

05,13

Магнитные свойства поликристаллических пленок мультиферроиков CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$

© К.П. Полякова¹, В.В. Поляков¹, Г.Ю. Юркин^{1,2}, Г.С. Патрин^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: pkr@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.)

Впервые проведены исследования магнитных свойств поликристаллических пленок мультиферроиков CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$. В частности, исследованы кривые перемагничивания и температурные зависимости намагниченности в интервале температур 4.2–300 К в магнитном поле до 10 кОе. Показана зависимость температуры Кюри и характера температурной зависимости намагниченности от катионного состава мультиферроика. На кривой температурной зависимости намагниченности поликристаллических пленок CoCr_2O_4 обнаружена аномалия в области температур 10–70 К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00675-а).

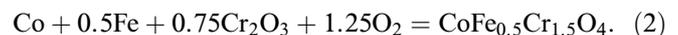
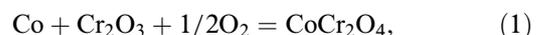
В настоящее время наблюдается повышенный интерес к мультиферроикам — материалам, которые объединяют в себе сразу два вида упорядочения: ферромагнитное и сегнетоэлектрическое. Этим материалам присущи как свойства, характерные для каждого из классов в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект), так и совершенно новые свойства, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем [1,2]. Изучение и применение тонкопленочных мультиферроиков в виде одиночных слоев, а также созданных на их основе гетероструктур для устройств функциональной электроники открывают новые возможности [3,4].

Ионные соединения в системе переменного состава с химической формулой $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_{3-x-y}\text{O}_4$ проявляют разнообразные магнитооптические [5], магнитные [6–8] и электрические [7,8] свойства, делающие их чрезвычайно интересными для научных и прикладных исследований. Сравнительно недавно были обнаружены свойства мультиферроика в шпинелях CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ [7]. Мультиферроики на основе шпинелей относятся к немногим материалам, в которых мультиферроидные свойства наблюдаются в области магнитного упорядочения. Как известно, шпинель CoCr_2O_4 , которая демонстрирует уникальную коническую спиральную магнитную структуру [8], является первым примером мультиферроика со спонтанной намагниченностью и магнитоэлектрической зависимой электрической поляризацией. Ниже температуры Кюри $T_c = 94$ К в CoCr_2O_4 существует коллинеарный ферримангнитный порядок, а при температуре $T_S \approx 27$ К возникает дальний геликоидальный магнитный порядок. Показано, что электрическая поляризация существует как в геликоидальной магнитной фазе, так и в коллинеарной ферримангнитной фазе [7,9]. Мультиферроик $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ отличается более высокой температурой

Кюри (175 К) и более низкой температурой перехода к спиральной магнитной структуре [7]. Температурная область существования спонтанной электрической поляризации, так же как в CoCr_2O_4 , совпадает с областью магнитного упорядочения.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования магнитных свойств поликристаллических пленок мультиферроиков CoCr_2O_4 и $\text{CoCr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$. Поликристаллические пленки были синтезированы в условиях твердофазных реакций в слоистых структурах металл/оксид при температурах 870–920 К [5,10]. Ранее нами было показано, что твердофазные реакции в подобных структурах могут проходить как в режиме изотермического отжига, так и в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5].

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



Реагенты реакции (1) представляют собой слои в пленочной структуре $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}$, а реагенты реакции (2) — слои в структуре $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Fe}$. Слои металлов в последовательности Cr, Co, Fe были нанесены на пластины плавленного кварца методом термического испарения в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ Торр при температуре подложки 470 К. Перед осаждением слоев Co и Fe проводилось окисление слоя Cr при температуре 870 К на воздухе в технологической камере.

Твердофазные реакции в этих пленочных структурах осуществлялись в режиме изотермического отжига при температурах 870–920 К на воздухе. В результате были

получены поликристаллические пленки мультиферроиков толщиной 150–200 nm. Химический состав и толщина пленок контролировались методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Кристаллическая структура анализировалась методом рентгеноструктурного фазового анализа. Магнитные свойства полученных пленок были измерены с использованием установки MPMS-XL (Quantum Design) в области температур от 4 до 300 К в магнитном поле до 10 kOe, а также магнитооптического магнитометра Nano MOKE 2.

Дифрактограмма пленки мультиферроика CoCr_2O_4 содержит только рефлексы от шпинели (рис. 1).

Измерения кривых перемагничивания поликристаллических пленок CoCr_2O_4 с помощью магнитооптического магнитометра в области температур от 78 до 300 К показали наличие парамагнитных зависимостей в интервале температур 100–300 К (рис. 2, кривая 1). Появление ферромагнитной кривой намагничивания наблюдалось при температуре 90 К. На рис. 2 (кривая 2) показана кривая перемагничивания поликристаллической пленки мультиферроика CoCr_2O_4 , полученная при температуре 80 К. Как видно, петля гистерезиса, измеренная в магнитном поле до 3 kOe, является частной петлей гистерезиса, и насыщение, по-видимому, наступает в

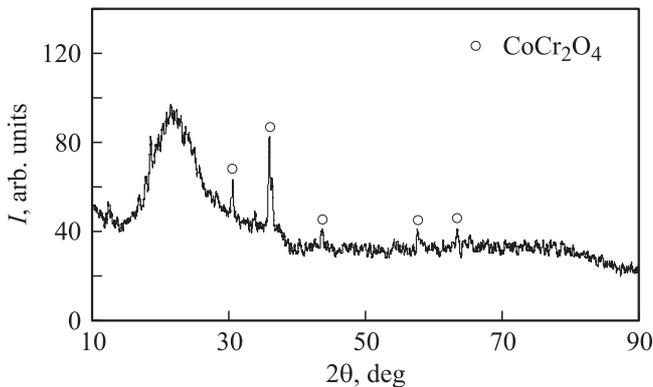


Рис. 1. Дифрактограмма слоистой структуры $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ после отжига.

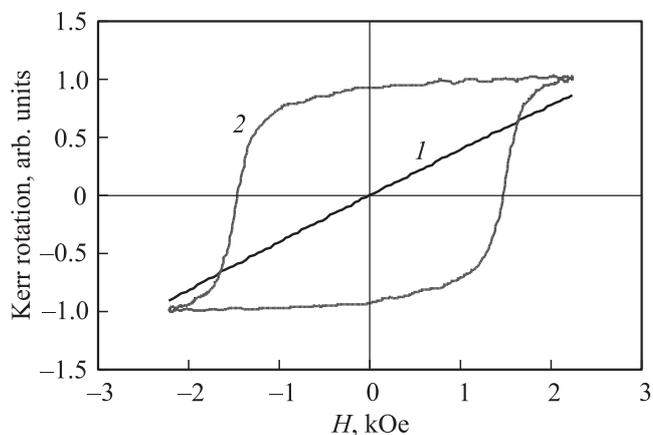


Рис. 2. Кривые перемагничивания поликристаллической пленки CoCr_2O_4 при температурах 120 (1) и 80 К (2).

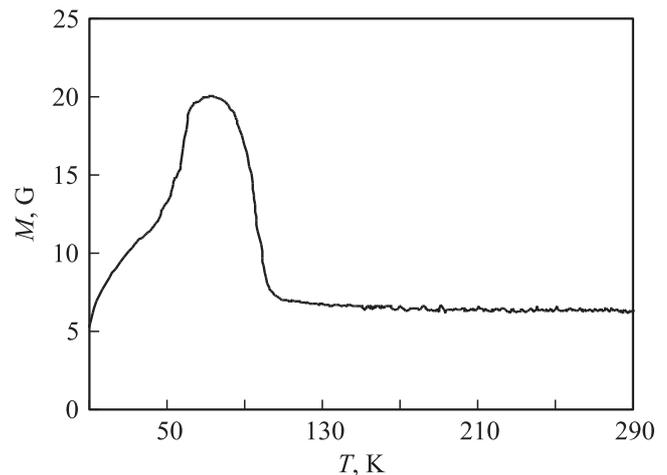


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности M поликристаллической пленки CoCr_2O_4 .

большем магнитном поле. Измерения температурной зависимости намагниченности полученных пленок проводились с использованием установки MPMS-XL в интервале температур 10–300 К. Температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 10 kOe, представлена на рис. 3 (кривая получена после охлаждения в магнитном поле). Как видно, кривая температурной зависимости носит сложный, необычный для ферромагнитных шпинелей характер. Температура Кюри равна ~ 100 К, при этом, как и в массивных образцах аналогичного состава, обнаруживается длинный парамагнитный „хвост“, наблюдаемый в полях вплоть до 140 kOe. Было показано, что высота „хвоста“ зависит от величины магнитного поля [11]. Другой аномалией является изгиб кривой вблизи 70 К. При температуре 50 К наблюдается уменьшение намагниченности примерно в 2 раза по сравнению с максимальным значением. Кривая температурной зависимости намагниченности качественно совпадает с полученной для поликристаллического массивного мультиферроика CoCr_2O_4 [7]. Авторы [7,8] связывают изгиб кривой температурной зависимости вблизи 50 К с возникновением ближнего порядка конической спиральной магнитной структуры. Эта аномалия на кривой температурной зависимости магнитного момента совпадает с аномалией диэлектрической константы вблизи 50 К, о которой сообщалось в работе [8].

Установлено, что пленки мультиферроика $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, полученные синтезом в режиме изотермического отжига слоистой структуры $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Fe}$, имеют структуру шпинели. Кривая перемагничивания поликристаллической пленки $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, полученная с помощью установки MPMS-XL, показана на рис. 4. Измеренная в поле 10 kOe температурная зависимость намагниченности насыщения представлена на рис. 5. Температурная зависимость поликристаллических пленок $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ имеет классический вид.

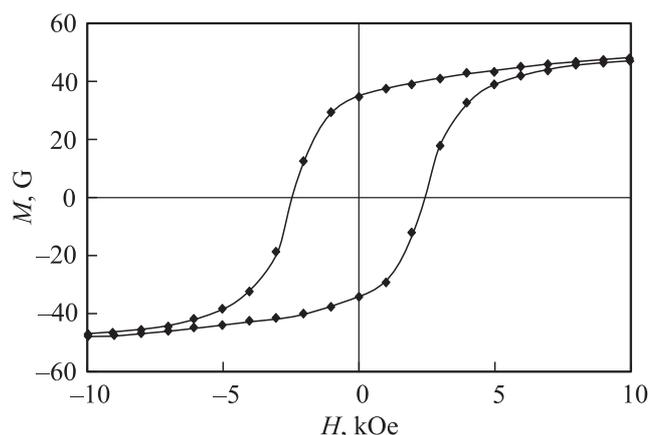


Рис. 4. Кривая перемагничивания поликристаллической пленки $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$.

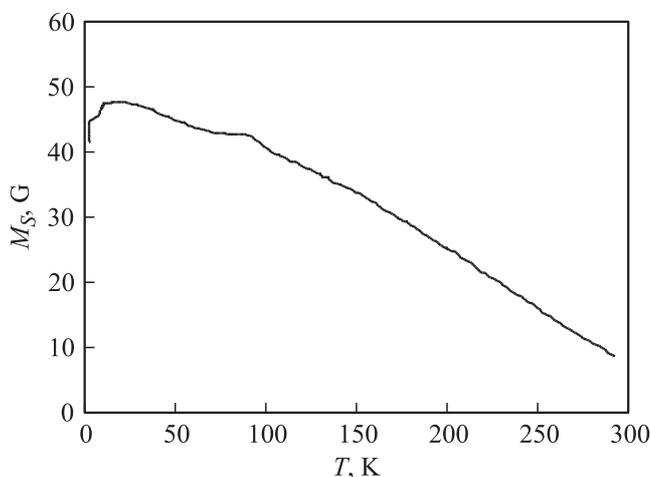


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности насыщения M_S поликристаллической пленки $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$.

На кривой температурной зависимости намагниченности насыщения заметна точка смены угла наклона кривой (70–75 К), что позволяет рассматривать ее как суперпозицию кривых двух фаз с различными температурами Кюри (200 и 320 К). Температура 200 К совпадает с температурой Кюри поликристаллического массивного $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ [7]. Вместе с тем кривая намагничивания (рис. 4) представляется как кривая намагничивания однофазного магнетика. Если допустить, что полученные пленки являются однофазным ферромагнетиком, то отличие наших результатов (относительно высокая температура Кюри) может быть связано с тем, что поликристаллические массивные образцы и наши пленки получены при разных температурах синтеза. В частности, температура синтеза пленок в наших экспериментах (870–920 К) значительно ниже температуры синтеза поликристаллических образцов, полученных авторами [6,7]. Как известно [12], катионное распределение, влияющее на намагниченность и температуру Кюри шпинели, в значительной степени зависит от условий

синтеза (температура, скорость). Следует обратить внимание на точку перегиба в области низких температур (20 К) на кривой температурной зависимости намагниченности насыщения (рис. 5), совпадающую с температурой возникновения ближнего порядка конической спиральной магнитной фазы, и аномалии диэлектрической константы мультиферроика $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ [7].

Отметим основные результаты работы. Методом твердофазного синтеза в слоистых структурах металл/оксид впервые получены поликристаллические пленки мультиферроиков CoCr_2O_4 и $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$. Также впервые проведены исследования магнитных свойств поликристаллических пленок мультиферроиков в широкой области температур. Показана зависимость температуры Кюри и характера кривой температурной зависимости магнитного момента от катионного состава мультиферроика. Установлено, что допирование CoCr_2O_4 ионами Fe значительно расширяет температурную область существования ферромагнетизма в $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ в сторону повышения температуры (вплоть до 250 К) и таким образом расширяет температурную область магнито-зависимой электрической поляризации. При этом сохраняется особенность (перегиб) на кривой температурной зависимости в области 20 К. Магнитные свойства полученных поликристаллических пленок мультиферроиков качественно совпадают с соответствующими свойствами массивных моно- и поликристаллов.

Список литературы

- [1] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062 502 (2006).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [3] Z.M. Tian, J.T. Chen, S.L. Yuan, J.B. Tang, S.X. Huo, H.N. Duan. *J. Appl. Phys.* **110**, 053 907 (2011).
- [4] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bal, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wutting, A. Roytburd, R. Ramesh. *Science* **303**, 661 (2004).
- [5] К.П. Полякова, В.В. Поляков, В.А. Середкин, Г.С. Патрин. *Письма в ЖТФ* **37**, 3, 30 (2010).
- [6] H.-Q. Zhang, W.-H. Wang, E.-K. Liu, X.-D. Tang, G.-J. Li, H.-W. Zhang, G.-H. Wu. *Phys. Status Solidi B* **250**, 1287 (2013).
- [7] H. Bao, S. Yang, X. Ren. *J. Phys.: Conf. Ser.* **266**, 012 001 (2011).
- [8] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri. *Phys. Rev. B* **74**, 024 413 (2006).
- [9] K. Singh, A. Maigan, C. Simon, C. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172 903 (2011).
- [10] К.П. Полякова, В.В. Поляков, В.Г. Миагков, Г.П. Сольяник, В.А. Середкин, О.И. Бачина. *Phys. Met. Metallogr.* **100**, Suppl. 1, S60 (2005).
- [11] A.V. Pronin, M. Uhlarz, R. Beyer, T. Fischer, J. Wosnitza, B.P. Gorshunov, G.A. Komandin, A.S. Prokhorov, M. Dressel, A.A. Bush, V.I. Torgashev. *Phys. Rev. B* **85**, 012 101 (2012).
- [12] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. ИЛ, М. (1962). 505 с.