

06

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

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

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

Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.

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

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

Ионные соединения в системе переменного состава с химической формулой  $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_{3-x-y}\text{O}_4$  проявляют разнообразные магнитооптические [3], магнитные [4–7] и электрические [5,8] свойства, делающие их чрезвычайно интересными для научных и прикладных исследований. Сравнительно недавно были открыты свойства мультиферроика в шпинелях  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  [5] и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [8]. Мультиферроики на основе шпинелей являются одними из немногих материалов, в кото-

рых мультиферроидные свойства наблюдаются в области магнитного упорядочения. Как известно, шпинель  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , которая демонстрирует уникальную коническую спиральную магнитную структуру [6], является первым примером мультиферроика со спонтанной намагниченностью и магнитозависимой электрической поляризацией. Ниже температуры Кюри  $T_c = 94 \text{ K}$  в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $T_c = 80 \text{ K}$  в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  существует коллинеарный ферримагнитный порядок, а при температуре  $T \approx 27 \text{ K}$  в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $T \approx 38 \text{ K}$  в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  возникает дальний геликоидальный магнитный порядок. Показано, что электрическая поляризация существует как в геликоидальной магнитной фазе, так и в коллинеарной ферримагнитной фазе [5,8]. Мультиферроик  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  отличается от  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  более высокой температурой Кюри (175 K) и более низкой температурой перехода к спиральной магнитной структуре [15]. Температурная область существования спонтанной электрической поляризации, так же как в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , совпадает с областью магнитного упорядочения. Представляют интерес также пленочные мультиферроики с антиферромагнетиком  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающим магнитоэлектрическим эффектом. Под воздействием электрического поля в таких структурах наблюдается эффект переключения поля смещения, что открывает новые возможности практического использования [2].

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

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

Твердофазный синтез пленок  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  осуществлялся согласно химическим реакциям вида



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

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

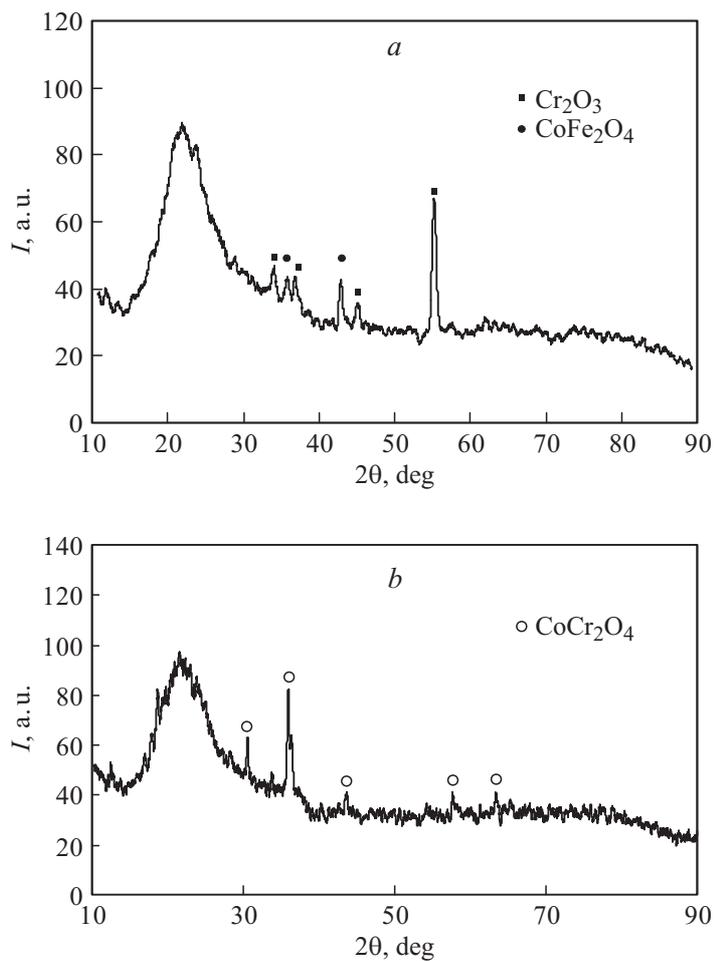
Для получения пленочной структуры  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  осуществлялась следующая процедура. Пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  были получены на кварцевой подложке способом, представленным выше. Затем наносились слои Co и Fe. Получение пленки кобальтового феррита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$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



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

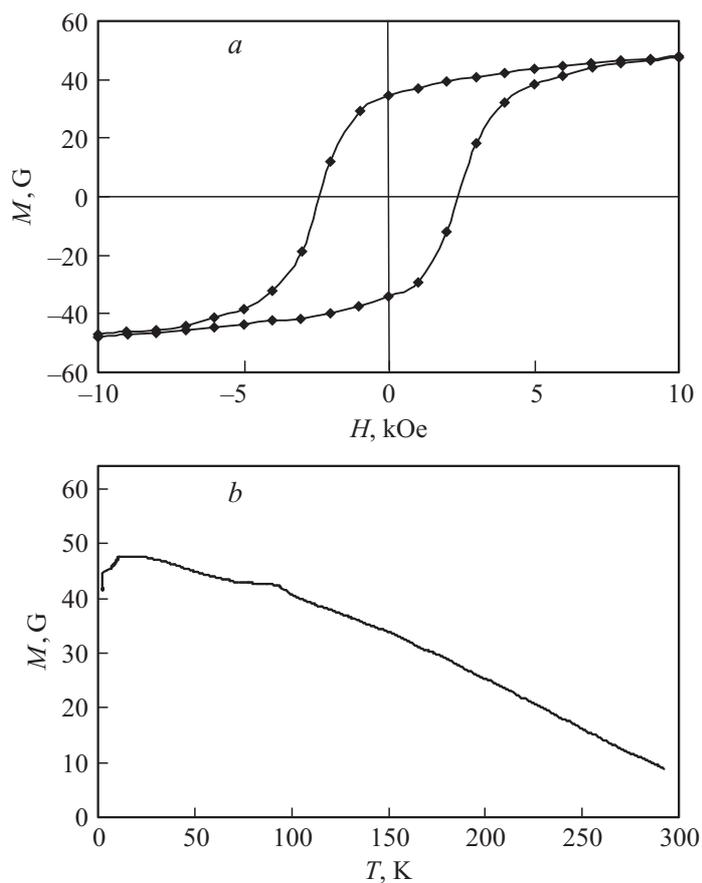
Дифрактограммы пленок мультиферроиков  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  содержат только рефлексы от шпинели. На рис. 1, *b* показана дифрактограмма пленки  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Дифрактограмма пленок мультиферроика  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$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

Измерения кривых перемагничивания поликристаллических пленок  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  с помощью магнитооптического магнитометра в области температур от 4.2 до 300 К показали появление ферромагнитных кривых при температуре 90 К у пленок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и 70 К у пленок  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Коэрцитивная сила равна 2000 и 1500 Ое соответственно.



**Рис. 1.** Дифрактограммы пленок мультиферроиков  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_3$  (a) и  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (b).

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



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

мостей  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  качественно совпадает с соответствующими зависимостями массивных поликристаллов [5,8]. Значения температуры Кюри пленок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  равны 80 и 100 K соответственно.

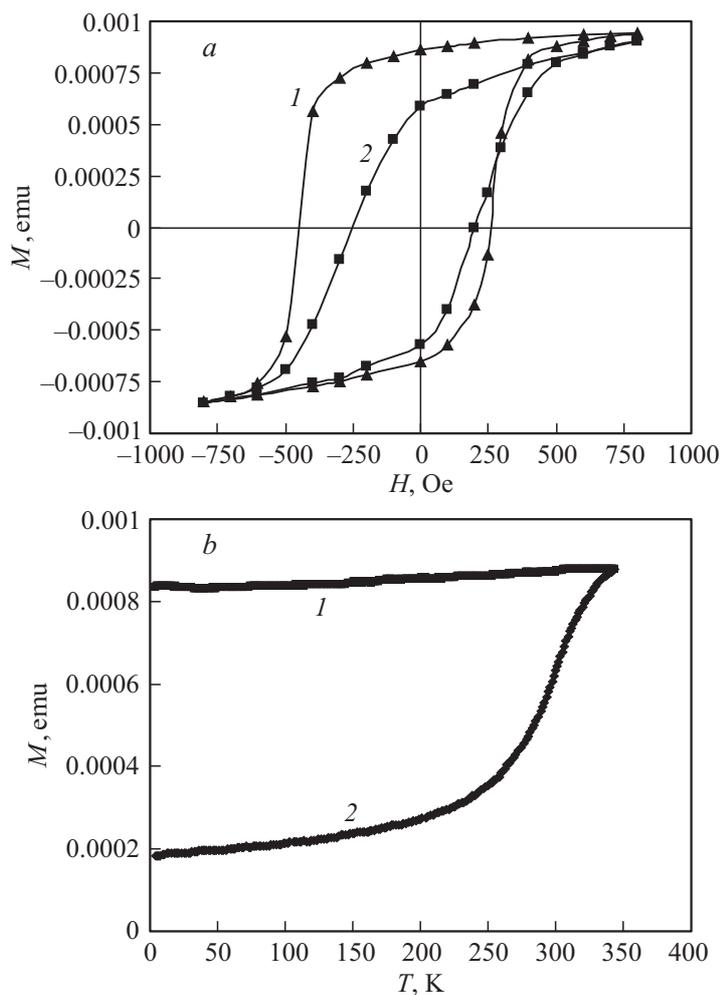
Кривая перемагничивания поликристаллической пленки мультиферроика  $\text{CoFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ , полученная с помощью установки MPMS-XL, показана на рис. 2, *a*. Измеренная в поле 10 kOe температурная

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

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

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

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



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

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

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

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

## Список литературы

- [1] Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. С. 593.
- [2] Borisov P., Hochstrat A., Chen Xi., Kleeaman W., Benik Ch. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 94. P. 117 203.
- [3] Полякова К.П., Поляков В.В., Середкин В.А., Патрин Г.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 3. С. 30.
- [4] Hong-guo Zhang, Weng-hong Wang, En-ke Liu et al. // Phys. Stat. Solidi. B. 2013. V. 250. P. 423.
- [5] Bao H., Yang S., Ren X. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 266. P. 012001.
- [6] Lawes G., Melot B., Page K. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024413.
- [7] Pronin A.V., Uhlarz M., Beyer R., Fischer T., Wosnitza J., Gorshunov B.P., Komandin G.A., Prokhorov A.S., Dressel M., Bush A.A., Torgashev V.I. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 012101.
- [8] Singh K., Maigan A., Simon C., Martin C. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 172903.