

03,13

Магнитоемкость тонких пленок $Gd_x Bi_{1-x} FeO_3$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, В.В. Кретинин¹, А.М. Панасевич³, К.И. Янушкевич³

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: apl@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2016 г.
В окончательной редакции 27 июня 2016 г.)

На пленках $Gd_x Bi_{1-x} FeO_3$ проведены измерения емкости и индуктивности, тангенса угла потерь в области температур $100 < T < 800$ К в магнитных полях до 8 кОе в интервале частот 0.1–100 кГц. Обнаружены максимумы магнитной проницаемости в области низких температур, зависимость времени релаксации и индуктивности пленок от предистории пленок, охлажденных в нулевом и в магнитном поле. Найдено гигантское усиление магнитоемкости во внешнем электрическом поле смещения. Результаты объясняются изменением доменной структуры во внешних электрических и магнитных полях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-42-04099 p_сибирь_a, N 16-52-00045 Бел_a, N 16-42-240436 p_a и государственного задания № 114090470016.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44265.094

Мультиферроики на основе $BiFeO_3$ [1] широко и интенсивно исследуются как модельные объекты для исследования механизма взаимодействия между электрической и магнитной подсистем, так и для возможного использования их в спиновой электронике. Модулированная магнитная структура (спиновая циклоида) в $BiFeO_3$ с уменьшением толщины пленки исчезает в пленках толщиной 100 нм и наблюдается слабый ферромагнетизм в умеренных полях с линейным магнитоэлектрическим эффектом [2]. В результате возможно образование ферромагнитных доменов вследствие магнитостатического взаимодействия.

Доменные границы, как фрагменты магнитных спиралей, могут индуцировать электрическую поляризацию. Прямым следствием этого является электрическая поляризация доменных границ и возможность управления ими с помощью электрического поля [3]. Сегнетоэлектрические доменные границы и магнитные доменные границы в мультиферроиках оказываются взаимосвязанными [4]. Одним из возможных механизмов такой связи в мультиферроиках является флексомагнитоэлектрический эффект [5]. Замещение редкоземельными элементами ионов висмута приведет к изменению магнитных, диэлектрических характеристик [6] и к образованию локализованных электронных состояний в запрещенной зоне. Замещение висмута магнитоактивным редкоземельным элементом гадолиния вызовет смещение ионов кислорода в октаэдре, содержащем ионы железа, и образование обменного взаимодействия между ионами гадолиния и железа, что приведет к изменению магнитной и ферроэлектрической структур.

Ферроэлектрические доменные границы являются заряженными и магнитными, где величина магнитного

момента определяется шириной границы [7], которая зависит также от концентрации примесных электронов, локализованных вблизи границы. Замещение висмута гадолинием индуцирует слабосвязанные электроны вблизи доменной границы. Внешнее электрическое поле индуцирует перескоки электронов в области границы и вызывает изменение формы доменной границы. В этой модели возможны спин-стекольные эффекты, связанные с вырожденными состояниями доменных стенок и локализованных электронных состояний.

Цель работы — добиться увеличения эффекта магнитоемкости в результате изменения магнитной и электронной структур путем замещения ионов висмута гадолинием по сравнению с ферритом висмута.

Пленки $Gd_x Bi_{1-x} FeO_3$ ($x = 0.1$) твердых растворов феррита висмута получены напылением заранее синтезированных твердых растворов на кварцевое стекло методом вспышки. Прекурсоры представляли собой порошки зернистостью от 0.1 до 0.3 мкм. Напыление производилось в вакуумной установке для напыления пленок типа УВН-71Р-2. Давление в реакционной камере во время напыления составляло 10^{-2} – 10^{-3} Па. Температура танталового испарителя поддерживалась $\sim 2000^\circ\text{C}$. Подложки располагались на расстоянии 10 см от испарителя. Температура подложек составляла 250–300 $^\circ\text{C}$. Толщина пленок составляет 160 нм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая структура прекурсора $Gd_x Bi_{1-x} FeO_3$ является ромбоэдрической.

На пленке $Gd_x Bi_{1-x} FeO_3$ с $x = 0.1$ проведены измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь на LCR метре АМ-3028 в области температур $100 < T < 800$ К в магнитных полях до 8 кОе на частотах 10, 100 кГц. Магнитное поле направлено парал-

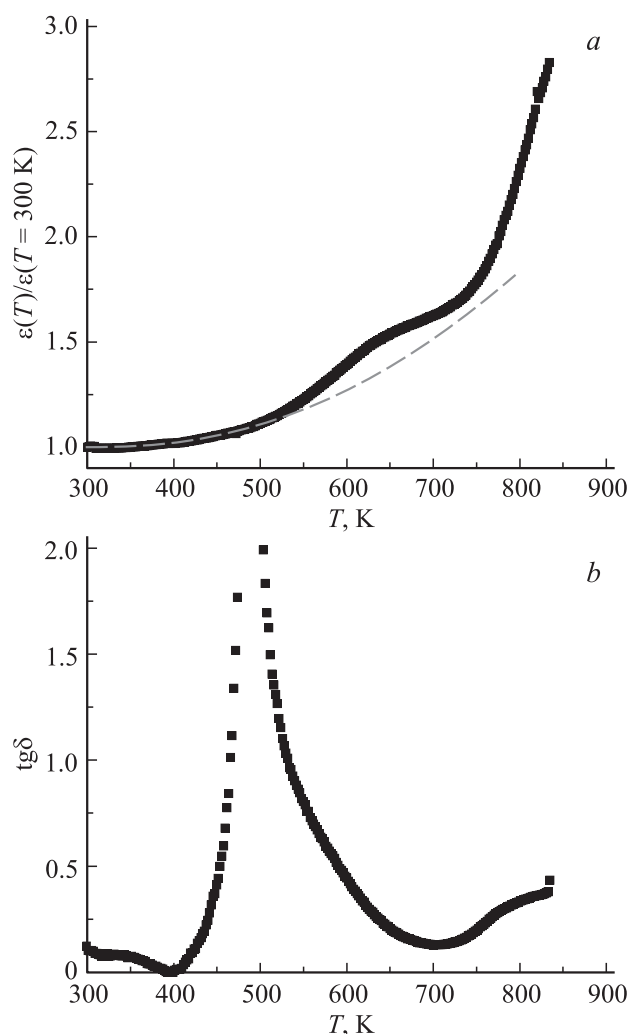


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость, нормированная на величину проницаемости при $T = 300$ К (а), тангенс угла потерь (б) для $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ для состава с $x = 0.1$ на частоте 10^5 Hz от температуры.

лельно пластинам конденсатора. На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, нормированной на величину проницаемости при $T = 300$ К, и тангенса угла диэлектрических потерь в $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ для состава с $x = 0.1$. Диэлектрические потери резко возрастают при $T = 500$ К. В объемных образцах $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ наблюдался излом в температурной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости при этой температуре [8], а в феррите висмута $BiFeO_3$ ниже температуры Нееля $T_N = 646$ К ($x = 0$) коэффициент теплового расширения имеет пик при $T = 533$ К [9], который связывается со структурным переходом. Возможно, замещение марганца гадолинием вызывает смещение температуры структурного перехода на 30–40 К. В окрестности температуры Нееля диэлектрическая восприимчивость возрастает. Вклад в диэлектрическую проницаемость, обусловленный магнитным упорядочением, определим из аппроксимации

температурной зависимости $\varepsilon(T)$ на участках 550–700 К степенной функцией, изображенной на рис. 1, а пунктирной линией. Разность диэлектрических проницаемостей ($\varepsilon^{ex} - \varepsilon^{th}$) обусловлена магнитоэлектрическим вкладом, максимальная величина которой достигается в окрестности температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние при $T_N = 632$ К. Вклад в диэлектрическую проницаемость могут давать электроны проводимости. Сопротивление в пленках $BiFeO_3$ превышает $10^{10} \Omega \cdot cm$ и плавно уменьшается с ростом температуры и при температуре Нееля энергия активации изменяется в два раза [7]. Вклад электронов проводимости в диэлектрические потери в окрестности температуры Нееля мал на фоне деформаций решетки, индуцированных магнитоупругими взаимодействиями.

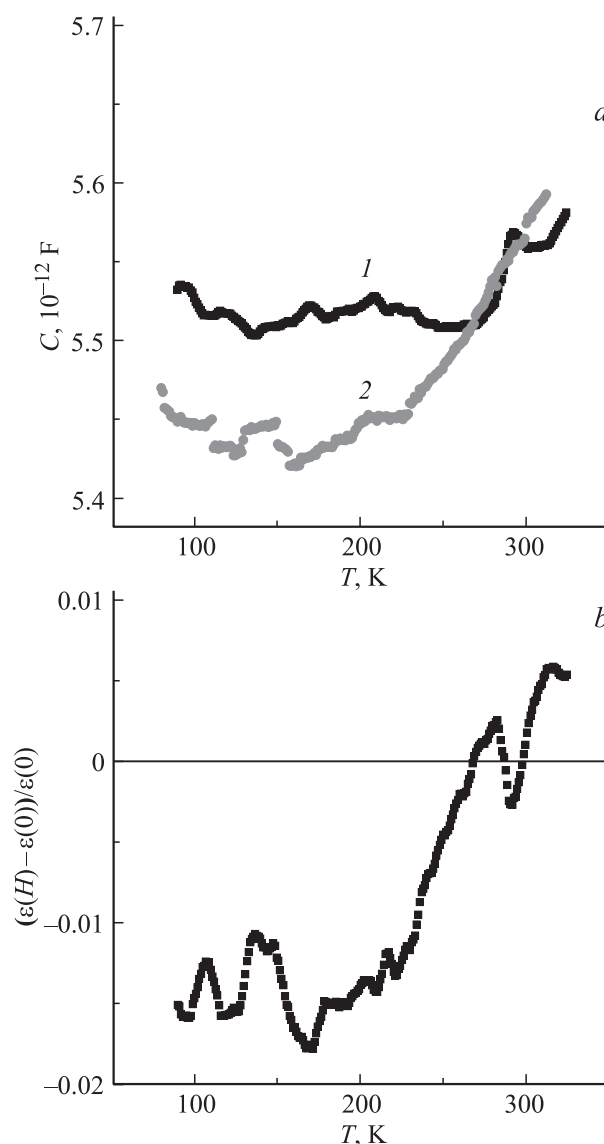


Рис. 2. Электроемкость пленки $Gd_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$, измеренная без магнитного поля (1) и в магнитном поле 8 kOe (2) на частоте 10^5 Hz от температуры (а). Относительное изменение диэлектрической проницаемости в магнитном поле 8 kOe от температуры (б).

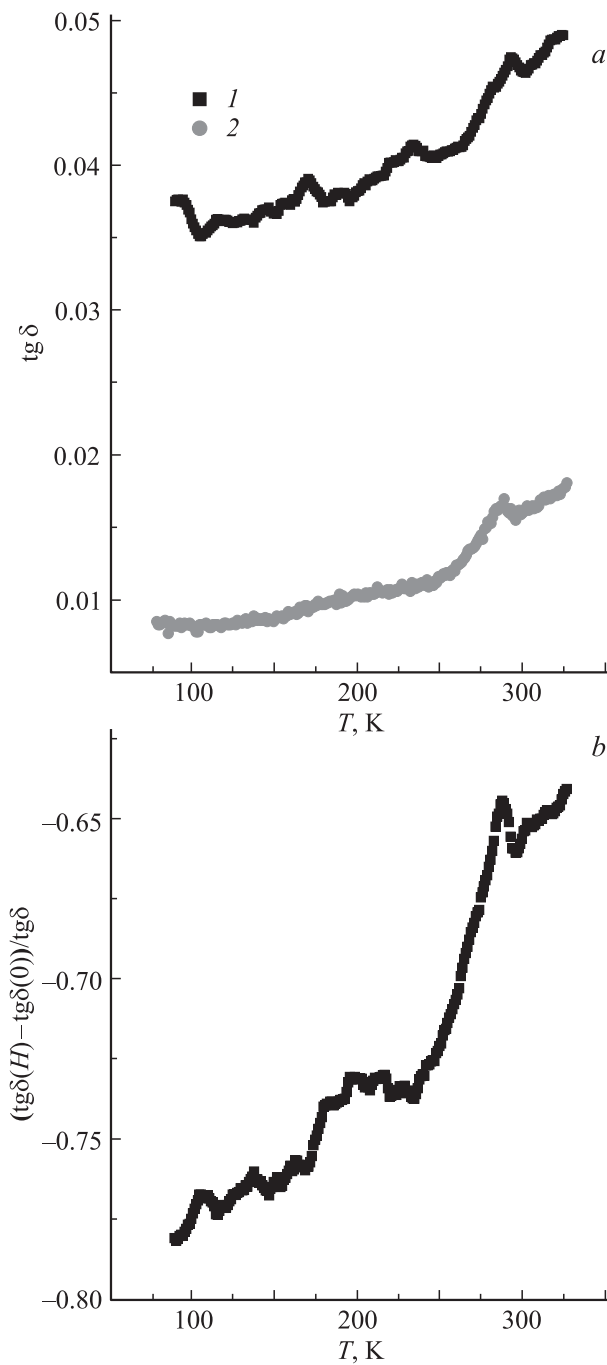


Рис. 3. Тангенс угла диэлектрических потерь в пленке $Gd_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$, измеренный без магнитного поля (1) и в магнитном поле 8 кОе (2) на частоте 10^5 Hz от температуры (a). Относительное изменение тангенса угла потерь в магнитном поле 8 кОе от температуры (b).

С понижением температуры диэлектрическая проницаемость резко уменьшается при $T = 290$ К (рис. 2, a). Ниже 270 К величина емкости в магнитном поле уменьшается по сравнению с емкостью образца без магнитного поля и относительное уменьшение магнитоёмкости $(\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$ составляет 1.5% и приведено

на рис. 2, b. Диэлектрические потери обнаруживают небольшой максимум при температуре 286 К (рис. 3, a) и в несколько раз уменьшаются в магнитном поле. Относительное изменение тангенса угла диэлектрических потерь дано на рис. 3, b, где отчетливо наблюдается уменьшение диэлектрических потерь в поле ниже 290 К.

Магнитные свойства пленок исследуем из индуктивности катушки с образцом, измеренной на разных частотах. В объемных образцах $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ с $x = 0.1$ обнаружена петля гистерезиса в зависимости намагниченности от магнитного поля с величиной коэрцитивного поля 3 кОе и спонтанным магнитным моментом 0.2 emu/g [10]. Намагниченность насыщения не достигается вплоть до полей 60 кОе, что отличает замещение ионов висмута магнитными ионами, по сравнению с немагнитными ионами лантана, неодима [11]. Рост магнитной проницаемости в полях, меньших коэрцитивного поля, обусловлен в основном поступательным движением доменных границ вследствие тепловых флуктуаций. При нагревании коэрцитивное поле уменьшается и достигнув величины внешнего магнитного поля, магнитная проницаемость резко возрастает. Охлаждение образца в магнитном поле индуцирует магнитный момент, уменьшает плотность доменных стенок и увеличивает магнитную проницаемость. В результате магнитная восприимчивость образцов, охлажденных без магнитного поля и в магнитном поле должна отличаться.

Проведены измерения индуктивности соленоида с внутренним диаметром $d = 2$ mm и длиной 10 mm, внутрь которого помещалась пленка $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ с $x = 0.1$. Измерялась индуктивность катушки с образцом (L_f) и без образца (L_s), так как индуктивность соленоида связана с магнитной проницаемостью $L = n^2\mu_0V$, то магнитная проницаемость μ_r пленки с объемом V_f пропорциональна $\mu_r \sim \delta L = (L_f - L_s)/L_s$.

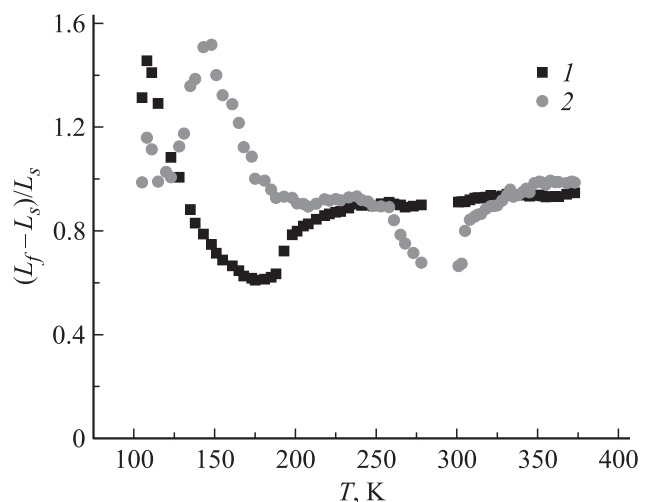


Рис. 4. Относительное изменение индуктивности катушки на частоте $\omega = 0.1$ kHz с пленкой (L_f) и без пленки (L_s), $(L_f - L_s)/L_s$, охлажденной без магнитного поля (2) и в магнитном поле 2.5 кОе (1) от температуры.

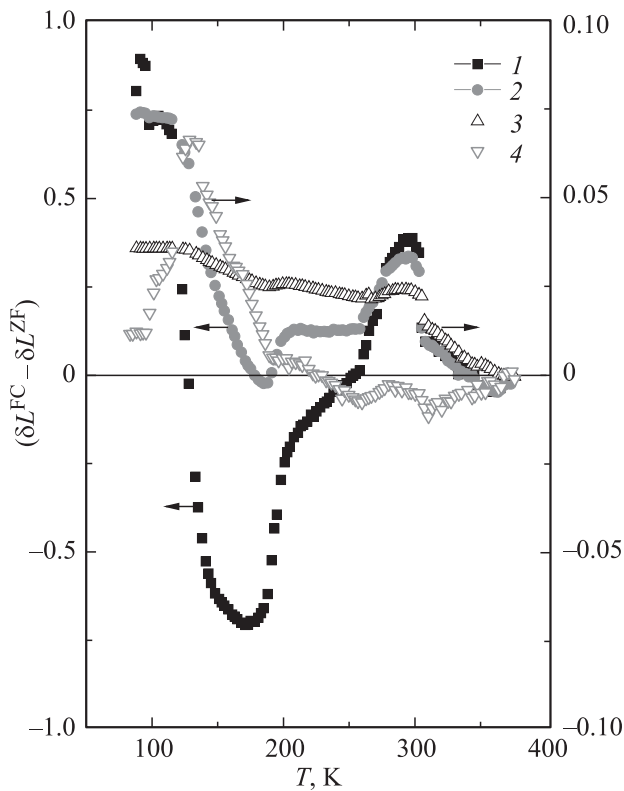


Рис. 5. Изменение индуктивности соленоида $\delta L^{FC} - \delta L^{ZF}$ с пленкой $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ в поле (FC) и без поля (ZF) с $x = 0.1$, измеренной в магнитном поле $H = 2.5$ кОе на частотах $\omega = 0.1$ кГц (1), 1 кГц (2), 10 кГц (3), 100 кГц (4).

Индуктивность катушки с пленкой, охлажденной в нулевом поле на частотах меньше и включая 10 кГц (рис. 4) имеет максимум в окрестности температуры $T = 145$ К, температура которого смещается в сторону низких температур до 109 К на частоте $\omega = 0.1$ кГц для пленки, охлажденной в магнитном поле 2.5 кОе. Низкотемпературные аномалии в диэлектрических, структурных характеристиках наблюдались в нанотрубках феррита висмута $BiFeO_3$ [12] и отсутствуют в объемных образцах. Так меняется наклон частоты рамановских фоновых мод от температуры при $T = 140$ К. Частота фоновой моды E типа увеличивается на 14 cm^{-1} . Растет диссипация ультразвука, наблюдается скачок импеданса (который связывается с ростом емкости) и изменение объема элементарной ячейки при $T = 150$ К. Все эти изменения характеристик связываются с поверхностными структурными и магнитными фазовыми переходами [13,14]. Пироэлектрический ток имеет резкий максимум при $T = 150$ К, температура которого смещается в сторону низких температур при охлаждении образца в магнитном поле.

Относительное изменение индуктивности соленоида с пленкой, охлажденного без поля, обнаруживает небольшой скачок при $T = 300$ К (рис. 4). При дальнейшем охлаждении магнитная проницаемость резко возрастает.

Наблюдаемые аномалии динамических характеристик объясняются изменением конфигурации доменной структуры. Ферроэлектрические доменные границы являются заряженными и заряд экранируется электронами

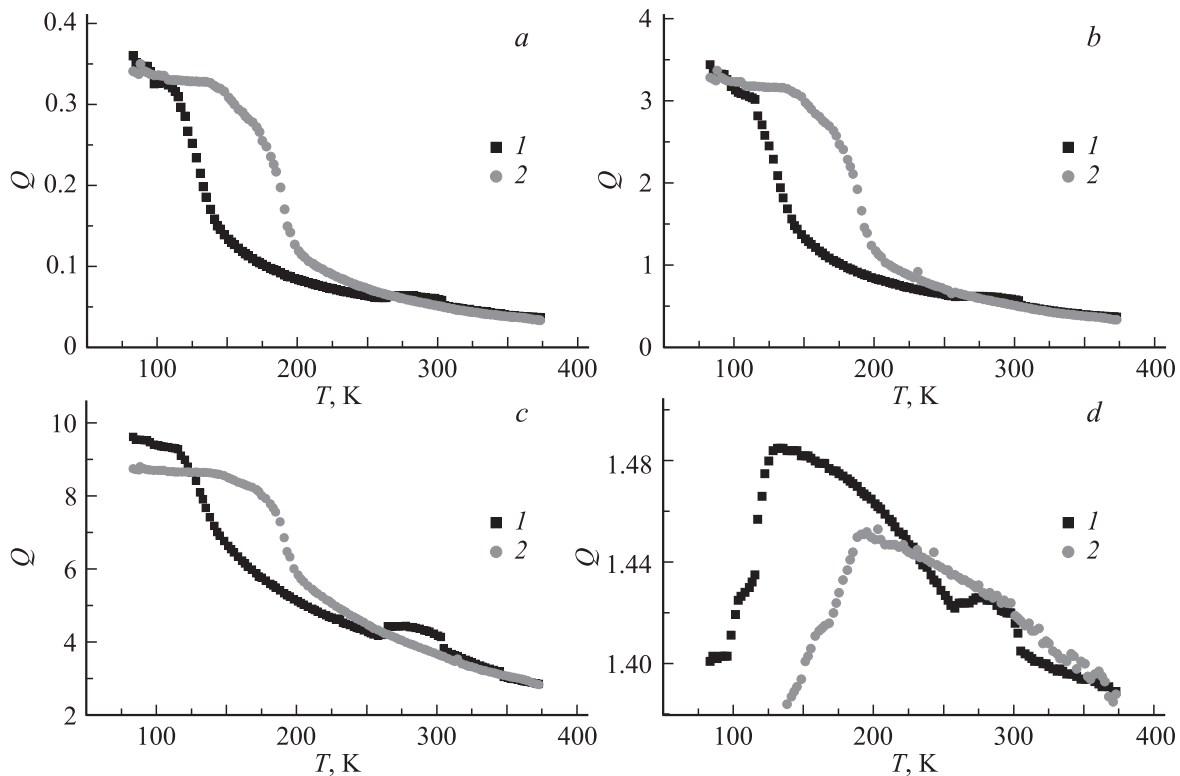


Рис. 6. Добротность электромагнитных колебаний соленоида с пленкой $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$, охлажденной без поля (1) и в поле $H = 2.5$ кОе (2) с $x = 0.1$ на частотах $\omega = 0.1$ кГц (a), 1 кГц (b), 10 кГц (c), 100 кГц (d).

с донорных уровней иона гадолиния. При низких температурах электроны локализованы на примесных уровнях и жестко держат доменную границу. Движение доменных стенок во внешнем поле при $T = 300$ К приводит к резкому росту магнитной проницаемости.

Изменение индуктивности соленоида ($\delta L^{FC} - \delta L^{ZF}$) с пленкой $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$, охлажденной в поле (FC) и без поля (ZF), представлено на рис. 5. Отрицательное значение связано со смещением максимума относительного изменения индуктивности соленоида с пленкой в магнитном поле от $T_m = 145$ К ($H = 0$) к $T_m = 109$ К ($H = 2.5$ kOe). Эти измерения выявили рост магнитной проницаемости пленки, охлажденной в магнитном поле для всех частот $\omega > 0.1$ kHz.

В неравновесных системах время релаксации зависит от частоты. Частоту релаксации найдем из добротности $Q = \omega\tau/2$, $\tau = 2Q/\omega$. Добротность электромагнитных колебаний катушки с образцом представлена на рис. 6. На малых частотах $\omega = 0.1 - 10$ kHz время релаксации не зависит от частоты. Время релаксации электромагнитных колебаний в катушке с пленкой, охлажденной без поля, резко возрастает с понижением температуры при $T = 140$ К (производная dQ/dT имеет максимум), а в пленках, охлажденных в магнитном поле $H = 2.5$ kOe, при $T = 190$ К. Ниже температуры 190 К наблюдается изменение температурной зависимости магнитной проницаемости (рис. 4). При этих температурах в объемных образцах наблюдались максимумы в интенсивности в магнитном рамановском спектре с небольшим сдвигом частот при $T_1 = 140$ К и $T_2 = 201$ К [15], максимум в поглощении ультразвука при $T = 200$ К [16] и зависимость восприимчивости от предыстории образца, охлажденного в поле и без поля [17]. Температура, при которой ($\chi^{FC} - \chi^{ZF}$) восприимчивости отличаются, зависит от поля и смещается от $T = 220$ К в поле 0.5 kOe до $T = 80$ К в поле 10 kOe [17]. Эти аномалии вызваны ориентационными магнитными переходами. При охлаждении ниже 201 К спины выходят из плоскости, и они остаются ортогональными плоскости (111) ниже 140 К. В наших пленках существует слабый спонтанный момент и можно предположить, что ориентационный магнитный переход происходит в магнитном поле при $T = 190$ К. С ростом температуры время релаксации уменьшается и добротность электромагнитных колебаний в катушке с пленкой, претерпевает небольшой скачок при $T = 300$ К также как и индуктивность катушки с пленкой.

Итак, наблюдаемые явления можно связать с доменами и доменными границами. Три типа доменов имеют разные коэрцитивные поля и разные частоты колебаний. Переключение ферроэлектрических доменов в электрическом поле в пленках $BiFeO_3$ толщиной 600 nm на 109° наблюдалось при $T > 300$ К методом силовой пьезоэлектрической спектроскопии с поворотом антиферромагнитных доменов на 90° , определенных методом фотоэмиссионной электронной микроскопии с линейным дихроизмом рентгеновского излучения, а переключение доменов на 71° происходит при более вы-

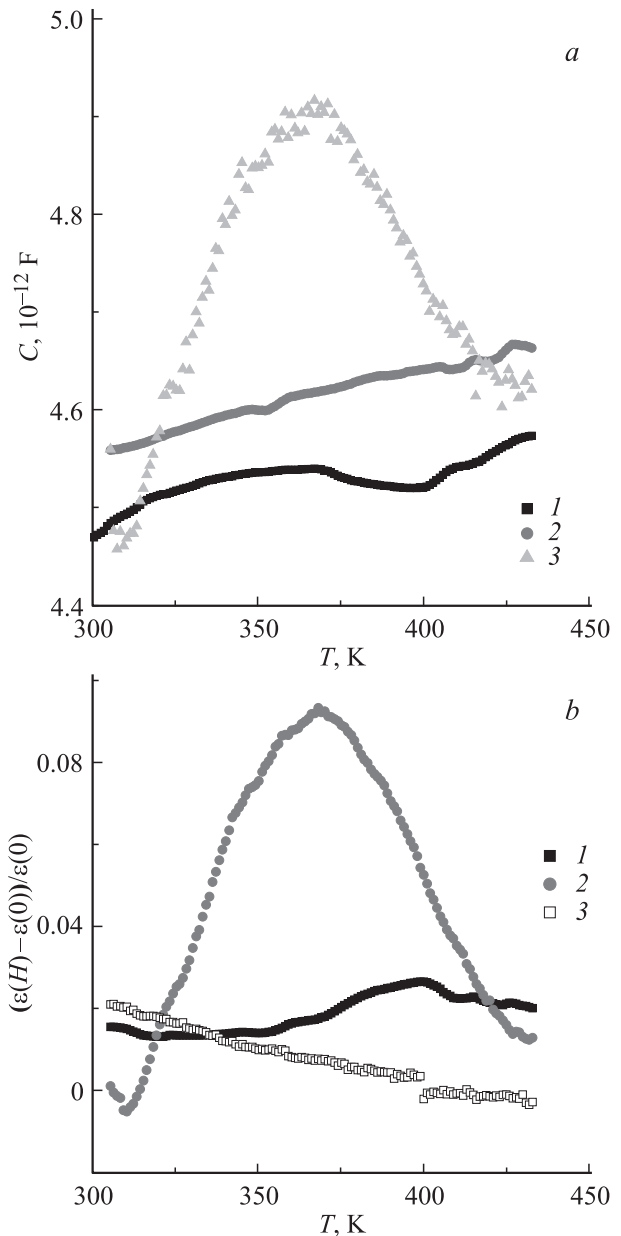


Рис. 7. Температурная зависимость электроёмкости пленки с напряжением смещения $U = 0.5$ В в магнитных полях $H = 0$ kOe (1), $H = 2.5$ kOe (2), 8 kOe (3) (a); относительное изменение диэлектрической проницаемости $(\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$ пленки $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ с $x = 0.1$ на частоте $\omega = 100$ kHz в магнитном поле $H = 2.5$ kOe с напряжением смещения $U = 0.5$ В (1), $H = 8$ kOe, $U = 0.5$ В (2) и $H = 2.5$ kOe, $U = 1$ В (3) (b).

сокой температуре $T = 380$ К [18]. Время переключения составляет 10^{-5} s [19].

Переключение доменов можно регулировать внешним электрическим полем. Исследуем диэлектрическую проницаемость пленки и диэлектрические потери при одновременном действии электрического и магнитного полей. На рис. 7 приведены графики электроёмкости пленок в электрических полях с напряжениями

$U = 0.5 \text{ V}$ и $U = 1 \text{ V}$. Магнитоемкость пленок возрастает во внешнем электрическом поле при комнатных температурах в магнитном поле 2.5 kOe в результате поворота 109° доменов и наблюдается слабая аномалия при 400 K . Сильное магнитное поле 8 kOe , приложенное вдоль пленки, уменьшает энергию активации переключения 71° доменов. Вызывает рост диэлектрической проницаемости в магнитном поле и усиление магнитоемкости на порядок при $T = 370 \text{ K}$ с напряжением $U = 0.5 \text{ V}$.

Относительное изменение тангенса угла потерь в магнитном поле дано на рис. 8. Диэлектрическая проницаемость в магнитном поле возрастает на $1\text{--}8\%$, а диэлектрические потери в магнитном и электрическом полях при комнатной температуре уменьшаются на $70\text{--}100\%$. Возможно, это обусловлено ростом доменов, уменьшением количества доменных стенок и повышением магнитной однородности пленки. В интервале температур $370\text{--}400 \text{ K}$ рост диэлектрических потерь в магнитном поле совпадает по величине с ростом диэлектрической проницаемости.

Рост диэлектрической проницаемости в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ наблюдался на частоте 10 kHz с максимальной величиной 6% при $T = 420 \text{ K}$ (рис. 9). Диэлектрические потери также убывают в магнитном поле и скачком возрастают при $T = 390 \text{ K}$.

Таким образом, диэлектрическая релаксация обусловлена движением доменных границ и переключением ориентаций ферроэлектрических доменов в интервале температур $290\text{--}360 \text{ K}$ под действием внешнего электрического поля.

Итак, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

В низкотемпературной области обнаружены максимумы в температурной зависимости индуктивности соленоида с пленкой и зависимость индуктивности и доб-

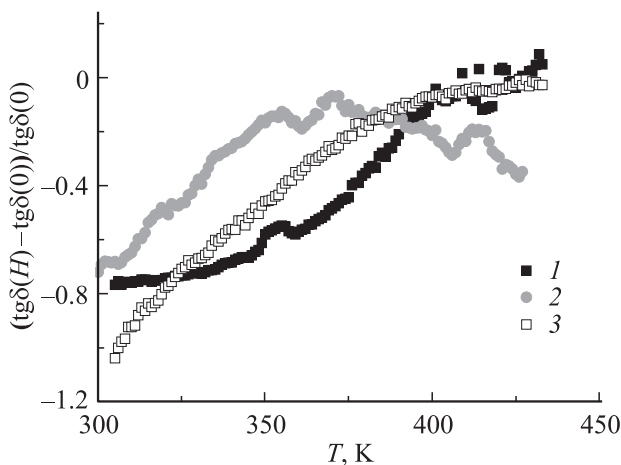


Рис. 8. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь пленки $\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ с $x = 0.1$ на частоте $\omega = 100 \text{ kHz}$ в магнитном поле $H = 2.5 \text{ kOe}$ с напряжением смещения $U = 0.5 \text{ V}$ (1), $H = 8 \text{ kOe}$, $U = 0.5 \text{ V}$ (2) и $H = 2.5 \text{ kOe}$, $U = 1 \text{ V}$ (3).

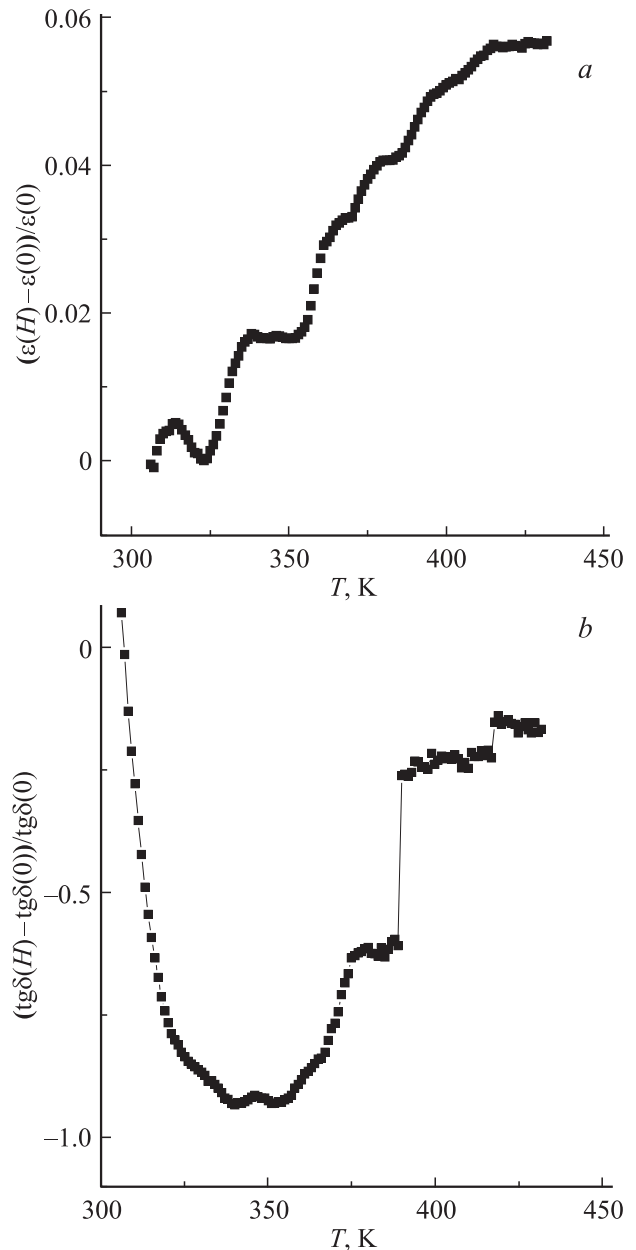


Рис. 9. Относительное изменение диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) в магнитном поле 8 kOe в пленке $\text{Gd}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$, измеренный на частоте 10^4 Hz от температуры.

ротности электромагнитных колебаний от предыстории пленки, охлажденной без поля и в магнитном поле, связанные с ориентационным магнитным фазовым переходом. В области температур $290\text{--}300 \text{ K}$ производные индуктивности и диэлектрической проницаемости по температуре достигают максимальных значений, связанных с переключением 109° доменов и магнитоемкость меняет знак с отрицательного значения на положительный. Найдено сокращение диэлектрических потерь на порядок меньшее, чем величина магнитоемкости в магнитном поле ниже 350 K . Установлено усиление маг-

нитоемкости во внешнем электрическом поле с максимальным значением в интервале температур 370–400 К, обусловленное переключением 71° доменов.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] M. Fiebig. J. Phys. D **38**, R123 (2005).
- [3] I.E. Dzyaloshinskii. Eur. Lett. **83**, 67 001 (2008).
- [4] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev. Nature. **419**, 818 (2002).
- [5] З.В. Гареева, А.К. Звездин. ФТТ **52**, 1595 (2010).
- [6] С.С. Аплеснин, В.В. Кретинин, А.М. Панасевич, К.И. Янушкевич. ЖЭТФ **148**, 485 (2015).
- [7] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [8] К.П. Андриюшин, А.В. Турик, Л.А. Шилкина, И.Н. Андриюшина, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко. INTERMATIC, М. (2011). Ч. 2.
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [10] P. Suresh, S. Srinath. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **73** 012 082 (2015).
- [11] A. Ahlawat, S. Satapathy, V.G. Sathe, R.J. Choudhary, M.K. Singh, R. Kumar, T.K. Sharma, P.K. Gupta. arXiv: RRCAT-SS-18-06-2013-6.
- [12] R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schulli, P. Cevc, R. Blic, Stanislaus S. Wong, Tae-Jin Park, M. Alexe, M.A. Carpenter, J.F. Scott, G. Catalan, B. Dkhil. Phys. Rev. B. **85**, 184 104 (2012).
- [13] M.K. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. J. Phys.: Condens. Matter. **20**, 252 203 (2008).
- [14] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. Phys. Rev. B **77**, 144 403 (2008).
- [15] J.F. Scott, M.K. Singh, R.S. Katiya. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 322 203 (2008).
- [16] SAT Redfern, Can Wang, J.W. Hong, G. Catalan, J.F. Scott. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 452 205 (2008).
- [17] T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. Nano Lett. **7**, 766 (2007).
- [18] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh. Nature Mater. **5**, 823 (2006).
- [19] T.H. Kim, S.H. Baek, S.M. Yang, S.Y. Jang, D. Ortiz, T.K. Song, J.S. Chung, C.B. Eom, T.W. Noh, J.G. Yoon. Appl. Phys. Lett. **95**, 262 902 (2009).