

## Ионно-лучевой синтез и исследование нанокompозитных мультиферроиков на основе титаната бария с наночастицами 3d-металлов

© Н.И. Халитов<sup>1</sup>, Н.М. Лядов<sup>1</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>1</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>1</sup>,  
Е.Н. Дулов<sup>2</sup>, Л.Р. Тагиров<sup>2</sup>, Ш.З. Ибрагимов<sup>2</sup>, К.Е. Приходько<sup>3</sup>, В.В. Роддатис<sup>3</sup>,  
М. Maksutoglu<sup>4</sup>, S. Kazan<sup>4</sup>, F.A. Mikailzade<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,  
Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, Россия

<sup>3</sup> НИЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Технологический институт Гебзе, Гебзе-Коджаэли, Турция

<sup>5</sup> Институт физики АН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

E-mail: khalitovn@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2012 г.)

Ионы  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Ni}^+$  с энергией 40 keV были имплантированы в сегнетоэлектрические пластины титаната бария (дозы в интервале  $(0.5-1.5) \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ ) с целью получения образцов нанокompозитных мультиферроиков. Установлено, что в подвергнутом ионной бомбардировке слое титаната бария формируются наночастицы металлического железа, кобальта или никеля. С ростом дозы имплантации образцы проявляют последовательно суперпарамагнитные, магнитомягкие и, наконец, ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Средние размеры ионно-синтезированных наночастиц 3d-металлов изменяются в диапазоне от 5 до 10 nm в зависимости от дозы. Исследование ориентационной зависимости петель магнитного гистерезиса показало, что образцы проявляют одноосную магнитную анизотропию („легкая плоскость“), характерную для тонкой гранулярной магнитной пленки. В ферромагнитных образцах  $\text{BaTiO}_3$ : 3d-металл наблюдался значительный сдвиг сигнала ферромагнитного резонанса во внешнем электрическом поле, а также существенный по величине магнитодиэлектрический эффект при комнатной температуре. Эти результаты указывают на сильную магнитоэлектрическую связь между сегнетоэлектрической матрицей титаната бария и ионно-синтезированными наночастицами магнитных металлов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 02.740.11.0797), гранта РФФИ № 12-02-97008-р\_поволжье\_a, гранта N 209T061 Комитета по науке и технологиям Турции (TUBITAK). Н.И. Халитов и Н.М. Лядов также благодарят за поддержку компанию ОПТЭК и Молодежную инновационную программу „У.М.Н.И.К.“.

### 1. Введение

Мультиферроики — материалы, в которых сосуществует магнитное и электрическое упорядочение, вызывают значительный научный интерес ввиду возможности их применения в устройствах спинтроники, сенсорах, запоминающих устройствах и т. д. [1,2]. В этих материалах взаимодействие между электрической и магнитной подсистемами может приводить к магнитоэлектрическому эффекту (МЭЭ). При наличии МЭЭ величина намагниченности материала может значительно изменяться под действием внешнего электрического поля или, наоборот, электрическая поляризация может меняться под действием магнитного поля. Однако магнитоэлектрический эффект в однофазных мультиферроиках, например в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и др., слабый и отчетливо проявляется лишь при пониженных,

зачастую только при гелиевых, температурах [1]. Нанокompозитные мультиферроики, основанные на дисперсии магнитных наночастиц в сегнетоэлектрической или пьезоэлектрической матрицах, напротив, могут проявлять сильный МЭЭ даже при комнатной и более высоких температурах [1,2]. Это открывает широкие перспективы использования нанокompозитных мультиферроиков в различных технических приложениях.

В настоящей работе, методом высокодозной ионной имплантации 3d-примеси осуществлен синтез магнитных наночастиц железа, кобальта и никеля в сегнетоэлектрической матрице титаната бария  $\text{BaTiO}_3$ . Представлены результаты исследования микроструктуры, магнитных и магнитоэлектрических свойств изготовленных образцов, и проведена оценка перспективы их использования в качестве новых нанокompозитных мультиферроиков.

## 2. Методика экспериментов

Монодоменизированные монокристаллические (ориентация (001)) пластины титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  (CrysTec GmbH, Германия) размером  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$  с тетрагональной структурой были облучены ионами  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  или  $\text{Ni}^+$  с энергией 40 keV. Плотность ионного тока в пучке составляла  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , доза имплантации варьировалась в диапазоне  $(0.5 - 1.5) \cdot 10^{17} \text{ ion}/\text{cm}^2$ . Имплантация проводилась при комнатной температуре на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в вакууме  $10^{-5} \text{ Torr}$ .

Последующий термический отжиг образцов был выполнен в муфельной печи с кварцевым держателем образцов в атмосфере воздуха. Отжиг осуществлялся при различных температурах в диапазоне от 400 до 1200 K в течение 30 min с целью детального исследования влияния температуры отжига на структуру и физические свойства образцов.

Глубинные профили распределения ионов 3d-металлов в матрице титаната бария были рассчитаны с использованием программного пакета SRIM-2010 [3]. Данный пакет программ моделирует процесс внедрения быстрых ионов в твердое тело и позволяет рассчитать ряд параметров, характеризующих процесс ионной имплантации, таких как средний пробег ионов, коэффициент распыления подложки и др.

Элементный состав и морфология поверхности образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе „Zeiss“ EVO-50XVP со спектрометром характеристического рентгеновского излучения Energy 350 Oxford INCA. Элементный анализ проводился в низковакуумном режиме при энергии зондирующих электронов 20 keV. Для данной энергии электронов глубина зондирования составляла  $1 \mu\text{m}$ .

Приповерхностные слои образцов, облученных железом, исследовались на поперечных срезах методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), а также методом построения фильтрованных изображений (EFTEM) на просвечивающем электронном микроскопе „Titan“ (FEI, ускоряющее напряжение 300 kV). Для приготовления ультратонкого поперечного среза образцов для TEM-исследований использовалась установка с фокусированным ионным пучком (FIB) „Helios NanoLab“ (FEI) с последующим удалением поврежденного поверхностного слоя путем дополнительного травления низкоэнергетическими ионами аргона на установке „NanoMill“ (Fischione). Помимо этого, для определения магнитного фазового состава образцов были проведены исследования с использованием мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ). Шкала скорости в МСКЭ-спектрах была откалибрована относительно  $\alpha$ -фазы металлического железа.

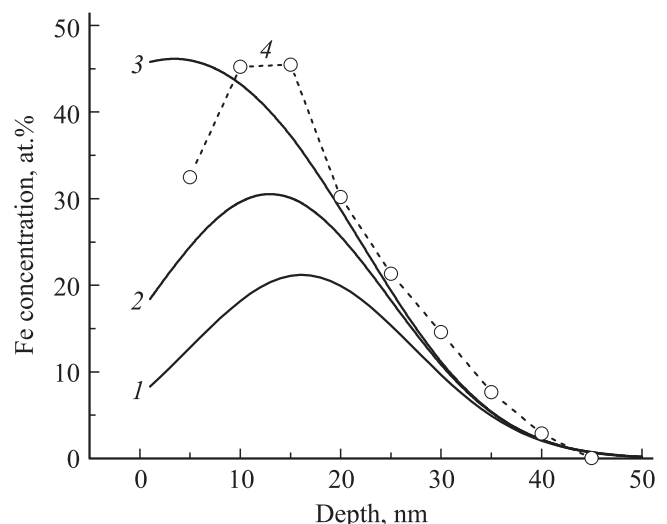
Магнитные свойства исследовались методами вибрационной магнитометрии и дифференциального термомагнитного анализа. Для измерения кривых намагничивания при комнатной температуре был использован

экспериментальный магнитометр [4]. Термомагнитные кривые были получены с помощью метода Фарадея [5] при нагревании образцов, предварительно охлажденных в нулевом магнитном поле, от 100 до 1000 K со скоростью 100 K/min во внешнем магнитном поле 200 mT. Диамагнитный вклад от подложки титаната бария был вычтен из данных магнитных измерений, и регистрируемый магнитный момент приведен к числу атомов 3d-примеси в модифицированном слое.

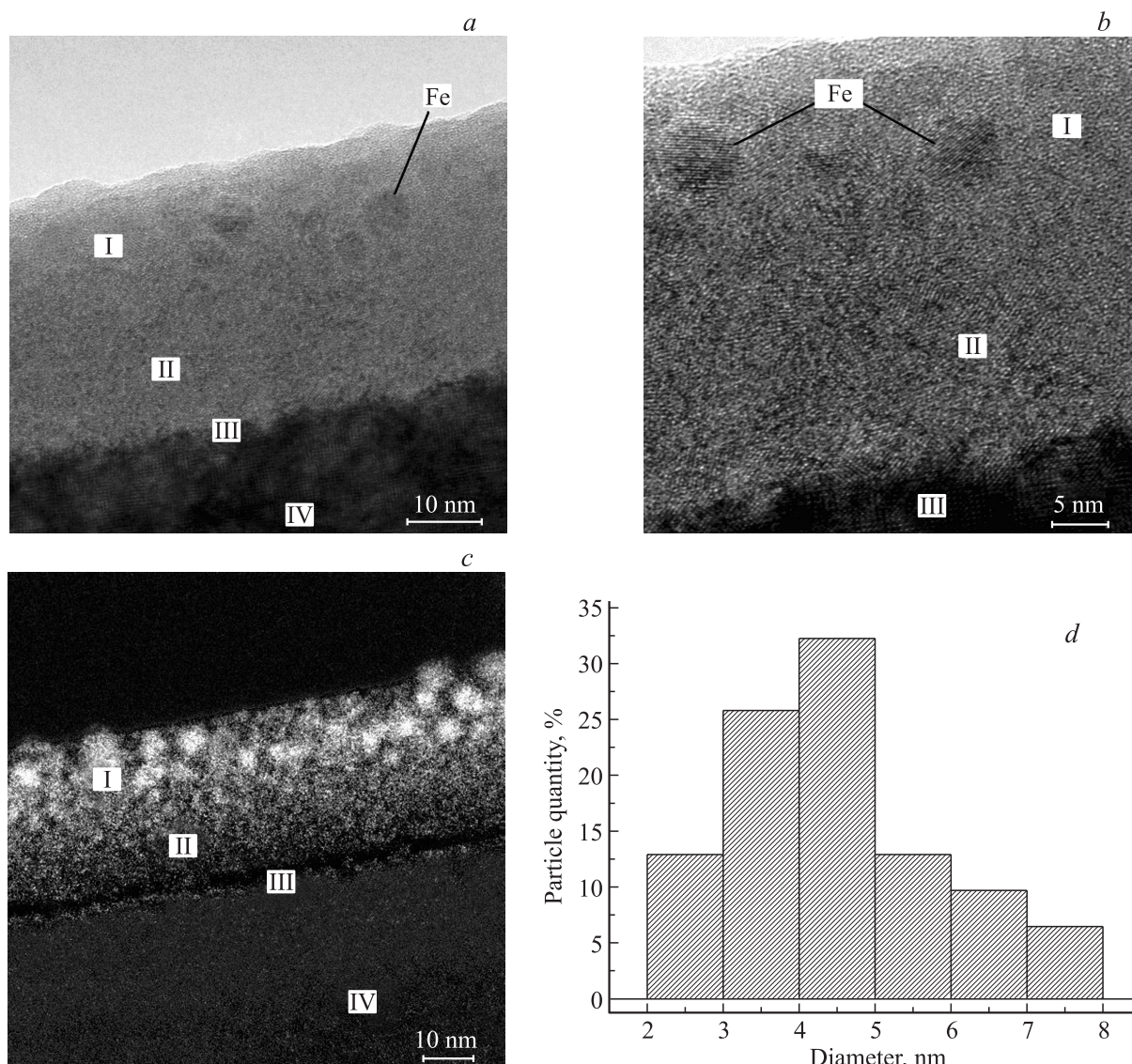
МЭЭ в подвергнутых имплантации пластинах  $\text{BaTiO}_3$  исследовались при комнатной температуре методами ферромагнитного резонанса (ФМР) с использованием ЭПР-спектрометра Bruker EMX в X-диапазоне (9.8 GHz), а также путем измерения величины емкости конденсатора с диэлектрической прослойкой из имплантированных пластин во внешнем магнитном поле. Конденсатор был сформирован путем нанесения методом магнетронного распыления тонкого слоя золота (толщиной 10 nm) на облученную и обратную стороны исследуемой пластины.

## 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Элементно-фазовый состав облученных пластин  $\text{BaTiO}_3$ . Согласно расчетам с использованием SRIM-алгоритма, толщина модифицированного имплантацией поверхностного слоя  $\text{BaTiO}_3$ , где сосредоточено более 96% имплантированных ионов 3d-элементов, составляет порядка 50 nm. При учете распыления мишени во время облучения максимум функции распределения имплантированной примеси сдвигается к поверхности и достигает величины  $\sim 45 \text{ at.}\%$  для



**Рис. 1.** Расчетные профили распределения концентрации железа по глубине в  $\text{BaTiO}_3$  при дозах имплантации  $0.5 \cdot 10^{17}$  (1),  $0.75 \cdot 10^{17}$  (2),  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion}/\text{cm}^2$  (3) с учетом распыления облучаемой подложки (коэффициент распыления  $S = 2 \text{ atom}/\text{ion}$ ). Кривая 4 проведена по экспериментальным точкам профиля распределения примеси железа в  $\text{BaTiO}_3$  при дозе облучения  $0.75 \cdot 10^{17} \text{ ion}/\text{cm}^2$ .



**Рис. 2.** HRTEM-светлопольные изображения (*a, b*) и карта распределения железа (фильтрованное EFTEM-изображение) слоя титаната бария (*c*) после облучения ионами железа с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>; гистограмма распределения наночастиц железа по размерам в имплантированной матрице титаната бария (*d*).

максимальной дозы имплантации (рис. 1). Столь высокая концентрация имплантированной примеси в облученном слое значительно превышает предел растворимости ионов 3*d*-металлов в матрице титаната бария, что приводит к преципитации примеси в форме наноразмерных частиц металлического железа, кобальта или никеля. Для сравнения на рис. 1 также приведен экспериментальный профиль распределения концентрации примеси железа, полученный в результате обработки данных HRTEM. Как видно, экспериментальный профиль распределения значительно уже, чем рассчитанный профиль, вследствие стягивания атомов примеси железа к центрам преципитации и процесса формирования наночастиц металла.

Элементный микроанализ показал, что в облученных образцах содержатся только магнитная примесь Fe (Co

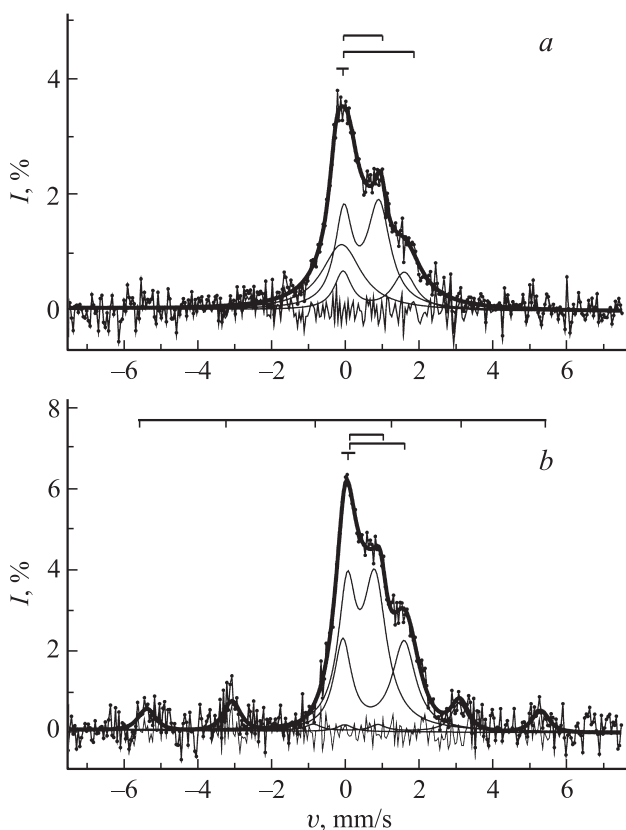
или Ni) и компоненты матрицы: Ba, Ti и O при пониженном содержании последнего по сравнению с исходной пластиной. Как элементный микроанализ, так и SRIM-расчеты указывают на рост концентрации примеси кобальта или железа с ростом дозы имплантации.

Формирование наноразмерных частиц металлического железа в модифицированной области BaTiO<sub>3</sub> было подтверждено анализом HRTEM-изображений поперечного среза образцов. В качестве примера на рис. 2 представлены светлопольные (*a* и *b*), а также селективные по железу (*c*) изображения микроскопии высокого разрешения для образца, облученного ионами железа с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>.

Анализ полученных изображений показывает, что имплантированная примесь железа (светлые пятна и точки на фильтрованном EFTEM-изображении, рис. 2, *c*)

**Таблица 1.** Результаты обработки спектров МСКЭ для пластинок BaTiO<sub>3</sub>, облученных ионами железа с различными дозами ( $H_c$  — сверхтонкое взаимодействие,  $I_s$  — изомерный сдвиг,  $Q$  — квадрупольное расщепление)

Доза, $10^{17} \text{ cm}^{-2}$	Спектральная компонента	Валентность	$H_c$ , кОе	$I_s$ , мм/с	$Q$ , мм/с	Доля железа, %
0.75	Ферромагнитное состояние, $\alpha$ -Fe, секстет	Fe <sup>0</sup>	—	—	—	—
	Суперпарамагнитное состояние, $\alpha$ -Fe, синглет (BaTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> ), дублет I	Fe <sup>0</sup>	—	0.02(2)	—	24(6)
	(BaTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> ), дублет II	Fe <sup>2+</sup>	—	0.90(9)	1.68(18)	32(6)
		Fe <sup>3+</sup>	—	0.33(2)	1.06(3)	44(4)
1.5	Ферромагнитное состояние, $\alpha$ -Fe, секстет	Fe <sup>0</sup>	331(2)	0.01(2)	-0.02(6)	21(3)
	Суперпарамагнитное состояние, $\alpha$ -Fe, синглет (BaTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> ), дублет I	Fe <sup>0</sup>	—	-0.04(3)	—	4(3)
	(BaTi <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> ), дублет II	Fe <sup>2+</sup>	—	0.96(3)	1.38(3)	37(4)
		Fe <sup>3+</sup>	—	0.40(3)	0.89(6)	38(2)

**Рис. 3.** Интегральные спектры МСКЭ пластин BaTiO<sub>3</sub>, облученных ионами железа с дозами  $0.75 \cdot 10^{17}$  (a) и  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (b) [6]. Сверху схематически показано положение линий компонент модельного спектра: синглет, два дублета и секстет. Компоненты показаны тонкими линиями, суммарный модельный спектр — жирной линией. Разность между экспериментальным и модельным спектрами выглядит как шум.

проникает в структуру титаната бария на глубину до 50 nm, что хорошо согласуется с SRIM-расчетами максимального пробега ионов железа. При этом модифицированную имплантацией область BaTiO<sub>3</sub> по глубине можно разделить на четыре различные зоны. Первая зона (I) — приповерхностная (протяженностью 20–25 nm), где наблюдаются скопления кристаллических наночастиц металлического железа (темный контраст на светлополюсных изображениях рис. 2, a и b); при этом матрица BaTiO<sub>3</sub> в данной зоне характеризуется аморфной структурой. Далее идет поликристаллическая/аморфная зона II (~ 20 nm), где имплантированное железо не образует металлических частиц, а находится в форме атомов и кластеров атомов, диспергированных в структуре аморфной матрицы BaTiO<sub>3</sub>, в которой встречаются кристаллические блоки. Следующая зона (III) является по сути границей раздела модифицированная область — монокристалл BaTiO<sub>3</sub>. Зона IV — монокристаллическая (немодифицированная) область титаната бария. Статистическая обработка электронно-микроскопических данных позволяет построить гистограмму распределения частиц по размерам (рис. 2, d), из которой следует, что средний диаметр наночастиц железа составляет 4–5 nm.

На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры образцов, облученных различными дозами ионов железа (см. также работу [6]). Экспериментальные данные МСКЭ были обработаны с помощью стандартной программы Univem, результаты такой обработки представлены в табл. 1. Как следует из данных таблицы, наблюдаемые спектры являются по сути суммой четырех подспектров (спектральных компонент): синглета, секстета и двух дублетов, соответствующих различным фазовым состояниям имплантированной примеси железа.

Нулевой изомерный сдвиг для синглетной компоненты, а также сверхтонкие параметры подспектра, состоящего из шести линий, соответствуют  $\alpha$ -фазе металлического железа. Наличие синглета в спектре обусловлено формированием в модифицированных образцах суперпарамагнитных наночастиц железа, а наличие секстета — образованием более крупных ферромагнитных частиц со стабильной во время МСКЭ-измерений намагниченностью. Помимо металлической фазы (наночастиц) железа в имплантированных образцах присутствует парамагнитная фаза твердого раствора  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ , о чем свидетельствует наличие двух дублетов в экспериментальном спектре. Твердый раствор примеси железа формируется в результате изоморфного замещения двух- и трехвалентными ионами железа катионов  $\text{Ti}^{4+}$  в матрице титаната бария.

Анализ долевого содержания металлической  $\alpha$ -фазы железа (синглета и секстета) в образцах, облученных разными дозами, указывает на то, что средний размер ионно-синтезированных наночастиц железа возрастает с ростом дозы имплантации. При дозе  $0.75 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  доминируют более мелкие суперпарамагнитные наночастицы, в то время как при более высокой дозе  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  значительная часть ионно-синтезированных наночастиц железа находится в ферромагнитном состоянии, что согласуется с результатами представленных далее магнитных измерений.

3.2. Магнитные свойства пластин  $\text{BaTiO}_3$ , модифицированных ионами  $3d$ -металлов. На рис. 4 приведены кривые намагничивания, измеренные при комнатной температуре, для пластин титаната бария, облученных ионами  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  или  $\text{Ni}^+$  с максимальной дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ . Видно, что наибольшие значения как остаточной намагниченности, так и намагниченности насыщения проявляют пластины  $\text{BaTiO}_3$ , облученные кобальтом. При этом петли магнитного гистерезиса наблюдаются только у образцов, содержащих примесь кобальта или железа. Образцы, облученные никелем, даже при максимальной дозе  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  проявляют суперпарамагнитный отклик при комнатной температуре. Поскольку МЭЭ наблюдается у нанокompозитных мультиферроиков с ярко выраженными ферромагнитными свойствами, основной акцент был сделан на изучение магнитных свойств образцов, модифицированных кобальтом или железом.

На рис. 5 показаны регистрируемые в плоскости пластин кривые намагничивания образцов, облученных ионами  $\text{Co}^+$  или  $\text{Fe}^+$  с различными дозами. Согласно измерениям, с ростом дозы имплантации образцы сначала проявляют суперпарамагнитные (кривые 1), а затем ферромагнитные (кривые 2 и 3) свойства при комнатной температуре. Величина намагниченности насыщения ферромагнитных образцов, облученных кобальтом (рис. 5, а), составляет  $1.0 \mu_B/\text{Co ion}$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора, а коэрцитивное поле  $B_c = 7.8 \text{ mT}$  при дозе имплантации  $1.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ . С последующим увеличением дозы до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  происходит небольшой спад

намагниченности насыщения до  $0.87 \mu_B/\text{Co ion}$  и значительный рост коэрцитивного поля до  $26.7 \text{ mT}$ . Подобный спад намагниченности насыщения (с  $0.67 \mu_B/\text{Fe ion}$

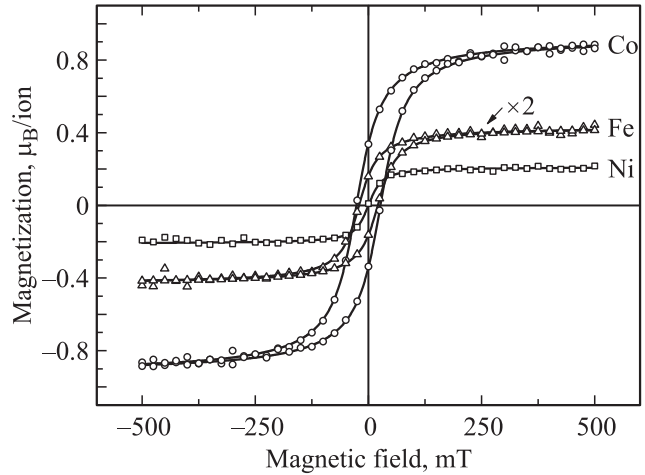


Рис. 4. Кривые намагничивания пластин  $\text{BaTiO}_3$ , облученных ионами  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  или  $\text{Ni}^+$  с дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ , при ориентации магнитного поля параллельно плоскости образцов. Символы — экспериментальные данные, а сплошные кривые — расчет по формулам (1) и (2).

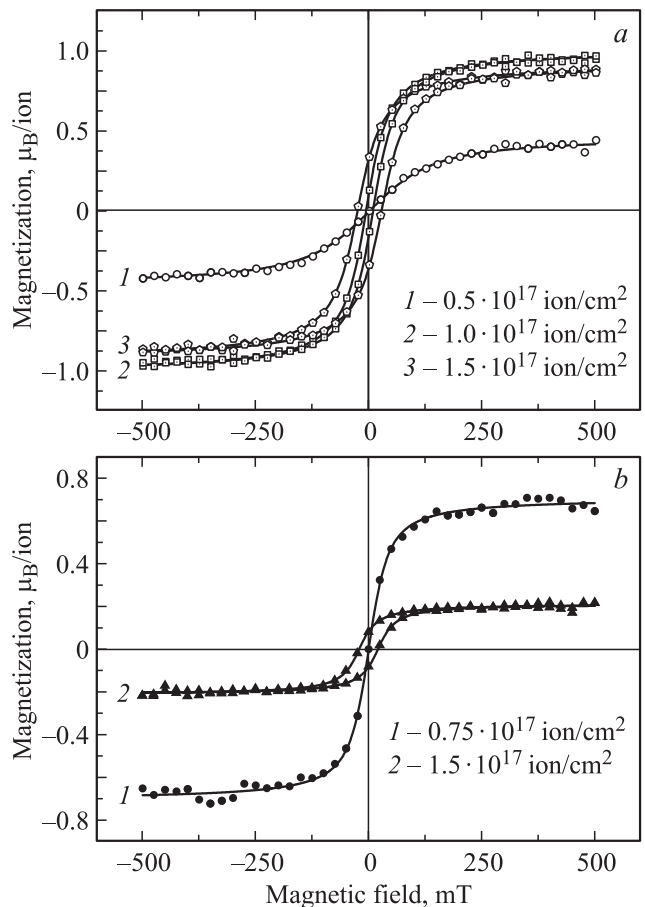


Рис. 5. Кривые намагничивания пластин  $\text{BaTiO}_3$ , облученных ионами  $\text{Co}^+$  (а) и ионами  $\text{Fe}^+$  (б) с различными дозами.

**Таблица 2.** Значения среднего диаметра и концентрации магнитных наночастиц Co, Fe и Ni, синтезированных в сегнетоэлектрической матрице BaTiO<sub>3</sub> при различных дозах имплантации

Образец	Доза имплантации, 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup>	Диаметр наночастиц, nm	Концентрация наночастиц, 10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
BaTiO <sub>3</sub> : Co-1	0.5	5.0 ± 0.5	7.7 ± 0.2
BaTiO <sub>3</sub> : Co-2	1.0	5.5 ± 0.5	13.0 ± 0.2
BaTiO <sub>3</sub> : Co-3	1.5	7.5 ± 0.5	7.5 ± 0.2
BaTiO <sub>3</sub> : Fe-1	0.75	6.5 ± 0.5	4.4 ± 0.2
BaTiO <sub>3</sub> : Fe-2	1.5	9.5 ± 0.5	0.7 ± 0.2
BaTiO <sub>3</sub> : Ni-1	1.5	10.0 ± 0.5	2.3 ± 0.2

до 0.21 μ<sub>B</sub>/Fe ion) и увеличение  $B_c$  (от 0 до 21.1 мТ) с ростом дозы наблюдается также и для образцов, облученных ионами железа (рис. 5, b).

Детальные исследования угловой зависимости формы и параметров петель магнитного гистерезиса показали, что магнитное поведение ионно-синтезированных образцов нанокompозитных материалов BaTiO<sub>3</sub> : Co(Fe) типично для тонких магнитных пленок: в плоскости (геометрия „in-plane“) образцы являются магнитно-изотропными и легко намагничиваются, в то время как при сканировании поля вдоль нормали к плоскости образцов (геометрия „out-of-plane“) насыщение не достигается даже при максимальной развертке магнитного поля 500 мТ (рис. 6).

Моделирование кривых намагничивания позволяет оценить концентрацию и средний размер магнитных частиц. В случае суперпарамагнитного поведения образцов, т.е. отсутствия магнитного гистерезиса, экспериментальные кривые намагничивания были описаны формулой Ланжевена [7]

$$M = M_s \left( \coth(x) - \frac{1}{x} \right), \quad (1)$$

где  $M$  — экспериментальное значение намагниченности образца при заданном значении индукции магнитного поля  $B$ ,  $M_s$  — намагниченность насыщения образца, равная  $M_s = N_p \cdot M_0 \langle V_p \rangle$ ;  $x = M_0 \cdot \langle V_p \rangle B / k_B T$ . При подгонке постоянными величинами в формуле (1) являлись  $M_0$  — намагниченность насыщения объемного магнитного материала (кобальта, железа или никеля),  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура измерения, а варьируемыми параметрами — концентрация ионно-синтезированных магнитных наночастиц  $N_p$  и средний объем наночастиц  $\langle V_p \rangle$ .

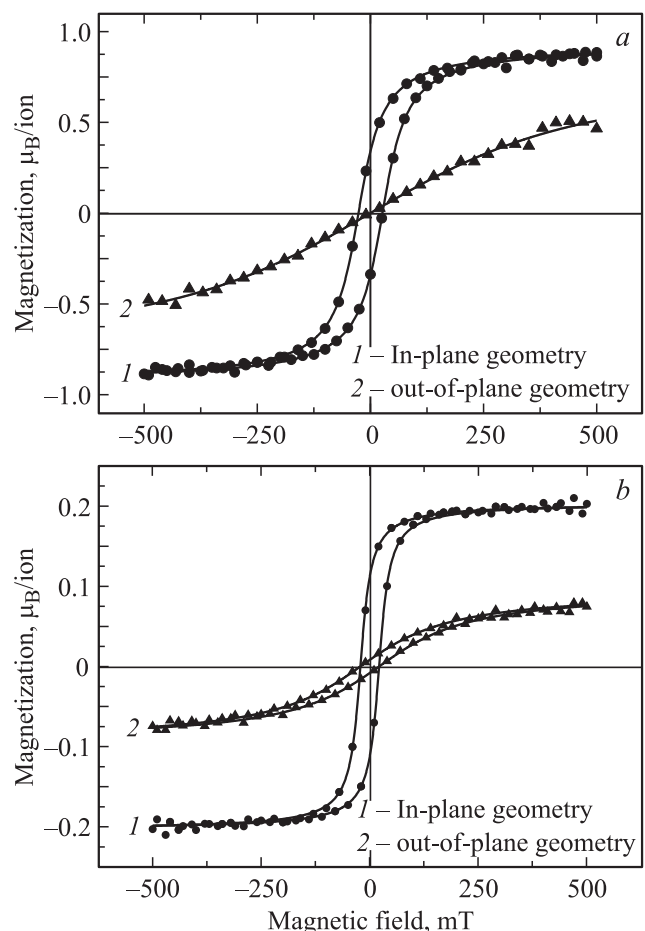
В случае ферромагнитного поведения образцов кривые намагничивания моделировались с помощью эмпирической формулы, предложенной в работе [8],

$$M = M_s \frac{2}{\pi} \arctg \left( \frac{B \pm B_c}{B_T} \right), \quad (2)$$

где  $B_T$  — значение порогового поля анизотропии, при достижении которого намагниченность образца становится однородной.

Результаты моделирования экспериментальных кривых приведены в табл. 2. Как видно из данных, приведенных в таблице, средний диаметр наночастиц кобальта или железа возрастает от 5 до 10 нм с ростом дозы имплантации, при этом концентрация магнитных наночастиц зависит от дозы немонотонным образом.

Согласно данным магнитных измерений, сегнетоэлектрические пластины титаната бария после импланта-



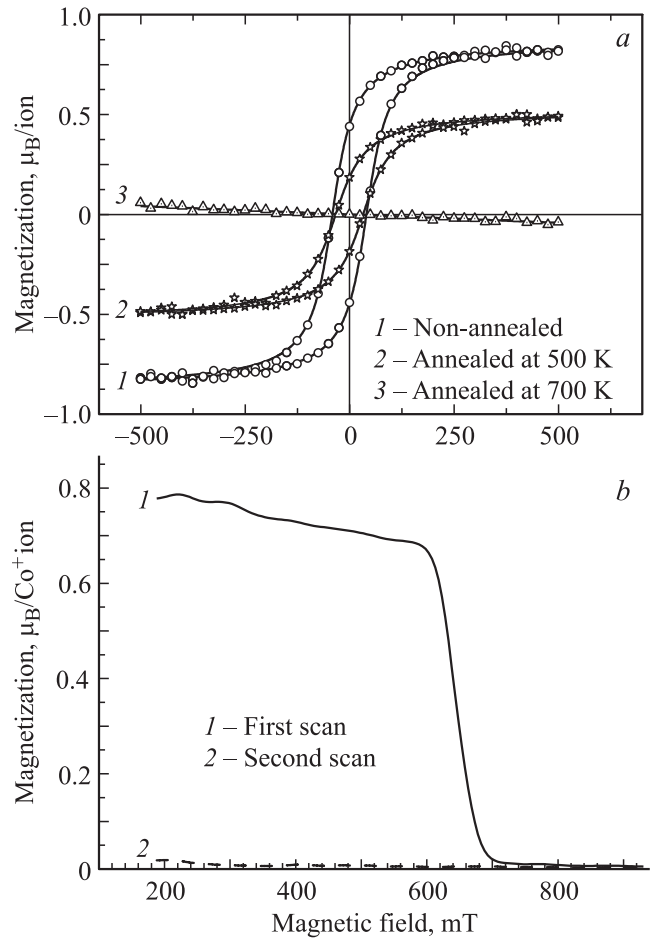
**Рис. 6.** Кривые намагничивания пластины BaTiO<sub>3</sub>, облученных ионами Co<sup>+</sup> (a) или Fe<sup>+</sup> (b) с дозой 1.5 · 10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup> для двух предельных („in-plane“ и „out-of-plane“) ориентаций магнитного поля по отношению к плоскости пластин.

ции кобальта или железа проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре. При этом наблюдается снижение намагниченности насыщения при максимальных дозах, что, по-видимому, связано с частичным окислением формирующихся металлических наночастиц и формированием вокруг металлического ядра окисной оболочки. Исходя из данных табл. 2 средние размеры синтезированных наночастиц железа превышают размеры наночастиц кобальта при равных дозах имплантации. Учитывая небольшие размеры наночастиц кобальта и более высокую их концентрацию по сравнению с концентрацией наночастиц железа, а также полное схлопывание петли гистерезиса для ферромагнитных образцов  $\text{BaTiO}_3:\text{Co}$  в направлении трудного намагничивания, т.е. перпендикулярно плоскости пластин, можно предположить, что в наших измерениях наблюдается магнитный отклик от ансамбля суперпарамагнитных частиц кобальта. При этом дальний ферромагнитный порядок в ионно-синтезированной нанокompозитной системе обусловлен сильным магнитным диполь-дипольным взаимодействием между частицами. С другой стороны, в образцах, облученных ионами железа, петля магнитного гистерезиса сохраняется при ориентации магнитного поля параллельно оси трудного намагничивания. Принимая во внимание, что размеры наночастиц железа в целом больше размеров наночастиц кобальта можно предположить, что в данном случае в матрице  $\text{BaTiO}_3$ , облученного ионами железа с максимальной дозой, формируется ансамбль ферромагнитных частиц железа. Это подтверждается данными МСКЭ.

Влияние термического отжига образцов на их магнитные свойства показаны на рис. 7, где приведены кривые намагничивания пластины  $\text{BaTiO}_3$ , модифицированной кобальтом с максимальной дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и затем последовательно отожженной при различных температурах в течение 30 min. Из сравнения кривых, представленных на рис. 7, *a*, следует, что с ростом температуры отжига пластин титаната бария, модифицированных ионами кобальта (для железа наблюдается аналогичная картина), наблюдается постепенное подавление ферромагнитных свойств образцов, и при температуре  $T = 700 \text{ K}$  и выше ( $T = 600 \text{ K}$  и выше для подобного образца имплантированного ионами железа) наведенные имплантацией кобальта (железа) магнитные свойства полностью исчезают.

Подавление ферромагнетизма с ростом температуры отжига мы связываем с окислением наночастиц кобальта (железа). Образующийся оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который является антиферромагнетиком с низкой температурой Нееля ( $T_N = 40 \text{ K}$ ), либо диамагнитный гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не вносят при комнатной температуре существенного вклада в намагниченность облученных и затем отожженных образцов.

Данные термомагнитного анализа (рис. 7, *b*), приведенные для образца, облученного ионами кобальта с максимальной дозой, также указывают на полное подавление ферромагнетизма при температурах отжига выше



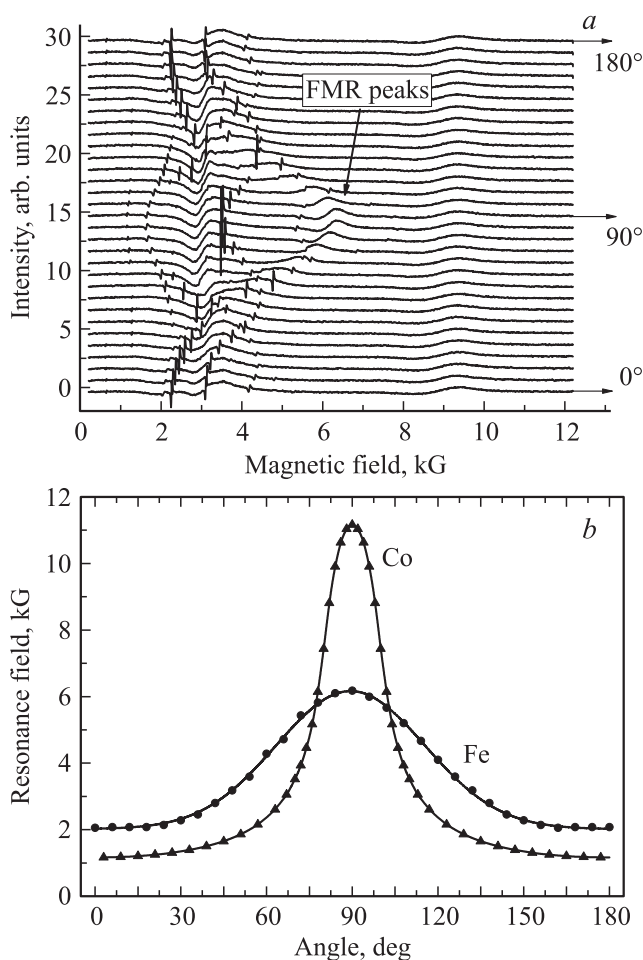
**Рис. 7.** *a*) Кривые намагничивания пластин  $\text{BaTiO}_3$ , облученных кобальтом с дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ : 1 — непосредственно после имплантации, 2 — после отжига на воздухе при температуре 500 K, 3 — после отжига при температуре 700 K. *b*) Термомагнитные кривые для той же пластины в процессе первого (1) и второго (2) нагрева.

700 K. При этом повторное измерение (температурное сканирование) не обнаруживает магнитного отклика в образце даже при комнатной температуре. Учитывая, что сканирование магнитных свойств в термомагнитных измерениях проводилось с большой скоростью нагрева образца (порядка 100 K за минуту), можно заключить, что температура, а не продолжительность нагрева является основным фактором, стимулирующим окислительные процессы в матрице  $\text{BaTiO}_3$  и тем самым влияющим на магнитные свойства исследуемых образцов.

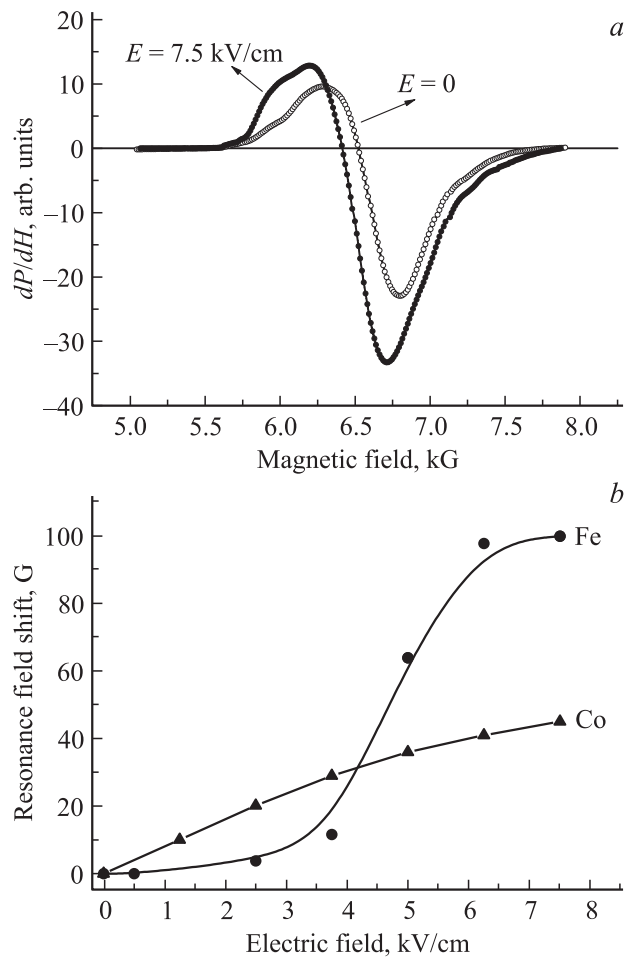
3.3. Магнитный резонанс и магнитоэлектрический эффект. Исследования методом магнитного резонанса как исходных, так и облученных ионами 3d-металлов пластин титаната бария показали наличие в них парамагнитных ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в структурных позициях титана  $\text{Ti}^{4+}$  (рис. 8, *a*). Помимо узких сигналов ЭПР от ионов железа в модифицированных кобальтом и железом пластинах титаната бария наблюдались широкие сигналы ФМР от ионно-синтезированных наноча-

стиц. При ориентации постоянного магнитного поля в плоскости образца (геометрия „in-plane“) интенсивность сигнала ФМР была очень низкой. В то же время при перпендикулярной ориентации магнитного поля к плоскости образца (геометрия „out-of-plane“) амплитуда сигнала ФМР возрастала за счет снижения ширины резонансной линии. При этом сигнал смещался в область высоких магнитных полей (рис. 8, *a* и *b*).

Как показано на рис. 9, при приложении внешнего электрического поля к образцу, облученному железом с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, в геометрии „out-of-plane“ наблюдается заметный сдвиг сигнала ФМР в область низких полей. Отметим, что подобный сдвиг наблюдался нами ранее (см. работу [9]) и для образца, облученного кобальтом с дозой  $1.0 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. Величина сдвига резонансного поля под действием внешнего электрического поля 7.5 kV/cm составила 108 G для образца, модифицированного железом, и 45 G [9] для образца, имплантированного кобальтом.



**Рис. 8.** *a*) Спектры магнитного резонанса для пластины BaTiO<sub>3</sub>, облученной железом с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, при различной ориентации магнитного поля по отношению к поверхности пластины. *b*) Зависимость резонансного поля сигнала ФМР от угла между магнитным полем и поверхностью образца для пластины BaTiO<sub>3</sub>, модифицированной железом или кобальтом.



**Рис. 9.** *a*) Сигналы ФМР, регистрируемые как в отсутствие, так и в присутствии внешнего электрического поля  $E = 7.5$  kV/cm<sup>2</sup>, в образце BaTiO<sub>3</sub>, имплантированном железом с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. *b*) Зависимость сдвига резонансного поля сигнала ФМР от величины приложенного электрического поля для образцов BaTiO<sub>3</sub>, модифицированных железом или кобальтом.

Исходя из классических формул Киттеля [7] для величины резонансного поля ФМР в тонкой магнитной пленке наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен лишь изменением намагниченности образца. При перпендикулярной к плоскости образца ориентации магнитного поля величина резонансного поля  $H_{res}$  определяется как [7]

$$H_{res} = \frac{\omega_{res}}{\gamma} + 4\pi M(E), \quad (3)$$

где  $\omega_{res}$  — резонансная частота (9.8 GHz),  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $M$  — намагниченность образца,  $E$  — внешнее электрическое поле. Согласно (3), наблюдаемый сдвиг резонансного поля ФМР в область более слабых полей указывает на уменьшение намагниченности образца во внешнем электрическом поле. Исследование зависимости величины сдвига резонансного поля ФМР от величины приложенного электрического поля (рис. 9, *b*) свидетельствует о нелинейном



**Таблица 3.** Значения магнитоэлектрической константы  $A$  в различных нанокompозитных мультиферроиках

Матрица : магнитная примесь	Способ синтеза	$A$ , Oe · cm/kV	Лит. ссылка
PZT* : LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Размол и спекание (керамика)	0.4	[10]
PZN-PT* : Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Метод зонной плавки	5.3	[11]
PMN-PT* : Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Склеивание наноразмерных слоев	5.4	[12]
BaTiO <sub>3</sub> : Co	Ионная имплантация	6.0	Наст. раб.
BaTiO <sub>3</sub> : Fe		14.5	
PNM-PT : Zn <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub>	Совместное осаждение в вакууме	23	[13]

\* PZT — Pb[Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>]O<sub>3</sub>; PZN-PT — Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>; PNM-PT — Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>.

характере изменения намагниченности образца под действием электрического поля. В частности, для образца, модифицированного железом, мы наблюдали пороговую зависимость от напряженности электрического поля.

С другой стороны, результаты исследования образцов, облученных ионами железа, кобальта или никеля, методами магнитоэлектрической спектроскопии указывают на сильную зависимость диэлектрических свойств образцов от внешнего магнитного поля. На рис. 10 приведены кривые относительного изменения емкости плоского конденсатора с прослойкой из исследуемого образца от величины приложенного магнитного поля. Относительное изменение емкости, которая определяется в первую очередь диэлектрической проницаемостью прослойки конденсатора, достигает 6% во внешнем магнитном поле 2 Т для модифицированных образцов. В то же время максимальное относительное изменение емкости конденсатора для чистого титаната бария достигает 0.3%, причем емкость конденсатора уменьшается, а не возрастает, как в случае модифицированных пластин.

Наблюдаемая взаимосвязь между электрическими и магнитными характеристиками в ионно-синтезированных нанокompозитных мультиферроиках возникает за

счет изменения механических параметров (растяжения, сжатия) при отклике материала на электрическое (или магнитное) поле. Другими словами, в результате одновременного проявления пьезоэффекта в сегнетоэлектрической матрице и магнитоэлектрической связи между матрицей титаната бария и имплантированными наночастицами кобальта, железа или никеля. Для большей наглядности МЭЭ в нанокompозитных материалах можно представить следующей схематической формулой [1,2]:

$$MEE = \frac{\text{magnetic}}{\text{mechanical}} \cdot \frac{\text{mechanical}}{\text{electrical}}. \quad (4)$$

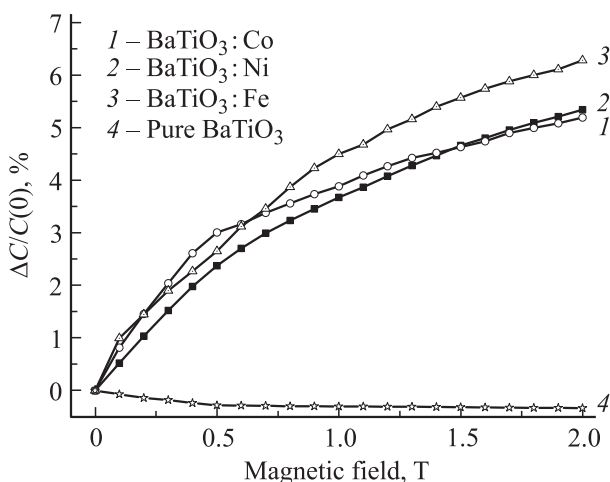
Проведенные нами измерения МЭЭ в ионно-синтезированных нанокompозитах BaTiO<sub>3</sub> : Fe и BaTiO<sub>3</sub> : Co позволили рассчитать значение коэффициента  $A$ , характеризующего степень магнитоэлектрической связи в полученном материале, по формуле, предложенной в работе [9],

$$A = \frac{\delta H_E}{E}, \quad (5)$$

где  $\delta H_E$  — сдвиг резонансной линии ФМР в электрическом поле,  $E$  — напряженность электрического поля. Анализ литературных данных (табл. 3) показывает, что в ионно-синтезированном нанокompозите BaTiO<sub>3</sub> : Fe величина константы  $A$  при комнатной температуре сопоставима и даже превышает величину МЭЭ в ряде образцов мультиферроиков, синтезированных другими способами. Для образцов, облученных ионами железа, магнитоэлектрическая константа  $A$  оказалась почти в 2.5 раза выше, чем для образцов, облученных ионами кобальта. Заметим, что чувствительность электрических свойств к магнитному полю для нанокompозитных образцов на основе железа также оказалась примерно на 20% выше, чем для образцов с наночастицами кобальта.

#### 4. Заключение

Имплантация ионов железа, кобальта или никеля в сегнетоэлектрическую матрицу BaTiO<sub>3</sub> с высокими дозами приводит к преципитации внедренной примеси в форме магнитных наночастиц 3d-металлов со средними размерами 5–10 nm. Облученные образцы BaTiO<sub>3</sub> проявляют



**Рис. 10.** Относительное изменение емкости конденсатора с прослойкой из BaTiO<sub>3</sub>, облученного кобальтом с дозой  $1.0 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (1), никелем с дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (2), железом с дозой  $0.75 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (3), и необлученного BaTiO<sub>3</sub> (4) с величиной приложенного магнитного поля.

свойства тонкой гранулярной магнитной пленки. Последующий термический отжиг (нагрев) образцов на воздухе при температурах выше 600–700 К подавляет наведенный имплантацией магнетизм, что связано с окислением ионно-синтезированных наночастиц 3d-металлов. Сдвиг сигнала ФМР во внешнем электрическом поле и изменение диэлектрической проницаемости нанокompозитных образцов во внешнем магнитном поле свидетельствуют о наличии магнитоэлектрической связи между наночастицами 3d-металлов и содержащей их сегнетоэлектрической матрицей BaTiO<sub>3</sub>. Это открывает перспективы использования полученных материалов в качестве новых нанокompозитных мультиферроиков.

## Список литературы

- [1] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 031 101 (2008).
- [2] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon Press, N.Y. (2009). 398 p.
- [4] Д.К. Нурғалиев, П.Г. Ясонов. Коэрцитивный спектрометр. Патент РФ на полезную модель. № 81805. Бюл. № 9. (2009).
- [5] Б.В. Буров, П.Г. Ясонов. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. КГУ Пресс, Казань. (1979). 159 с.
- [6] N.I. Khalitov, R.I. Khaibullin, V.F. Valeev, E.N. Dulov, N.G. Ivoilov, L.R. Tagirov, S. Kazan, A.G. Şale, F.A. Mikailzade. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* **272**, 104 (2012).
- [7] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [8] A.L. Geiler, V.G. Harris, C. Vittria, N.X. Sun. *J. Appl. Phys.* **99**, 08B316 (2006).
- [9] S. Kazan, F.A. Mikailzade, A.G. Şale, M. Maksutoglu, M. Acikgoz, R.I. Khaibullin, N.I. Khalitov, Ju. I. Gatiiatova, V.F. Valeev. *Phys. Rev. B.* **82**, 054 402 (2010).
- [10] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, Yu.V. Kiliba, G. Srinivasan. *Phys. Rev. B* **66**, 134 404 (2002).
- [11] A.S. Tatarenko, A.B. Ustinov, G. Srinivasan, V.M. Petrov, M.I. Bichurin. *J. Appl. Phys.* **108**, 063 923 (2010).
- [12] S. Shastry, G. Srinivasan, M.I. Bichurin, V.M. Petrov, A.S. Tatarenko. *Phys. Rev. B* **70**, 064 416 (2004).
- [13] M. Liu, O. Obi, J. Lou, S. Stoute, Z. Cai, K. Ziemer, N.X. Sun. *J. Phys. D* **42**, 045 007 (2009).