

Магнитоэлектрический эффект в пленках $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

С. С. Аплесний^{+*1)}, А. Н. Масюгин⁺, М. Н. Ситников⁺, В. А. Кецко[°], М. Н. Смирнова[°], К. И. Янушкевич[×]

⁺Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

^{*}Институт физики им. Л. В. Киренского, обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН”, 660036 Красноярск, Россия

[×]ГО “Научно-практический центр Национальной академии наук по материаловедению”, 220072 Минск, Беларусь

[°]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2020 г.

После переработки 9 октября 2020 г.

Принята к публикации 9 октября 2020 г.

В поликристаллических пленках цериевого феррита граната найден гистерезис зависимости электрической поляризации от электрического поля. Установлен линейный и квадратичный магнитоэлектрический эффект и смена знака компонентов магнитоэлектрического эффекта тензора по температуре. Магнитоэлектрический эффект объясняется в модели флексоэлектрического взаимодействия с магнитной подсистемой за счет магнитострикции.

DOI: 10.31857/S1234567820220085

1. Введение. Пленки феррит-гранатов с редкоземельными катионами обладают потенциальной возможностью использования в магнитооптике [1–3], в том числе магнитоплазменной фотонике [4], для изготовления магнетонных кристаллов [5]. 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 (МЭ) и свойства мультиферроиков [6, 7]. В пленках $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ обнаружено движение магнитных доменных границ под действием электрического поля [8] и переключение их электрической поляризации под действием магнитного поля [9], которое отсутствует на пленках с ориентацией подложки (111). Эти эффекты объясняются за счет неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия и изменения магнитной анизотропии электрическим полем [10–11].

В пленках висмутового феррита граната с редкоземельным замещением в магнитном поле 12 кЭ в интервале температур 80–380 К найден линейный и квадратичный магнитоэлектрический эффект, компоненты тензора которого зависят от типа подложки [12]. В пленках $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) толщиной 90 нм методом ферромагнитного резонанса найден линейный МЭ с максимумом при 450 К, который объясняется

за счет образования локальной магнитной неоднородности и напрямую связан с ионами висмута [13]. Трехвалентные ионы висмута имеют неподеленную электронную пару в $6s^2$ состоянии и изменение электронной плотности на Bi^{3+} вызовет изменение длины Bi-O связи и смещение ионов кислорода, через который осуществляется косвенный обмен между катионами железа.

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 [14, 15]. Исследования магнитооптических и магнитоэлектрических свойств на пленках $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ отсутствуют.

Цель работы – выяснить механизм магнитоэлектрического взаимодействия в поликристаллической пленке $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

2. Рентгеноструктурный анализ и электрическая поляризация. Слои номинального состава $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ были получены методом ионно-лучевого распыления компактированных мишеней в виде смесей оксидов соответствующих металлов, весовые надбавки в которых определялись соотношением $\text{Ce}:\text{Fe} = 3:5$ на подложку галлий-гадолинового граната (GGG) [16]. Для стабилизации условий осаждения заданного катионного стехиометрического состава проводилась предварительная операция распыления мишени, длительность которой составляла

¹⁾e-mail: apl@iph.krasn.ru

от 100 до 150 мин 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. 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 рис. 1. Пленка $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладает кубической

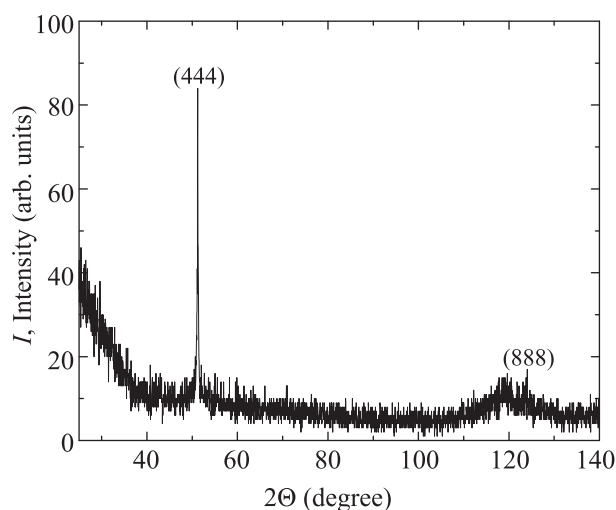


Рис. 1. Рентгенограмма пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

структурой с пространственной группой S.G.: Ia3d (230) с преимущественной ориентацией в направлении (444). Параметр a элементарной кубической ячейки пленки имеет величину $a = 1.234$ нм. Кристаллическая структура пленки заметно деформирована ($\Delta a = a_{\text{substrate}} - a_{\text{film}} = 0.05$ Å). В процентном отношении различие между параметрами решетки пленки и подложки составляет $\sim 0.4\%$.

Изменение электрической поляризации от температуры определим из тока, измеренного без электрического поля (вставка к рис. 2), $\Delta P = \int j dt$. Поляризация вызвана упругими напряжениями в пленке вблизи интерфейса. В этой области исчезает центр инверсии и в результате неоднородного флексоэлектрического взаимодействия индуцируется поляризация (рис. 2). В интервале температур 160–450 К температурная зависимость поляризации хорошо описы-

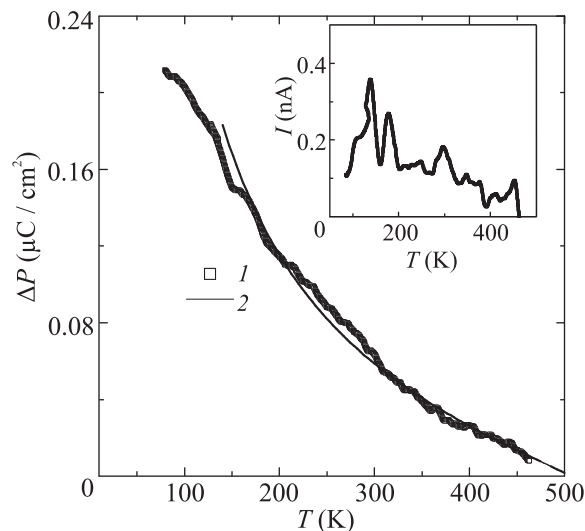


Рис. 2. Электрическая поляризация от температуры: эксперимент (1) и теоретические расчеты согласно уравнению (3) (2). Вставка: пироток от температуры

вается магнитоупругим взаимодействием и упругим напряжением со стороны подложки. Теоретическая зависимость $\Delta P(T)$ будет обсуждаться ниже.

Электрическая поляризация $P(E, H)$ от электрического и магнитного полей определялась по нормали к пленки из соотношения $P = \int j dt$ при измерении тока во внешнем квазипериодическом поле с частотой $\omega = 0.01$ Гц. В интервале температур 80–160 К зависимость электрической поляризации пленки от электрического поля обнаруживает гистерезис (рис. 3а), полуширина которого определяет спонтанную поляризацию ~ 0.03 мкКл/см². Выше 160 К небольшой гистерезис наблюдается в области промежуточных полей, который обусловлен частичной компенсацией электрического поля диполей сводными носителями тока. 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. Гистерезис вызван доменной структурой при изменении ориентации намагниченности ниже 160 К.

3. Магнитоэлектрический эффект. Электрическая поляризация от магнитного поля измерялась при двух ориентациях поля относительно пленки. На рисунке 4 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 суммой линейного и квадратичного МЭ взаимодействия в магнитном поле:

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

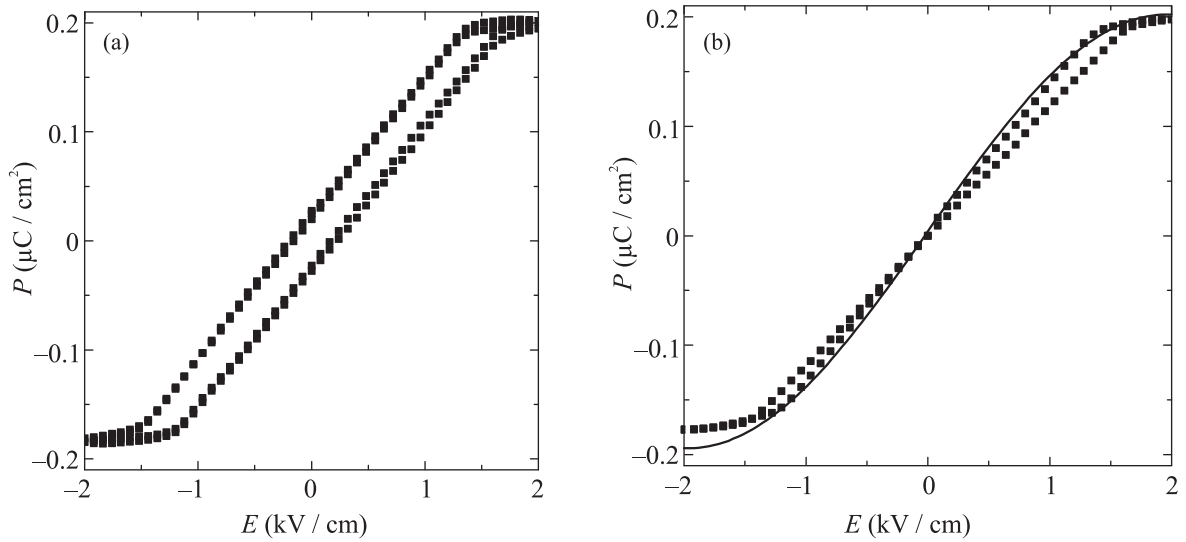


Рис. 3. Электрическая поляризация от электрического поля при двух циклах измерения при $T = 80$ К (а), 200 К (б). Подгоночная функция $P = P_0 \sin(\omega t)$ (сплошная линия) (б)

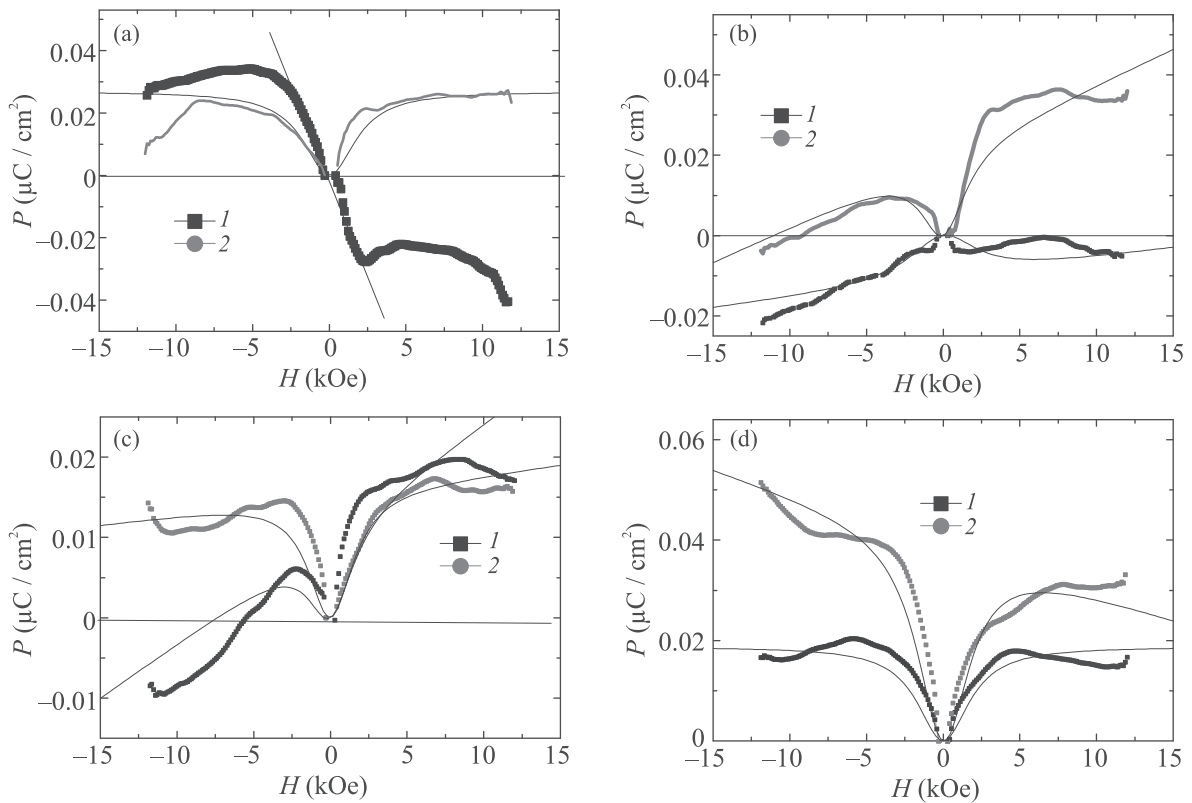


Рис. 4. (Цветной онлайн) Электрическая поляризация пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от магнитного поля, направленного по нормали к пленке (1) и вдоль пленки (2) при температурах $T = 120$ К (а), 160 К (б), 280 К (с), 360 К (д). Подгоночная функция уравнения (1) (сплошная линия)

Функция (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 5 приведена электрическая поляризация пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

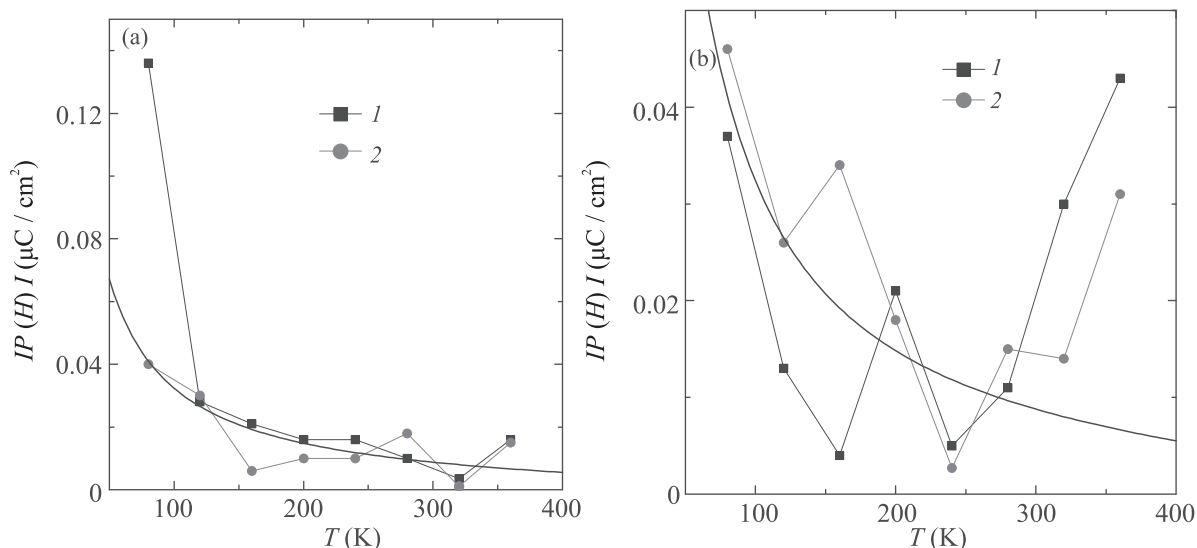


Рис. 5. (Цветной онлайн) Модуль электрической поляризации пленки $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от температуры в магнитном поле 12 кЭ, направленном по нормали к пленке (а) и вдоль пленки (б) в полях $H = -12$ кЭ (1), $+12$ кЭ (2). Подгоночная функция $A\eta(1 - T/T_c)^\beta/T$ с параметром $A = 1.6$ (сплошная линия)

в магнитном поле 12 кЭ, направленном по нормали к пленке (диагональная компонента тензора) и вдоль пленки (недиагональная компонента тензора). До 160 К преобладает линейный МЭ с диагональной компонентой тензора, от 160 до 240 К с недиагональной компонентой. Квадратичный МЭ с диагональной компонентой γ преобладает 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 [17]. Микроскопический механизм взаимодействия намагниченности и электрической поляризации происходит через решетку и связан с магнитоупругим взаимодействием. Температурная зависимость линейного вклада в МЭ, вычисленного из уравнения (9), качественно описывает экспериментальные результаты до комнатных температур.

Коэффициент магнитоэлектрического взаимодействия $\Delta P/\Delta H$ в поле 12 кЭ в пленке $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в несколько раз превышает $\Delta P/\Delta H = 2 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²Т) в поликристаллической пленке $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на монокристаллической подложке GGG, выращенной в кристаллографическом направлении (111) до температуры 160 К [12]. Нагрев выше 160 К уменьшает коэффициент МЭ в $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по сравнению с $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [12].

4. Модель. Электрическую поляризацию и МЭ объясним в модели неоднородной деформации кристаллической структуры вблизи интерфейса пленка–

подложка, в результате различия между параметрами решеток пленки и подложки. В пленке в результате градиента деформации возникает электрическая поляризация и неоднородный МЭ. Ситуация аналогична индуцируемому линейному МЭ в объемном кристалле $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в электрическом постоянном поле 750 В/мм [18]. В поле понижается симметрия кристалла, исчезает центр инверсии и индуцируется электрическая поляризация по направлению электрического поля. Электрическая поляризация в окрестности интерфейса создает электрическое поле в пленке $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и приводит к понижению кристаллической симметрии.

Энергию пленки в некоторой области вблизи подложки представим феноменологически без тензорной записи и суммирования по узлам решетки в виде суммы энергий: энергия поля деформаций (U), создаваемых в результате напряжения со стороны подложки (σ) $E_1 = A_\sigma U \sigma$, энергия взаимодействия электрической поляризации (P) при полярном смещении ионов с деформациями $E_2 = -A_P U P$, магнитоупругая энергия, связанная с изменением обменного взаимодействия (J_1) между ионами церия и железа при деформациях $E_3 = A_M U M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}}$, обменные энергии $E_4 = -J_1 M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} - J_2 M_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}$ и упругая энергия решетки $E_5 = 1/2 k U^2$:

$$W = A_\sigma U \sigma - A_P U P + A_M U M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} - J_1 M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} - J_2 M_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}} + 1/2 k U^2. \quad (2)$$

Минимизация энергии (2) относительно деформации дает $U_m = (-A_\sigma\sigma + A_P P - A_M M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}})/k$. Выражение энергии (2) после подстановки U_m сводится к виду:

$$W = -A_\sigma\sigma^2 - A_P P^2 - A_M (M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}})^2 + 2A_P A_M P M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} - 2A_\sigma A_M \sigma M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} + 2A_\sigma A_P \sigma P - J_1 M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}} - J_2 M_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}. \quad (3)$$

К магнитной энергии добавляется биквадратный обмен и магнитоэлектрическое взаимодействие в виде $P M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}}$. Такой инвариант может быть и в центросимметричном кристалле в магнитоупорядоченных веществах с несколькими подрешетками. В этом случае инвариант может быть записан в виде суммы по различным магнитным подрешеткам [19]:

$$f_{ME}^{\text{lin}} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijk} P^i M_s^j M_{s'}^k. \quad (4)$$

Минимизация энергии (3) по поляризации приводит к выражению:

$$P = A_\sigma\sigma + A_M (M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}}). \quad (5)$$

Зависимость поляризации от температуры определяется напряжением со стороны подложки, температурную зависимость которого качественно можно выразить через коэффициент теплового расширения подложки. В Ce: YIG/GGG коэффициент теплового расширения пленки (α) растет быстрее по сравнению с подложкой при $T > 170$ К, проходит через максимум при 210 К и меняет знак при 284 К [17]. Аппроксимируем $\alpha(T) \sim \sigma(T) \sim (284 - T)$. В ферритах-гранатах легких редкоземельных элементов кривые намагниченности $M(T)$ имеют вейсовский вид при низких температурах. В $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ температура компенсации $T_k = 5$ К, магнитные моменты ионов Ce^{3+} и Yb^{3+} совпадают. В пленке Ce: YIG/GGG намагниченность насыщения увеличивается на 30% при охлаждении от 300 до 80 К. Поэтому можно предположить, что обменное взаимодействие между ионами церия и железа $J_1 \ll J_2$, обменное поле λM_{Fe} на ионе церия на порядок меньше, чем на ионах железа и намагниченность подрешетки ионов церия $M_{\text{Ce}} \sim \lambda M_{\text{Fe}}/T$. Намагниченность ионов железа представим в степенном виде $M_{\text{Fe}} \sim (1 - T/T_c)^\beta$. Температурная зависимость коррелятора $(M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}}) \sim \lambda(1 - T/T_c)^{2\beta}/T$ и подгоночная функция для $\Delta P(T)$:

$$\Delta P = A(284 - T) + B(1 - T/T_c)^{2\beta}/T \quad (6)$$

хорошо описывает экспериментальные данные с двумя параметрами $B = 0.3$, $A = 0.5 \cdot 10^{-6}$, $\beta = 0.35$, $T_c = 550$ К выше температуры спин-переориентационного перехода 160 К. Переориентация намагниченности из плоскости пленки (анизотропия типа легкая плоскость) к направлениям вдоль диагоналей куба [111] при охлаждении объясняется увеличением магнитоупругой и магнитокристаллической энергий анизотропий, по сравнению с анизотропией формы [17]. Вырождение по направлениям осей вдоль диагоналей куба приводит к образованию доменной структуры и к гистерезису в полевой зависимости $P(E)$.

Линейная зависимость поляризации от магнитного поля обусловлена линейной зависимостью антиферромагнитного коррелятора $(M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}})$ и констант обменной магнитострикции в $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от поля [20]. В малых полях (много меньших обменного поля, но больше поле насыщения) температуру Кюри представим в виде $T_c(H) = T_c(0) + \delta H$, тогда $M_{\text{Ce}} \sim (\lambda M_{\text{Fe}} + H)/T$, $M_{\text{Fe}} \sim (1 - T/(T_c + \delta H))^\beta$. Изменение поляризации в магнитном поле определим из (5):

$$\Delta P = A_M [(M_{\text{Ce}}(H) M_{\text{Fe}}(H)) - (M_{\text{Ce}} M_{\text{Fe}})]. \quad (7)$$

После разложения в ряд Тейлора по малому параметру δH получим:

$$\Delta P = \frac{A_M H \lambda M_{\text{Fe}}^2(H=0)\delta}{T_c^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} + \frac{M_{\text{Fe}}(H=0)H}{T}. \quad (8)$$

Первый член на два порядка меньше и (8) представим в простом виде:

$$\Delta P = A_M H M_{\text{Fe}}(H=0)/T = AH(1 - T/T_c)^\beta/T. \quad (9)$$

Поляризация в магнитном поле 12 кЭв в зависимости от температуры (рис. 5) качественно описывается выражением (9). Основной микроскопический механизм образования МЭ связан со спин-решеточным взаимодействием, как и в системе Sr_2O_3 с ромбоэдрической примитивной ячейкой найден спин-решеточный 76% и спин-электронный 23% вклад [21].

5. Выводы. Несовпадение параметров элементарной ячейки подложки и пленки приводит к электрической поляризации в результате градиента деформации решетки. Найден гистерезис электрической поляризации и два вклада в МЭ: линейный и квадратичный. Линейный МЭ объясняется в модели градиента деформации с полярным смещением ионов и обменной магнитострикцией между редкоземельными ионами и ионами железа.

Авторы признательны А. И. Стогнию из Научно-практического центра по материаловедению НАН Беларуси за предоставленные образцы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научно-го проекта # 18-42-240001 “Инверсия знака компонент магнитоэлектрического тензора по температуре в пленках висмутового феррита граната, замещенного неодимом” и частично поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 19-08-00643.

1. X. Ma, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **11**, 351 (2000).
2. M. C. Onbasli, T. Goto, X. Sun, N. Huynh, and C. A. Ross, Opt. Express **22**, 25183 (2014).
3. M. Huang and S-Y. Zhang, Appl. Phys. A **74**, 177 (2002).
4. M. Vasiliev, P. C. Wo, K. Alameh, P. Munroe, Z. Xie, V. A. Kotov, and V. I. Burkov, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 135003 (2009).
5. A. B. Ustinov, A. V. Drozdovskii, A. A. Nikitin, A. A. Semenov, D. A. Bozhko, A. A. Serga, B. Hillebrands, E. Lähderanta, and B. A. Kalinikos, Communications Physics **2**, 1 (2019).
6. D. P. Kulikova, A. P. Pyatakov, E. P. Nikolaeva, A. S. Sergeev, T. B. Kosykh, Z. A. Pyatakova, A. V. Nikolaev, and A. K. Zvezdin, JETP Lett. **104**, 197 (2016).
7. D. P. Kulikova, T. T. Gareev, E. P. Nikolaeva, T. B. Kosykh, A. V. Nikolaev, Z. A. Pyatakova, A. K. Zvezdin, and A. P. Pyatakov, Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters **12**, 1800066 (2018).
8. A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. V. Nikolaev, and A. P. Pyatakov, JETP Lett. **86**, 115 (2007).
9. A. P. Pyatakov, D. A. Sechin, A. S. Sergeev, A. V. Nikolaev, E. P. Nikolaeva, A. S. Logginov, and A. K. Zvezdin, EPL **93**, 17001 (2011).
10. A. S. Sergeev, J. Phys.: Conf. Ser. **929**, 012085 (2017).
11. A. F. Kabychenkov, F. V. Lisovskii, and E. G. Mansvetova, JETP Lett. **97**, 265 (2013).
12. S. S. Aplesnin, A. N. Masyugin, M. N. Sitnikov, and T. Ishibashi, JETP Lett. **110**, 223 (2019).
13. E. Popova, A. Shengelaya, D. Daraselia, D. Japaridze, S. Cherifi-Hertel, L. Bocher, A. Gloter, O. Stéphan, Y. Dumont, and N. Keller, Appl. Phys. Lett. **110**, 142404 (2017).
14. M. Huang and S-Y. Zhang, Appl. Phys. A **74**, 177 (2002).
15. M. C. Onbasli, L. Beran, M. Zahradnik, M. Kučera, R. Antoš, J. Mistrik, G. F. Dionne, M. Veis, and C. A. Ross, Sci. Rep. **6**, 23640 (2016).
16. G. D. Nipan, A. I. Stognij, and V. A. Ketsko, ChemInform Abstract: Oxide Ferromagnetic Semiconductors. Coatings and Films ChemInform **44** (2013).
17. E. Lage, L. Beran, A. U. Quindeau, L. Ohnoutek, M. Kucera, R. Antos, S. R. Sani, G. F. Dionne, M. Veis, and C. A. Ross, APL Mater. **5**, 036104 (2017).
18. T. H. O’Dell, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics **16**, 487 (1967).
19. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
20. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнито-упорядоченных кристаллах*, Наука, М. (1985), 296 с.
21. A. Malashevich, S. Coh, I. Souza, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **86**, 094430 (2012).