^{10} -Ia3d (при температурах ниже температуры Кюри T_c) и точечной группе $m\bar{3}m$. Кубическая объёмно-центрированная элементарная ячейка граната (рис. 4), состоит из 8 одинаковых октантов следующего состава:



где { } – додекаэдрические позиции (*c*), [] – октаэдрические позиции (*a*), () – тетраэдрические позиции (*d*) расположения среди анионов кислорода; Re – редкоземельные катионы (Y^{+3} , Bi^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Dy^{3+} , Pb^{3+} , Ce^{4+}); Me – катионы, замещающие железо Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке (Sc^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} , редкоземельные элементы с малым ионным радиусом); D – катионы, замещающие железо Fe^{3+} в *d*-подрешетке (Ga^{3+} , Al^{3+} , V^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+}) [42].

Структура граната состоит из комбинации октаэдрических (трехвалентный катион, окруженный шестью катионами кислорода), тетраэдрических (трехвалентные катионы, окруженные четырьмя катионами кислорода) и додекаэдрических (трехвалентные катионы, окруженные 8 катионами кислорода) узлов. Взаимодействие между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами антипараллельно, а суммарный магнитный момент антипараллелен ионам редкоземельных элементов в додекаэдрических позициях. Структура граната – одна из самых сложных кристаллических структур, и сложно построить

двумерное представление, которые четко показывает все 160 ионов в элементарной ячейке. 96 – анионы кислорода, 24 – катиона в *c* позициях, 16 – катиона в *a* позициях, 24 – катиона в *d* позициях.

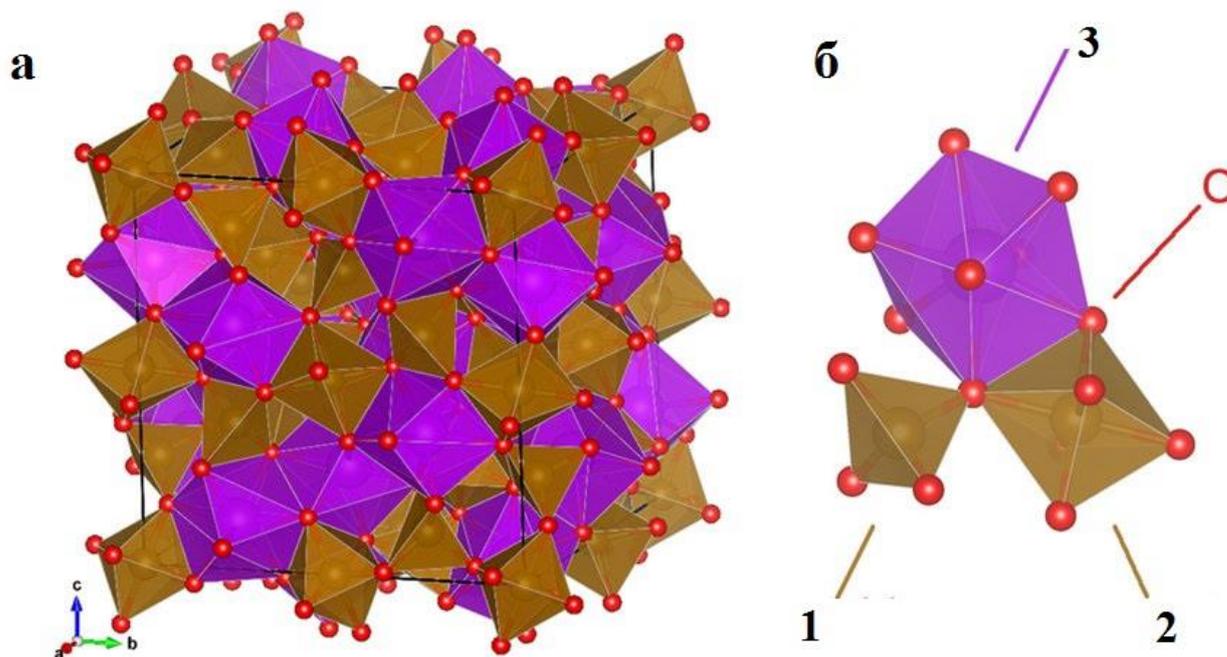


Рисунок 1.4 – Структура феррита-граната: а) элементарная ячейка; б) координационные полиэдры (1 – тетраэдр, 2 – октаэдр, 3 – додекаэдр) [43].

Каждый из октантов имеет ось симметрии третьего порядка вдоль одной из его диагоналей. Октанты связаны друг с другом 180° вращением вокруг общей для них линии *d-c*. Каждая грань октанта делится пополам линией, на которой находятся *d*- и *c*-катионы на расстоянии четверти параметра ячейки друг от друга. В структуре граната додекаэдр (рисунок 1.4, б) представляет собой скрученный куб с гранями, преломленными диагональными рёбрами. Додекаэдр имеет общие два противоположно расположенных ребра с разными тетраэдрами, четыре с разными октаэдрами и четыре с другими додекаэдрами. Каждый октаэдр и тетраэдр делит соответственно шесть и два ребра с додекаэдрами. Октаэдры и тетраэдры имеют только общие узлы. Додекаэдры, октаэдры и тетраэдры не имеют общих граней. Положение анионов определяет степень деформации полиэдров, так как каждый из них принадлежит одному тетраэдру, одному

октаэдру и двум додекаэдрам. Постоянная решётки a структуры ферритов-гранатов сильно зависит от состава и варьируется в диапазоне от 12,283 Å для $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [44] до 12,63 Å для $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [45]. Наименьший параметр решётки в гранатовой структуре $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $a = 11,91$ Å. Параметр решётки многокомпонентного граната можно численно определить с помощью закона Вегарда, связывающего величину a с концентрацией и радиусами составляющих ионов и дающего хорошее совпадение с экспериментальными данными [46]. Так как ионный радиус Bi^{3+} (1,132 Å) существенно больше ионного радиуса иттрия Y^{3+} (1,017 Å) и др. редкоземельных элементов, то самые большие значения a имеют именно Bi: IG и, как их предельный случай, полностью Bi замещенный феррит-гранат $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) с $a = 12,63$ Å.

Магнитные ионы Fe^{3+} и Re^{3+} и их связь с ближайшими ионами O^{2-} определяют фундаментальные магнитные свойства феррит -гранатов. Магнитная структура представлена на Рисунке 1.5. Сверхобменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Re^{3+} реализуется через ион O^{2-} [44, 47-50]. Наиболее значительным является сверхобменное взаимодействие $\downarrow\text{Fe}^{3+}(a)\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(d)\uparrow$, затем в порядке уменьшения величины $\downarrow\text{Fe}^{3+}(d)\text{-O}^{2-}\text{-Re}^{3+}(c)\uparrow$ и более слабые a - c и c - c взаимодействия. Значительное замещение ионов Fe^{3+} немагнитными ионами (Ga^{3+} , Al^{3+}) увеличивает величину антиферромагнитных внутриподрешёточных взаимодействий a - a и d - d [51].

В пленках феррита граната додекаэдр (рисунок 1.4, б), содержащий ионы висмута может деформироваться в окрестности интерфейса пленка-подложка. В результате изменения электронной плотности в валентной связи, возможно, возникновения электрической поляризации. В работе [44] приводится интерпретация электрической поляризации как смещение зарядового центра функции Ванье, которая успешно была использована для расчетов пьезоэлектрического тензора GaAs.

Наиболее любопытным механизмом поляризуемости является механизм, который связан с орбитальным движением электронов, потому что орбитальное движение связано с векторным потенциалом.

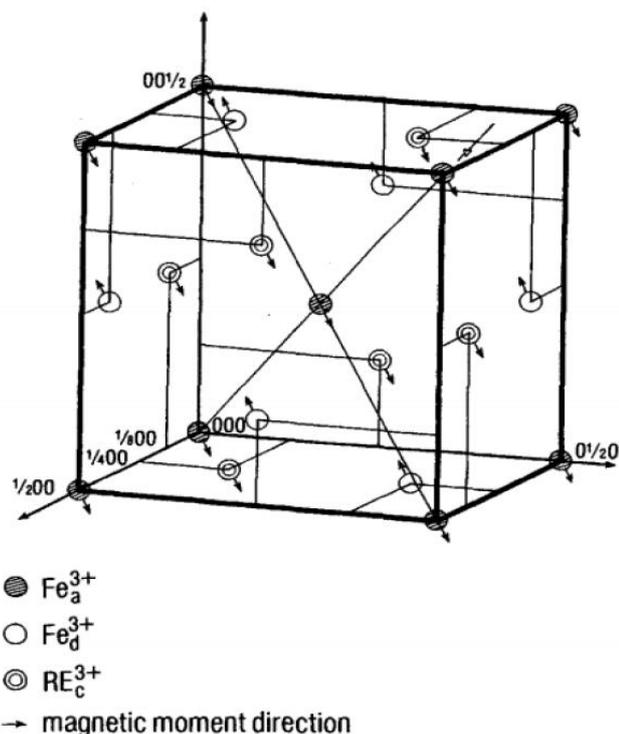


Рисунок 1.5 – Ориентация магнитных моментов ионов в a -, d - и c - позициях одного октанта элементарной ячейки феррита-граната $\{Re_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ с осью лёгкого намагничивания (111) [51]. На рисунке не показаны ионы O^{2-}

В [45] исследовали орбитальный вклад, вычисляя электронную поляризацию замороженной решетки, индуцированной магнитным полем. Ранее орбитальная магнитоэлектрическая поляризуемость изучалась в немагнитных материалах «топологических изоляторах». Эти изоляторы обладают Блоховскими волновыми функциями с необычными топологическими свойствами, которые приводят к магнитоэлектрическому отклику, описываемому членом $\mathbf{E} \cdot \mathbf{V}$ в их эффективных электромагнитных лагранжианах с квантованным коэффициентом. В обычных материалах есть дополнительные орбитальные вклады во все компоненты магнитоэлектрического тензора, они исчезают в топологических изоляторах по симметрии, а также исчезают в нескольких упрощенных моделях без обращения и инверсии времени. Когда электрический дипольный момент $e\mathbf{r}$ индуцируется при приложении магнитного поля, это поле линейно связано с магнитным дипольным

моментом $(e/4)(\mathbf{r} \times \mathbf{v} - \mathbf{v} \times \mathbf{r})$. Эта формулировка упорядочивает операторы, когда мы переходим к операторам на Блоховских состояниях.

Орбитальную намагниченность можно переписать как внутренний вклад от локализованных электронов плюс вклад от электронов проводимости, обозначаемые соответственно, как «локальная циркуляция» (LC) и «зонная циркуляция» (IC). Разложение производной по электрическому полю дает соответствующее разложение тензора орбитальной магнитоэлектрической поляризации

$$\alpha = \bar{\alpha}^{LC} + \bar{\alpha}^{IC} \quad (1.9)$$

где каждый член является калибровочным инвариантом, которые представлены на рисунке 1.6.

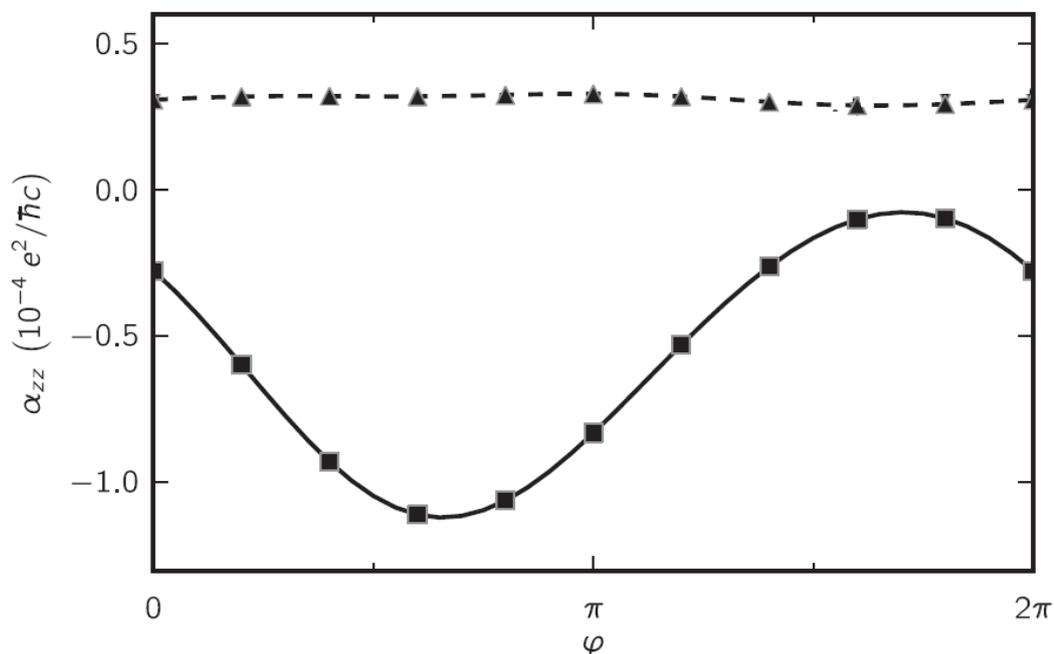


Рисунок 1.6 – Диагональная компонента тензора МЭ для двух вкладов от фазы электрона [46]

Зачастую предполагается, что орбитальная магнитоэлектрическая поляризация является малой по сравнению с решеточной и спиновой частями

магнитоэлектрического взаимодействия, но при этом не существует предпосылок для постоянства данного условия. Измерение МЭ эффекта в топологических изоляторах является сложной задачей, так как нарушение симметрии обращения времени должно возникать на поверхности [47-49].

В $Y_3Fe_5O_{12}$ в сильном электрическом поле был найден МЭ эффект [50]. Симметрия магнитного кристалла может быть нарушена приложением сильного электрического поля. Таким образом, кристалл, который в обычных условиях не имеет магнитоэлектрических свойств можно заставить проявлять магнитоэлектрический эффект, и это продемонстрировано экспериментальными измерениями на железиттриевом гранате (ЖИГ). Электрическая поляризация ЖИГ в сильном электрическом поле понижает симметрию кристалла, а направление приложения электрического поля является полярной осью. В качестве конкретного примера, предположим, что электрическое поле приложено вдоль направления $[110]$ и что кристалл становится поляризованным в этом направлении (рисунок 1.7).

Знак магнитоэлектрического сигнала меняется при смене направления магнитного поля, показывая, что эффект обладает линейной зависимостью от поля, однако график на рисунке 1.7 имеет отклонения от линейности из-за ферромагнетизма ЖИГ. С увеличением амплитуды магнитного поля магнитоэлектрический сигнал имеет тенденцию к достижению насыщения. Из этого следует, что магнитоэлектрическая восприимчивость положительная, когда E и B параллельны, но отрицательная, когда E и B антипараллельны.

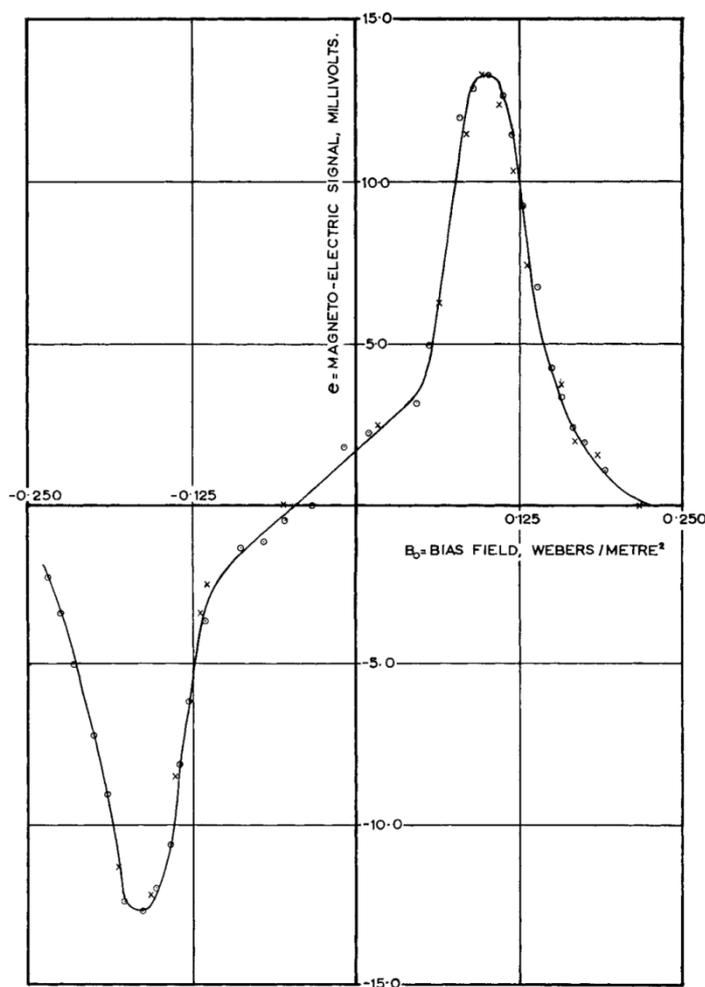


Рисунок 1.7 – Магнитоэлектрический сигнал ЖИГ поперек плоскости (110) в зависимости от приложенного магнитного поля вдоль направления [110]. Электрическое поле вдоль [110] является постоянным и равняется 750 В/мм, пульсирующее магнитное поле равно $6,06 \cdot 10^{-2}$ Вб/м². Экспериментальные результаты × - повышение магнитного поля, ○ - понижение магнитного поля [50].

Пьезомагнитоэлектрический эффект в ЖИГ является очень слабым, максимально возможная пьезомагнитоэлектрическая восприимчивость составляет примерно $-2 \cdot 10^{-12} (\text{В/м})^{-1}$ [50].

Пленки феррит-гранатов $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где R-редкоземельные ионы), являются классическими магнитооптическими материалами [51, 52]. Наличие центра симметрии в этих кристаллах запрещает линейные по электрическому полю эффекты. Однако в тонких пленках феррит-гранатов, вследствие исчезновения в них центра инверсии, обнаруживается линейный магнитооптический эффект [53].

В работе [53] впервые наблюдался линейный по электрическому полю электромагнитооптический (ЭМО) эффект в пленках двух составов $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ и $(\text{YBiLaPr})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$. Величина эффекта сильно зависит от поворота кристалла или магнитного поля. Отличие полевых зависимостей для пленок двух типов объясняется отличием параметров, характеризующих их магнитную анизотропию.

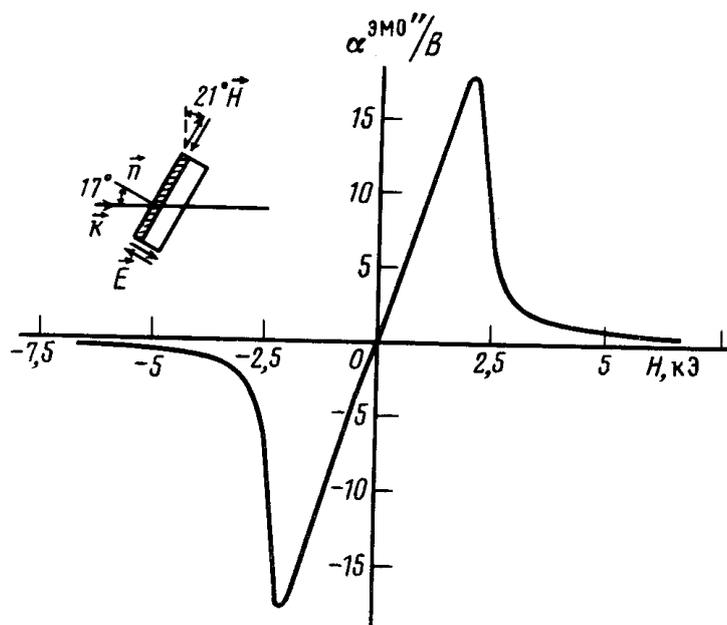


Рисунок 1.8 – Полевая зависимость ЭМО эффекта в пленке $(\text{YBiLaPr})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ [52]

Пленки феррита граната, выращенные на изоструктурных подложках с различными несоответствиями постоянных решетки, обычно релаксируют выше нескольких десятков нанометров [54].

Используя метод ферромагнитного резонанса (ФМР) с модуляцией электрического поля в эпитаксиальных пленках висмут феррит-граната $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обнаружен линейный магнитоэлектрический эффект при температурах выше 300 К [55]. На рисунке 1.9 (а) показана интенсивность сигнала магнитоэлектрической связи в пленках в зависимости от температуры с немонотонным характером. Зависимость амплитуды ФМР от электрического поля (рисунок 1.9, б) подтверждает линейную МЭ связь. Установлена прямая связь величины

магнитоэлектрического эффекта с присутствием ионов висмута за счет усиления спин-орбитальной связи. МЭ связь увеличивается от комнатной температуры до примерно 450 К, а затем уменьшается, когда температура приближается к температуре магнитного упорядочения.

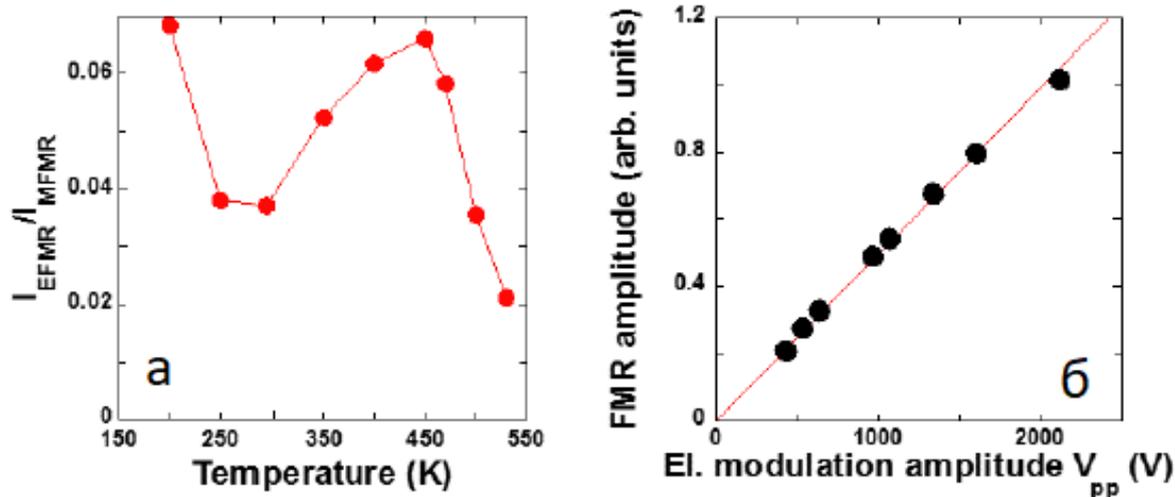


Рисунок 1.9 – а) Температурная зависимость силы магнитоэлектрической связи пленки $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. б) Измерение амплитуды ФМР в зависимости от амплитуды модуляции электрического поля [55]

Усиление спин-орбитального взаимодействия в $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по сравнению с $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ найдено на основе теоретических расчетов с использованием теории функционала электронной плотности [56]. При изучении электронной структуры $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ из первых принципов обнаружено, что усиление спин-орбитальной связи связано с гибридизацией Bi 6p орбиталей с Fe 3d, с перекрытием и d зон. Результаты исследования [56] указывают на взаимосвязь между спин-орбитальной связью в зонах проводимости ионов висмута, которая приводит к расщеплению подзон между мультиплетами на 2 эВ и большим магнитооптическим эффектом, наблюдаемым в висмут феррит-гранате. В BIG и YIG состояния t_{2g} вносят вклад в спин-орбитальное взаимодействие в Fe 3d полосы, которая составляет 39,4 мВ. Авторы работы [56] отмечают важную роль висмута в формировании МЭ.

1.3. Материалы и методы исследования

Исследовались эпитаксиальные пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (450нм)/ $\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ (90нм) на стеклянной подложке и $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (450нм) на монокристаллической подложке галлий гадолиниевого граната (GGG), выращенной в кристаллографическом направлении (111). Пленки изготавливались методом разложения металлоорганического соединения из раствора (MOD - Metal–Organic Decomposition) [57]. Также исследованы пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 400 нм, полученные методом ионно-лучевого распыления (IBSD - Ion beam sputter deposition) на холодную подложку GGG в атмосфере кислорода.

Метод MOD — это не вакуумный жидкостный метод нанесения тонких пленок методом центрифугирования. Подходящий органический прекурсор, растворенный в органическом растворителе, наносится на подложку. Подложка вращается со скоростью несколько тысяч оборотов в минуту, удаляя избыток жидкости и равномерно покрывая поверхность подложки металлоорганической пленкой толщиной несколько сотен нанометров. Металлоорганическая пленка затем подвергается термическому отжигу на воздухе, кислороде, азоте или другой подходящей атмосфере для превращения металлоорганических прекурсоров в составляющие их элементы, оксиды или другие соединения.

Процесс формирования пленок, полученных методом MOD (рисунок 1.10), состоял из следующих этапов: нанесение раствора металлоорганических соединений, смешанных в соответствии с требуемой стехиометричностью состава пленки, на центрифуге при 3000 об/мин в течении 60 сек → сушка при 100°C в течении 10 минут → предварительный отжиг 450°C в течении 10 минут на воздухе → повторение процессов от нанесения металлоорганического раствора на центрифуге до предварительного отжига, для получения требуемой толщины пленки → отжиг 650°C в течении 1 часа на воздухе. В качестве буферного слоя на

неориентированной стеклянной подложке предварительно была сформирована пленка $\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ толщиной 90 нм.

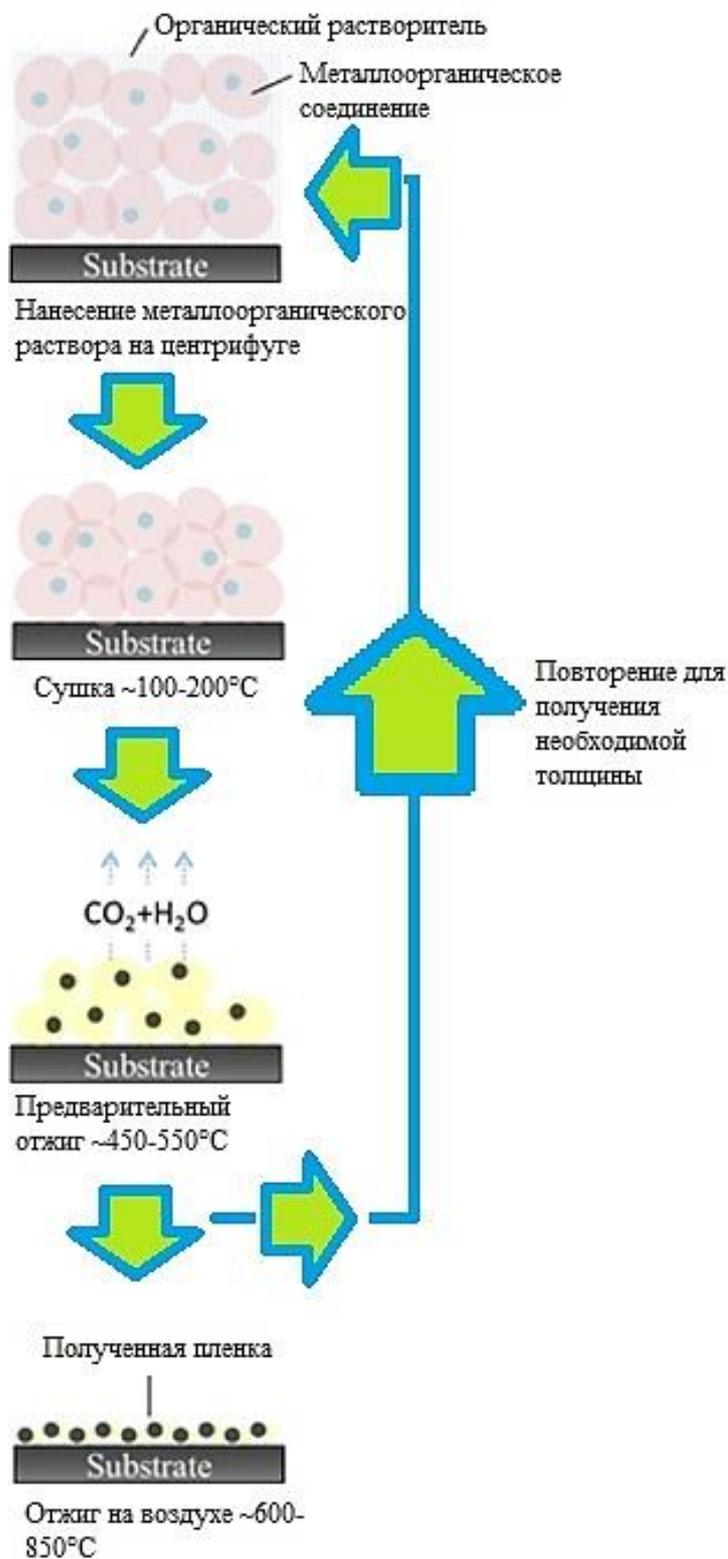


Рисунок 1.10 – Эскизная схема технологического процесса MOD

Метод IBSD представляет процесс, при котором необходимый материал распыляется в вакууме с помощью моноэнергетического и коллимированного ионного пучка (рисунок 1.11). Независимое управление такими параметрами процесса как скорость распыления мишени, энергия ионов, плотность и угол падения ионного пучка позволяет точно контролировать стехиометрию и микроструктуру получаемых пленок.

В качестве источника ионов используются ионизированные газ, испаренное твердое или жидкое вещества. Для ионизации может использоваться электронная или полевая ионизация. После ионизации ионы ускоряются, фокусируются или отклоняются под действием электрических и магнитных полей. Достигая мишени ионы выбивают частицы материала, которые впоследствии осаждаются на подложку.

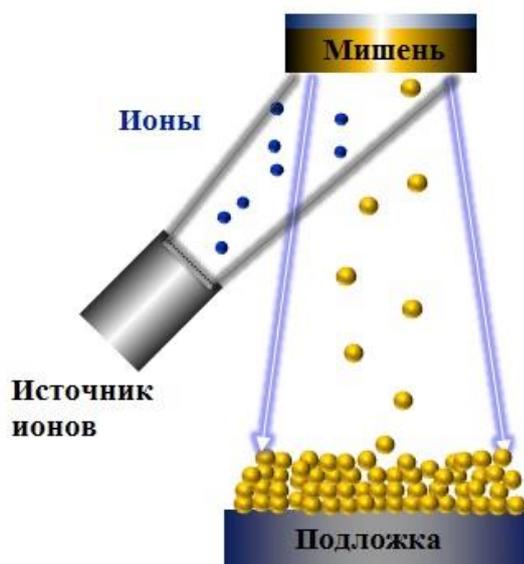


Рисунок 1.11 – Схема процесса ионно-лучевого распыления

Коэффициент магнитоstriction и величина электроstriction пленок определялись по относительному изменению сопротивления тензорезистора ZFLA-3-11 в зависимости от магнитного поля и электрического поля, соответственно, при фиксированной температуре. Для коэффициента

магнитострикции $\lambda=(R(H)-R(0))/R(0)=(L(H) -L(0))/L(0)$ где $R(H)$ и $R(0)$ – сопротивление тензорезистора в магнитном поле и без поля, а $L(H)$ и $L(0)$ – длина пленки в магнитном поле и без поля, соответственно. Электрострикция определялась как $dL/L(0)=(R(E)-R(0))/R(0)=(L(E)-L(0))/L(0)$ где $R(E)$ и $R(0)$ – сопротивление тензорезистора в электрическом поле и без поля, а $L(E)$ и $L(0)$ – длина пленки в электрическом поле и без поля.

Электрическая поляризация от электрического поля определялась вдоль плоскости пленки при фиксированной температуре. Для этого измерялся поляризационный ток в зависимости от времени на электрометре Keithley 6517B (рисунок 1.12, а). Поляризация определялась как:

$$P = \frac{1}{S} \int_0^t I(t) dt \tag{1.10}$$

где P – поляризация, $I(t)$ – зависимость тока от времени, S – площадь контактов.

Электрическая поляризация в зависимости от электрического и магнитного поля $P(E,H)$ определялась по нормали к пленке (рисунок 1.12, б). Измерение поляризационного тока производилось во внешнем переменном электрическом поле с частотой 0,01 Гц при разных ориентациях магнитного поля. Переменное электрическое поле создавалось источником напряжения с треугольной формой сигнала.

Прямой магнитоэлектрический эффект определялся по измерениям электрической поляризации пленок в зависимости от напряженности магнитного поля. Поляризационный ток измерялся электрометром, подключенным к двух металлических контактам на поверхности пленки. В процессе измерения поляризационного тока на образец прикладывалось переменное магнитное поле с периодом 100 секунд, направленное с различной ориентацией относительно

плоскости пленки. Измерение напряженности магнитного поля осуществлялось с помощью датчика Холла, расположенного непосредственно рядом с измеряемым образцом. Контроль температуры осуществлялся за счет нахождения образцов в криостате с автоматической стабилизацией температуры.

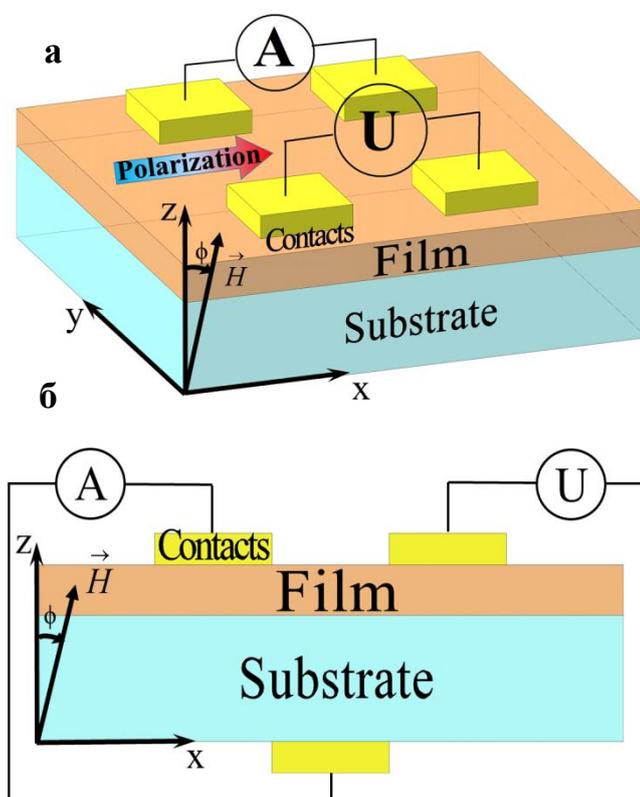


Рисунок 1.12 – Эскизная схема измерения электрической поляризации а) от электрического поля вдоль пленки б) от электрического и магнитного полей по нормали к пленке

Емкость и импеданс измерялись при различных частотах с помощью анализатора компонентов AM 3028.

1.4. Методика измерения диэлектрических свойств

Из уравнений классической макроскопической электродинамики, основанной на уравнениях Максвелла следует, что при помещении диэлектрика в слабое переменное поле, изменяющееся по гармоническому закону с частотой ω , тензор комплексной диэлектрической проницаемости приобретает вид:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i \frac{4\pi}{\omega} \sigma \quad (1.11)$$

где σ – оптическая проводимость вещества, ε' – диэлектрическая проницаемость вещества, связанная с поляризацией диэлектрика. Выражение (1.11) можно привести к следующему виду:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.12)$$

где мнимое слагаемое отвечает за диэлектрические потери.

На практике измеряют C – емкость образца, имеющего форму плоского конденсатора. Этот конденсатор характеризуется тангенсом угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C R_c \quad (1.13)$$

или добротностью:

$$Q_c = 1 / \operatorname{tg} \delta \quad (1.14)$$

где R_c – сопротивление, зависящее, главным образом, от диэлектрических потерь. Для измерения этих характеристик существует ряд методов: различные мостовые

методы, измерения с преобразованием измеряемого параметра во временной интервал и т.д.

Глава 2. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, МАГНИТОСТРИКЦИЯ И ЭЛЕКТРОСТРИКЦИЯ ПЛЕНОК ВИСМУТОВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ [58-63]

2.1. Введение

Висмут ферритовые гранаты обладают колоссальным Фарадеевским вращением в видимой области спектра и используются в магнитооптических устройствах для пространственной модуляции света, в оптических сенсорах [57, 64-65]. Иттриевый феррит гранат имеют кубическую симметрию с центром инверсии и при низких температурах (ниже 130 К) обнаружен структурный переход с триклинным искажением решетки и линейный магнитоэлектрический эффект [66]. В объемных кубических редкоземельных ферритах гранатов найден квадратичный магнитоэлектрический эффект [67].

Для устройств спинтроники важно регулировать магнитные характеристики внешним электрическим полем. В пленках феррита граната экспериментально продемонстрирована возможность локального зарождения из монодоменного состояния цилиндрических магнитных доменов с помощью электрически заряженного зонда [67]. В мультиферроиках под действием электрического поля возможно зарождение магнитного топологического дефекта, типа скирмионов, поскольку магнитные доменные стенки в электрическом поле приобретают эффективную отрицательную поверхностную энергию [69]. В пленках $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной 10 мкм, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с ориентацией подложки (210) обнаружено движение магнитных доменных границ под действием электрического поля [70] и переключение их электрической поляризации под действием магнитного поля [33], которое отсутствует на пленках с ориентацией подложки (111). Эти эффекты объясняются за счет неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия и изменения магнитной анизотропии электрическим полем [71-73]. Последний

фактор можно исключить, при проведении измерений во внешнем магнитном поле, на порядок превышающим поле насыщения. Аномально большой величины линейный магнитоэлектрический эффект наблюдался в эпитаксиальных пленках ферритах гранатах в магнитном поле до 5 кЭ [53], который связывают с неоднородными деформациями пленки подложкой. В пленках $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) толщиной 90 нм методом ферромагнитного резонанса с модуляцией электрическим полем найден линейный магнитоэлектрический эффект с максимумом при 450 К, который объясняется за счет сильной спин-орбитальной связи и образованием локальной магнитной неоднородности и напрямую связан с ионами висмута [55]. Линейный магнитоэлектрический эффект (МЭ) существует в пленках и определен по изменению намагниченности в электрическом поле. Электрическая поляризация пленок, индуцированная магнитным полем, не исследовалась. Какой вклад в МЭ эффект дает EH и EH^2 остается неясным.

Электрическая поляризация может быть обусловлена деформацией структуры, приводящей к нарушению центра инверсии в результате эпитаксиальных напряжений пленки на подложке или катионного замещения по додекаэдрическим узлам; поверхностными электронными состояниями, магнитной доменной структурой, вызванной размагничивающими полями и спин-орбитальным взаимодействием.

Роль решетки в магнитоэлектрический отклик пленок феррита граната висмута определим за счет магнитострикции и электрострикции пленок. Магнитные и структурные характеристики тонких пленок зависят от подложки. Так постоянная решетки пленки $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ в направлении (111) на 0,2% меньше, чем в (100) [74]. В объемных образцах феррита иттрия, замещенных неодимом, первая (K1) и вторая (K2) константы анизотропии сравнимы по величине и ниже 80 К константа K2 превышает K1 [75]. Константы магнитострикции отрицательны и по абсолютной величине незначительно возрастают с понижением температуры до 77 К в $\text{Yt}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [76]. Магнитострикция в этих соединениях обусловлена одноионным механизмом редкоземельного иона в результате парапроцесса. Использование двух типов

подложки и разного типа замещающих элементов неодима и галлия позволит выяснить влияние эпитаксиальных напряжений. Роль упругих напряжений оценим из магнитострикции и электрострикции.

Вычисление электронной структуры BIG методом функционала электронной плотности с учетом релятивистских поправок выявило усиление спин-орбитального взаимодействия в результате гибридизации $6p$ орбиталей висмута с ионами кислорода и железа [56]. Экспериментальные значения расщепления t_{2g} состояний ионов железа в результате спин-орбитального взаимодействия составляют 39,4 мВ [77]. У ионов висмута в $Bi_3Fe_5O_{12}$ найден магнитный момент 0,1 μ_B /атом методом ЯМР в результате сверхтонкого взаимодействия и $s-p$ гибридизации $Bi-O$ орбиталей [78]. Магнитоэлектрическое взаимодействие, определяемое орбитальным вкладом электронов, также можно регулировать магнитным полем [79-81]. Косвенным подтверждением наличия орбитального углового момента является анизотропия намагниченности насыщения пленок $Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ при комнатной температуре [74]. Квадратичный магнитоэлектрический эффект по магнитному полю вызван обменно-стрикционным механизмом.

Цель исследований обнаружить электрическую поляризацию и установить механизм магнитоэлектрического взаимодействия в сильном магнитном поле в пленках висмут - неодимовых ферритов - гранатов, осажденных на подложках из граната и стекла.

2.2. Электрическая поляризация от электрического поля и магнитоэлектрический эффект

Исследовались эпитаксиальные пленки $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ на стеклянной подложке и $Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ на монокристаллической подложке GGG, выращенной в кристаллографическом направлении (111). Пленки изготавливались методом MOD (Metal Organic Decomposition) – разложения металлоорганического соединения из раствора [57]. Метод MOD заключается в

нанесении центрифугированием на подложку раствора металлоорганического соединения, смешанного в соответствии с необходимым стехиометрическим составом пленки и последующим отжигом. MOD в отличие от метода вакуумного распыления на постоянном токе не требует дорогостоящего вакуумного оборудования. Методом напыления на постоянном токе сложно получить пленки необходимого стехиометрического состава и высокой степени замещения висмута [82], вследствие высокой волатильности Bi. Однородные высоко Bi-замещенные пленки феррита-граната можно получить только методом MOD. В поликристаллических пленках BIG, полученных методом реактивного ионно-лучевого распыления обнаружены примесные фазы. [83]. Петли магнитного гистерезиса измерены в полях до 2 кЭ, приложенных перпендикулярно и параллельно поверхности пленок. Поле насыщения магнитного момента составляет 0,75 кЭ, намагниченность насыщения в плоскости на 15% превышает намагниченность по нормали к пленке [58].

На стеклянную подложку нанесена двухслойная пленка. Использование двухслойной пленки позволяет переключать направление магнитного момента и модулировать значение угла Фарадея вращения в магнитном поле. [84]. Эффект Фарадея зависит от намагниченности пленок, которая определяется магнитной анизотропией. Пленки $\text{NdBi}_2\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$ на стекле обладают перпендикулярной магнитной анизотропией и показывают большие углы Фарадеевского вращения.

Для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью системы фокусируемого ионного пучка (ФИП) Hitachi FB-2100 были подготовлены образцы в геометрии поперечного сечения. ПЭМ исследования проводились на микроскопе Hitachi HT 7700 при ускоряющем напряжении 110 кВ. Результаты ПЭМ исследований представлены на рисунке 2.1.

Пленка на GGG подложке имеет толщину порядка 380 ± 10 нм и растет эпитаксиально (данный факт подтверждается картиной микродифракции), однако имеет микрополости размером от единиц до десятков нанометров. Наличие пузырьковых включений в структуре пленок может быть связано с выделением CH_3 , обнаруженным по ИК-спектрам в процессе разложения металлоорганического

разложения при отжиге [57]. Отфильтрованное изображение высокого разрешения границы раздела демонстрирует резкий интерфейс между пленкой и подложкой. Размытые пятна на дифракционной картине указывают на неоднородные деформации пленки в результате несовпадения параметров решетки пленки и GGG подложки, которое составляет 1.55%. Параметры решетки пленки перпендикулярно подложки 1.259 нм и вдоль пленки 1.266 нм. Симметрия пленки отличается от кубической.

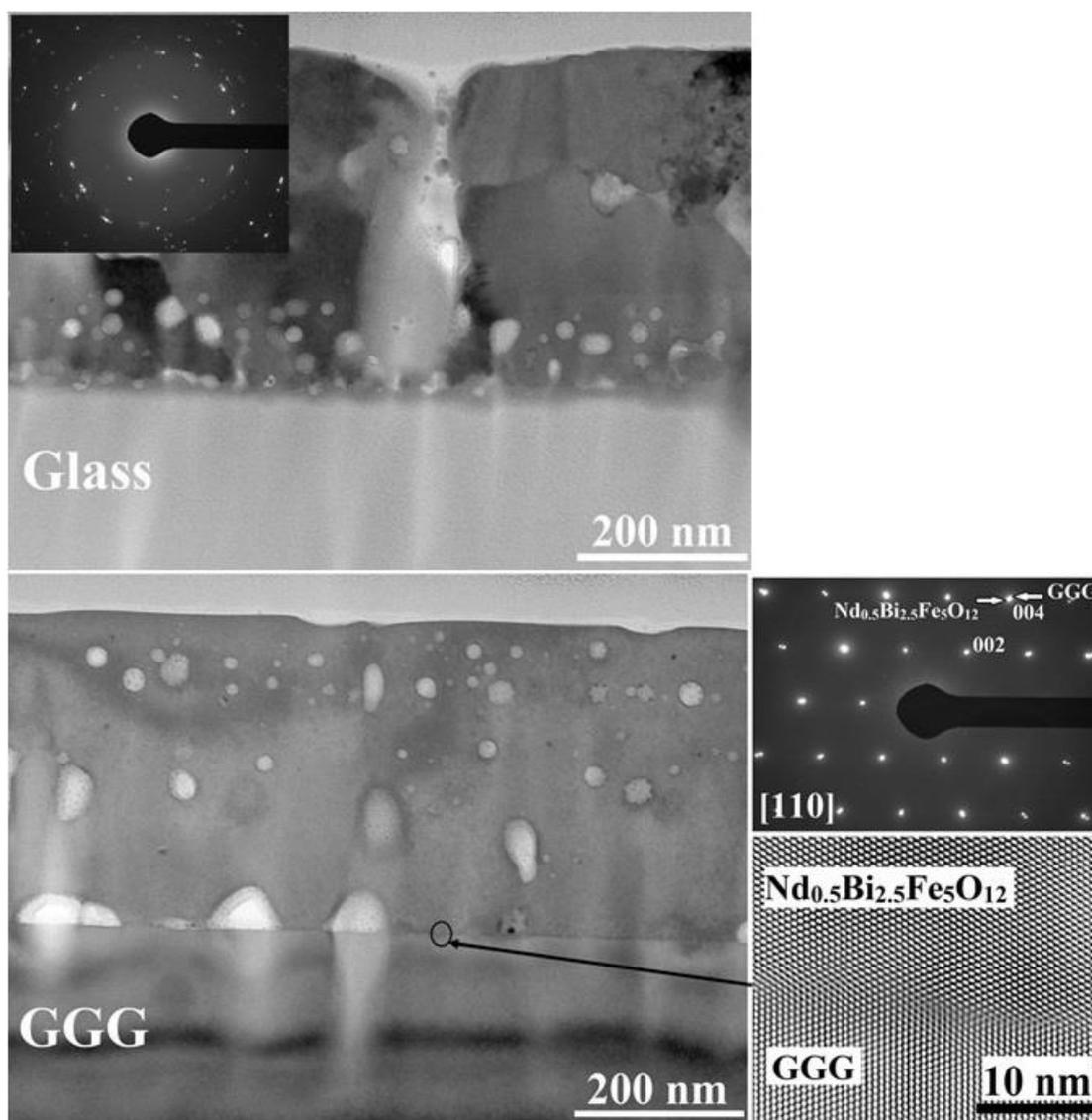


Рисунок 2.1 – Морфология и рентгеновские снимки пленки на гранате (внизу) на стекле (вверху), полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Электрическая поляризация P (E , H) от электрического и магнитного полей определялась по нормали к пленке из соотношения $P = \int j dt$ при измерении тока во внешнем квазипериодическом поле с частотой $\nu = 0,01$ Гц. Гистерезис $P(E)$ (рисунок 2.2) связан с образованием упругих напряжений типа растяжения со стороны подложки, которые составляют $\sim 0,3\%$ и $\sim 0,1\%$ соответственно вдоль и перпендикулярно пленке [84].

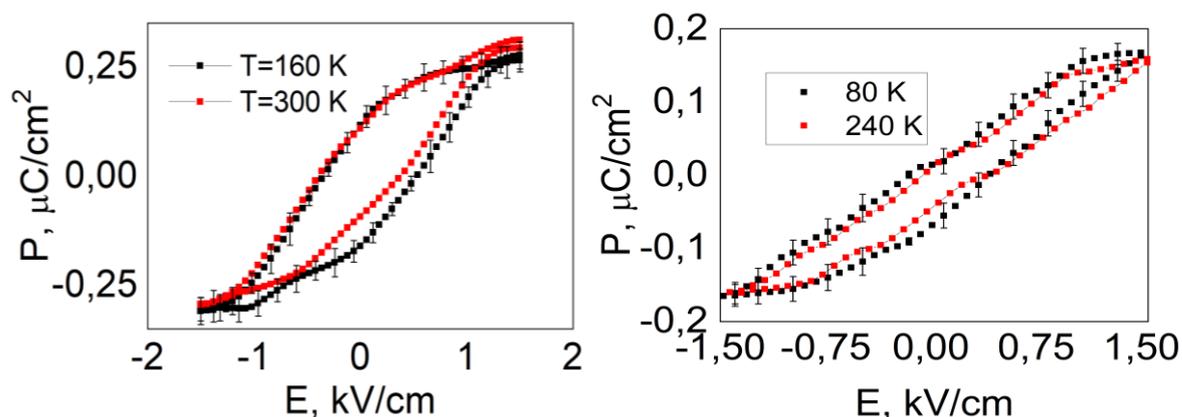


Рисунок 2.2 – Электрическая поляризация по нормали пленок на подложках из GGG (a,b) и стекла (c,d) от внешнего электрического поля при температурах $T=80$ К (a, c), 240 К (d), 300 К (b).

Ширина гистерезиса $P(E)$ не превышает $0,3$ мкКл/см² и на подложке из стекла на 30-60% меньше, чем на подложке из GGG. Можно предположить, что электрическая поляризация обусловлена смещением ионов висмута в додекаэдре и ростом ковалентности с ионом железа в тетраэдрических позициях в следствие гибридизации p - d связей. Оценим величину электрической поляризации в пленке граната висмута исходя из простой модели точечных зарядов, локализованных на ионах. В ячейке феррита граната содержится 24 тетраэдра и 24 додекаэдра содержащих 83% висмута в $Nd_{0,5}Bi_{2,5}Fe_5O_{12}$ и 59 % в $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$, т.к. толщина $Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ составляет 90 нм. Поляризация, возникающая за счёт смещения ионов висмута из симметричных позиций, представим в виде $P = N_{Bi} e/V \delta_{Bi}$, где δ_{Bi} смещения ионов висмута относительно исходного положения в ячейке объемного образца, $V = a^3$ — объём ячейки. Остаточная (спонтанная) поляризация $0,2$ мкКл/см², согласно этим

оценкам, соответствует смещению ионов $\delta=5 \cdot 10^{-13}$ м, что составляет 0.2 % изменения длины связи Vi-O и согласуется с величиной упругих напряжений.

На рисунке 2.3 представлена зависимость $P(H)$ для пленки на подложке из граната в интервале температур 80-360 К. Для всех температур обнаружена монотонная зависимость электрической поляризации от магнитного поля.

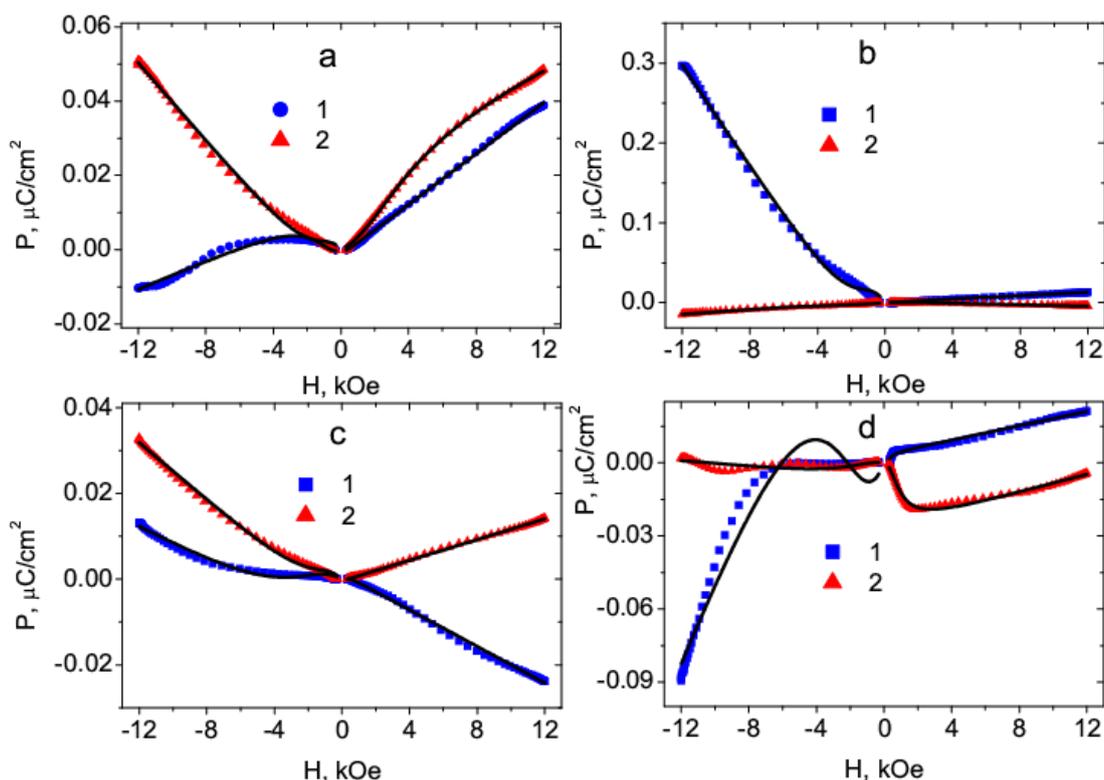


Рисунок 2.3 – Электрическая поляризация по нормали пленки на подложке из GGG от магнитного поля, направленного перпендикулярно пленке (1) и вдоль пленки (2) при температурах $T=120$ К (a), 240 К (b), 280 К (c), 360 К (d).

Теоретические расчеты по формуле (2.5) (сплошная линия).

Магнитоэлектрическое взаимодействие обусловлено спин-орбитальным взаимодействием с линейной зависимостью от поля и магнитоупругим взаимодействием с квадратичной зависимостью от поля, поэтому представим $P_i(H) = \alpha_{ij}H_j + \gamma_{ij}H_j^2$.

При $T=80$ К индуцируемая электрическая поляризация является четной функцией магнитного поля, направленного по нормали к пленке $P(H^2)$. При

нагревании до $T=120$ К поляризация $P(H^z)$ меняет знак, а $P(H^x)$ остается положительной при инверсии магнитного поля (рисунок 2.3, а). При $T=160$ К знак $P(H^z)$ меняется при смене направления поля $H \rightarrow -H$ и поляризация при направлении поля вдоль пленки достигает максимальной величины. Поляризация $P(H^x)$ и $P(-H^x)$ положительна и отличаются на два порядка от $P(-H^z)$ при $T=200$ К. При $T=240$ К диагональные компоненты линейного и квадратичного тензора МЭ взаимодействия сравнимы по величине и $P(-H^z)$ на порядок превышает $P(H^z)$ (рисунок 2.3, б). В области комнатной температуры преобладает линейный магнитоэлектрический эффект для продольной компоненты тензора α_{ij} и квадратичный для недиагональной компоненты γ_{ij} (рисунок 2.3, с). При $T=360$ К знаки поляризации зависят от направления магнитного поля (рисунок 2.3, d). Изменение поляризации в магнитном поле 12 кЭ для монокристаллической пленки на GGG представлено на рисунке 2.4.

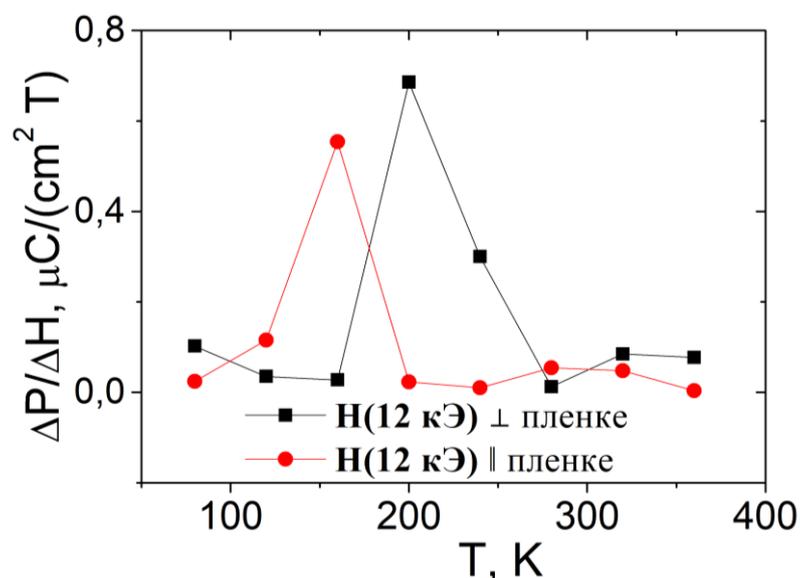


Рисунок 2.4 – Изменение электрической поляризации по абсолютной величине в магнитном поле 12 кЭ для монокристаллической пленки на GGG: магнитное поле перпендикулярно пленке (1), вдоль пленки (2).

Для пленки на подложке из стекла преобладает линейный вклад в магнитоэлектрическое взаимодействие (рисунок 2.5) с максимальной величиной

при $T=200$ К. Знак поляризации не меняется при инверсии магнитного поля по нормали к пленке и доминирует квадратичный вклад в магнитоэлектрическое взаимодействие выше 280 К (рисунок 2.5, d).

Изменение поляризации в магнитном поле 12 кЭ для пленки на стекле представлено на рисунке 2.6.

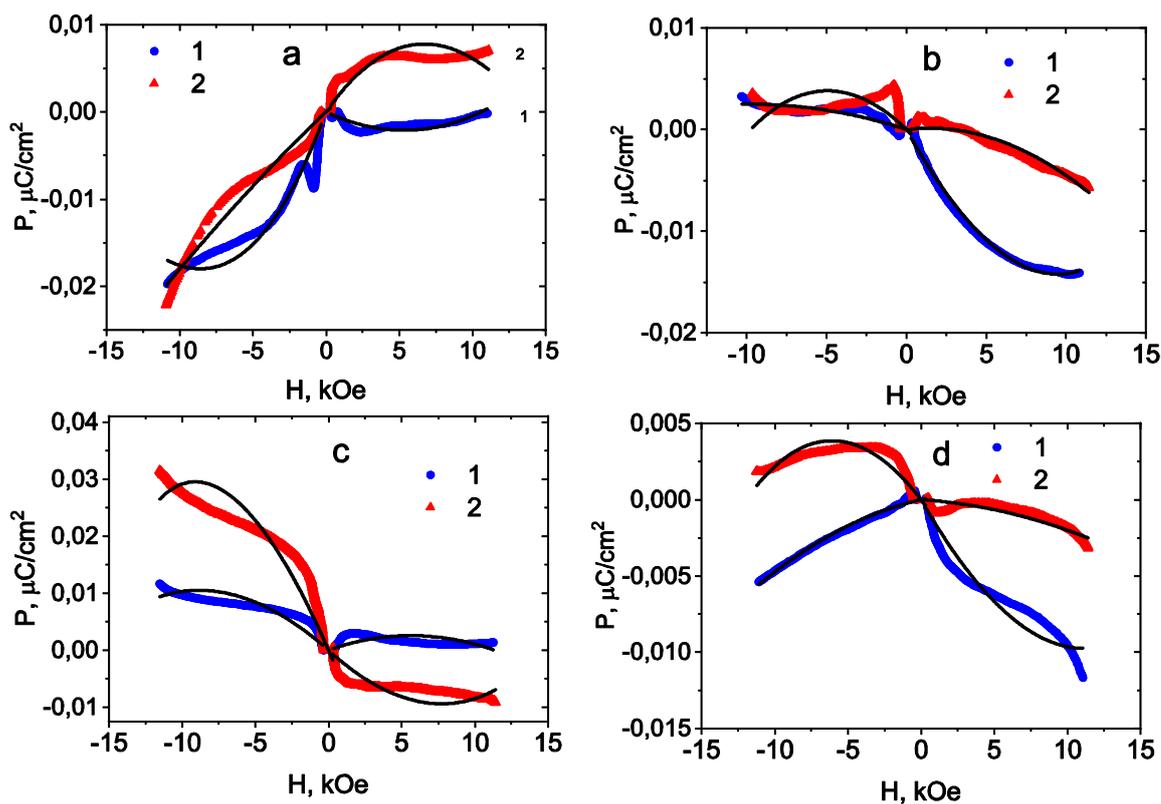


Рисунок 2.5 – Электрическая поляризация по нормали пленки на подложке из стекла от магнитного поля, направленного перпендикулярно пленке (1) и вдоль пленки (2) при температурах $T=80$ К (a), 160К (b), 280 К (c), 330 К (d).

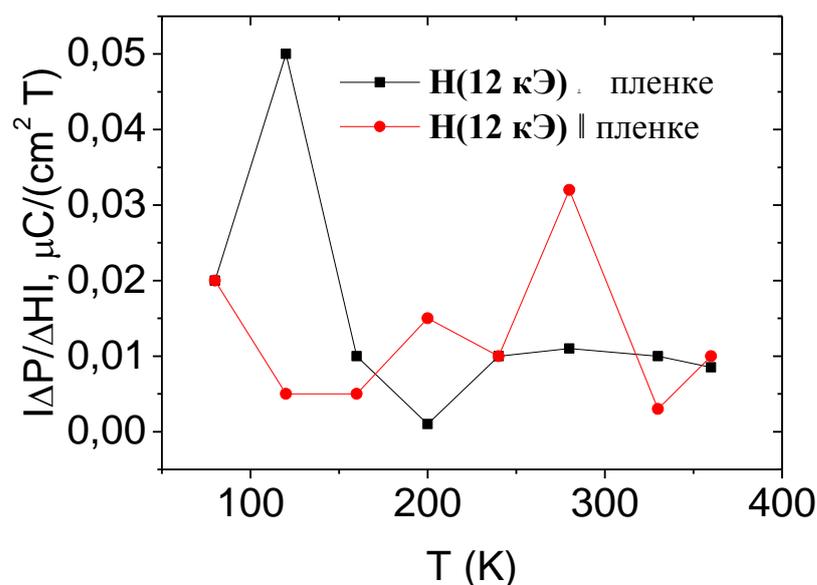


Рисунок 2.6 – Изменение поляризации в магнитном поле 12 кЭ для поликристаллической пленки на стекле: магнитное поле перпендикулярно пленке (квадрат), вдоль пленки (круг).

Можно выделить три основных механизма магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках: (а) полярные смещения ионов, изменяющие угол между связями магнитных ионов и лигандом и влияющие на величину обменного поля и относительную ориентацию магнитных моментов [27]; (б) взаимосвязь пространственной модуляции спина и электрической поляризации вследствие релятивистского механизма [26]; (в) перераспределение электронной плотности в результате спин-орбитального взаимодействия [80, 85].

Анализ карты обратного пространства вблизи направления [111] (Рисунок 2.7) указывает на анизотропию интенсивности дифракционных пиков пленки относительно максимума и эллиптическую форму интенсивности по сравнению с кругом для подложки GGG, что свидетельствует о мозаичной структуре пленок граната.

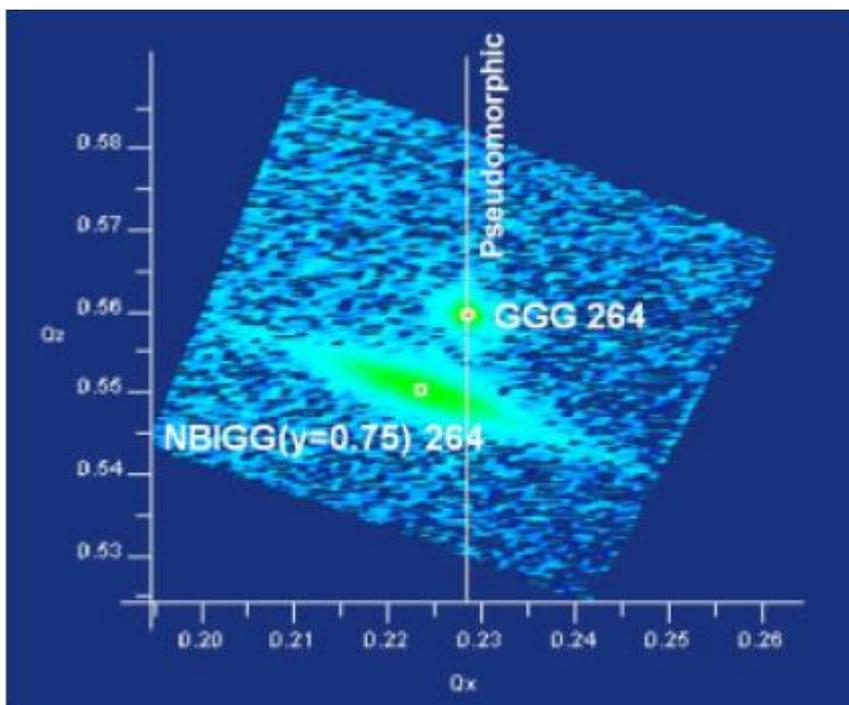


Рисунок 2.7 – Карта обратного пространства около рефлекса 264 пленки $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{4.25}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{12}$ на подложке GGG (111) [74]

Спин-орбитальное взаимодействие на ионах железа согласно расчетам электронной структуры $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ составляет 10 мэВ в валентной зоне [77] в результате гибридизации p-d состояний ионов висмута и железа. Экспериментально наблюдаемое расщепление 89 мэВ на Fe^{3+} обусловлено прямым ковалентным вкладом от ионов висмута и определяется конфигурацией спинов на Fe^{3+} и ионах висмута, магнитный момент которого $0.1 \mu_B$ [78]. Переключение направления спина Fe^{3+} приводит к изменению направления орбитального магнитного момента на висмуте, т.к. спин-орбитальное взаимодействие на ионе висмута значительно превышает взаимодействие орбитального момента с кристаллическим полем решетки. Подгоночную функцию для поляризации, обусловленную обменно-стрикционным механизмом, представим в виде:

$$P = \frac{\gamma H^2}{1 + dH^2} \quad (2.4)$$

где γ и d - подгоночные параметры. Поляризация, вызванная смещением ионов кислорода, результат конкуренции упругих и обменных взаимодействий, выходит на насыщение при некотором значении магнитного поля. Электрическая поляризация пленки, индуцируемая магнитным полем, описывается суммой линейного и квадратичного МЭ взаимодействия в магнитном поле:

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{\gamma_{ij}H_j^2}{1+dH_j^2} \quad (2.5)$$

Функция (2.5) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты $P(H)$. Микроскопический механизм взаимодействия намагниченности и электрической поляризации происходит через решетку и связан с магнитоупругим и со спин-орбитальным взаимодействием.

Для недиагональной компоненты МЭ тензора пленки на стекле преобладает линейный вклад, до 120 К $\alpha_{zx} > 0$ положительна, выше 120 К $\alpha_{zx} < 0$. Диагональная компонента МЭ тензора обусловлена в основном линейным вкладом до 280 К, выше 300 К преобладает квадратичный МЭ. Изменение вклада в МЭ взаимодействие и смена знака константы магнитострикции происходит при одной температуре. Микроскопический механизм взаимодействия намагниченности и электрической поляризации происходит через решетку и связан с магнитоупругим взаимодействием. В тонких пленках $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке из GGG наблюдается инверсия знака магнитооптического поглощения при $T=300$ К. В пленке на подложке из GGG основной вклад в магнитоэлектрическое взаимодействие для недиагональной компоненты тензора связан с квадратичным МЭ, а для диагональной компоненты МЭ тензора превалирует линейный вклад.

2.3. Тепловое расширение пленок, магнито- и электрострикция пленок

Для измерения относительного изменения линейных размеров пленки использовались датчики напряжения ZFLA-3-11 с сопротивлением 140 Ом. Измерялась разница сопротивлений двух датчиков на пленке (R_f) и на подложке (R_s) $\delta L = (R_f - R_s) / R_s = (L_f - L_s) / L_s$. Константа магнитоэлектричества определялась по изменению сопротивления тензодатчика в магнитном поле $\lambda = (R(H) - R(0)) / R(0) = (L(H) - L(0)) / L(0)$. На рисунке 2.8(б) представлено относительное изменение длины пленки на стекле от температуры.

Коэффициент температурного расширения пленки $d(\delta L) / dT$ обнаруживает несколько аномалий, так относительное изменение длины пленки резко уменьшается при $T = 194$ К, 294 К и 445 К и выше комнатной температуры пленка расширяется при нагревании и коэффициент теплового расширения достигает максимума при $T = 358$ К и 416 К. Температуры максимумов коррелируют с температурами скачков в электроемкости пленок на стекле, которые будут рассматриваться в 3-ой главе. Возможно, эти аномалии вызваны деформацией подложки из стекла. Температурная зависимость теплового расширения монокристаллической пленки $Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ на подложке граната качественно отличается (рисунок 2.8, а).

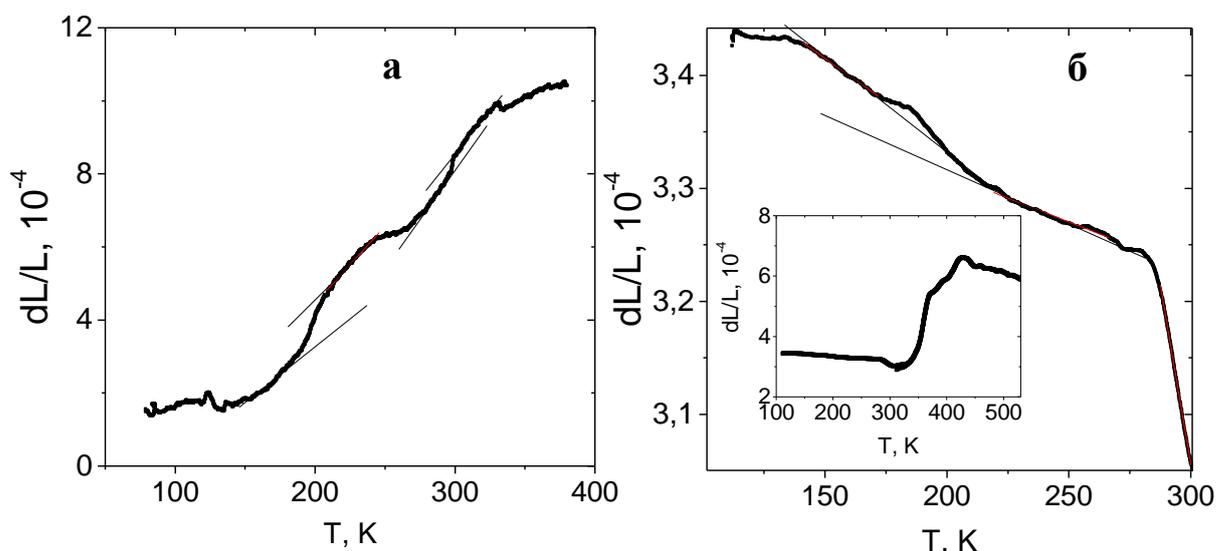


Рисунок 2.8 – Относительное изменение длины пленок: а – $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке GGG в зависимости от температуры; б – $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке.

В интервале 190-200 К длина пленки резко увеличивается с небольшим скачком при 295 К. Взаимодействие пленки с GGG подложкой является более сильным, по сравнению с аморфным стеклом и индуцирует упругие напряжения в пленке. Температуры аномалий ТКР пленок при 194, 295 К не зависят от типа подложки и внешних напряжений, оказываемых на пленку типа растяжений и сжатия, и связаны со структурными деформациями висмут-ферритовых гранатов. Так в объемном образце $\text{Y}_{1.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ в ИК спектрах оптического поглощения в интервале $800\text{-}850\text{ см}^{-1}$ (рисунок 2.9) наблюдаются уменьшение интенсивности и аномалии при 200 К и 280 К.

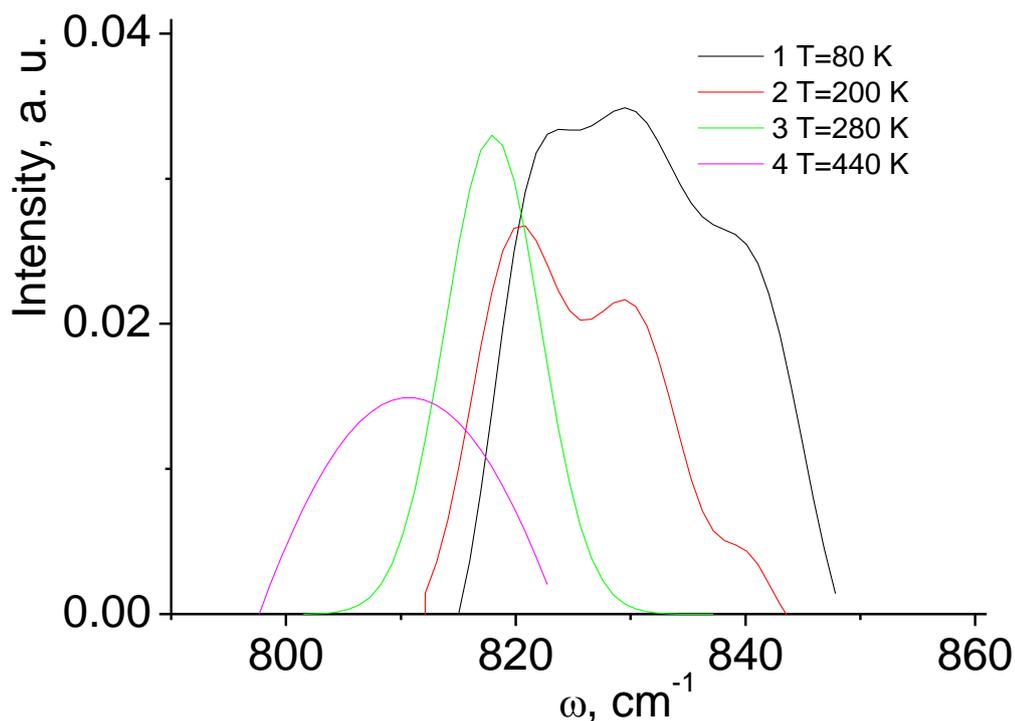


Рисунок 2.9 – Интенсивность ИК поглощения $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ при температурах 1-80 К, 2-200 К, 3-280 К, 4-440 К.

В интервале 80-200 К спектр ИК поглощения состоит из трех линий, в 200-280 К из двух линий и выше 280 К из одной линии. Сложная мода в этом интервале частот является комбинационной модой, которая проявляется в пироклорных соединениях на частоте 850 см^{-1} [86] и соответствует изменению длины связи $Bi - O'$ в подрешетке Bi_2O' . Разница в длинах связи между длиной 2.351 \AA $Bi-O$ и короткой 1.961 \AA $Bi - O'$ составляет 20%. Смещение аниона O' и катиона Bi внутри домена приводит к укорачиванию одной $Bi - O'$ связи и удлинению другой. Наблюдаемая в ИК спектре линия является суммой двух мод $Bi - O$ связей с тремя неэквивалентными положениями в додекаэдре ниже 200 К, с двумя неэквивалентными положениями ниже 280 К. Уменьшение интенсивности комбинационной моды обусловлено уменьшением нелинейности кристаллического потенциала висмутового феррита граната при нагревании.

В иттрий висмутовом феррите граната в $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ существуют две частоты колебаний $Fe-O$ с $570-600\text{ см}^{-1}$, которые приписывается растягивающей моде колебаний кислородного октаэдра и согласуются с

частотами на 580 и 578 cm^{-1} в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 соответственно [87]. Две моды на частотах 620-660 cm^{-1} связаны с колебаниями тетраэдрических групп в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с 620 cm^{-1} и 680 cm^{-1} [88]. ИК поглощение в $\text{Y}_{1.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ представлено на рисунке 2.10.

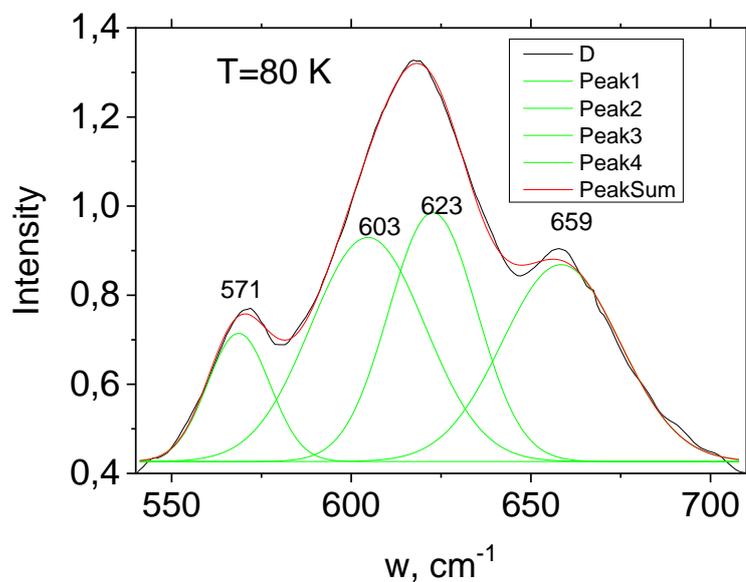


Рисунок 2.10 – Интенсивность ИК поглощения $\text{Y}_{1.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ при температуре 80 К

При 200 К валентные моды колебаний Fe-O октаэдрической (рисунок 2.11, а) и тетраэдрической групп при 240 К смягчаются на 4 cm^{-1} (рисунок 2.11, б). Смягчение мод реализуется также при 400 К и 440 К.

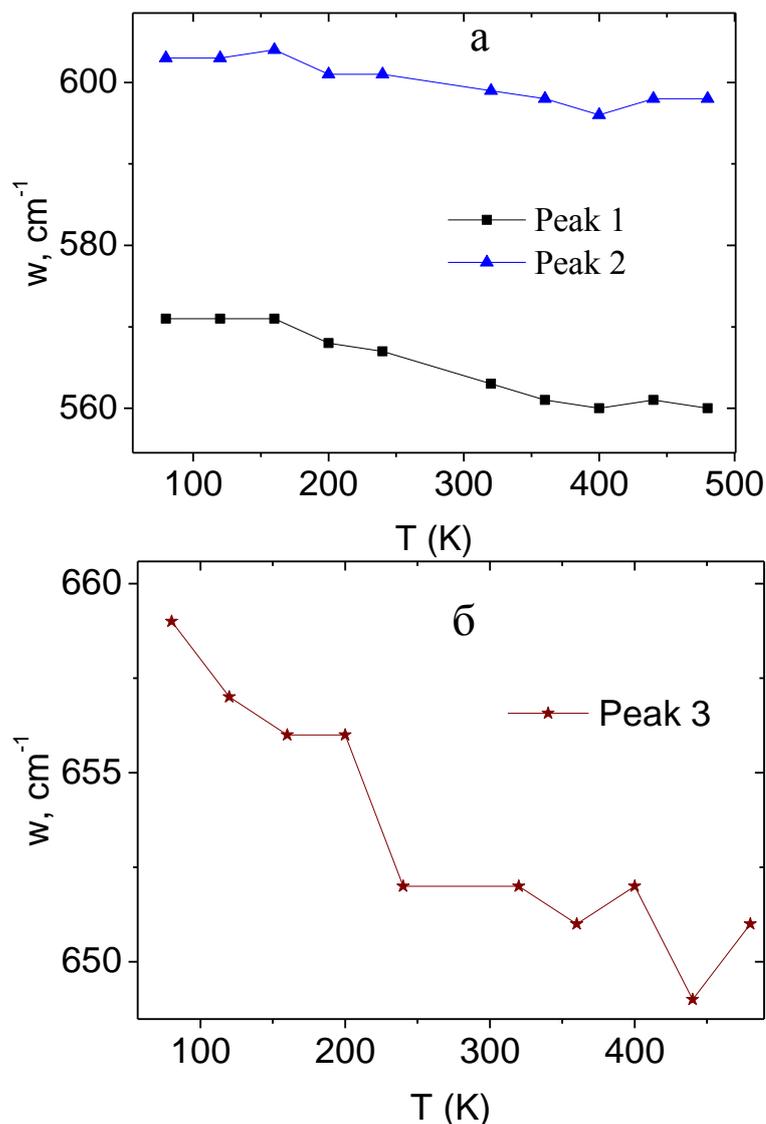


Рисунок 2.11 – Частоты ИК поглощения $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ от температуры.

Смягчение мод указывает на изменение кристаллического поля в октаэдрах и тетраэдрах, возможно в результате смещения ионов кислорода и изменения длины Bi-O связи.

Изменение потенциала кристаллического поля приведет к модификации магнитоупругих констант в области этих температур. Упругие напряжения, создаваемые подложкой, также будут влиять на относительное изменение линейных размеров пленки в магнитном поле. На рисунке 2.12 представлены константы магнитострикции пленки на стекле в зависимости от внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно пленке. В области комнатных

температур наблюдается нелинейная зависимость $\lambda(H)$. Константа магнитострикции в магнитном поле $H=12$ кЭ меняет знак ниже 310 К. Наибольшее сжатие пленки найдено при температуре 200 К. В области низких температур константа магнитострикции по модулю уменьшается на порядок.

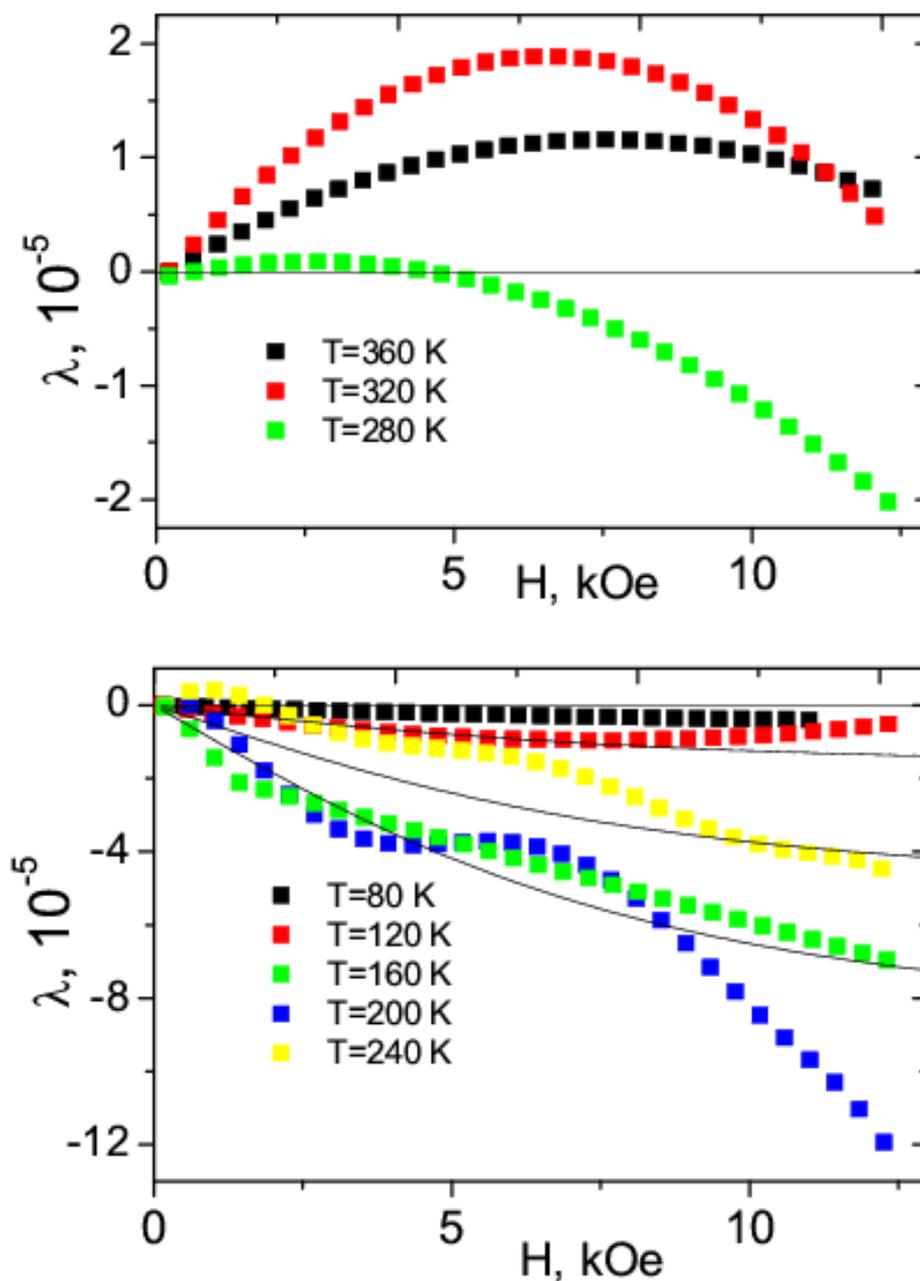


Рисунок 2.12 – Константа магнитострикции $\lambda=(L(H)-L(0))/L(0)$ пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке при фиксированных

температурах в зависимости от магнитного поля. Теоретические значения, рассчитанные по формуле (2.14) (сплошные линии).

Наблюдается небольшая анизотропия магнитострикции, так при вращении пленки относительно магнитного поля удлинение пленки достигает максимума при угле 24° (рисунок 2.13). Ниже 280 К минимум и максимум магнитострикции достигается соответственно при 30° и по сторонам куба. Возможное объяснение этого связано с изменением магнитоупругой энергии и поля анизотропии при смещении ионов висмута и изменении спин-орбитального взаимодействия. Температурная зависимость константы магнитострикции в магнитном поле 12 кЭ приведена на рисунке 2.14.

Длина пленки на GGG подложке линейно растет в магнитном поле при $T > 300$ К и уменьшается ниже комнатной температуры. Полевая зависимость магнитострикции представлена на рисунке 2.15 (а). С понижением температуры магнитострикция меняет знак, проходит через минимум при $T = 160$ К и так же, как и на стекле практически не зависит от температуры при дальнейшем охлаждении (рисунок 2.15, б). При изменении ориентации магнитного поля константа магнитострикции практически не меняется, магнитострикция является объемной.

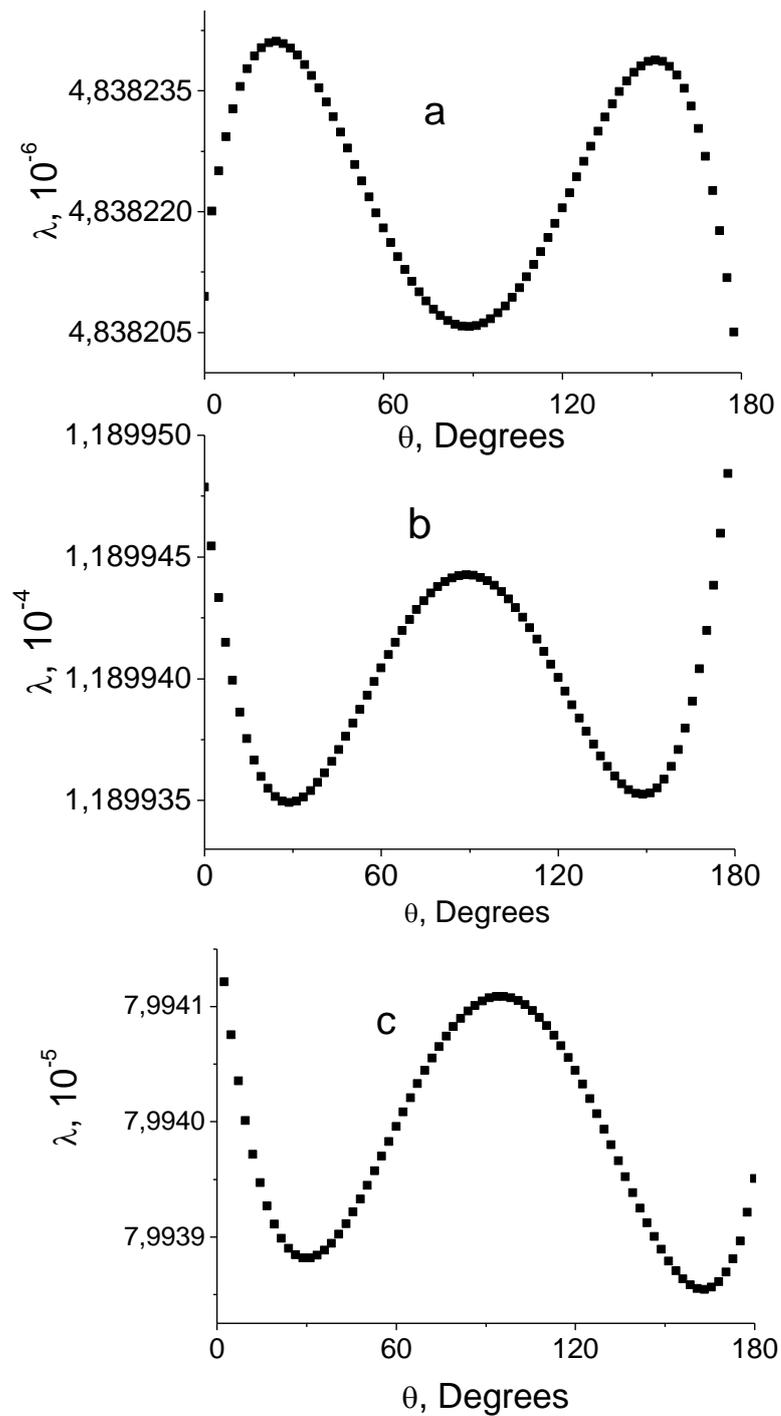


Рисунок 2.13 – Константа магнитострикции пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке в зависимости от угла между нормалью к пленке и направление магнитного поля $H = 12$ кЭ при температурах: а – $T = 320$ К; б – 200 К; в – 160 К.

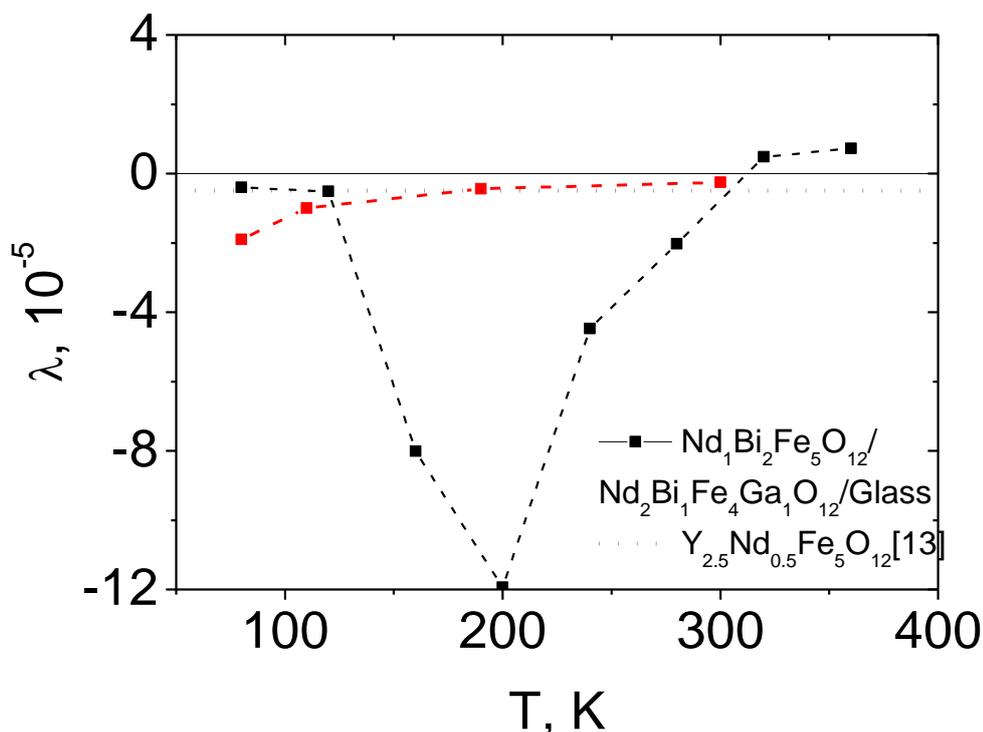


Рисунок 2.14 – Температурная зависимость константы магнитоэлектрики пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке (1), феррит граната $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (2) [89].

Относительное изменение линейных размеров пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на подложке из стекла измерялось в электрическом поле до 400 В/см и представлено на рисунке 2.16. Пленка незначительно расширяется во внешнем электрическом поле при $T=80$ К. Выше температуры $T=120$ К пленка нелинейно сжимается и достигает максимальной величины сжатия в полях 300-400 В/см при $T = 200$ К. Электроэлектричество по абсолютной величине возрастает при повышении температуры, проходит через максимум при 200 К и уменьшается при дальнейшем увеличении температуры вплоть до 360 К (рисунок 2.17).

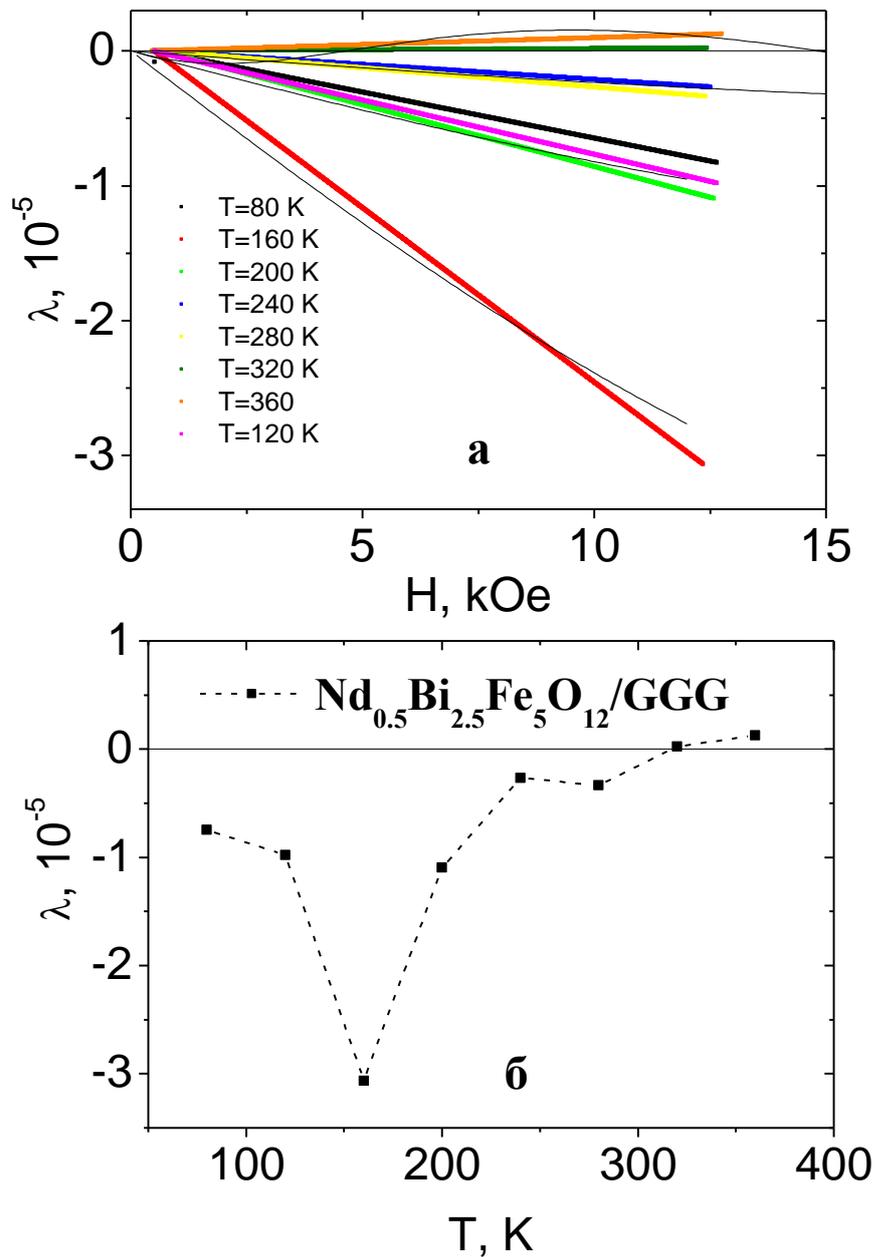


Рисунок 2.15 – Константа магнитоэлектричества пленки $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке GGG при фиксированных температурах: а – в зависимости от магнитного поля; б – в зависимости от температуры в магнитном поле $H = 12$ кЭ.

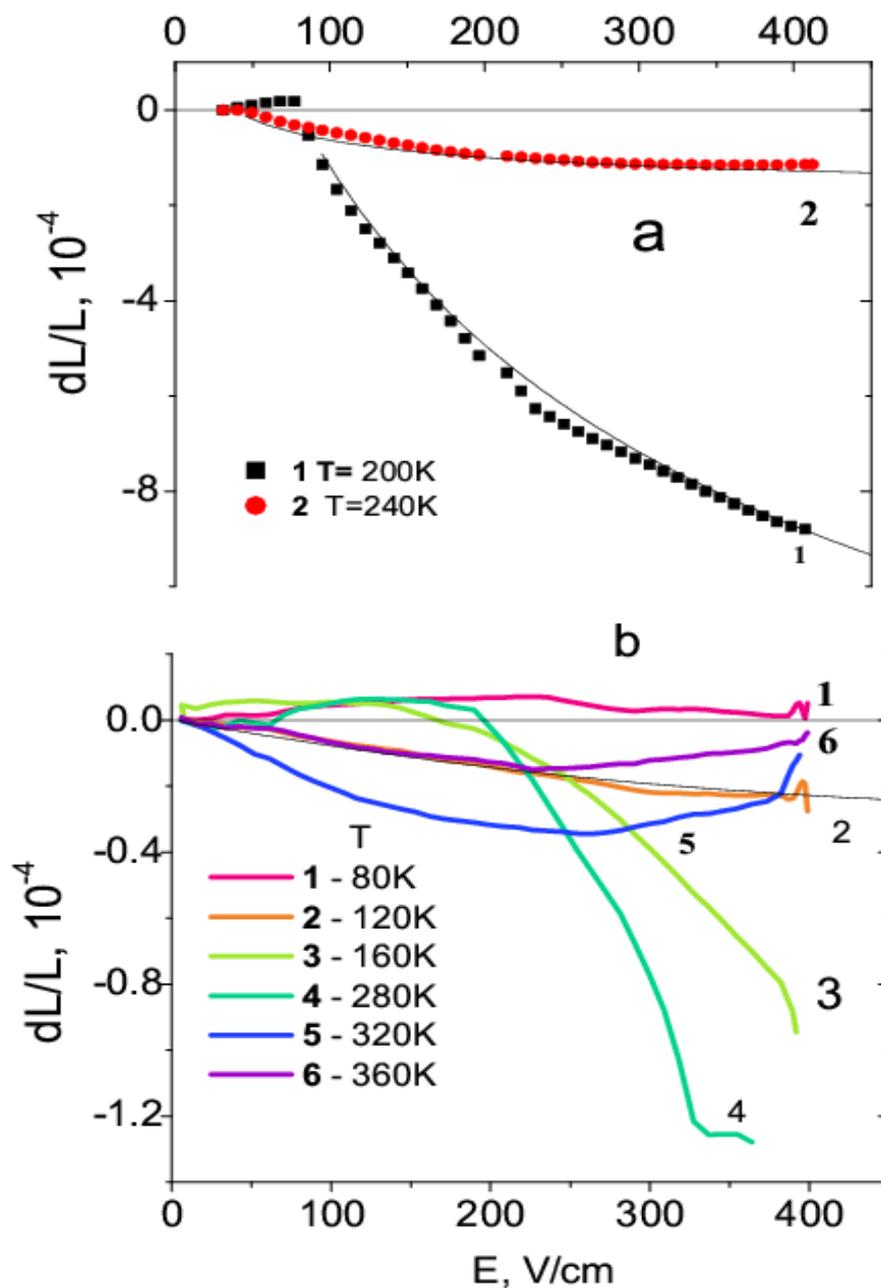


Рисунок 2.16 – Относительное изменение длины пленки $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ на стеклянной подложке при фиксированных температурах в зависимости от электрического поля. Подгоночная функция (2.15) (сплошные линии).

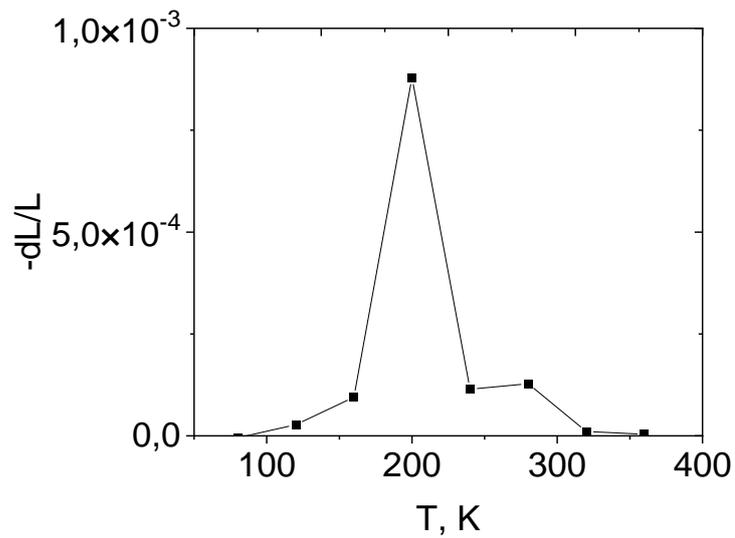


Рисунок 2.17 – Относительное изменение длины пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ в электрическом поле на стеклянной подложке от температуры.

Электрострикция монокристаллической пленке на GGG подложке не обнаруживает больших аномалий, т.к. сама подложка из GGG имеет широкий максимум в интервале 160-200 К (рисунок 2.18).

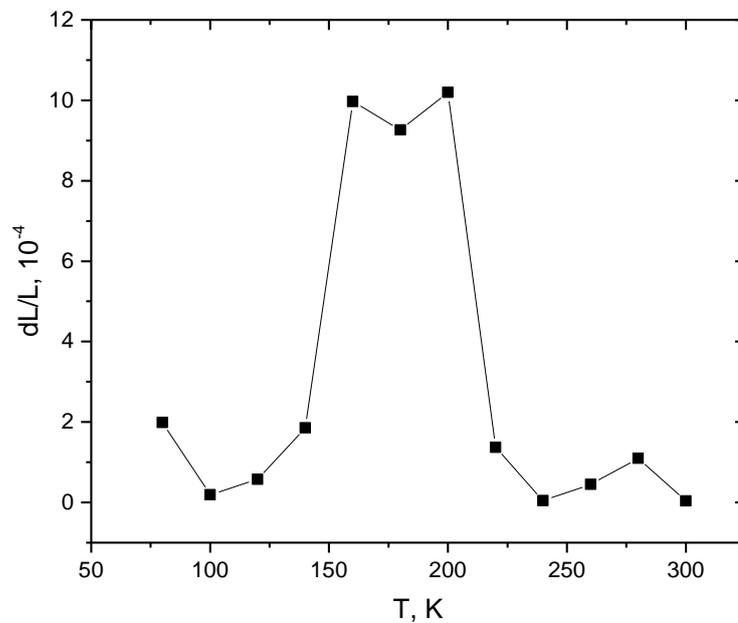


Рисунок 2.18 – Относительное изменение длины GGG подложки в электрическом поле от температуры

2.4. Модель магнитострикции и электрострикции

Концентрационная зависимость констант магнитострикции иттрий-неодимовых ферритов гранатов является линейной и объясняется на основе одноионной модели [84]. Температурная зависимость констант магнитострикции для висмутового феррита граната не описывается в рамках одноионной модели и необходимо учитывать полярный характер ковалентной связи. В висмутовом феррите граната найдено уменьшение магнитного момента на $0.6 \mu_B$ на формульную единицу $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по сравнению с магнитным моментом $5 \mu_B$ ионов Fe^{3+} [90]. Согласно ЯМР, внутреннее поле на ядре Bi^{3+} составляет 60 кЭ [91] и магнитный момент $0,1 \mu_B/\text{атом}$ в результате s-p гибридизации Bi-O орбиталей и механизм его возникновения не установлен. На пленках толщиной $100\text{-}300 \text{ нм}$ установлена магнитная анизотропия типа легкая плоскость $H_a/H_c \sim 10^{-2}$ и намагниченность от температуры не зависит до 120 К [78]. Направление магнитного момента в пленке $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ зависит от подложки и составляет 34° на подложке из $\text{Sm}_3[(\text{ScGa})\text{sO}]_2$ [89]. Подложка индуцирует наведенную анизотропию в результате упругих напряжений на интерфейсе.

Упругие напряжения в пленке индуцируются также и электрическим полем. Максимальное сжатие пленки в магнитном и электрическом полях происходит при одной и той же температуре. Это указывает на взаимосвязь магнитных и диэлектрических свойств. Наличие магнитоэлектрической связи приводит к зависимости величины поляризации от магнитного поля. Возможны несколько механизмов поляризации. Исчезновение центра симметрии из-за эпитаксиальной деформации или замещения катионов в додекаэдрических узлах решетки, наличие long pair у ионов висмута и сильной спин-орбитальной связи, существование магнитной доменной структуры образца. Последний механизм можно исключить при проведении измерений в магнитных полях, соответствующих насыщению намагниченности. Одним из возможных объяснений ME-эффекта может быть небольшая деформация решетки из-за роста эпитаксиальной пленки на подложке и смещение ионов из положений, соответствующих для объемных образцов.

Понижение кристаллической симметрии граната может индуцировать линейный магнитоэлектрический эффект. Изменение расстояния между магнитоактивными ионами влияет на степень перекрытия волновых функций между магнитными ионами и анионами кислорода. Ион висмута имеет не поделенную электронную пару $6s^2$, которая участвует в гибридизации волновых функций с кислородом и приводит к изменению косвенного обменного взаимодействия между спинами электронов ионов железа и к деформации решетки. Эффект неподеленной электронной пары приводит к асимметричному расположению катионов железа относительно ионов висмута, расположенных в додекаэдре.

Магнитоэлектрическое взаимодействие может быть вызвано спин-орбитальной связью. Вычисление электронной структуры $Bi_3Fe_5O_{12}$ методом функционала электронной плотности с учетом релятивистских поправок выявило усиление спин-орбитального взаимодействия в результате гибридизации Bi $6p$ с ионами кислорода и железа. По сравнению с $Y_3Fe_5O_{12}$ расщепление $2p$ валентной зоны кислорода увеличено на 7 мэВ, $3d$ валентной зоны Fe на 4 мэВ и зоны проводимости на 13 мэВ [92]. Экспериментальные значения расщепления t_{2g} состояний в результате спин-орбитального взаимодействия составляют 39,4 мВ [56]. Щель в спектре электронных возбуждений, вычисленная и измеренная, также отличаются в три раза. Поэтому можно предположить расщепление в результате спин-орбитального взаимодействия валентной зоны составляет 20 мВ и зоны проводимости 40 мВ. Перестройка электронной структуры вызовет изменение g - фактора.

В общем случае объемная магнитострикция зависит от изменения параметров обменного взаимодействия от расстояния ($dN_{ex}/d\varepsilon$), константы анизотропии от деформации $dD/d\varepsilon$ и параметра g - фактора $dg/d\varepsilon$. У редкоземельных ферритов гранатов преобладает одноионный механизм, связанный с парапрацессом в результате слабого взаимодействия между редкоземельной подрешеткой и ионами Fe^{3+} . Величина деформации определяется как: $\varepsilon = VM N_{ef}/\Delta$, где V - модуль упругости, Δ - энергия между основным и возбужденным состоянием, которая для Nd^{3+} составляет $\Delta = 2000 \text{ см}^{-1}$, M –

намагниченность иона неодима $M=gJ(J+1)\mu_B V_J(x)$, $V_J(x)$ – Бриллюэновская функция, H_{ef} - эффективное обменное поле, создаваемое спинами ионов железа [93]. Для парапрацесса $\varepsilon=B(g\mu_B)^2 J (J+1) H_{ef}^2/(3\Delta k_B T)$, константа магнитострикции

$$\lambda_a = d\varepsilon/dH = B (g \mu_B)^2 J (J+1) 2H_{ef} (d H_{ef}/dH)/(3\Delta k_B T) \quad (2.6)$$

Эта зависимость качественно описывает экспериментальные данные для $Nd_{0.5}Yt_{2.5}Fe_5O_{12}$ [89] с параметрами $B=100 \text{ см}^{-1}$, $H_{ef}= 2 \text{ мВ}$, $d H_{ef} /dH=0,01$ и не описывает температурную зависимость магнитострикции пленок висмутового феррита граната.

Итак, температуры аномалий коэффициента теплового расширения, коэффициентов магнитострикции и электрострикции совпадают. Это типичные свойства мультиферроиков и связаны они со спин-орбитальным, спин-решеточным и орбитально-решеточным взаимодействием. На основе первопринципных расчетов найдены вклады в тензор МЭ взаимодействия для Cr_2O_3 , которые составляют: спин-орбитальное - 0.25 ps/m, спин-решеточное -0.77 ps/m и орбитально-решеточное - 0.03 ps/m [94]. Смещение ионов висмута и кислорода в примитивной ячейке индуцирует дипольный момент и приводит к изменению обменного взаимодействия Fe-Fe, орбитального магнитного момента в результате перераспределения электронной плотности между ионами висмута и железа.

2.5. Выводы

Найден гистерезис электрической поляризации в моно- и поликристаллических пленках и зависимость магнитоэлектрического взаимодействия от интерфейса, так на гранате МЭ взаимодействие больше, чем на стекле. Обнаружен линейный и квадратичный МЭ эффектом по магнитному полю. Линейный отклик МЭ восприимчивости объясняется в модели со спин-

орбитальным взаимодействием, квадратичный МЭ эффект связан с обменно-стрикционным механизмом.

Найдены экстремальные значения коэффициентов теплового расширения пленок на стекле и гранте при двух температурах, при которых происходит смягчение октаэдрических и тетраэдрических мод колебаний и уменьшение интенсивности комбинационной моды, обусловленной нелинейными свойствами, и связано с изменением кристаллического поля и магнитоупругих констант при этих температурах.

Обнаружена анизотропия магнитострикции и изменение ее направления по температуре, и смена знака магнитострикции с ростом магнитного поля в пленках на стекле. Найдено качественное отличие температурного поведения магнитострикции объемного иттрий неодимового и пленок висмут неодимового граната. Установлен максимум магнитострикции и электрострикции, температура которого совпадает с температурой максимума коэффициента теплового расширения и смена знака констант магнитострикции выше комнатной температуры. Предложена модель неподеленной электронной пары на ионе висмута со спин-орбитальным и спин-решеточным взаимодействием.

Глава 3. СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТОКА ПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ ВИСМУТОВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА, ЗАМЕЩЕННОГО НЕОДИМОМ [95-97]

3.1. Введение

Поиск и исследование материалов для спинтронных [97-99] и мемристорных [100-101] устройств представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В последние годы наряду с традиционными типами запоминающих устройств большое внимание уделяется резистивной памяти, которая сочетает достоинства быстрой оперативной памяти с энергонезависимостью программируемой памяти. Сопротивление мемристора зависит от прошедшего через него заряда. Большинство мемристоров основано на туннельных структурах металл–изолятор–металл с нестехиометрией по кислороду [102-103]. В результате дрейфа ионов под действием приложенного напряжения меняется электросопротивление.

Другой механизм может быть связан с сосуществованием ферроэлектрических и полупроводниковых свойств. Путем изменения направления поляризации управлять транспортом носителей тока. Этими свойствами могут обладать мультиферроики с магнитоэлектрической связью. В пленках висмутового феррита граната обнаружено магнитоэлектрическая связь [69].

Электрическая поляризация возникает за счет пьезоэффекта, который может быть индуцирован электрическим полем в неполярном (центросимметричном) диэлектрике. Электрическое поле за счет электрострикции превращает структуру любого изотропного диэлектрика в нецентросимметричную, индуцируя в нем электромеханическую связь – пьезоактивность. Пьезоэффект в диэлектриках может быть электроиндуцированным. Градиент деформации также может привести к возникновению поляризации в следствие флексоэлектрического эффекта. Микроскопическое теория флексоэлектрического эффекта для случая

статического градиента деформации оказалось на 4 порядка меньше экспериментального значения для связи между амплитудами поляризации и градиента деформации в акустической волне для структур типа алмаза [104]. В пленках, практически всегда присутствуют упругие напряжения, поэтому этот эффект надо учитывать при наличии слабой поляризации. Носители тока в монокристаллической пленке образуются за счет дефектов роста пленок, в поликристаллической пленке возможны дефекты по анионной подсистеме на границах кристаллитов.

Цель исследования установить механизм проводимости и возможность существования тока проводимости и поляризации в замещенных пленках висмутового феррита граната, так как проводимость и ферроэлектричество это два исключаяющих фактора.

3.2. Оптическая и ИК спектроскопия

Состояния дефектов определены по ИК-спектрам. ИК-спектр поглощения поликристаллической пленки на стекле измерялся ИК-фурье-спектрометром FSM2202 в диапазоне частот 2000–7500 см^{-1} ; ниже 2000 см^{-1} стекло сильно поглощает дальнейшее ИК излучение (рисунок 3.1). Линия поглощения на частоте 3570 см^{-1} асимметрична и связана с колебаниями групп ОН. В воде колебания связей О-Н имеют три пика на частотах 3080 см^{-1} , 3440 см^{-1} и 3670 см^{-1} и качественно сохраняется симметрия относительно центрального пика [105]. Частота колебаний гидроксильных групп в молекуле воды увеличивается при нагревании в нормальных условиях [106]. В пленках частота не зависит от температуры до 500 К. Возможно группа ОН принадлежит к органическим соединениям, используемых в процессе синтеза пленок. Пленки получены разложением металлоорганического соединения из раствора. Слабый максимум поглощения на частоте 6020 см^{-1} (1,66 мкм) связан с расщепленным низкосимметричным кристаллическим полем ионов двухвалентного железа. Триплетное состояние $^5T_{2g}$ ионов Fe^{2+} в тетраэдре с триклинным искажением

решетки расщепляется на дублет 5E_g и синглет A_g . В модели кристаллического поля с параметрами $10Dq = 9500 \text{ см}^{-1}$, тригональным расщеплением $C = 500 \text{ см}^{-1}$, рассчитан электронный переход к $A_g - {}^5E_g$ на длине волны 1,66 мкм в тетраэдре в феррите граната [107]. Проводимость обусловлена ионами двухвалентного железа. Пик поглощения на частоте 2750 см^{-1} соответствует симметричному валентному колебанию атомов C=N в метане, который образуется при разложении металлоорганических прекурсоров.

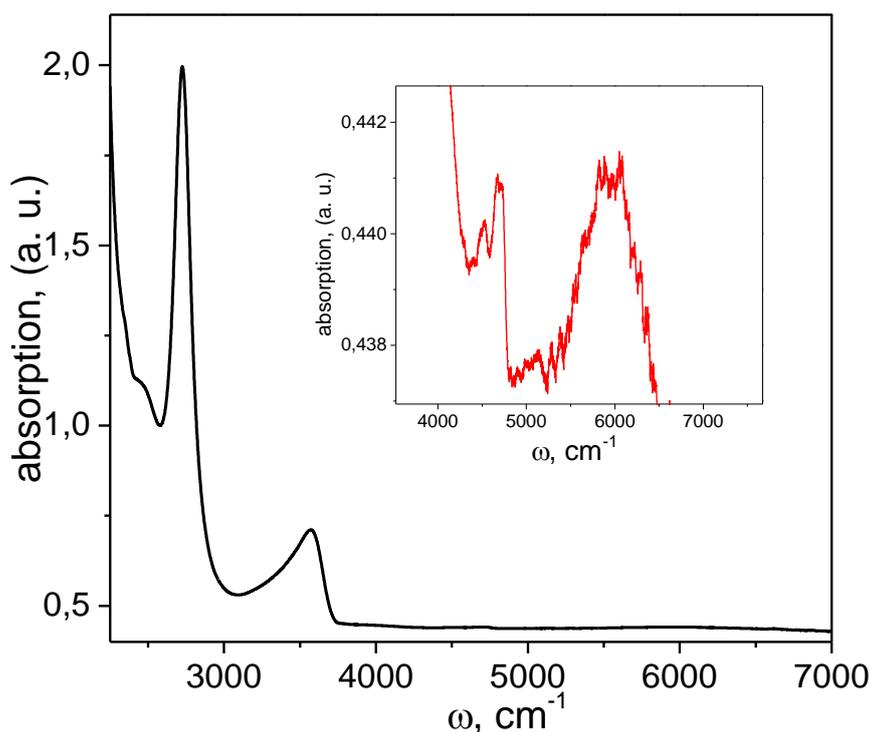


Рисунок 3.1 – Спектр ИК поглощения поликристаллической пленки на стеклянной подложке. На вставке спектр ИК поглощения в диапазоне 4000-7000 см^{-1} .

Спектр поглощения в оптическом диапазоне измерен на спектрофотометре Cary500Scan и представлен на рисунке 3.2. Ширина запрещенной зоны E_g определялась как разность порогов локализации электронов и дырок [108]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (3.1)$$

где A – подборочный параметр, $h\nu$ – энергия фотона, E_g – энергия оптической ширины запрещенной зоны, α – коэффициент поглощения. Энергия запрещенной зоны пленок определена по касательной на графике зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$) для прямозонных полупроводников (рисунок 3.2, а) и равна $E_g = 2,34$ эВ (для пленки на GGG), $E_g = 2,27$ эВ (для пленки на стекле).

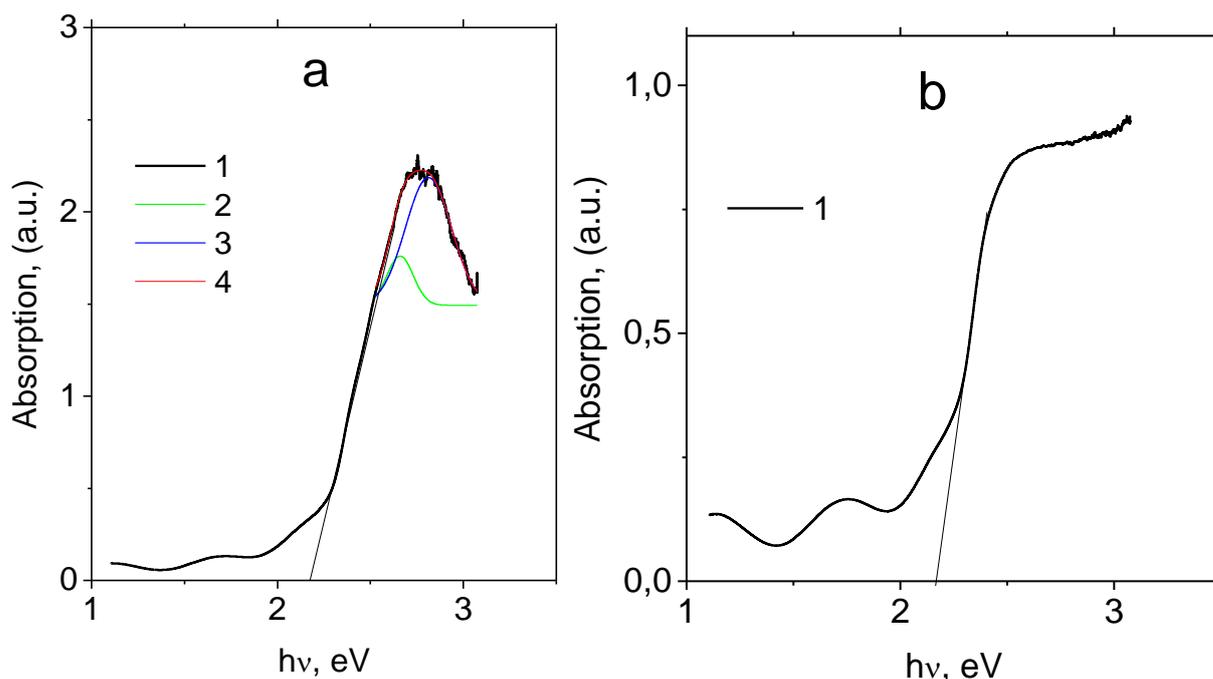


Рисунок 3.2 – Спектр оптического поглощения пленки $\text{Nd}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке GGG (1), функция Гаусса: пик 1 (2), пик 2 (3), сумма (4) (а) и пленки $\text{Nd}_1\text{Bi}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Nd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ на стеклянной подложке (б).

В пленках на гранате с небольшим содержанием неодима 16% в зоне проводимости наблюдается максимум. Этот максимум состоит из двух пиков с энергиями 2,66 эВ and 2,81 эВ, которые обусловлены электронными переходами на ионах Nd^{3+} с $^4\text{I}_{4/2} - ^4\text{G}_{9/2}$ и $^4\text{I}_{4/2} - ^4\text{G}_{11/2}$ [109]. С ростом концентрации ионов неодима расщепление термов исчезает в результате гибридизации электронных состояний с ионами железа и образования зонных состояний. Замещение висмута неодимом приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с $E_g = 2,85$ эВ [110]. Согласно расчетам из первых

принципов полностью релятивистским методом, основанным на теории функционала плотности [111, 56] подзоны висмута с $6P$ $J=1/2$ and $J=3/2$ расщепляются на $dE=1,3$ эВ. Ширина нижней подзоны составляет 1 эВ и минимум поглощения должен наблюдаться выше 4 эВ. В пленках в запрещенной зоне наблюдаются небольшие максимумы поглощения на частотах $\omega_1=9300$ см^{-1} ($E_1=1,15$ эВ) and $\omega_2=14100$ см^{-1} ($E_2=1,74$ эВ). Электронные переходы между мультиплетами Nd^{3+} в GGG в этом частотном диапазоне отсутствуют [109] и существуют низкочастотные переходы на ионах железа ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, {}^4E, {}^4T_1$ в YGG:Fe (6,2 at. %) в октаэдрических позициях с $E_1=1,3$ эВ и $E_2=1,77$ эВ [112]. Наличие этих переходов указывает, что данные соединения относятся к Моттовским полупроводникам с зарядовой щелью, формируемой ионами кислорода. Перенос заряда идет через Fe-O-Fe. Наличие вакансий по кислороду приведет к увеличению проводимости.

3.3. Импеданс и емкость

Импедансная спектроскопия позволяет получить информацию о интерфейсе и электрических зарядах с разной степенью локализации. На рисунке 3.3 представлены активное $R=\text{Re}Z$ и реактивное части $X=\text{Im}Z$ импеданса пленки на GGG от температуры, измеренные в конфигурации, два контакта на поверхности пленки (переменный ток вдоль пленки). Температурное поведение $X(T)$ не зависит от частоты в интервале 10^3 - 10^6 Гц и нормированные значения реактивной части импеданса $X(T)/X(T=80 \text{ К})$ ложатся на одну кривую. В интервале температур 180-215 К реактивное сопротивление уменьшается на 5%, а активное сопротивление для частот $\omega > 100$ кГц увеличивается в два раза.

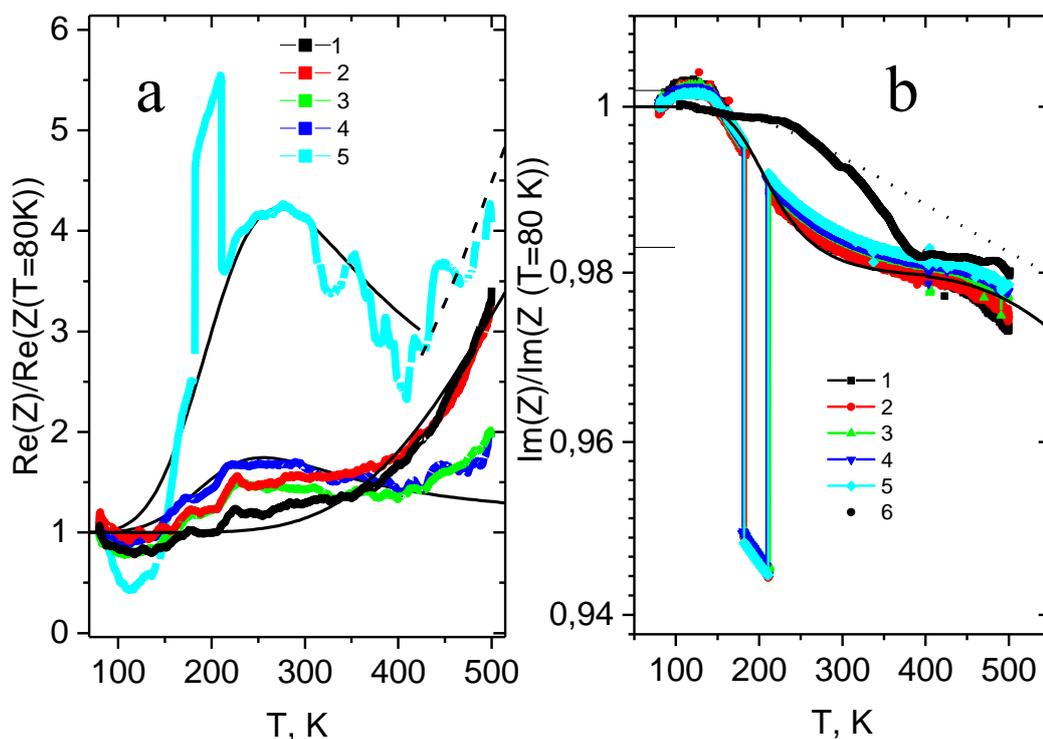


Рисунок 3.3 – Нормированные значения активного $\text{Re}(Z) / \text{Re}(Z(T = 80 \text{ K}))$ (a) и реактивного $\text{Im}(Z) / \text{Im}(Z(T = 80 \text{ K}))$ (b) сопротивления монокристаллической пленки на подложке GGG в зависимости от температуры на частотах: $\omega = 5$ кГц (1), 10 кГц (2), 50 кГц (3), 100 кГц (4), 300 кГц (5). Нормированные значения емкости $C(T = 80 \text{ K}) / C(T)$ (6) в зависимости от температуры на частоте $\omega = 5$ кГц (b). Подгоночная функция по модели Дебая (формулы (3.2)) (сплошные линии).

В этой области температур коэффициент теплового расширения имеет экстремум и смягчается мода колебаний октаэдров в $\text{Y}_{1.8}\text{Vi}_{1.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$. Качественно экспериментальные данные можно описать в модели Дебая:

$$\text{Re} Z(\omega) = \frac{A}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{B}{1+(\omega\tau_2)^2}, \quad \text{Im} Z(\omega) = \frac{A\omega\tau_1}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{B\omega\tau_2}{1+(\omega\tau_2)^2} \quad (3.2)$$

где параметры A , B остаются постоянными, $\tau_{1,2}$ времена релаксации, температурная зависимость которых описывается экспонентой $\tau_{1,2} = \tau_{1,2,0} \exp(\Delta E_{1,2}/T)$ с энергией активации $\Delta E_1 = 69$ мВ (560 см^{-1}), $\Delta E_2 = 180$ мВ (1450 см^{-1}). Наименьшее значение энергии активации связано с колебаниями октаэдрической

группы в $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$. Величина ΔE_2 характеризует энергию градиента упругих напряжений в пленке.

Температурное поведение емкости $C(T=80K)/C(T)$ и реактивного сопротивления (рисунок 3.3, b) качественно отличаются. Это отличие вызвано изменением индуктивности, так как реактивная часть импеданса обусловлена емкостью и индуктивностью. Индуктивный вклад возникает в результате изменения магнитной индукции $dB/dt=dM/dt$, которая связана с поляризацией $M=aP+bP^2$ посредством магнитоэлектрического взаимодействия. ЭДС индукции $\varepsilon_i=-d\Phi/dt=c+dP$ определяется тензором линейного и квадратичного МЭ взаимодействия. Скачок в индуктивности в интервале 180-215 К связан с максимальным значением МЭ взаимодействия.

Компоненты импеданса для поликристаллической пленки на стекле до 225 К не зависят от температуры, обнаруживают скачок при 302 К с небольшой аномалией при 370 К (рисунок 3.4). Выше 150 К в реактивную часть импеданса добавляется индуктивный вклад, так отличие $[X(T)/X(T=80)]-[C(T=80)/C(T)]$ составляет 0,6 %, что в два раза меньше, по сравнению с пленкой на гранате. Тензор МЭ взаимодействия меняет знак в поликристаллической пленке выше комнатной температуры, что приведет к изменению знака индуктивности. Выше 300 К температурная зависимость компонент импеданса описывается в модели Дебая (3.2) с той же самой энергией активацией, как на GGG. Это указывает, что аномалия импеданса и время релаксации не зависит от типа подложки и имеют единый механизм. Скачок импеданса вызван индуктивным вкладом, и температура скачка согласуется с температурой максимума тензора МЭ вдоль пленки.

Реактивная часть импеданса на два порядка превышает сопротивление на переменном токе, поэтому частотная зависимость импеданса качественно совпадает с $Im(Z)$. Для $T=300$ К в диапазоне частот $10^2 - 10^6$ Гц, при $\omega\tau \gg 1$ выражение (1) сводится к виду $Im(Z)=A/\omega\tau$. В модели эквивалентных схем годограф импеданса пленки на стекле описывается одним RC контуром (рисунок 3.5). Из годографа импеданса определим время релаксации $\tau=RC$, $\tau=0,08$ с при

$T=340$ К и $\tau=0,003$ с при 380 К (рисунок 3.5, b). Величины времен релаксации типичны для миграционной электронной поляризации.

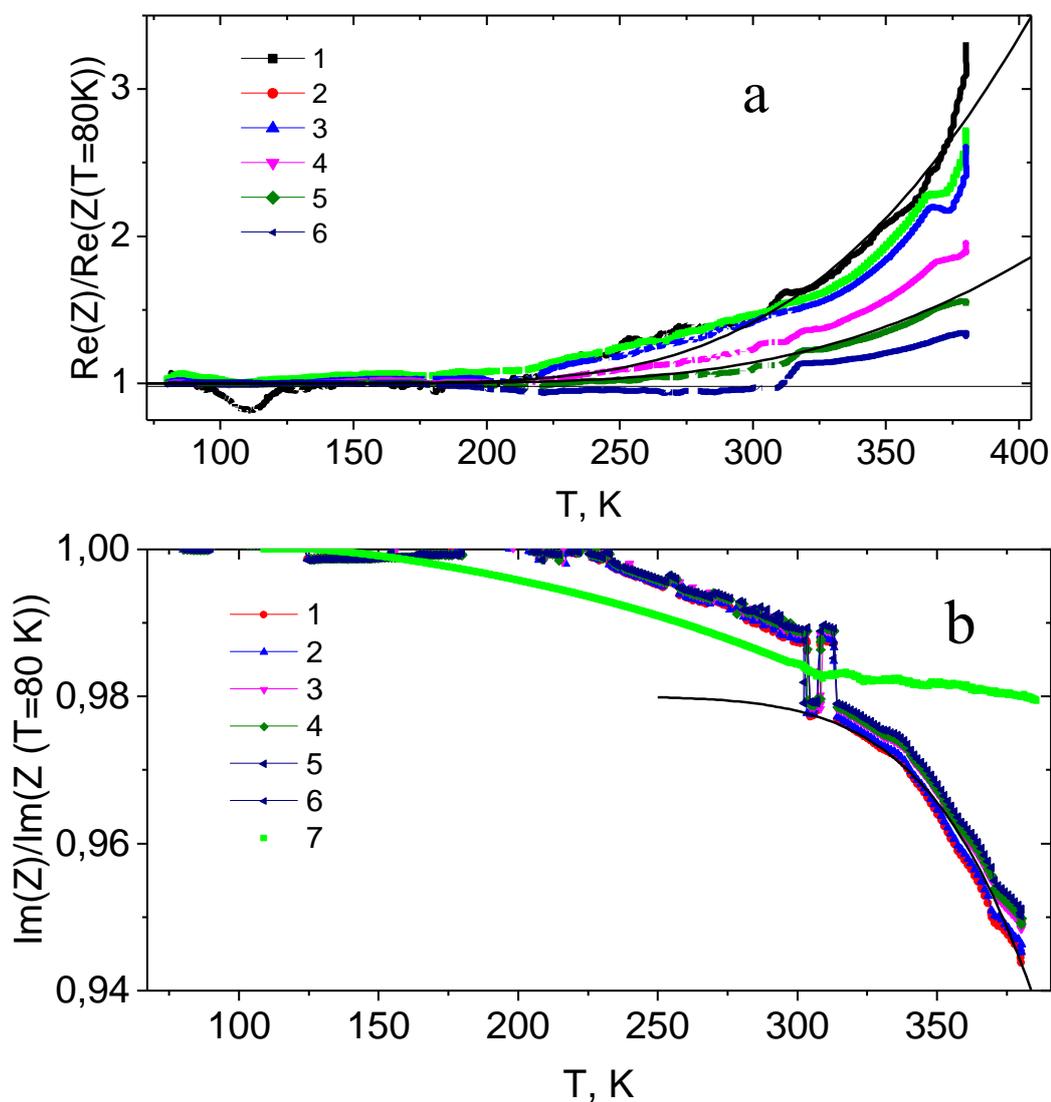


Рисунок 3.4. – Нормированные значения активного $\text{Re}(Z)/\text{Re}(Z(T=80\text{K}))$ (a) и реактивного $\text{Im}(Z)/\text{Im}(Z(T=80\text{K}))$ (b) сопротивления поликристаллической пленки на стеклянной подложке в зависимости от температуры на частотах: $\omega = 1$ кГц (1), 5 кГц (2), 10 кГц (3), 50 кГц (4), 100 кГц (5), 300 кГц (6). Нормированные значения емкости $C(T=80\text{K})/C(T)$ (7) в зависимости от температуры на частоте $\omega = 5$ кГц (b). Подгоночная функция по модели Дебая (формула (3.2)) (сплошная линия).

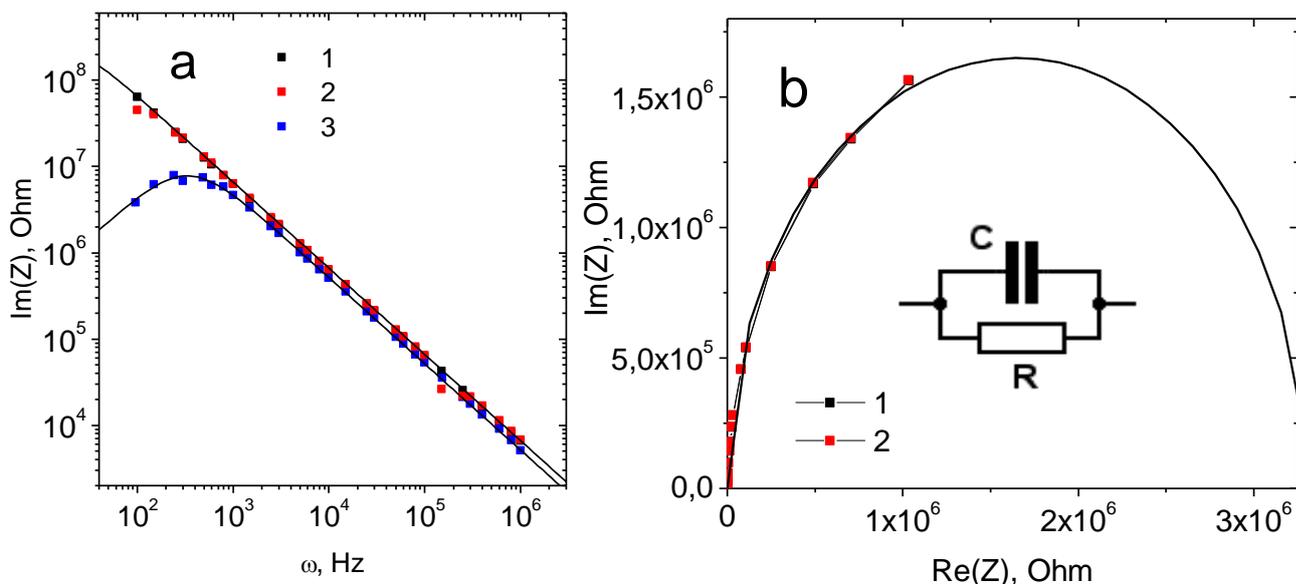


Рисунок 3.5. – Реактивная часть импеданса пленки на стеклянной подложке в зависимости от частоты при $T = 300$ К (1), 340 К (2), 380 К (3) (а). Годограф импеданса пленки без магнитного поля (1) и в магнитном поле (2) при $T = 340$ К. Эквивалентная цепь (сплошная линия) (b).

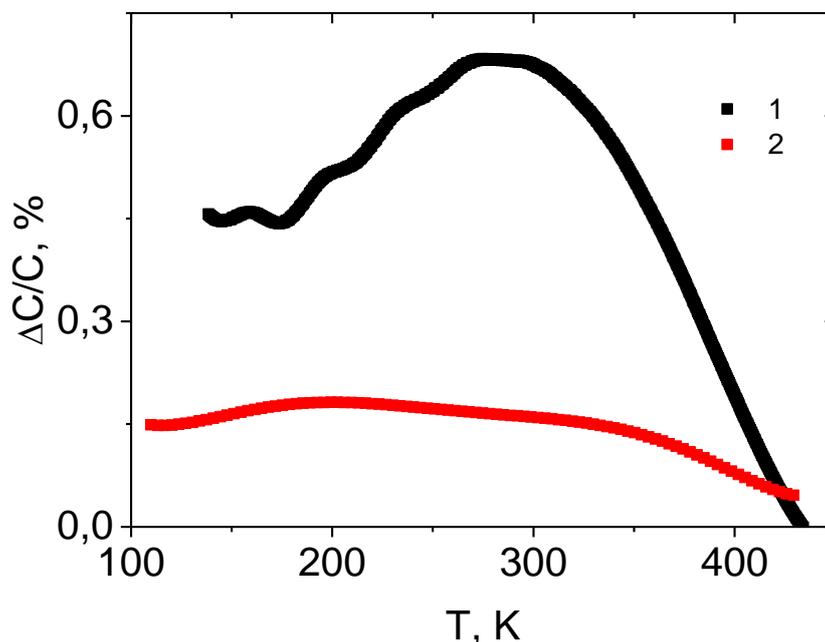


Рисунок 3.6. – Магнитоёмкость $\Delta C / C$ пленки на стеклянной подложке (1) и на подложке GGG (2) в зависимости от температуры на частоте $\omega = 100$ кГц.

На рисунке 3.6. представлена магнитоёмкость $\Delta C/C = (C(H) - C(0))/C(0)$ для пленки на GGG и стекле. Температуры широкого максимума $\Delta C/C$ для пленки на

гранате при 200К и на стекле при 280 К совпадают с температурами максимумов тензоров магнитоэлектрического взаимодействия. Увеличение емкости в магнитном поле также связано с магнитоэлектрическим эффектом. Магнитоемкость исчезает в интервале 430-480 К при приближении к температуре магнитного фазового перехода.

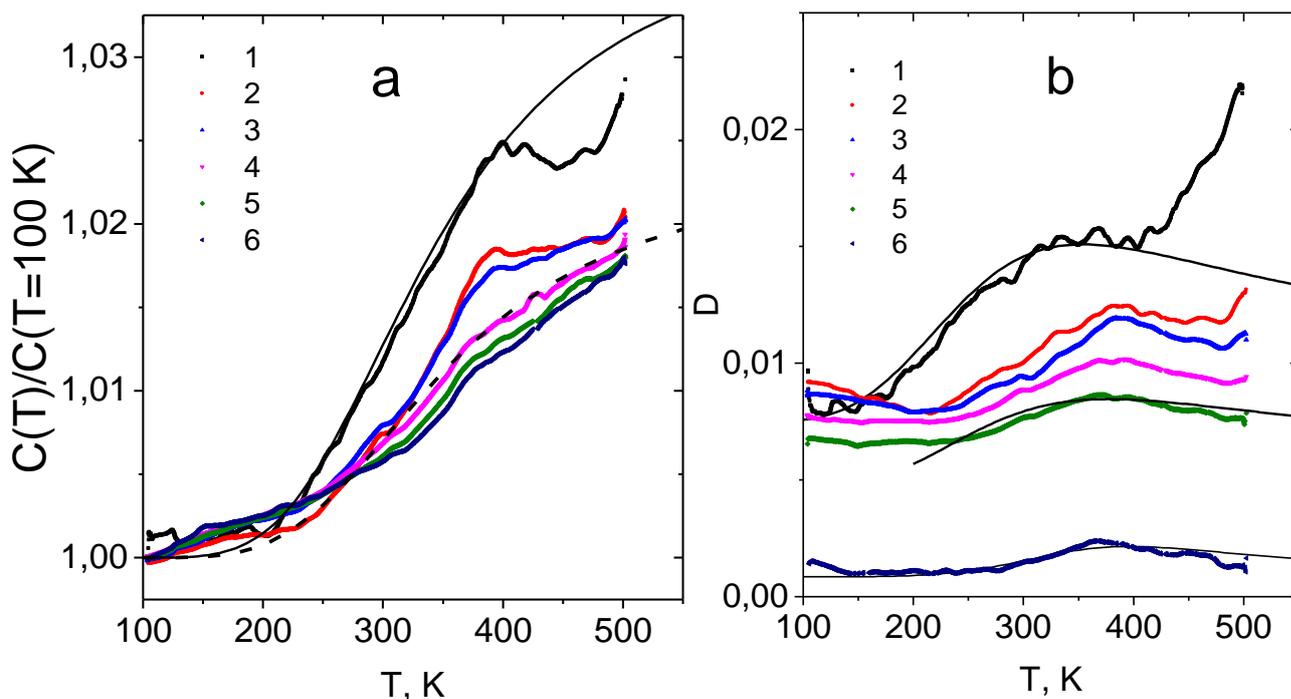


Рисунок 3.7 – Нормированные значения емкости относительно емкости при температуре $T = 100$ К (а) и тангенс диэлектрических потерь (б) пленки на GGG на частотах $\omega = 1$ кГц (1), 5 кГц (2), 10 кГц (3), 50 кГц (4), 100 кГц (5), 300 кГц (6) в зависимости от температуры. Подгоночная функция по модели Дебая (формула (3.4))(сплошные линии).

В области температур 370-390 К емкость на GGG имеет особенность в виде кинка и максимальные диэлектрические потери (рисунок 3.7). Поглощаемая мощность электромагнитного излучения падает с ростом частоты. При этих температурах 360-400 К наблюдается смягчение частоты колебаний октаэдров в $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ (Рисунок 2.10а), возможно, связанные со структурными искажениями висмутовых ферритов гранатов. Емкость и тангенс угла потерь опишем в модели Дебая:

$$\operatorname{Re} \varepsilon(\omega) = \frac{A}{1+(\omega\tau_1)^2} \quad \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{A\omega\tau_1}{1+(\omega\tau_1)^2} \quad (3.4)$$

где τ_1 время релаксации, температурная зависимость которого описывается законом Аррениуса $\tau_1 = \tau_0 \exp(\Delta E_1/kT)$ (рисунок 3.8) с энергией активации $\Delta E_1=70$ мВ, которая совпадает с частотой колебаний октаэдров 560 см^{-1} , и временем релаксации $\tau_1 = 10^{-3}$ с при $T=390$ К. Диэлектрические потери вызваны искажениями октаэдров и связаны с упругой подсистемой.

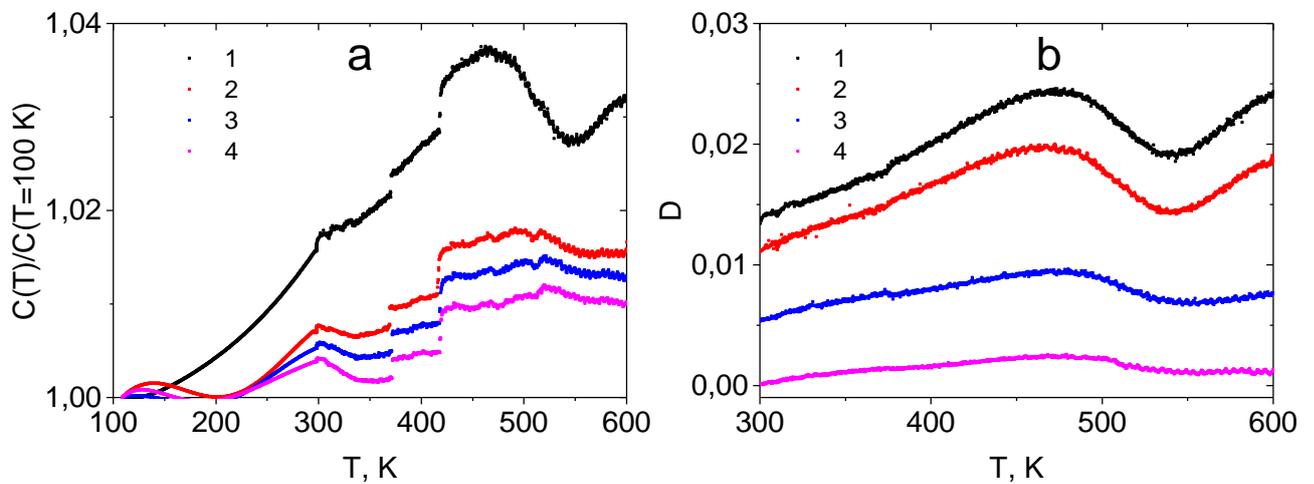


Рисунок 3.8 – Нормированное значение емкости на емкость при $T=100$ К (a) и тангенс угла диэлектрических потерь (b) пленки на стекле на частотах $\omega=5$ кГц (1), 50 кГц (2), 100 кГц (3), 300 кГц (4) от температуры.

Поликристаллическая пленка на стекле имеет несколько аномалий в емкости $C(T)$ при $T=300$ К, 375 К и 420 К (рисунок 3.8, b). Небольшие максимумы и скачки в $C(T)$ связаны с изменением коэффициента теплового расширения пленки относительно стекла [58]. Так при 420 К расширение пленки сменяется на сжатие. Температура аномалий диэлектрических характеристик при 375 К не зависят от типа подложки и связана с изменением кристаллического поля в октаэдрах. Аномалии диэлектрических характеристик при этой температуре свойственны самой пленке, и не зависят от типа подложки.

Высокотемпературный максимум $C(T)$ и $D(T)$ при $T \sim 475$ К существует в поликристаллической пленке на стекле и отсутствует в монокристаллической пленке. Возможно, эти аномалии связаны с миграционной электронной поляризацией на межзеренных границах.

Диэлектрические потери в результате миграционной электронной поляризации установим из частотной зависимости диэлектрической проницаемости. На рисунках 3.9 и 3.10 представлены частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь.

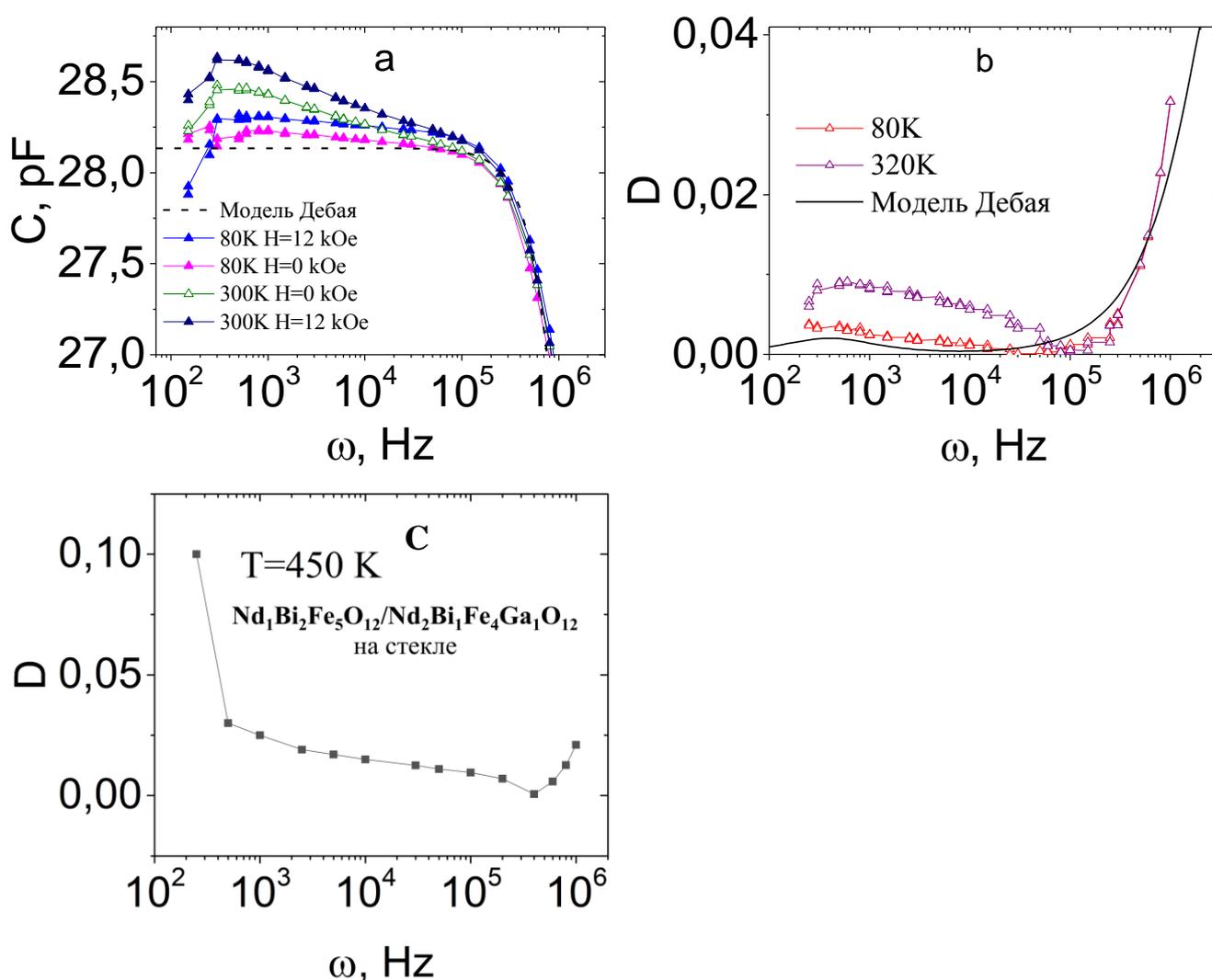


Рисунок 3.9 – Емкость пленки на стекле в магнитном поле и без поля (а) и тангенс угла диэлектрических потерь (б) от частоты при $T=80$ К, 300 К, 320 К, 450 К .

Модель Дебая с одним времени релаксации (сплошная линия) и с тремя временами релаксации (пунктир).

До комнатных температур дисперсия в $C(\omega)$ отсутствует до $\omega=10^5$ Гц в обеих пленках. В области высоких частот диэлектрическая проницаемость пленки как на гранате, так и на стекле хорошо описывается в модели Дебая (3.4) с временем релаксации $\tau=(1-3) 10^{-7}$ с и в низкочастотной области спектром времен релаксации с $\tau_1=3 10^{-4}$ с, $\tau_2=4 10^{-5}$ с, $\tau_3=2 10^{-7}$ с в области комнатных температур. При $T > 400$ К диэлектрические потери в низкочастотной области в несколько раз превышают потери в области высоких частот (рисунок 3.9) и уменьшаются, как в магнитном поле, так и при нагревании. Один из возможных механизмов диэлектрических потерь при высоких частотах обусловлен ферроэлектрическими доменными границами и при $T > 300$ К добавляется вклад от миграционной поляризации. Так частота колебаний магнитных доменных границ ω_d для иттрий-железного граната составляет $\omega_d \sim 10^6$ Гц, для менее совершенных кристаллов $\omega_d \sim 10^7$ Гц [114]. В пленках спектр колебаний доменных границ поляризации приобретает релаксационный характер.

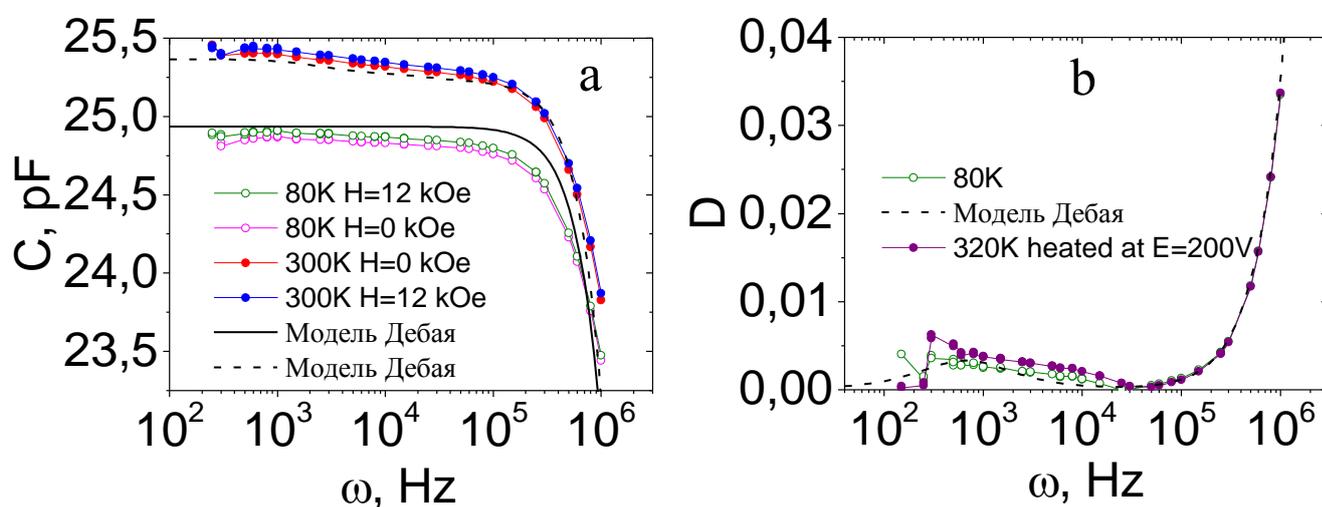


Рисунок 3.10 – Емкость пленки на гранате в магнитном поле и без поля (а) и тангенс угла диэлектрических потерь (b) от частоты при $T=80, 300$ К .

Диэлектрическая проницаемость в модели Дебая.

3.4. ВАХ и сопротивление

Температурные зависимости электросопротивления пленок на стекле и гранате, качественно отличаются ниже 400 К (рисунке 3.11). В монокристаллической пленке на гранате сопротивление скачком увеличивается, а в поликристаллической пленке на стекле проходит через максимум, обусловленный рассеянием носителей тока на флуктуациях дипольного момента. В монокристаллической пленке на GGG можно ограничиться двумя типами дефектов Fe^{2+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, которые образуют примесные состояния в запрещенной зоне с двумя энергиями активации. При нагреве химический потенциал проходит через один из уровней, что приводит к увеличению энергии активации с 0,043 эВ до 0,150 эВ.

Пленки высокоомные и проводимость обусловлена примесными состояниями $R/R_0 = \exp(\Delta E/kT)$. В пленках существует два типа тока, ток с переносом заряда и ток поляризации, который найдем из гистерезиса ВАХ.

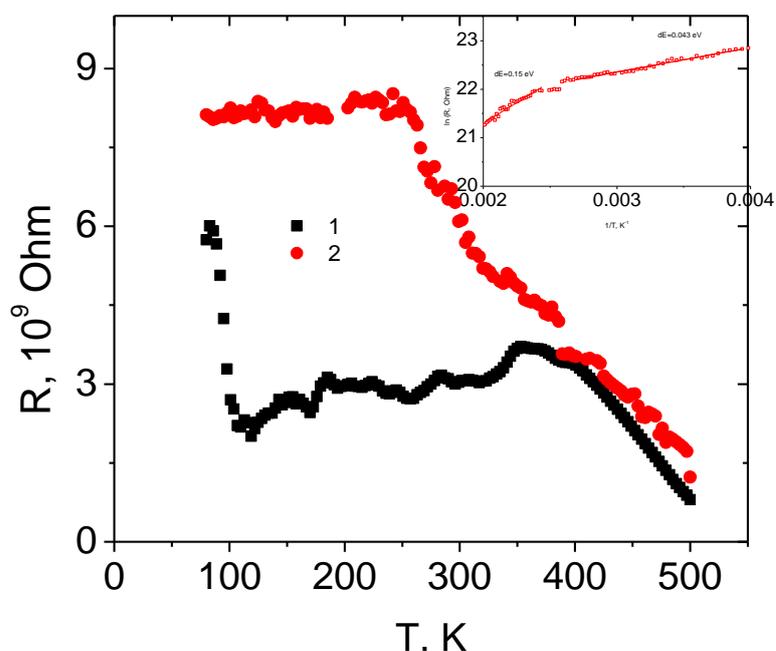


Рисунок 3.11 – Электросопротивление пленок на стекле (1) и на GGG (2) от температуры.

На рисунке 3.12 представлены ВАХ на гранате. ВАХ обнаруживают гистерезис, который смещен по осям напряжения и тока до 280 К в результате существования постоянного электрического поля, аналогично электретам. Поле смещение, определенное как асимметрия гистерезиса относительно нуля, проходит через максимум при нагревании и резко уменьшается при 280 К (рисунок 3.14). Уменьшение поля смещения в магнитном поле в два раза при низких температурах коррелирует по температуре с понижением кристаллической симметрии в железо-иттриевом гранате при $T=130$ К [66]. В интервале температур 150-250К поле смещение слабо зависит от магнитного поля, которое на порядок превышает поле насыщения намагниченности в пленках и не связано с доменными магнитными границами.

Гистерезис ВАХ наблюдается при разных напряжениях внешнего электрического поля (рисунки 3.12 и 3.14) и обусловлен ферроэлектрической поляризацией, создаваемой смещением ионов висмута и кислорода. Общий ток, проходящий через пленку, состоит из тока с переносом заряда I_{ch} , ток поляризации I_p , $I = I_{ch} + I_p$. Транспортный ток удовлетворяет закону Ома $I_{ch} = U/R$, $I_p = dP/dt$. В результате $I = U/R + I_p$ и ток поляризации $I_p = I - U/R$ проходит через максимум в интервале напряжений $(-U_{min} \text{ } U_{max})$ (вставка на рисунке 3.14 – а, б). Зависимость электрической поляризации от напряжения установим из соотношения $j = dP/dt = (dP/dU) (dU/dt)$; $P = \int j dU / (\frac{dU}{dt})$ с точностью до постоянного множителя.

Электрическая поляризация $P(U)$ выше 150 В выходит на насыщение (рисунок 3.13 - d). В поликристаллической пленке на стекле наблюдается гистерезис в $P(U)$ (рисунок 3.14 - d) и сдвиг фаз между током поляризации и внешним полем в этом температурном интервале (рисунок 3.14 - вставки). В поликристаллической пленке смещение доменной границы по направлению электрического поля отстает по фазе в результате их закрепления на межкристаллических границах.

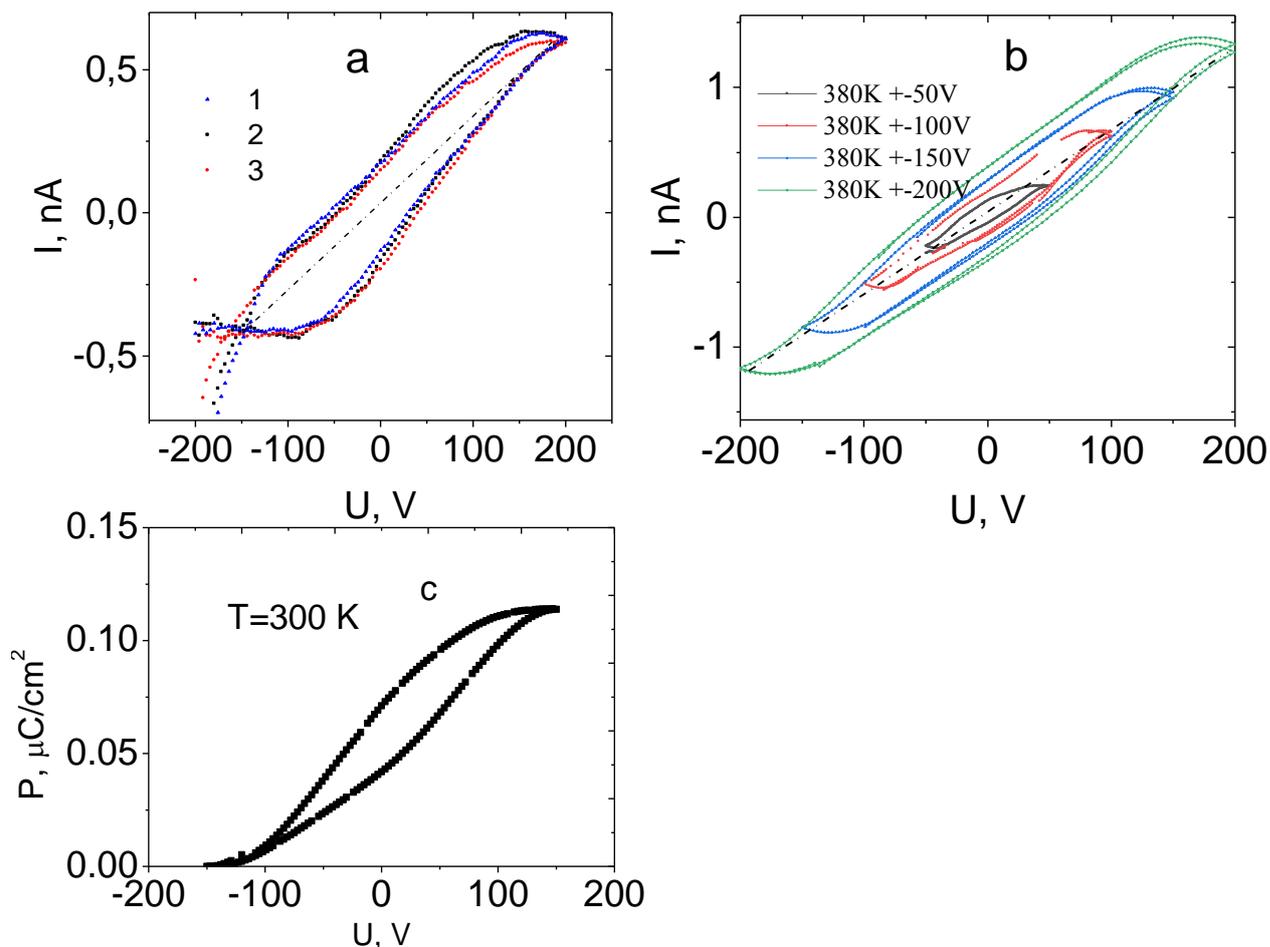


Рисунок 3.12 – ВАХ пленки на гранате при $T=120$ К, без поля $H=0$ (1), $H=12$ кЭ вдоль пленки (2), $H=12$ кЭ перпендикулярно пленке (3)(а), при $T=380$ К при различных напряжениях (b). Поляризация пленки на гранате от электрического напряжения при $T=300$ К, $U_m=150$ В (c).

Так эффективное коэрцитивное поле в поликристаллической пленке на 40% больше, чем на GGG (рисунок 3.13). Максимальные значения токов поляризации отличаются в полтора раза.

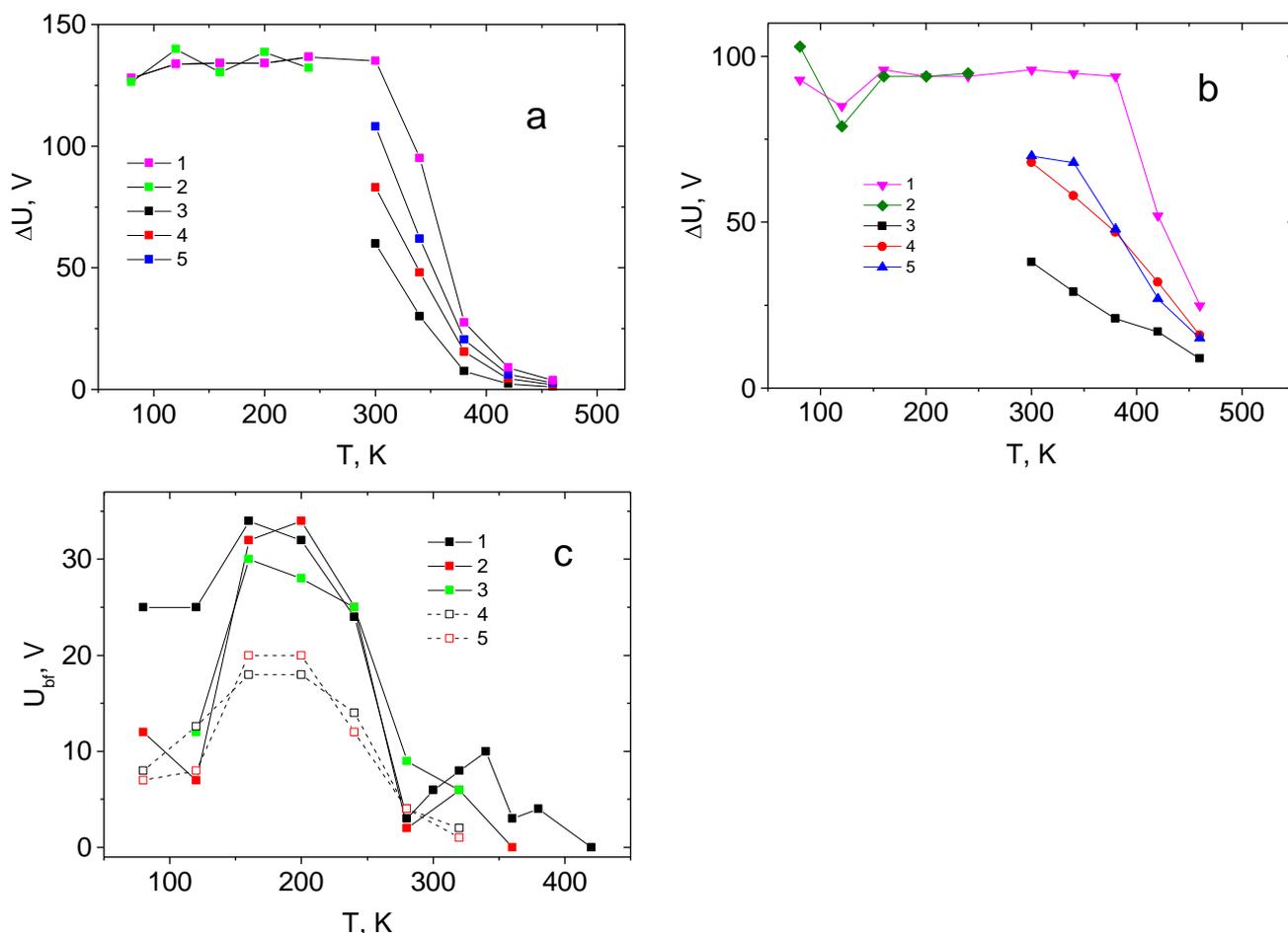


Рисунок 3.13 – Ширина гистерезиса ВАХ при нулевом токе пленки на стекле (а) и на гранате (b) от температуры без поля $H=0$ (1), в поле направленном перпендикулярно пленке $H=12$ кЭ (2) с $U_m=200$ В, при изменении напряжения от $-U_m$ к U_m , с $H=0$, $U_m=50$ В (3), 100 В (4), 150 В (5). Поле смещения для пленки на гранате без поля $H=0$ (1), в магнитном поле перпендикулярно пленке $H=12$ кЭ (2), вдоль пленки $H=12$ кЭ (3); для пленки на стекле без поля $H=0$ (4), в магнитном поле перпендикулярно пленке $H=12$ кЭ (5).

Гистерезис ВАХ пленки на GGG уменьшается на порядок при $T=460$ К. В поликристаллической пленке на стекле нелинейная зависимость $P(U)$ исчезает при $T>400$ К.

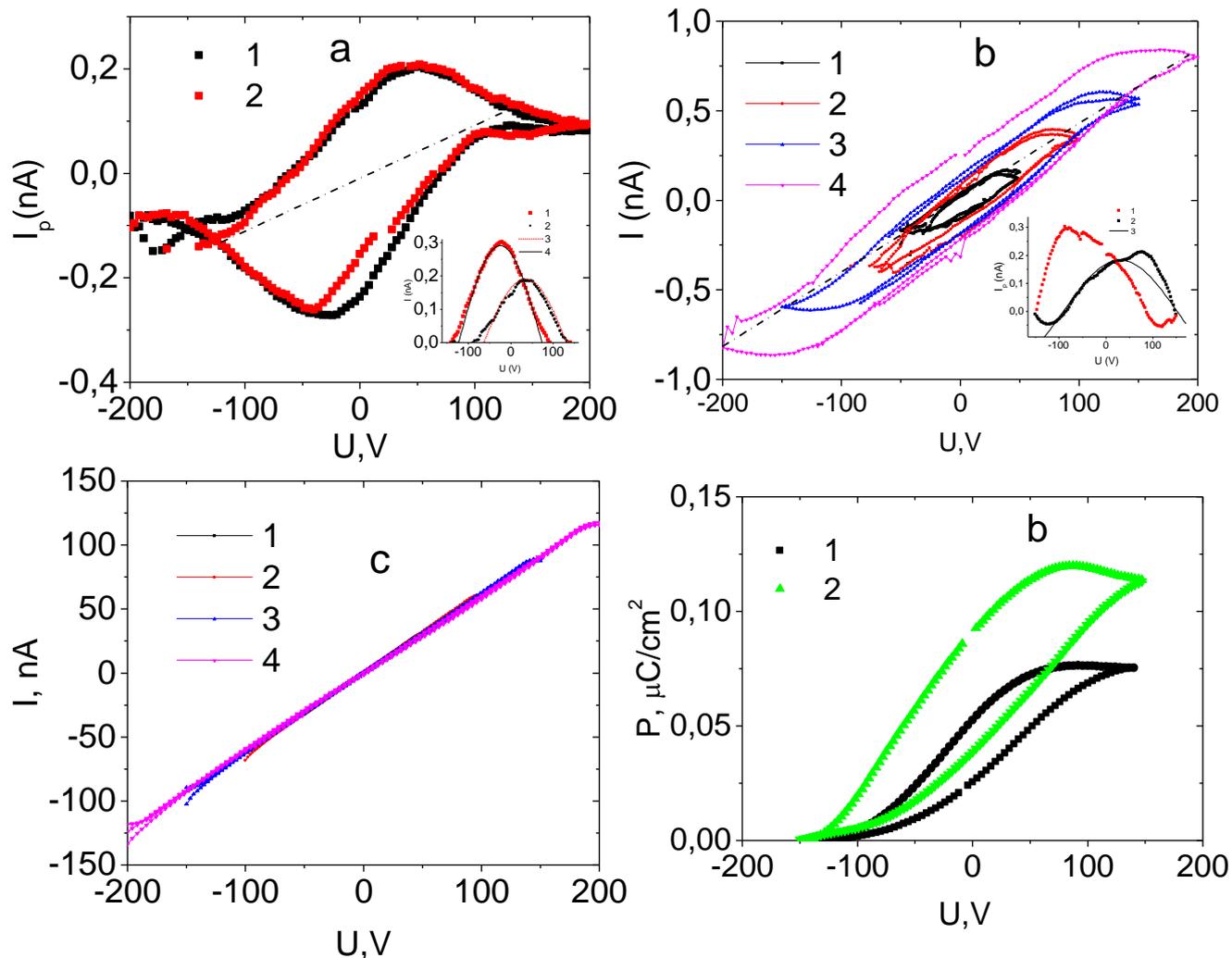


Рисунок 3.14 – ВАХ пленки на стекле при $T=120$ К, без поля $H=0$ (1), $H=12$ кЭ перпендикулярно пленке (2)(a), при $T=340$ К (b) при $T=460$ К (c) при различных напряжениях $U_m=50$ В (1), $U_m=100$ В (2), $U_m=150$ В (3), $U_m=200$ В (4).

Поляризация пленки на гранате от электрического напряжения при $T=120$ К (1), $T=340$ К (2) (d). На вставке (a): ток поляризации по абсолютной величине при $T=120$ К с ростом напряжения от -200 В до 200 В (1), с уменьшением напряжения от 200 В до -200 В (2). На вставке (b): ток поляризации по абсолютной величине при $T=340$ К с ростом напряжения от -200 В до 200 В (1), с уменьшением напряжения от 200 В до -200 В (2).

В монокристаллической пленке поляризация исчезает при более высокой температуре, чем в поликристаллической пленке.

3.5. Выводы

Установлены аномалии в температурном поведении емкости на двух типах пленках при 375 К, в области которых смягчаются моды колебаний октаэдров. Обнаружена магнитоёмкость пленок и температуры широких максимумов магнитоёмкости совпадают с максимумами поляризации в магнитном поле.

Найден активационный характер времени релаксации от температуры, связанных с решеточными модами колебаний ферритов граната. Выше комнатной температуры найден вклад миграционной поляризации со спектром времени релаксации из годографа импеданса и частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Обнаружены два токовых канала, включая ток переноса заряда и ток поляризации. Найден гистерезис ВАХ и гистерезис электрической поляризации. Гистерезис ВАХ обусловлен током поляризации.

Гистерезис ВАХ и электрическая поляризация в поликристаллической пленке исчезают при более низкой температуре, чем в монокристаллической пленке. В будущем такие пленки могут быть использованы в мемристорных устройствах, в коммутаторах для коммутации тока за счет электрической поляризации.

Глава 4. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, ИК СПЕКТРОСКОПИЯ и ВАХ В ПЛЕНКАХ $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [114-118]

4.1. Введение

Пленки феррит-гранатов с редкоземельными катионами обладают потенциальной возможностью использования в магнитооптике [119-121], в том числе магнитоплазмонной фотонике [122], для изготовления магнотных кристаллов [123]. Поликристаллические пленки уступают по характеристикам своим объемным аналогам, но они обнаруживают устойчивость к процессам формирования структур микроэлектроники на их основе. Пленки феррита граната с висмутом обнаруживают магнитоэлектрический эффект и свойства мультиферроиков [124, 125].

Трехвалентные ионы висмута имеют неподеленную электронную пару в $6s^2$ состоянии и перераспределение электронной плотности на Bi^{3+} вызовет изменение длины Bi-O связи и асимметричное расположение катионов железа относительно ионов висмута. Для выяснения роли ионов висмута в МЭ необходимо провести исследования магнитоэлектрического взаимодействия в феррите граната с редкоземельными элементами, например, в $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, который обладает колоссальным эффектом Фарадея в ближней ИК области [69, 122]. Исследования магнитооптических и магнитоэлектрических свойств на пленках $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ отсутствуют.

Нанокерамики YIG, приготовленные методом кручения под давлением обнаруживают большую дефектность, связанную с нарушением стехиометрии и валентного состояния катионов железа [126]. Двухвалентное состояние ионов железа образуется при легировании YIG четырехвалентными ионами, которые занимает октаэдрические позиции. Наличие ионов Fe^{2+} приводит к отрицательному магнитному дихроизму в Nb(YIG) [127]. Эти ионы образуют примесные состояния в запрещенной зоне и два канала проводимости в структуре феррита граната. Переходы электронов по подрешеткам ионов железа в тетра - и

октаэдрических позициях связаны с рождением магновов и с возможностью образования магнонного облака - ферронов при приближении к температуре магнитного фазового перехода. В этом случае транспортные характеристики будут зависеть от магнитного поля. Образование Fe^{2+} в ферритах гранатов возможно также в результате зарядовых флуктуаций. Так ферриты граната с церием обнаруживают зарядовые флуктуации $Ce^{+3} - Fe^{+3} = Ce^{+4} - Fe^{+2}$ с энергией щели 1,3 эВ [128]. На интерфейсе и на границах кристаллитов флуктуации кристаллического поля приведут к уменьшению щели. Флуктуации валентности при замещении иттрия церием могут привести к росту проводимости, по сравнению с $Y_3Fe_5O_{12}$.

Цель исследований установить и выяснить механизм магнитоэлектрического взаимодействия, примесные состояния ионов, возникающие в результате синтеза пленок, и ответственные за проводимость в поликристаллической пленке $Ce_3Fe_5O_{12}$.

4.2. Электрическая поляризация и магнитоэлектрический эффект в $Ce_3Fe_5O_{12}$

Слои номинального состава $Ce_3Fe_5O_{12}$ были получены методом ионно-лучевого распыления компактированных мишеней в виде смесей оксидов соответствующих металлов, весовые надбавки в которых определялись соотношением $Ce:Fe=3:5$ на подложку галлий гадолиниевого граната (GGG) [122]. Для стабилизации условий осаждения заданного катионного стехиометрического состава проводилась предварительная операция распыления мишени, длительность которой составляла от 100 до 150 минут и определялась на основе предварительных данных о катионном составе полученного осадка на тестовых подложках коммерческого кремния. Быстрый отжиг производился для предотвращения нежелательных диффузионных изменений в области интерфейсных границ. Пленка толщиной 400 нм поликристаллическая со средним размером зерна 60-70 нм, разупорядоченная, но упругосвязанная с подложкой GGG

представлена на Рисунке 4.1.

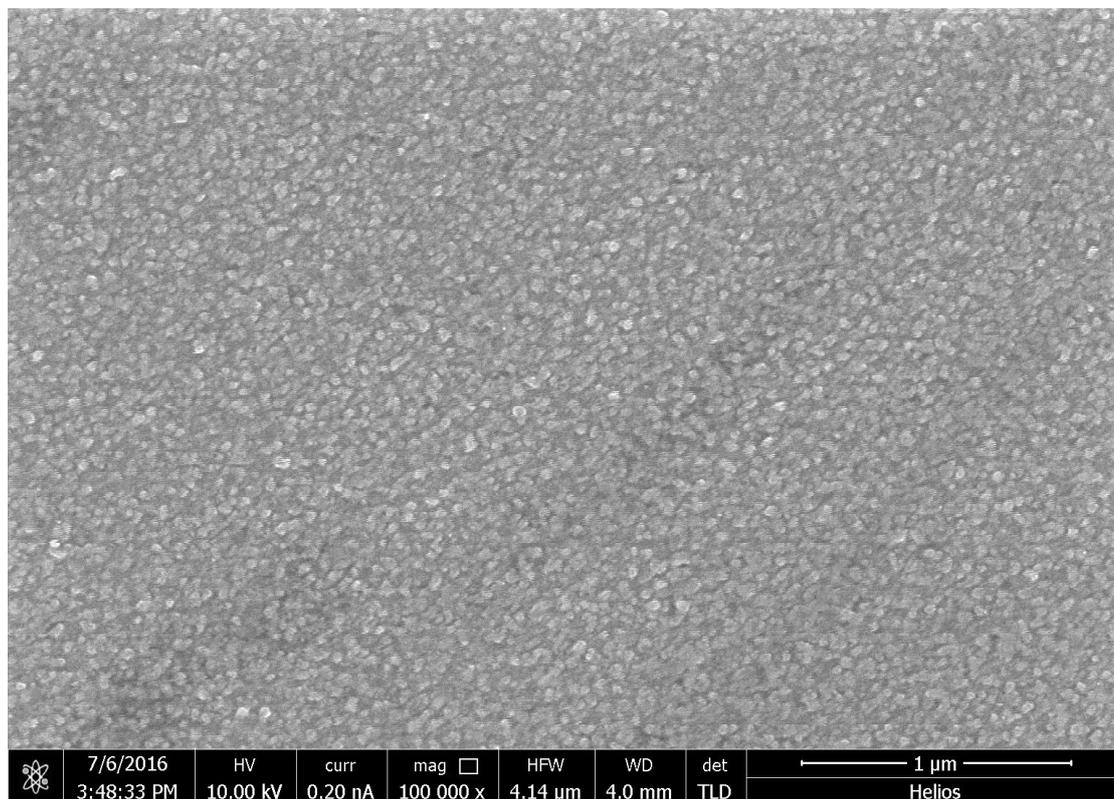


Рисунок 4.1 – Морфология поверхности пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Сравнительный анализ элементного состава подложки и пленки на подложке методом ХРИ (анализа характеристического рентгеновского спектра, возбуждаемого радиоактивным изотопом Америция) показал, что по сравнению с подложкой в слое содержатся атомы железа и церия.

Рентгенограмма пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ представлена на рисунке 4.2. Пленка $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладает кубической структурой с пространственной группы $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ (230) с преимущественной ориентацией в направлении (444). Параметр a элементарной кубической ячейки пленки имеет величину $a=1,234$ нм. Кристаллическая структура пленки заметно деформирована ($\Delta a = a_{\text{substrate}} - a_{\text{film}} = 0,05 \text{ \AA}$). В процентном отношении различие между параметрами решетки пленки и подложки составляет ~0,4%.

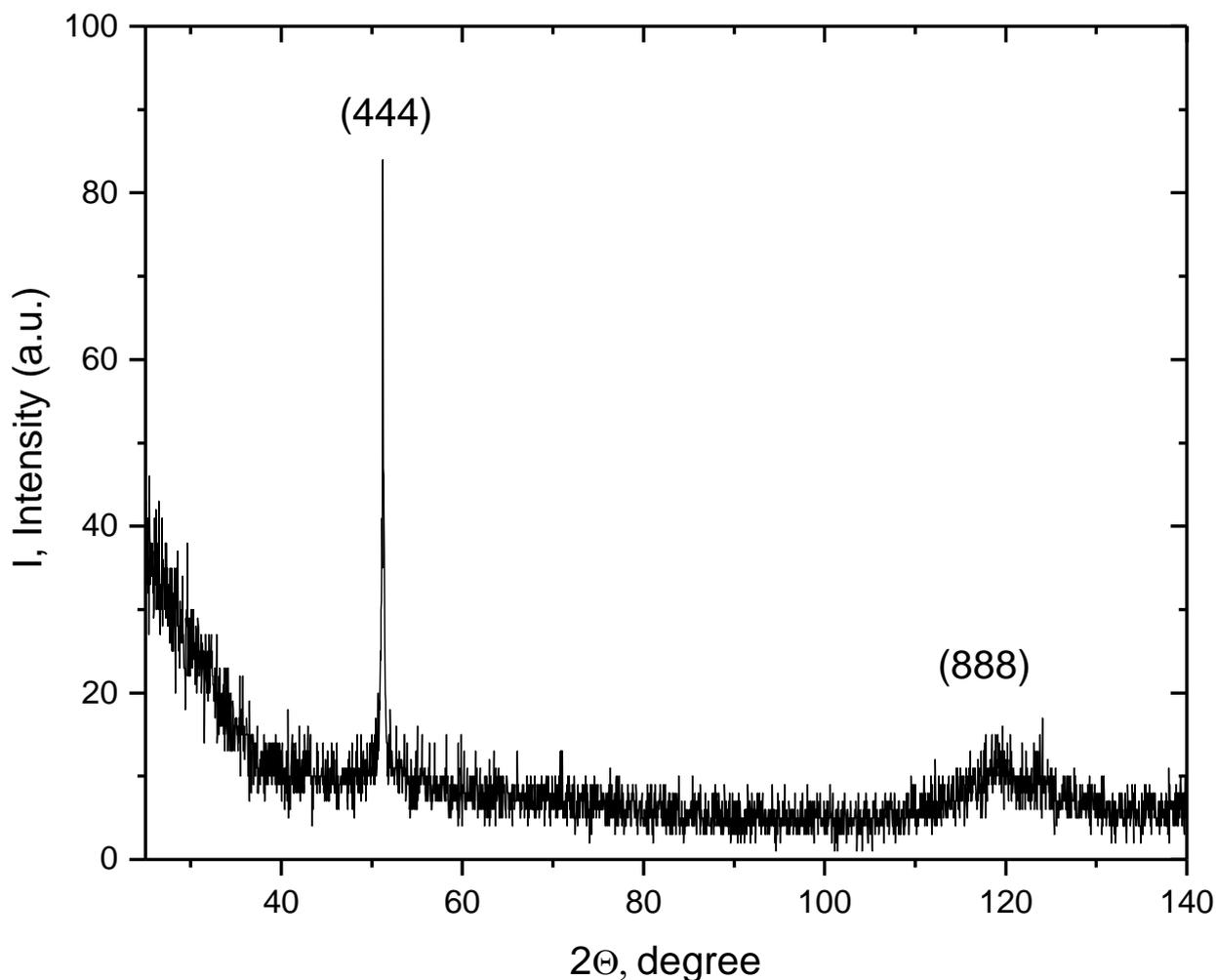


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Выше 160 К поляризация $P=P_0 \sin(\omega t)$ совпадает по фазе с внешним полем $E_{\text{ex}}=E_{0\text{ex}} \sin(\omega t)$ и удовлетворительно описывает экспериментальные результаты (рисунок 4.3). Пленка $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является параэлектриком и температурная зависимость электрической поляризации, найденной из пиротока (вставка на Рисунке 4.4), удовлетворительно описывается парапроцессом ионов церия $P \sim M_{\text{Ce}} \sim \lambda M_{\text{Fe}}/T$, $M_{\text{Fe}} \sim (1-T/T_c)^\beta$ до 300 К (рисунок 4.4).

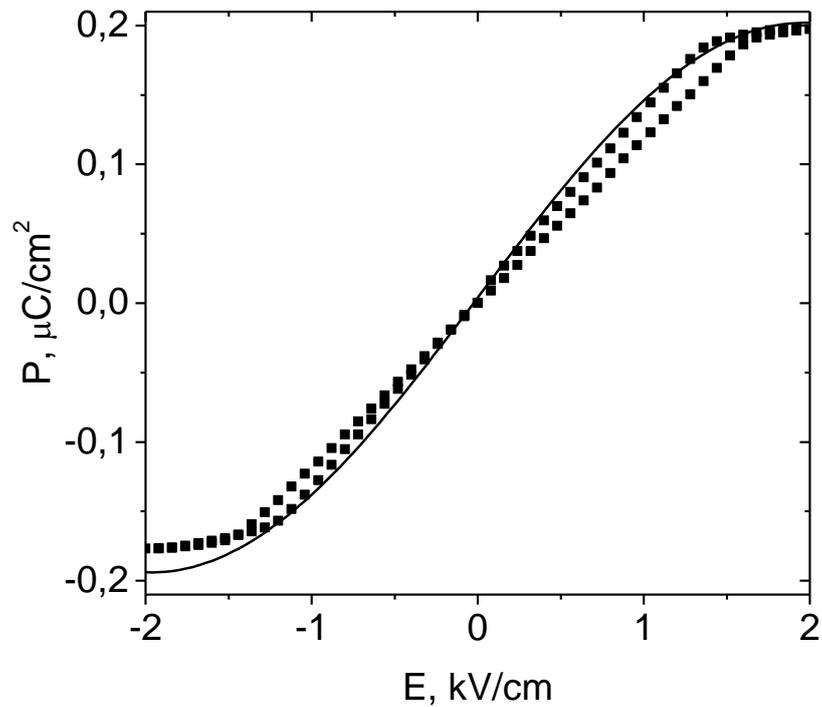


Рисунок 4.3 – Электрическая поляризация пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от электрического поля при двух циклах измерения при $T=200$ К. Подгоночная функция $P=P_0 \sin(\omega t)$ (сплошная линия).

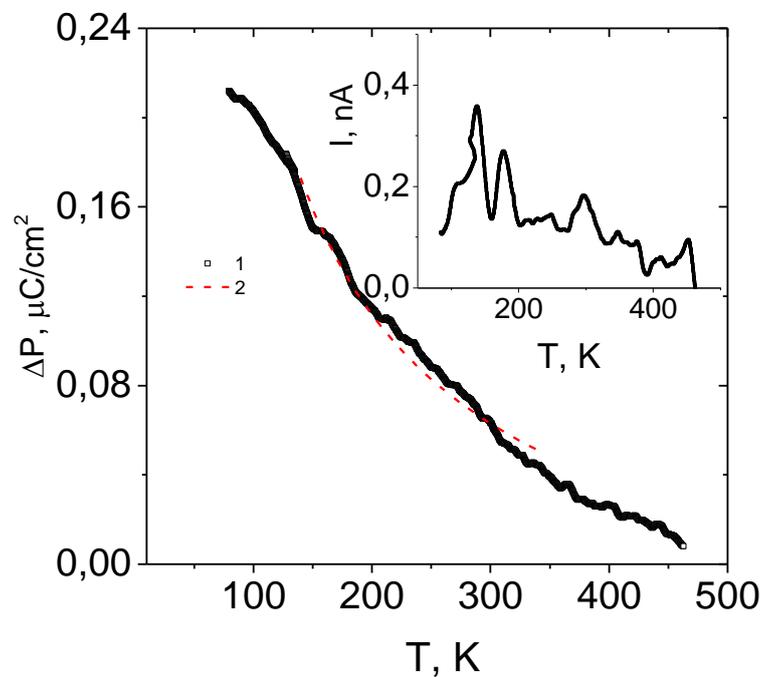


Рисунок 4.4 Изменение электрической поляризации пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от температуры. Подгоночная функция $\Delta P = P_0 (1 - T/T_c)^\beta / T$ с $\beta=0.5$, $T_c=550$ К (пунктирная линия). Вставка: пироток от температуры.

Электрическая поляризация от магнитного поля измерялась при двух ориентациях поля относительно пленки. На рисунке 4.5 представлены зависимости $P(H)$ для поликристаллической пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в интервале температур 80-360 К. Электрическая поляризация пленки, индуцируемая магнитным полем, описывается подгоночной функцией в виде суммы линейного и квадратичного МЭ взаимодействия в магнитном поле:

$$P = \alpha H + \frac{\gamma H^2}{(1 + dH^2)} \quad (4.1)$$

Функция (4.1) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты $P(H)$. Превалирование линейного и квадратичного вклада в МЭ определим из соотношения поляризации, измеренной при инверсии знака магнитного поля. На рисунке 4.6 приведена электрическая поляризация пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в магнитном поле 12 кЭ, направленном по нормали к пленке (диагональная компонента тензора) и вдоль пленки (недиагональная компонента тензора). До 160 К превалирует линейный магнитоэлектрический эффект с диагональной компонентой тензора, от 160 К до 240 К с недиагональной компонентой. Квадратичный МЭ с диагональной компонентой γ превалирует выше 160 К, а с недиагональной компонентой γ ниже 160 К. Возможно, это связано со спин-переориентационным переходом при 160 К. Так в $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ наблюдался спин-переориентационный переход при 170 К [129]. Микроскопический механизм взаимодействия намагниченности и электрической поляризации связан с редкоземельным ионом церия.

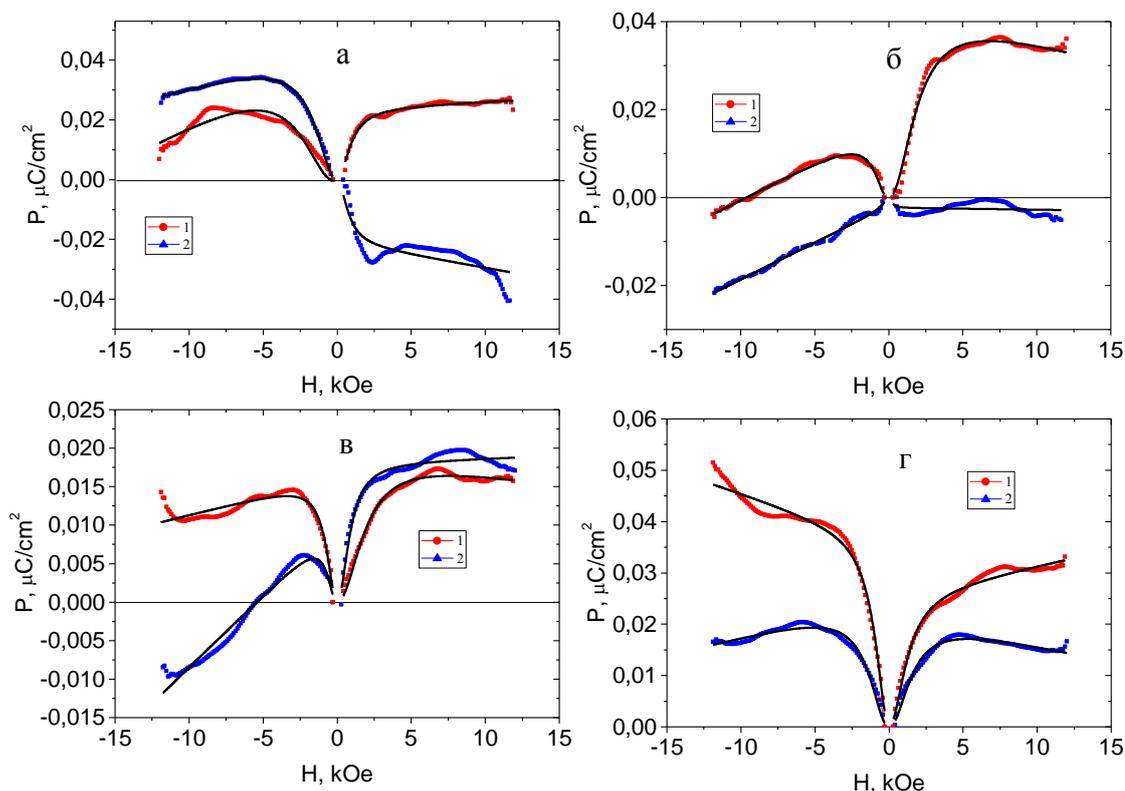


Рисунок 4.5 – Электрическая поляризация пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от магнитного поля, направленного по нормали к пленке (1) и вдоль пленки (2) при температурах $T=120$ К (а), 160 К (б), 280 К (в), 360 К (д). Подгоночная функция уравнения (4.1) (сплошная линия).

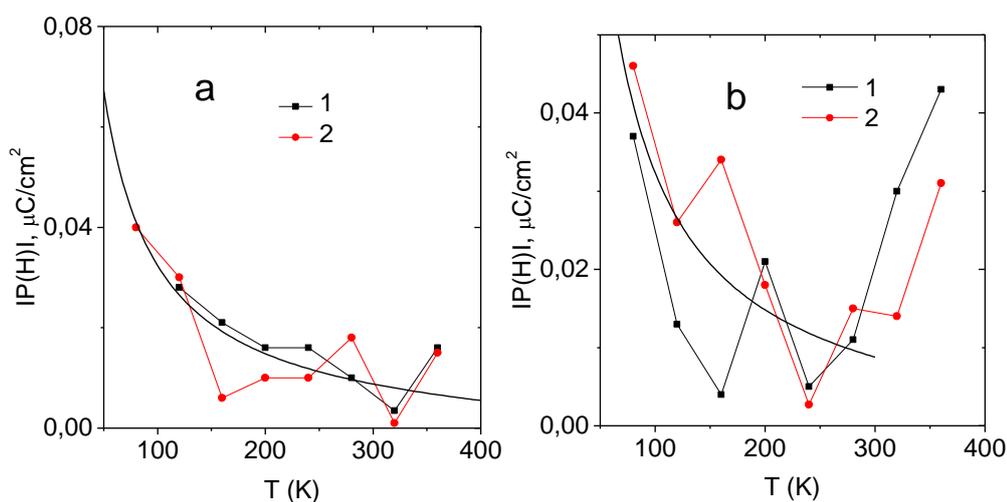


Рисунок 4.6 – Модуль электрической поляризации пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от температуры в магнитном поле 12 кЭ, направленном по нормали к пленке (а) и вдоль пленки (б) в полях $H=-12$ кЭ (1), $+12$ кЭ (2). Подгоночная функция $A \cdot H \cdot (1 - T/T_c)^\beta / T$ с параметром $A=1,6$ (сплошная линия).

4.3. Модель образования поляризации и МЭ.

Магнитоэлектрический гамильтониан в редкоземельных феррит - гранатах представляет собой комбинацию произведения компонент электрического поля E_α и неприводимых тензорных операторов C^k_q , определяемых нечетными параметрами кристаллического поля. Магнитоэлектрические поправки к спектру редкоземельного иона возникают из-за запутанности обменным полем состояний, образованных кристаллическим полем. Дипольный момент редкоземельного иона [130]:

$$d \approx \left(\frac{\mu_B H}{\Delta E} \right)^2 \frac{B_2^3}{W} d_0$$

где H - обменное поле $H = -\lambda M_{Fe}$, ΔE - энергия расщепления f - состояний кристаллическим полем, $W \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ энергия между основным $4f^N$ и возбужденным состоянием $4f^{N-1}5d$, B_2^3 - параметр нечетных компонент кристаллического поля. В примитивной ячейке содержится 12 редкоземельных ионов с дипольными моментами $\mathbf{P}(k+6) = -\mathbf{P}(k)$, $k = 1, 2, \dots, 6$, которые изображены на рисунке 4.7.

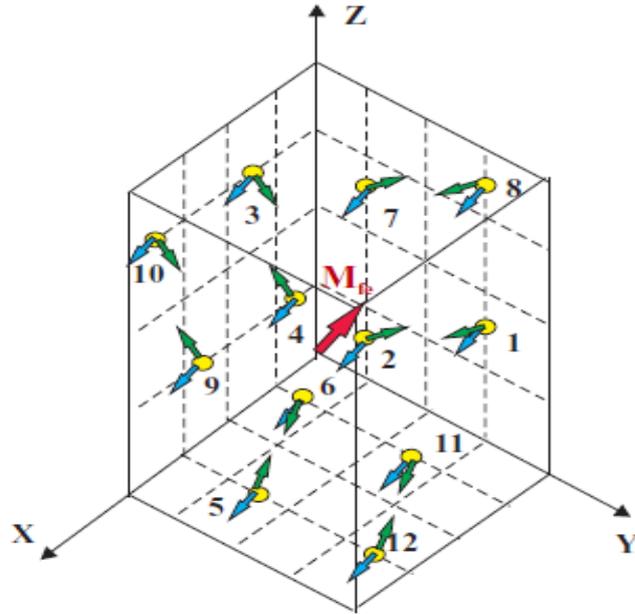


Рисунок 4.7 – Структура магнитных и электродипольных моментов иона Eu^{3+} в примитивной ячейке $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Красная стрелка показывает направление магнитного момента ионов железа M_{Fe} . Синие стрелки соответствуют магнитному моменту иона Eu^{3+} , а зеленые стрелки соответствуют электродипольным моментам иона Eu^{3+} . [130]:

Магнитоэлектрический эффект в феррит - гранатах связан с поляризуемостью редкоземельных ионов в додекаэдрических (c) позициях и 3-х валентных ионов железа в тетраэдрических (d) позициях.

Симметричный анализ редкоземельных ферритов-граната [131] выявил возможность образования электрической поляризации в пленках феррита-граната. Так как по мере роста пленки редкоземельные ионы занимают кристаллографические позиции, которые немного отличаются от положения равновесия в объемных образцах, это приводит к механическому градиенту напряжения, который характеризуется вектором \mathbf{K} . В результате инвариант магнитоэлектрического взаимодействия можно представить в виде [131]:

$$I \sim \sum_{k=1}^{12} E_z^{(k)} K_x^{(k)} H_x^{(k)} M_z^{(k)} \quad (9)$$

где M_z^k - магнитный момент редкоземельного иона, суммирование по 12 неэквивалентным позициям редкоземельного иона в примитивной ячейке феррита-граната. Для парамагнитной структуры редкоземельных ионов поляризация имеет вид:

$$P_i^{(k)} \sim \left(K^{(k)} H^{(k)} - K_i^{(k)} H_i^{(k)} \right) \eta_i^{9,1} \quad (10)$$

Здесь i обозначает x, y, z , $\eta_i^{9,1}$ - комбинации магнитных моментов редкоземельных ионов:

$$\eta_1^{v,1}(M^{(k)}) = M_x^{(3)} + M_x^{(4)}, \eta_2^{v,1}(M^{(k)}) = M_y^{(5)} + M_y^{(6)}, \eta_3^{v,1}(M^{(k)}) = M_z^{(1)} + M_z^{(2)} \quad (11)$$

Если градиент упругих напряжений в пленке незначительно меняется с температурой ниже комнатной, то температурная зависимость поляризации определяется парамагнетизмом ионов церия $P \sim M_{Ce} \sim \lambda M_{Fe} / T$, $M_{Fe} \sim (1-T/T_c)^\beta$ с $\beta=0.5$, $T_c=550$ К Эти оценки справедливы для парапроцесса. Изменение поляризации в магнитном поле $\Delta P = A H (1-T/T_c)^\beta / T$ удовлетворительно описывает экспериментальные результаты с $A=3.5$ (Рисунок 4.6).

В реальных образцах необходимо учитывать дефектность структуры, легирование и связанное с этим увеличение числа ионов Fe^{2+} , Fe^{4+} , занимающих октаэдрические позиции, которые также вносят свой вклад в магнитоэлектрические свойства ферритов - гранатов.

4.4. ИК спектроскопия, ВАХ и импеданс

Спектр поглощения в оптическом диапазоне измерен на спектрофотометре

Cary500Scan и представлен на рисунке 4.8. Ширина запрещенной зоны $E_g = 2,78$ эВ [59]. Замещение иттрия церием приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с YIG $3,1$ эВ. «Хвосты» в интервале $2-2,8$ эВ вызваны переходом электронов в кристаллическом поле тетраэдра с Fe^{3+} между мультиплетами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, {}^4A_1, {}^4E, {}^4T_2, {}^4T_1, {}^4E$. Электронный переход с переносом заряда $2p-3d$ между ионами железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях происходит при $2,8$ эВ.

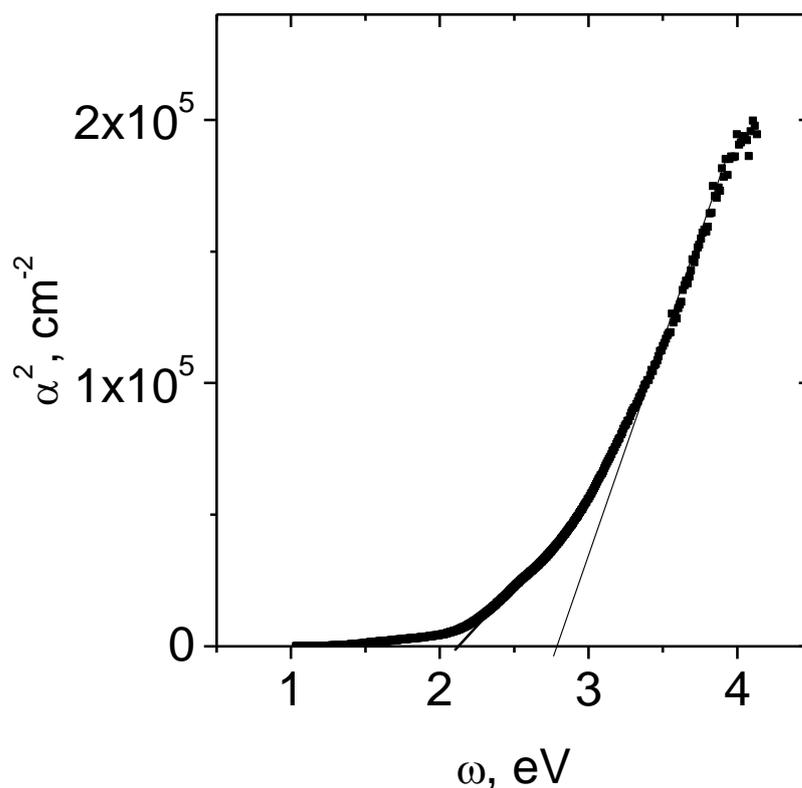


Рисунок 4.8 – Спектр поглощения пленки $Ce_3Fe_5O_{12}$ от энергии фотонов.

Дефектные заряженные состояния определим из ИК спектров (рисунок 4.9, а). В ИК спектре присутствуют две линии поглощения в области частот $\omega_1 \sim 5520$ cm^{-1} ($\lambda_1 \sim 1,5$ мкм) и $\omega_2 \sim 6800$ cm^{-1} ($\lambda_1 \sim 1,8$ мкм). Одна линия на частоте ω_1 исчезает при 275 К, другая на частоте ω_2 в области температур ($360 - 400$) К. Две линии перехода на длинах волн $1,95$ мкм и $2,15$ мкм наблюдались в $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG), легированным четырехвалентными ионами Zr [133] и Pb [134]. В работе [94] предложено объяснение, связанное с оптическими переходами в двухвалентном

ионе железа, расщепленными низкосимметричным кристаллическим полем. Триpletное ${}^5T_{2g}$ состояние ионов Fe^{2+} в октаэдре (тетраэдре) с триклинным искажением решетки расщепляется на дублет ${}^5E_{g1}$ и синглет A_g . В модели кристаллического поля с параметрами $10D_q=9500\text{ см}^{-1}$, тригонального расщепления $C=500\text{ см}^{-1}$ вычислен электронный переход на $A_g - {}^5E_g$ на длине волны 1,54 мкм в октаэдре и на 1,66 мкм в тетраэдре. Длины волн зависят от параметров кристаллического поля и расположения ионов Fe^{2+} от дефектов. С изменением симметрии от тригональной к кубической эти переходы исчезают. В $(Y_{1-x}Ce_x)Fe_5O_{12}$ кристаллическая симметрия выше 170 К не меняется [120]. Можно предположить, что и в пленках $Ce_3Fe_5O_{12}$ кристаллические фазовые переходы отсутствуют при нагревании.

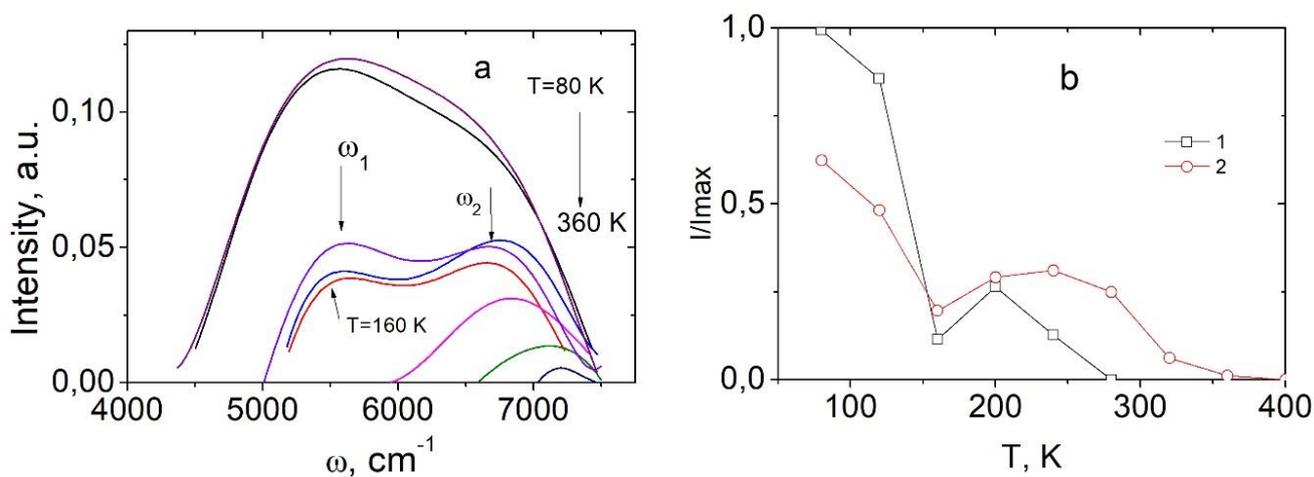


Рисунок 4.9 – ИК поглощение пленки $Ce_3Fe_5O_{12}$ в частотном интервале 4500-7500 cm^{-1} (a): 120К (1), 160 К (2), 240 К (3), 280 К (4), 320 К (5), 360 К (6), 200 К (7), 80 К (8). Интенсивность поглощения на частотах ω_1 (1) и ω_2 (2) от температуры (b).

Электронные переходы могут быть обусловлены зарядовыми флуктуациями ионов церия $Ce^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Fe^{2+}$ с энергией перезарядки ионов 1,2 эВ в объеме кристалла. На поверхности пленки или вблизи дефектов с нарушением координационного числа ближайших соседей могут существовать ионы Ce^{4+} , Fe^{2+} , которые обнаружены Мессбауровским методом в тетраэдрах [121]. Согласно первопринципным расчетам, энергия для перераспределения зарядов на Ce-O

связи находится в интервале 0,54-0,7 эВ [122]. Ионный радиус церия Ce^{3+} (1,14 Å) больше радиуса Ce^{4+} (0,97 Å) и радиус Fe^{2+} (0,63 Å) превышает Fe^{3+} (0,49 Å) в тетраэдрическом узле. Передача заряда индуцирует сокращение длины связи Ce–O. Дипольные электронные переходы d-f типа между ионами Fe^{2+} в тетраэдрических (октаэдрических) позициях и Ce^{4+} образуют две линии поглощения.

Линия поглощения на частоте ω_1 исчезает при 275 К в результате смещения ионов церия в додекаэдрических позициях при деформации пленки относительно подложки. Так в Ce:YIG/GGG коэффициент теплового расширения пленки растет быстрее по сравнению с подложкой при $T > 170$ К, проходит через максимум при 210 К и меняет знак при 284 К. Увеличение длины связи делает энергетически невыгодным перезарядку ионов Ce^{4+} , Fe^{2+} . Аналогичная ситуация возникает для ионов Fe^{2+} в октаэдре, где выше 360 К исчезает переход на частоте ω_2 . Возможно, это связано с деформацией октаэдров и с изменением кристаллического поля, которое реализуется в $\text{Y}_{1.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ со смягчением моды колебаний октаэдров при 400 К.

Температура 160 К, при которой интенсивность ИК поглощения пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ резко уменьшается (рисунок 4.9, b), коррелирует с температурой спин-переориентационного перехода 170 К в $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [120]. Пленки при замещении иттрия церием Ce:YIG/GGG обнаруживают ромбоэдрическое искажение и изменение взаимного расположения октаэдров и тетраэдров [120, 124]. Тетраэдры более подвержены деформации, чем октаэдры. Изменение угла ромбоэдрического искажения меняет угол между связями Fe^{2+} - O и O - Ce^{4+} и величину потенциального барьера при туннелировании электронов между катионами. Резкое уменьшение интенсивности электронных переходов в ИК спектрах вызвано уменьшением коэффициентов туннелирования $D_1/D_2 = \exp(\Delta_2 - \Delta_1) \sim 5$ в окрестности 160 К.

Электросопротивление измерено четырехзондовым методом. Пленка является высокоомной и регистрация сопротивления начинается выше 350 К с 2 ГОм (рисунок 4.10).

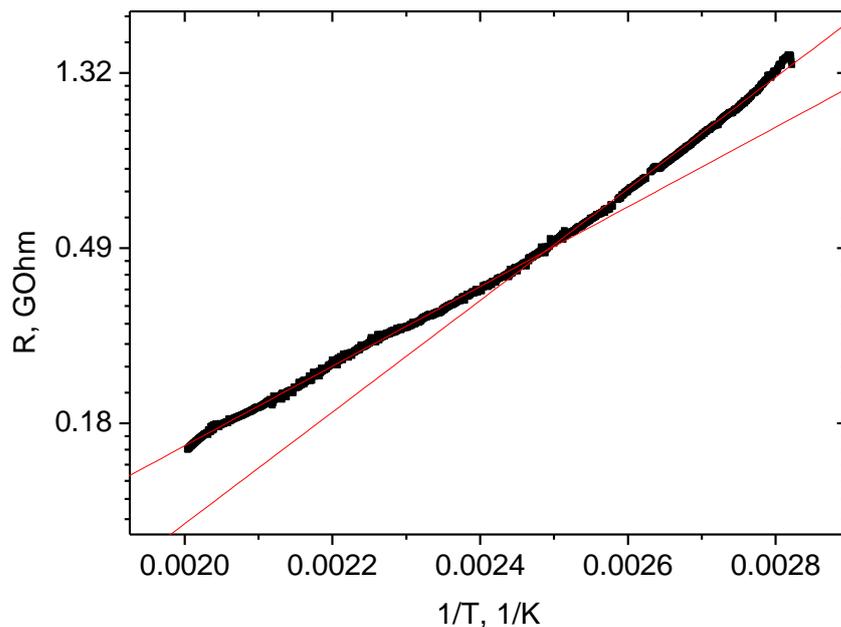


Рисунок 4.10 – Сопротивление пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от обратной температуры.

При 400 К энергия активации увеличивается от 0,18 эВ до 0,27 эВ при нагревании. Это связано со сдвигом валентной зоны в результате деформации октаэдров. Сопротивление на переменном токе до частот 10 кГц увеличивается при нагревании и достигает локального максимума с выходом на плато также при 400 К, где импеданс имеет минимум (рисунок 4.11). Температура минимум импеданса совпадает с температурой смягчения моды колебаний октаэдров.

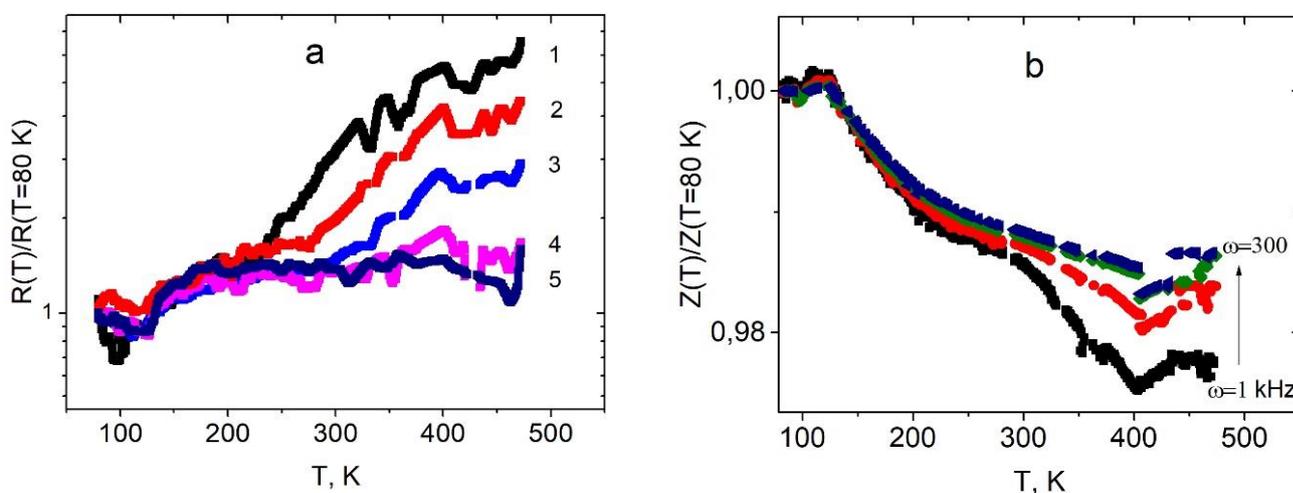


Рисунок 4.11 – Нормированные значения реальной части импеданса на $\text{Re}(Z(T=80 \text{ K}))$

К)) (а) и импеданса на $Z(T=80\text{ K})$) (b) от температуры на частотах $\omega=1\text{ кГц}$ (1), 5 кГц (2), 10 кГц (3), 50 кГц (4), 100 кГц (5), 300 кГц (6).

Частотные зависимости компонент импеданса в интервале частот $10^2\text{-}10^6\text{ Гц}$ представлены на рисунке 4.11. Импеданс хорошо описывается степенной функцией от частоты $Z=A/\omega^n$. Реактивное сопротивление определяется индуктивным вкладом $X_L=L\omega$ и емкостным $X_C=1/C\omega$. Подгонка экспериментальных данных дает $n=1,0\pm 0,02$ в интервале температур 300 – 500 К. То есть реактивное сопротивление определяется локализованными зарядами и емкостью пленки (C) $ImZ(\omega)=1/C\omega$. При 400 К минимум импеданса связан с максимумом емкости, который образуется в результате смягчения полярной оптической моды.

Изменение импеданса в магнитном поле не превышает 0,1%. Активное сопротивление также описывается степенной зависимостью $Re(Z(\omega))=B/\omega^n$, где показатель степени растет от $n=0,95\pm 0,04$ до $1,22\pm 0,03$ при нагревании до 500 К. Сопротивление зависит от частоты измерений, что свидетельствует о прыжковом механизме переноса зарядов. Зависимость проводимости от частоты в этом случае описывается выражением $\sigma = \sigma_0 \omega^s$, где $s=0,8$ [123], которое описывает прыжковую перезарядку дефектов одного типа. Сопротивление на переменном токе увеличивается в магнитном поле и уменьшается выше 450 К (рисунок 4.12).

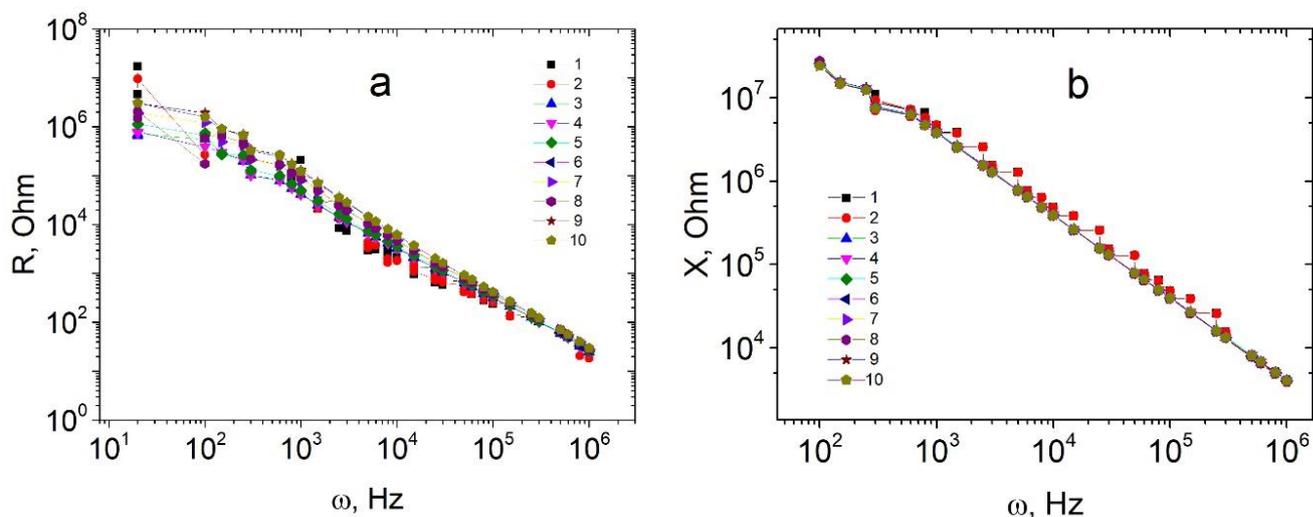


Рисунок 4.12 – Активное (а) и реактивное (b) сопротивления пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ без

поля (1,3,5,7,9) и в магнитном поле 8 кЭ (2,4,6,8,10) при температурах $T=300$ К (1,2), 350 К (3,4), 400 К (5,6), 450 К (7,8), 500 К (9,10).

ВАХ пленок в интервале температур 300-500 К и магнитных полей до 8 кЭ приведены на рисунке 4.13. Зависимости $I(U)$ являются линейными, гистерезис отсутствует. Проводимость подчиняется закону Ома. Изменение тока (сопротивления) в магнитном поле не превышает 0,5%. Магнитосопротивление на постоянном токе на порядок меньше, чем на переменном токе (рисунок 4.13).

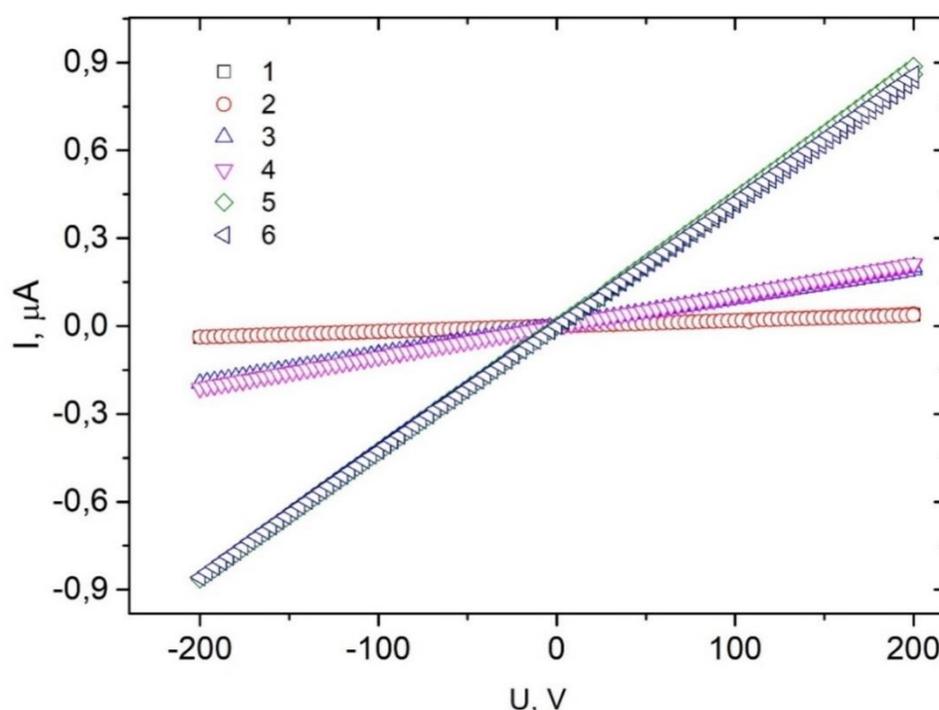


Рисунок 4.13 – ВАХ пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ без поля (2,4,6) и в магнитном поле 8 кЭ (1,3,5) при температурах $T=400$ К (1,2), 450 К (3,4), 500 К (5,6).

4.5. Выводы

Феррит граната церия $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является параэлектриком с дипольным моментом на ионах церия. В поликристаллических пленках $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ установлены два вклада в МЭ: линейный и квадратичный. Линейный МЭ объясняется в модели градиента деформации с полярным смещением ионов и квадратичный обменной

магнитострикцией между ионами железа.

Найдены две линии поглощения в ИК спектре и температуры их исчезновения, которые связываются с электронными переходами между примесными состояниями ионов двухвалентного железа в октаэдрических (тетраэдрических) позициях и четырехвалентного церия. Установлена температура минимума импеданса и изменение энергии активации, вызванные деформацией октаэдров и совпадение с температурой смятия моды колебаний октаэдров. Найдено магнитосопротивление на переменном токе, которое на порядок превышает магнитосопротивление на постоянном токе. ВАХ подчиняются закону Ома, гистерезис отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В пленках феррита граната висмута обнаружен гистерезис электрической поляризации. Магнитоэлектрическое взаимодействие зависит от интерфейса и на гранате МЭ взаимодействие больше, чем на стекле и в пленках цериевого феррита граната. Линейный отклик МЭ восприимчивости объясняется в модели спин-орбитального взаимодействия, квадратичный МЭ эффект связан с обменно-стрикционным механизмом.

2. Найдены температуры экстремальных значений коэффициента теплового расширения пленок, которые не зависят от типа подложки и связаны со структурными деформациями пленок.

3. Найдены отрицательные константы магнитострикции пленок для двух типов подложек в магнитном и электрическом полях ниже комнатной температуры и смена знака констант магнитострикции в области комнатных температур. Обнаружена корреляция температур максимумов магнито- и электрострикции с температурой максимума коэффициента теплового расширения.

4. Обнаружено в пленках феррита граната висмута увеличение емкости в магнитном поле, которое обусловлено МЭ взаимодействием.

5. В поли- и монокристаллической пленках феррита граната висмута обнаружен гистерезис ВАХ, обусловленный гистерезисом электрической поляризации, которые исчезают в поликристаллической пленке при более низкой температуре, чем в монокристаллической пленке.

6. Феррит граната церия $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является параэлектриком, который обнаруживает МЭ. Линейный МЭ объясняется в модели градиента деформации с полярным смещением ионов и квадратичный обменной магнитострикцией между ионами железа. ВАХ подчиняются закону Ома, гистерезис отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eliseev E.A. et al. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics // *Physical Review B*. - 2011. V. 84, № 17. - P. 174112
2. Пятаков А. П., Магнитоэлектрические и флексомагнитоэлектрические эффекты в мультиферроиках и магнитных диэлектриках: диссертация. доктора физико-математических наук: 01.04.11 / Пятаков Александр Павлович; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова]. - Москва, 2013. - 212 с.
3. Таганцев А.К., Пиро-, пьезо-, и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // *УФН*. – 1987. – Т. 152. – С. 423.
4. Sparavigna A., Strigazzi A., Zvezdin A., Electric-field effects on the spin-density wave in magnetic ferroelectrics // *Phys Rev B*. –1994. – Т. 50, С. 2953.
5. Пикин С.А., Любутин И.С. Увеличение электрической поляризации в мультиферроике, индуцированное флексоэлектрическим эффектом // *Письма в ЖЭТФ*. –2012. – Т. 96. – С. 257–261.
6. Pyatakov A.P. and Zvezdin A.K., Flexomagnetoelectric interaction in multiferroics. // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex System*. – 2009. - V. 71– P. 419.
7. Tanygin B.M. On the free energy of the flexomagnetoelectric interactions// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323, P. 1899-1902.
8. Mostovoy M. Ferroelectricity in Spiral Magnets // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. — 2006. Vol. 96, № 6. — P. 067601.
9. Меньшенин В.В. Взаимосвязь солитонной решетки и электрической поляризации в оксидах RMn_2O_5 // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2009. В. 135. — С. 265—270.
10. Popov Yu. F., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO_3 in a strong magnetic field // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 162. – P.135.

11. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // *Physics*. – 2009. – V. 2. – P. 20.
12. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature*. – 2003. – V. 426. – № 6962. – P. 55–58.
13. Милов, Е. В. Обнаружение переключения спонтанной электрической поляризации в мультиферроике DyMnO // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. - 2007. - Т. 85, N 10. - С. 610-614.
14. Yamasaki Y. et al. Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. – 2007. Vol. 98, № 14. – P. 147204.
15. Newnham R. E., Kramer J. J., Schulze W. A. and Cross L. E. Magnetoferroelectricity in Cr_2BeO_4 // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – P. 6088.
16. Смоленский Г.А., Чупис И.Е., Сегнетомагнетики // *УФН*. – 1982. – Т.137. – С. 415- 448.
17. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 . – 1995. – V. 144. P. 167–168.
18. Kimura T. Spiral Magnets as Magnetoelectrics // *Annual Review of Materials Research*. – 2007. – V. 37. – P. 387-413.
19. Tokura Y. and Seki S. Multiferroics with spiral spin orders. // *Advanced materials* – 2010.V. 22, № 14. – P. 1554–1565.
20. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т.179. - № 8 с. 897-904
21. Gehring G. A. On the microscopic theory of the magnetoelectric effect // *Ferroelectrics*. –1994. – V. 161. – P. 275.
22. Rado G.T. Mechanism of the Magnetoelectric Effect in an Antiferromagnet // *Phys. Rev. Lett.* – 1961. – V. 6. – P. 609.
23. Date M., Kanamori J., Tachiki M. Origin of Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3 // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1961. – V. 16. – P. 2589.

24. Hornreich R.M., Shtrikman S. Statistical Mechanics and Origin of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ // *Phys. Rev.* – 1967. – V.161. – P. 506.
25. Spaldin N.A., Fiebig M., Mostovoy M. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect// *J. Phys. Cond Mat.* – 2008. –V. 20. – P. 434203
26. Sergienko I.A., Dagotto E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites // *Phys Rev B.* – 2006.–V. 73. – P. 094434.
27. Brink J. Van den, Khomskii D.I. Multiferroicity due to charge ordering // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 434217.
28. Moskvina A.S., Drechsler S.-L. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides. // *Eur Phys J.* – 2009. –V. 71. –P. 331.
29. Meier D., M. Maringer, Th. Lottermoser, P. Becker, L. Bohaty', and M. Fiebig, Observation and Coupling of Domains in a Spin-Spiral Multiferroic // *Physical Review Letters.* 2009. – V. 102. – № 10. – P. 107202.
30. Звездин А.К. Поверхностный инвариант Лифшица и пространственно модулированные структуры в тонких пленках// *Краткие сообщения по физике ФИАН.* –2002. – Т. 7, № 4.
31. Bode M., Heide M., von Bergmann K., et al. Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry // *Nature.* – 2007. – V. 447. – P. 190–193.
32. Heide M, Bihlmayer G, Blügel S. Dzyaloshinskii-Moriya interaction accounting for the orientation of magnetic domains in ultrathin films: Fe/W(110) // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. - P. 140403(R).
33. Pyatakov A. P., Sechin D. A., Sergeev A. S., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Logginov A. S. and Zvezdin A. K., Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films // *Europhys. Letters.* – 2011. – V. 93. – P. 17001.
34. Hill N.A., Rabe K.M. First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite // *Phys. Rev. B. American Physical Society.* – 1999. – Vol. 59, № 13. – P. 8759–8769.
35. Hill N.A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society,* 2000. Vol. 104, № 29. P. 6694–6709.

36. Seshadri R., Hill N.A. Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO₃ // Chem. Mater. American Chemical Society, 2001. Vol. 13, № 9. P. 2892–2899.
37. Baettig P., Ederer C., Spaldin N.A. First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2005. Vol. 72, № 21. P. 214105.
38. Waghmare U.V. et al. First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2003. Vol. 67, № 12. P. 125111.
39. Ravindran P. et al. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃ // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2006. Vol. 74, № 22. P. 224412.
40. Khomskii D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 306, № 1. P. 1–8.
41. Fier I., Walmsley L., Souza J.A. Relaxor behavior in multiferroic BiMn₂O₅ ceramics // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. – 2011. Vol. 110, № 8. – P. 084101.
42. Михайлова Т. В. Одномерные магнитофотонные кристаллы с модифицированным магнитоактивным слоем: дис.. канд. физ.-мат. наук. - 2014. 155.
43. Nakamoto R. et al. Properties of rare-earth iron garnets from first principles // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2017. Vol. 95, № 2. P. 024434.
44. Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике // М.: Сов. Радио. – 1975. – 360 с.
45. Okuda T., Katayama T., Satoh K., et al. New magneto-optical garnet Bi₃Fe₅O₁₂ // Fifth Symposium on Magnetism and Magnetic Materials “Recent Advances in Magnetism and Magnetic Materials”: Proceedings. – P. 61-76.
46. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: спр. / Под ред. Н. Н. Евтихиева, Б. Н. Наумова. – М.: Радио и связь, 1987. – 488 с.

47. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 336 с.
48. Рандошкин В. В. Прикладная магнитооптика / В. В. Рандошкин, А. Я. Червоненкис. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 320 с.
49. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка ; под ред. А. С. Пахомова. – Том 1. – М.: из-во «Мир», 1976. – 360 с.
50. Dionne G. F. Magnetic Oxids / G. F. Dionne. – New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2009. – 466 p.
51. Gilleo M. A. Ferrimagnetic Insulators: Garnets / M. A. Gilleo ; edited by E. P Wohlfarth // Handbook of magnetic materials. – North-Holland Publishing Company, 1980. – Vol. 2. – P. 1-54
52. Звездин А.К. Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок // Москва: Наука –1988. – 192 с.
53. Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В., Гигантский линейный магнитоэлектрический эффект в пленках ферритов гранатов // Письма в ЖЭТФ. – Т. 49. –С.466 - 1989.
54. Popova E. et al. Interplay between epitaxial strain and low dimensionality effects in a ferrimagnetic oxide // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. – 2017. Vol. 121, № 11. – P. 115304.
55. Popova E. et al. Bismuth iron garnet $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: A room temperature magnetoelectric material // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics. – 2017. Vol. 110, № 14. – P. 142404.
56. Oikawa T., Suzuki S., Nakao K. First-Principles Study of Spin–Orbit Interactions in Bismuth Iron Garnet // J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan – 2005. Vol. 74, № 1. – P. 401–404.
57. Ishibashi T. et al. Characterization of epitaxial $(\text{Y,Bi})_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$ thin films grown by metal-organic decomposition method // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. – 2004. Vol. 97, № 1. – P. 013516.

58. Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnicov M.N., Rybina U.I., Ishibashi T. Colossal magnetostriction and electrostriction of bismuth-substituted neodymium iron garnet films//Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2018, Т. 464 – Р. 44-49.
59. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Ишибаши Т. Влияние подложки на магнитоэлектрический эффект пленок висмутового феррита граната с редкоземельным замещением//Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 2019, Т. 110, N 3-4 (8). — С. 204-212.
60. Masyugin A.N., Fisenko O.B., Rybina U.I., Filippson G. Yu. Interaction of magnetic and dielectric subsystems in a bismuth neodymic ferrite-granate // Сибирский журнал науки и технологий. — 2019. №1. — Р. 112-118.
61. Masyugin A.N., Aplesnin S.S., Loginov Y.Y., Bandurina O.N. Magnetoelectric effect in bismuth - neodymium ferrite - garnet films//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2020, Vol. 822. — Р. 012025.
62. Масюгин А.Н., Аплеснин С.С., Ситников М.Н., Рыбина У.И., Ишибаши Т. Электрострикция и магнитоэлектричество пленок висмут ферритового граната // Новое в магнетизме и магнитных материалах. — 2018. — С. 561-563.
63. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Рыбина У.И., Ишибаши Т. Магнитоэлектричество и тепловое расширение пленок висмут-неодимовых ферритов-гранатов //Нанопластика и наноэлектроника. — 2018. — С. 140-141.
64. Popova E. et al. Magnetic properties of the magnetophotonic crystal based on bismuth iron garnet // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. — 2012. — Vol. 112, № 9. — Р. 093910.
65. Khokhlov N.E. et al. Electric-field-driven magnetic domain wall as a microscale magneto-optical shutter: 1 // Scientific Reports. Nature Publishing Group. — 2017. — Vol. 7, № 1. — Р. 264.
66. Kita E. et al. Low temperature phase of yttrium iron garnet (YIG) and its first order magnetoelectric effect // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. — 1988. — Vol. 64, № 10. — Р. 5659–5661.
67. M. Mercier, Int. J. Magn. 6, 77, (1974)

68. Куликова Д. П., Пятаков А. П., Николаева Е. П., Сергеев А. С., Косых Т. Б., Пятакова З. А., Николаев А. В., Звездин А. К. Зарождение цилиндрических магнитных доменов в пленках ферритов гранатов с помощью электрического зонда // Письма в ЖЭТФ – 2016, 104:3. – С. 196–200.
69. Kulikova D.P. et al. The Mechanisms of Electric Field-Induced Magnetic Bubble Domain Blowing // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2018. – Vol. 12, № 6. – P. 1800066.
70. Логгинов А. С., Мешков Г. А., Николаев А. В., Пятаков А. П., Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита-граната // Письма в ЖЭТФ. – 2007, 86:2. – 124–127.
71. Sergeev A.S. Mechanism of domain wall interaction with electric field in iron garnet films // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing*. – 2017. – Vol. 929. – P. 012085.
72. Кабыченков А.Ф., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г. Магнитоэлектрический эффект в пленках гранатов с наведенной магнитной анизотропией в неоднородном электрическом поле // Письма В Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики. – 2013. Т. 97, № 5–6. – С. 304-308.
73. Арзамасцева Г.В. и др. Свойства обладающих магнитоэлектрическим эффектом эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов с (210)-ориентацией // Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики. – 2015. Т. 147, № 4. – С. 793-810.
74. Sasaki M. et al. Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_{5-y}GaO₁₂ thin films on Gd₃Ga₅O₁₂ substrates prepared by metal–organic decomposition // *Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing*. – 2016. – Vol. 55, № 5. – P. 055501.
75. Al'mukhametov R.F., Belov K.P., Volkova N.V. Magnetic anisotropy of yttrium-neodymium garnet // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1982. – Vol. 24, № 6. – P. 1681–1684.
76. Al'mukhametov R.F., Belov K.P., Volkova N.V. Magnetostriction of yttrium-neodymium ferrite-garnets // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1983. – Vol. 25, № 5. – P. 1499–1502.

77. Wittekoek S. et al. Magneto-optic spectra and the dielectric tensor elements of bismuth-substituted iron garnets at photon energies between 2.2-5.2 eV // *Phys. Rev. B. American Physical Society.* – 1975. – Vol. 12, № 7. – P. 2777–2788.
78. Hosoe Y. et al. NMR Study of Bismuth-Substituted Yttrium Iron Garnets // *J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan.* – 1986. – Vol. 55, № 3. – P. 731–734.
79. Parish M.M., Littlewood P.B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors: 6963 // *Nature. Nature Publishing Group.* – 2003. – Vol. 426, № 6963. – P. 162–165.
80. Essin A.M. et al. Orbital magnetoelectric coupling in band insulators // *Phys. Rev. B. American Physical Society.* – 2010. – Vol. 81, № 20. – P. 205104.
81. Malashevich A. et al. Theory of orbital magnetoelectric response // *New J. Phys. IOP Publishing.* – 2010. Vol. 12, № 5. – P. 053032.
82. Kockar H., Meydan T. The rotation and clamping effect on the magnetic properties of iron films deposited onto a rotating substrate // *Physica B: Condensed Matter.* – 2002. – Vol. 321, № 1. – P. 124–128.
83. Okuda T. et al. Preparation of polycrystalline $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet films // *Journal of Applied Physics. American Institute of Physics,* 1991. – Vol. – 69, № 8. – P. 4580–4582.
84. Yoshida T. et al. $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$ ($x = 2, 2.5$) films on glass substrates prepared by MOD method // *EPJ Web of Conferences. EDP Sciences.* – 2014. – Vol. 75. – P. 05009.
85. Scaramucci A. et al. Linear Magnetoelectric Effect by Orbital Magnetism // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society.* – 2012. – Vol. 109, № 19. P. 197203.
86. Chen M., Tanner D.B., Nino J.C. Infrared study of the phonon modes in bismuth pyrochlores // *Physical Review B,* - 2005 – T. 72, N 5, - C. 054303.
87. *The Iron Oxides.* – John Wiley & Sons, Ltd – 2003. – P. 146.
88. Кринчик Г.С., Четкин М.В. Прозрачные ферромагнетики // *Успехи физических наук.* 1969 – Vol. 98, № 5 – P. 3–25.

89. Shvartsman V.V. et al. Large off-diagonal magnetoelectric coupling in the quantum paraelectric antiferromagnet EuTiO_3 // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. – 2010. – Vol. 81, № 6. – P. 064426.
90. Альмухаметов Р. Ф., Белов К. П., Волкова Н. В., Магнитострикция иттрий-неодимовых ферритов-гранатов // *Физика твердого тела*. – 1983, 25:5. – С. 1499–1502.
91. Adachi N. et al. Magnetic properties of single crystal film $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ prepared onto $\text{Sm}_3(\text{Sc,Ga})_5\text{O}_{12}(111)$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 242–245. – P. 775–777.
92. Adachi N., Ota T. Crystallinity and magnetic properties of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thick film prepared by MOD technique // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2014. Vol. 122, № 1421. – P. 40–43.
93. Бумагина Л.А., Кротов В.И., Малкин Б.З., Хасанов А.Х. Магнитострикция в ионных редкоземельных парамагнетиках//*ЖЭТФ*. – 1981. Т.80. – N4. – С.1543-1553.
94. Malashevich A. et al. Full magnetoelectric response of Cr_2O_3 from first principles // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. – 2012. – Vol. 86, № 9. – P. 094430.
95. Роль подложки и дефектов на транспортные свойства пленоквисмутитового феррита граната / Масюгин А.Н., Бегишева О.Б., Аплеснин С.С // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физике полупроводников «полупроводники-2019». 2019. P. 117–117.
96. Masyugin A.N., Aplesnin S.S., Sitnikov M.N., Ishibashi T. Influence of the substrate on the magnetoresistance of bismuth garnet ferrite substitute by rare earth // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». — Ekaterinburg, Russia, 2019г. — P.442-443.
97. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Volochaev M. N., Ishibashi T. Coexistence of the Electric Polarization and Conductive Current in the Bismuth–Neodymium Ferrite Garnet Films // *J. Mat. Sci: Mater Eletron*. – 2021, V 32. – P. 1946-1962.

98. Fert A., Campbell I.A. Two-Current Conduction in Nickel // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society.* – 1968. – Vol. 21, № 16. – P. 1190–1192.
99. Avsar A. et al. Colloquium: Spintronics in graphene and other two-dimensional materials // *Rev. Mod. Phys. American Physical Society.* – 2020. – Vol. 92, № 2. P. 021003.
100. Strukov D.B. et al. The missing memristor found: 7191 // *Nature. Nature Publishing Group.* – 2008. – Vol. 453, № 7191. – P. 80–83.
101. Torrezan A.C. et al. Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor // *Nanotechnology. IOP Publishing.* – 2011. – Vol. 22, № 48. – P. 485203.
102. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing: 1 // *Nature Nanotechnology. Nature Publishing Group.* – 2013. – Vol. 8, № 1. – P. 13–24.
103. Li Y. et al. Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges // *J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing.* – 2018. – Vol. 51, № 50. – P. 503002.
104. Tagantsev A.K. Pyroelectric, piezoelectric, flexoelectric, and thermal polarization effects in ionic crystals // *Sov. Phys. Usp. IOP Publishing.* – 1987. – Vol. 30, № 7. – P. 588.
105. Manykin E.A., Oshurko V.B. Water ordering under laser radiation // *Laser Phys.* – 2007. – Vol. 17, № 6. – P. 842–852.
106. Walrafen G.E. Raman Spectral Studies of the Effects of Temperature on Water Structure // *J. Chem. Phys. American Institute of Physics.* – 1967. – Vol. 47, № 1. – P. 114–126.
107. Gareyeva Z.V., Doroshenko R.A. Optical absorption of octahedral ions Fe^{2+} , Fe^{4+} and photoinduced effect in YIG single crystals // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2004. – Vol. 268, № 1. – P. 1–7.
108. Pankove J.I. *Optical Processes in Semiconductors.* 2nd Revised ed. edition. Mineola NY: Dover Publications. – 2010. – 448 p.
109. Randoshkin V.V. et al. Optical absorption by Nd^{3+} and Gd^{3+} ions in epitaxial films grown on $Gd_3Ga_5O_{12}$ substrates from a lead-containing solution melt // *Phys. Solid State.* – 2004. – Vol. 46, № 6. – P. 1030–1036.

110. Metselaar R., Larsen P.K. High-temperature electrical properties of yttrium iron garnet under varying oxygen pressures // *Solid State Communications*. – 1974. – Vol. 15, № 2. P. 291–294.
111. Suzuki S., Nakao K. A Scalar Relativistic Full-Potential LCAO Method // *J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan*. – 2000. – Vol. 69, № 2. – P. 532–542.
112. Wemple S.H. et al. Optical properties of epitaxial iron garnet thin films // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. – 1974. – Vol. 9, № 5. – P. 2134–2144.
113. Бабушкин Г. А., Звездин А. К., Левитин Р. З., Попов А. И. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 80. № 5. – с. 1952-1966.
114. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках // А. Г. Гуревич. - М. : Наука. – 1973. - 591 с.
115. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Кецко В.А., Смирнова М.Н., Янушкевич К.И. Магнитоэлектрический эффект в пленках $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2020. Т. 112, В. 10. – С. 680 – 685.
116. Аплеснин С. С., Масюгин А.Н., Кретинин В. В., Коновалов С. О., Шестакова Н. П. Магнетосопротивление и ИК-спектр примесных состояний в пленке $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Физика твердого тела*. — 2021, том 63, вып. 2. — С. 218-223.
117. Масюгин А.Н., Бегишева О.Б. Магнитоэлектрический эффект и ИК-спектроскопия пленок $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // *Материалы XXIII международной научно-практической конференции посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева*. — Красноярск, 2019г. — С.565-566.
118. Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N., Stognij A.I., Ketsko V.A., Smirnova M.N. Impedance and IR spectroscopy of films $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». — Ekaterinburg, Russia, 2019г. — P.446-447.
119. Аплеснин С. С., Масюгин А. Н., Филлипсон Г.Ю., Стогний А.И., Ишибаши Т. Магнитоэлектрический эффект пленок висмутового и цериевого ферритов гранатов // *Труды XXIV Международного симпозиума (Нижний Новгород, 10–13 марта 2020 г.) В 2 т. Том 1*. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2020. — С.156-157.

120. Ma X. Sputter deposition of bismuth and aluminum substituted dysprosium iron garnet films using sol-gel derived targets // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2000. – Vol. 11, № 4. – P. 351–354.
121. Onbasli M.C. et al. Integration of bulk-quality thin film magneto-optical cerium-doped yttrium iron garnet on silicon nitride photonic substrates // *Opt. Express, OE. Optical Society of America*. – 2014. – Vol. 22, № 21. – P. 25183–25192.
122. Huang M., Zhang S.-Y. Growth and characterization of cerium-substituted yttrium iron garnet single crystals for magneto-optical applications // *Appl Phys A*. – 2002. – Vol. 74, № 2. P. 177–180.
123. Vasiliev M. et al. Microstructural characterization of sputtered garnet materials and all-garnet magnetic heterostructures: establishing the technology for magnetic photonic crystal fabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing*. – 2009. – Vol. 42, № 13. – P. 135003.
124. Ustinov A.B. et al. Dynamic electromagnonic crystal based on artificial multiferroic heterostructure // *Communications Physics. Nature Publishing Group*. – 2019. – Vol. 2, № 1. – P. 1–7.
125. Kulikova D.P. et al. Nucleation of magnetic bubble domains in iron garnet films by means of an electric probe // *Jetp Lett*. – 2016. – Vol. 104, № 3. – P. 197–200.
126. Onbasli M.C. et al. Optical and magneto-optical behavior of Cerium Yttrium Iron Garnet thin films at wavelengths of 200–1770 nm // *Scientific Reports. Nature Publishing Group*. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 23640.
127. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., Лобачевская Н.И., Гавико В.С., Пилюгин В.П. Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната // *ФТТ*. – 2009, Т. 51, № 9. – С. 1729-34.
128. Antonini B. et al. Tetrahedral $\{\mathrm{Fe}\}^{2+}$ in Nb-Doped Yttrium Iron Garnet Detected by the Angular Variation of Induced Anisotropy // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. – 1978. – Vol. 41, № 22. – P. 1556–1558.

129. Nipan G.D., Stognij A.I., Ketsko V.A. Oxide ferromagnetic semiconductors: coatings and films // Russ. Chem. Rev. IOP Publishing. – 2012. – Vol. 81, № 5. – P. 458.
130. Popov A.I., Gareeva Z.V., Zvezdin A.K. Magnetoelectricity of domain walls of rare-earth iron garnets // Phys. Rev. B. American Physical Society – 2015. – Vol. 92, № 14. – P. 144420.
131. Popov A.I., Plokhov D.I., Zvezdin A.K. Symmetry and magnetoelectric effects in garnet crystals and films // Phys. Rev. B. American Physical Society. – 2014. – Vol. 90, № 21. – P. 214427.
132. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. – 2012. – Vol. 182, № 6. – P. 593–620.
133. Lage E. et al. Temperature-dependent Faraday rotation and magnetization reorientation in cerium-substituted yttrium iron garnet thin films // APL Materials. American Institute of Physics. – 2017. – Vol. 5, № 3. – P. 036104.
134. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнито-упорядоченных кристаллах // М.: Наука. – 1985. – 296 С.