

1. Введение

В последние годы все большую популярность приобретают материалы со свойствами мультиферроиков. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект, МЭЭ) такие материалы находят широкое применение не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в новом, бурно развивающемся направлении – *спиновой электронике* (спинтронике). Основной проблемой спинтроники является преобразование представленной в форме намагниченности информации в электрическое напряжение. Сейчас такая задача решается с использованием гигантского магнетосопротивления (изменения электрического сопротивления материала в магнитном поле, ГМС), однако магнитоэлектрики (подкласс мультиферроиков) являются альтернативой и в скором будущем составят хорошую конкуренцию ГМС-устройствам. Это и определяет потребность в изучении таких материалов и их использование в нанотехнологиях.

Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. МЭЭ определяется совокупность свойств, связывающих поляризацию и внешнее магнитное поле (или намагниченность и электрическое поле). Магнитоэлектрические материалы можно разделить на гомогенные и композитные. Для количественной оценки МЭЭ гомогенных мультиферроиков введен тензор линейного магнитоэлектрического эффекта α_{ij} , определяемый из выражения для плотности свободной энергии кристалла. К этой группе относятся такие материалы, как LiCoPO_4 , TbPO_4 , BiFeO_3 , и их можно охарактеризовать низкими значениями МЭЭ ($\alpha \sim 30\text{-}40 \text{ пКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{Э}^{-1}$) и зачастую необходимостью охлаждения до низких температур, что неудобно при их использовании. МЭЭ композитных мультиферроиков определяется отношением $\alpha_E = dE/dH$. Композиты обладают высокими значениями МЭЭ (например, для $\text{BaTiO}_3 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ $\alpha_E \sim 720 \text{ пКл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{Э}^{-1}$) и возможностью отдельной «настройки» пьезоэлектрических и магнитострикционных характеристик.

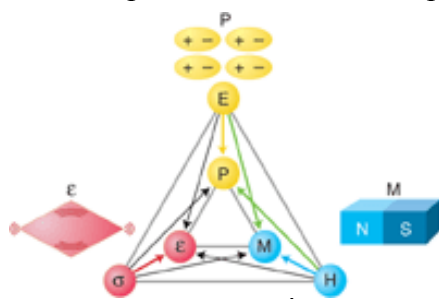


Рис. 1. Схематичное изображение МЭЭ

Среди однофазных мультиферроиков наиболее известен BiFeO_3 . Он представляет интерес как в фундаментально научном, так и в прикладном аспектах – с одной стороны, благодаря своей простой химической и кристаллической структуре, он может использоваться в качестве идеальной модели, с другой стороны BiFeO_3 представляет интерес с практической точки зрения (создание магнитоэлектрических материалов). Это связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_{\text{Кюри}} = 1083^\circ\text{K}$) и магнитного ($T_{\text{Нееля}} = 643^\circ\text{K}$) упорядочения. BiFeO_3 принадлежит к группе $R\bar{3}c$ (ромбоэдрически-искаженная структура перовскита), разрешающей линейный магнитоэлектрический эффект, спонтанную намагниченность и тороидный момент, и является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком G-типа (каждый атом окружен шестью атомами с противоположной ориентацией спина, рис. 2 (слева)). Более точный анализ показал, что в целом в BiFeO_3 существует сложная пространственно-модулированная спиновая структура с большим периодом 620\AA , несоразмерным периоду решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локальную антиферромагнитную ориентацию G-типа, поворачиваются вдоль распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. Если записать полное выражение для плотности свободной энергии в виде: $f = f_L + f_{exch} + f_{an}$ (где f_{exch} – обменная энергия, f_{an} – энергия анизотропии), то можно показать теоретически, что наличие инварианта Лифшица f_L является причиной существования такой пространственно-модулированной спиновой структуры. При этом ее присутствие усредняет (по объему) до нуля все значения тензора МЭЭ, намагниченности и тороидного момента.[1]

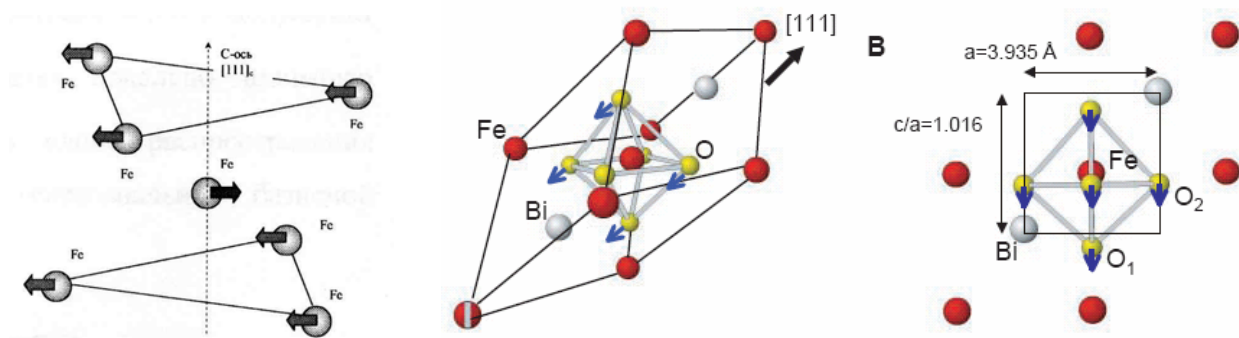
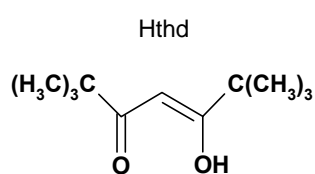


Рис. 2. G-тип антиферромагнитного упорядочения

Для проявления этих эффектов требуется разрушить такую структуру: одним из способов является приложение сильного магнитного поля (оно «добавляет» слагаемое в выражение для константы анизотропии). Кристаллическая структура BiFeO_3 изображена на рис. 2 (справа) (искажения сильно преувеличены – реальные углы, образованные ребрами при вершинах, составляют порядка 89.45°).

2. Постановка задачи

Феррит висмута BiFeO_3 достаточно хорошо изучен и описан в литературе. Поэтому в последнее время все больший интерес представляют легирования BiFeO_3 различными металлами. В литературе описаны такие соединения как $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [2], $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [3], $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ [4], $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$), при этом указывается изменение магнитоэлектрических характеристик материала: увеличение или уменьшение спонтанной поляризации (P_s) и намагниченности (H). Но до настоящих пор не было ни одного сообщения о частичном замещении иона железа в структуре BiFeO_3 трехвалентным кобальтом. Так же стоит упомянуть, что перовскит состава BiCoO_3 не известен. Предположительно, такое замещение может усилить P_s , аналогично $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, для которого установлены рекордные значения $P_s \sim 140 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$, уже нашедшие применение в электронике, и дестабилизировать антиферромагнитное упорядочение G-типа, таким образом, увеличивая МЭЭ. В данной работе исследуется принципиальная возможность легирования BiFeO_3 кобальтом (III), и подбираются наилучшие условия образования и стабилизации фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в тонкопленочном состоянии. В работе для получения



тонких пленок нами применялся метод MOCVD (Metal-organic vapor deposition), где в качестве прекурсоров использовались синтезированные ранее металлоорганические соединения – дивалоилметанаты празеодима $\text{Pr}(\text{thd})_3$, лютеция $\text{Lu}(\text{thd})_3$,

стронция $\text{Sr}(\text{thd})_2$, марганца $\text{Mn}(\text{thd})_3$, железа $\text{Fe}(\text{thd})_3$, кобальта $\text{Co}(\text{thd})_2$ и трифинилвисмут $\text{Bi}(\text{ph})_3$.

Порошок прекурсоров, попадая в испаритель, переходит в газовую фазу и вместе с газом-носителем аргоном через горячие линии попадает в реактор, где осаждается на подложке в виде оксидов (Рис. 3).

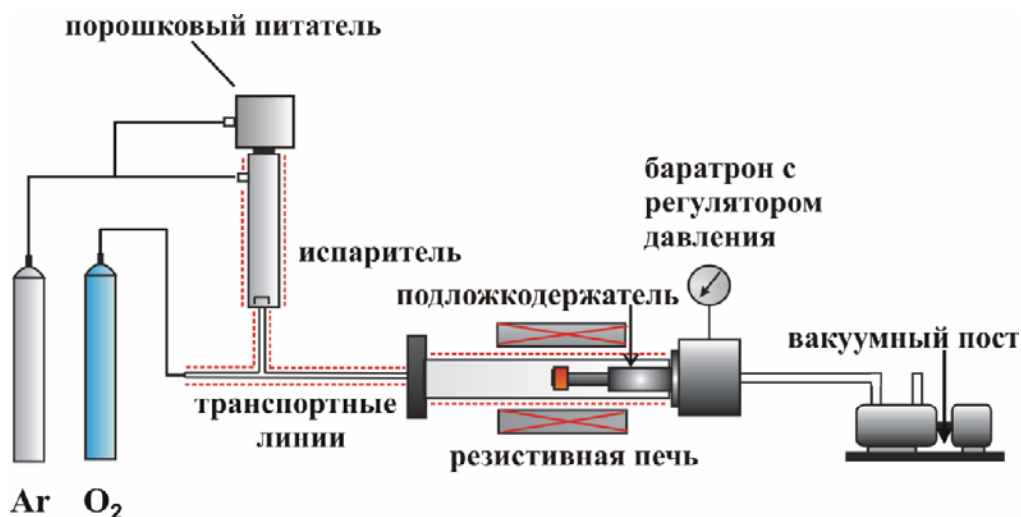


Рис. 3. Устройство для напыления методом MOCVD

Второй тонкопленочный материал, который мы также получаем методом MOCVD - композитный мультиферроик $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$. Предполагается, что $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-LuMnO}_3$ растет на подложке в виде полидоменной композитной структуры, где $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ кристаллизуется в виде включений орторомбически искаженного перовскита с температурой перехода в ферромагнитное состояние вблизи комнатной (при $x = 0.3$). LuMnO_3 – слоистая гексагональная фаза, которая обладает сегнетоэлектрическими свойствами вследствие нецентросимметричности ее пространственной группы $P63cm$ ($T_{\text{Кюри}} \sim 900^\circ\text{K}$). Из-за сильного различия ионных радиусов лютеция и празеодима (стронция) заметного допирования LuMnO_3 празеодимом и стронцием не происходит, также как и обратного допирования перовскита лютецием. Катион Lu^{3+} в структуру манганитного перовскита при нормальном давлении не входит. Таким образом в системе Pr-Sr-Lu-Mn-O должно наблюдаться расслаивание на гексагональную и перовскитную фазу. Для эпитаксиального роста гексагональной фазы в качестве подложки удобна подложка $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, поэтому в пленочном композите на этой подложке предполагается образование эпитаксиальной матрицы гексагональной фазы с неориентированными включениями перовскита.

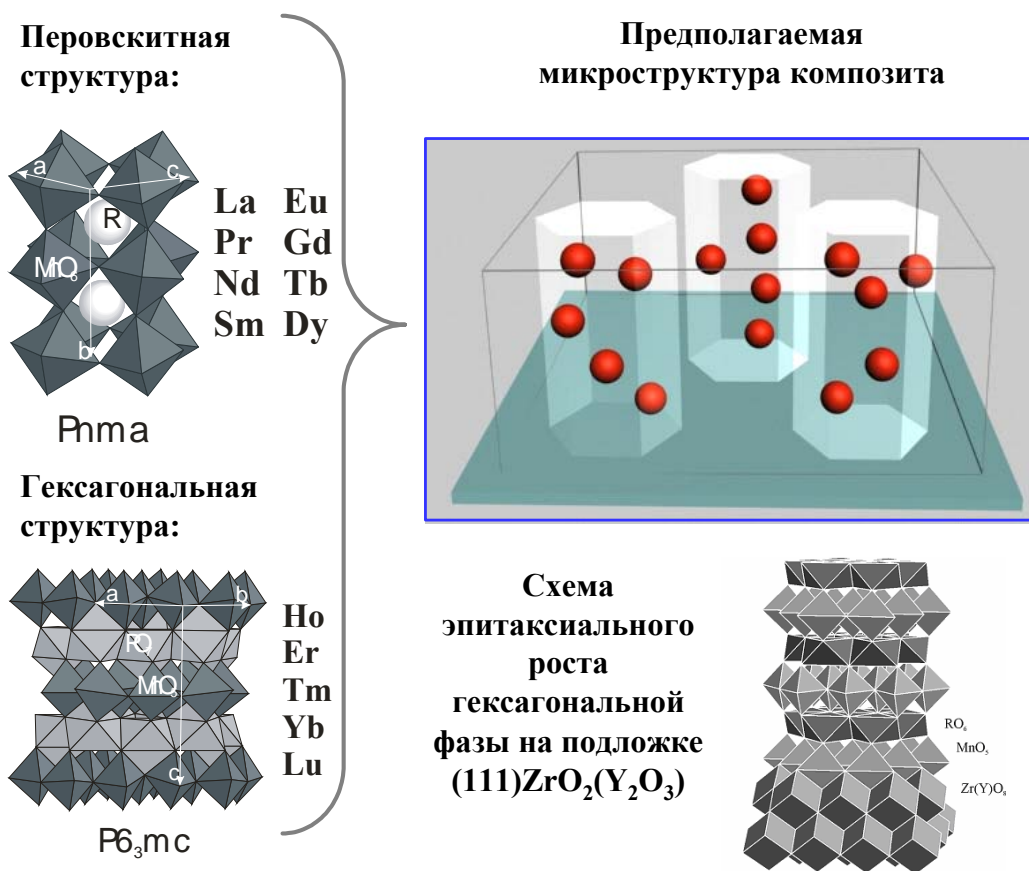


Рис. 4. Предполагаемая микроструктура композита

На рис. 4 изображена предполагаемая структура такого композитного мультиферроика – схематически это можно представить в виде гексагонов, содержащих вкрапления перовскитной фазы. Сочетание ферромагнетика $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ с большой магнитострикцией и сегнетоэлектрика $LuMnO_3$ в тонкопленочном композите может привести к появлению сравнительно высокого МЭЭ.

3. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез прекурсоров

Для использования в методе MOCVD прекурсоры должны удовлетворять следующим требованиям: приемлемое давление пара (не менее 0.01 торр), воспроизводимость и стабильность скорости испарения из конденсированной фазы, устойчивость паров в процессе транспорта к подложке; в то же время эти пары должны легко подвергаться деструкции в зоне осаждения с образованием оксидов металлов, устойчивость к деградации (самопроизвольная деструкция, окисление, гидролиз, карбонизация, дегидратация и т.д.) в процессе синтеза, очистки и хранения, доступность химического синтеза и невысокая стоимость. Наиболее часто используемые вещества – β -дикетонаты металлов. При обычных условиях большинство β -дикетонатов представляет собой смесь дикетонной и енольной форм. Благодаря кето–енольной таутомерии β -дикетонаты способны образовывать комплексные соединения с металлами. Дипивалоилметан, содержащий объемные трет-бутильные радикалы, по данным УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии полностью енолизирован. Такое енольное строение дипивалоилметана способствует быстрому образованию комплексных соединений с металлами. Дипивалоилметанаты практически являются единственными β -дикетонатами РЗЭ, используемыми в практике MOCVD и не содержащими фтора [5]. Высокое значение pK^{α} Hthd указывает на то, что комплексообразование с Hthd должно протекать в щелочной среде. Так были синтезированы дипивалоилметанаты Pr, Sr, Lu, Mn, Fe, Co. Состав выделенных соединений доказан методами комплексонометрического титрования и ИК-спектроскопии.

Осаждение пленок $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ - $LuMnO_3$

На основе предыдущего опыта напыления тонких пленок манганитов условия осаждения для композита были выбраны следующими: температура подложки – 800°C, температура испарения прекурсоров - 250°C, общее давление в реакторе – 8 мбар, давление кислорода – 2 мбар, время осаждения – 30 мин. Напыление производилось на монокристаллическую подложку $ZrO_2(Y_2O_3)$ с ориентацией (111). Основной трудностью было достижение стехиометрии в составе гексагональной и перовскитной фаз. Элементарный

анализ первой пленки (пленка А) и пленки с коррекцией состава смеси прекурсоров (пленка Б) представлен в табл. 1*. Как видно, пленка А имеет избыточное содержание лютетия и стронция (относительно празеодима). Такое расхождение достаточно типично для первичных экспериментов, выполняемых методом МOCVD: процесс осаждения из паровой фазы в принципе инконгруэнтен, и степень инконгруэнтности зависит от многих параметров (различия в давлениях пара и термической устойчивости прекурсоров, газодинамической и термической обстановке в реакторе для осаждения, окислительной способности реакционного газа). Однако, нет сомнений в том, что, варьируя состав исходной смеси тех же прекурсоров путем последовательных итераций можно получить пленку желаемого количественного состава, состав пленки Б можно рассматривать как шаг такой итерационной процедуры.

	Элемент	Атомный %	
		А	Б
Подложка	Y	3.77	2.97
	Zr	29.30	19.71
Композит	Mn	27.14	37.99
	Lu	24.63	15.95
	Pr	4.76	16.42
	Sr	4.33	6.94
Обогащение	K _{обогащ.} *	0.62	1.07

Фаза	Состав композита, % моль	
	А	Б
Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃	30% Pr _{0.52} Sr _{0.48} MnO ₃	60% Pr _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃
LuMnO ₃	59% LuMnO ₃	38% LuMnO ₃
Lu ₂ O ₃	11% Lu ₂ O ₃	2% Lu ₂ O ₃

Табл. 1. Элементный и относительный фазовый состав пленок А и Б

Результаты рентгенофазового анализа показаны на рис. 5. Гексагональная фаза легко идентифицируется по отражениям (004) и (008), говорящим также о том, что эта фаза выросла с ориентацией оси *c* перпендикулярно поверхности подложки. Судя по величине параметра *c*, практически совпадающим с параметром гексагональной фазы LuMnO₃, сильного легирования этой фазы Pr и Sr не происходит. Уширение пиков перовскита указывает на малый размер его включений (расчет по формуле Дебая-Шеррера дает средний размер 5 нм), а его максимум очень хорошо соответствует псевдокубическому параметру Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. Величина параметра гексагональной фазы отвечает литературным данным для LuMnO₃, что подтверждает отсутствие легирования Pr и Sr – параметр ячейки перовскита: *a* = 3.86 Å (лит. данные: *a* = 3.86 Å), параметр ячейки гексагональной структуры: *c* = 11.30 Å (лит. данные: *c* = 11.36 Å). Т.е. можно предполагать, что в нашем эксперименте

* Коэффициент обогащения: $K_{Me/Mn(нар/нл.)} = \left(\frac{V_{Me}}{V_{Mn}} \right)_{нар} / \left(\frac{V_{Me}}{V_{Mn}} \right)_{нл.}$

получился микрокомпозит, где гексагональная фаза LuMnO_3 растет именно в той ориентации, которую мы предполагали. Напротив фаза перовскита получается в виде наночастиц произвольной ориентации. Значения параметров фаз подразумевают, что большой взаимной растворимости между LuMnO_3 и $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ не наблюдается. На рис. 6 показана микрофотографии, из которой видно, что осажденные пленки было достаточно равномерным (пленка гладкая), поэтому можно сделать вывод, что пары комплексов прекурсоров в реакторе были хорошо перемешаны

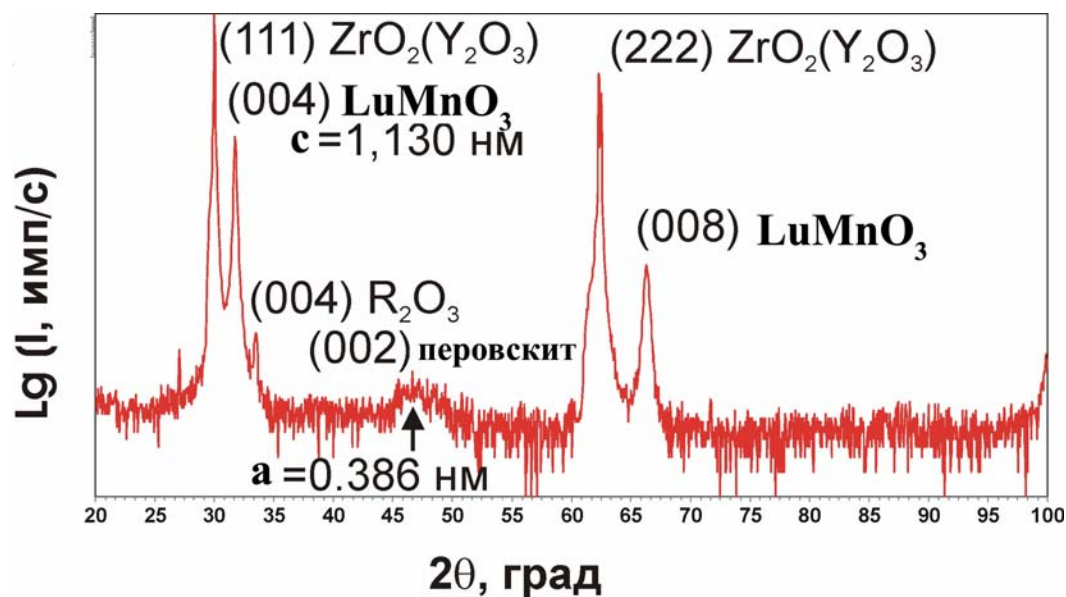


Рис. 5. Результаты рентгеновской дифракции

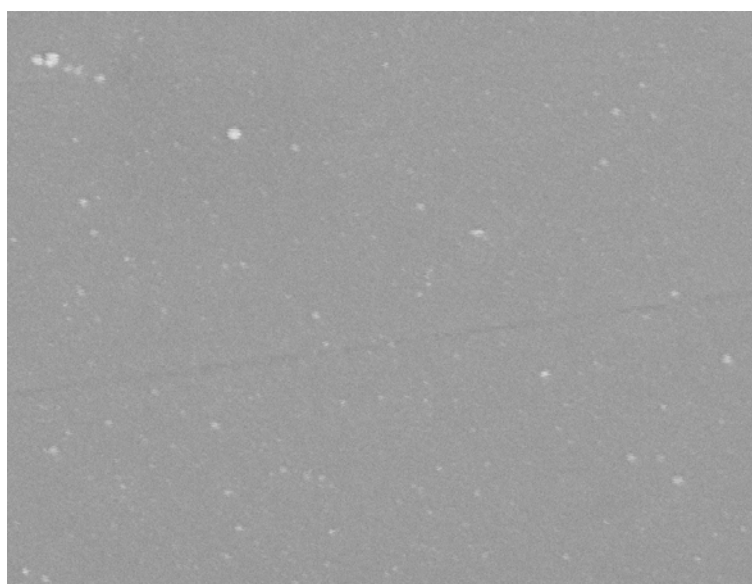


Рис. 6. Фотография поверхности пленки композита

Осаждение пленок $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Известно, что осаждение BiFeO_3 из $\text{Bi}(\text{ph})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$ на подложку SrTiO_3 с ориентацией (001) (далее – STO) в оптимальном режиме происходит при 700°C . Подложка STO(001) была выбрана вследствие структурной когерентности перовскиту BiFeO_3 . Однако в присутствии кобальта (соотношение Fe/Co в пленке 2:1) кристаллизации перовскита в этих условиях не наблюдалось вообще. Снижая температуру осаждения, с помощью метода рентгеновской дифракции было сначала обнаружено наличие только смеси фаз селенита ($\text{Bi}_{136}\text{Fe}_2\text{O}_{24}$) и шпинели (CoFe_2O_4) без заметных количеств перовскитной фазы при температуре выше 500°C . Таким образом добавка кобальта подавляет образование даже нелегированного BiFeO_3 . Варьирование температуры осаждения производилось при неизменных газодинамических условиях: 15 мбар кислорода при общем давлении в реакторе – 20 мбар (время осаждения порядка 50 мин.). Заметное образование перовскитной фазы было найдено только при температуре осаждения 475°C . Элементный состав пленок был близок к стехиометрии $\text{Bi}/(\text{Co}+\text{Fe})$ 1:1. Пики перовскита, имеющие достаточно высокую интенсивность, заметно смещены вправо относительно пиков чистой фазы BiFeO_3 , что следовало бы ожидать при образовании $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, исходя из величин ионных радиусов Fe^{3+} и Co^{3+} . Факт наличия селенита говорил о возможности частичного распада перовскита, поэтому образцы были отожжены в кислороде при 550°C в течение 1 часа. Результаты рентгеновской дифракции при различных температурах осаждения пленок представлены на рис. 7. Образец А был осажден при температуре реактора 500°C , образец Б – при 470°C . Выше 525°C рентгенограммы пленок показали наличие неориентированных фаз BiFeO_3 , CoFe_2O_4 и селенита. Наличие высокой концентрации магнитных ионов Fe^{3+} в примесной фазе (шпинели) сильно искажает магнитоэлектрические свойства мультиферроика. При дальнейшем понижении температуры ниже 500°C было определено, что пики CoFe_2O_4 подавляются и значительно увеличивается интенсивность фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (пленка Б). На рис. 9 показан пик перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, смещенный относительно пика BiFeO_3 с ориентацией (101). Морфология пленки Б показана на рис. 8. Видна небольшая неоднородность поверхности – предположительно, это примесная фаза селенита. При исследовании на магнитоэлектрические свойства эта фаза практически не мешает, но не с точки зрения практической значимости именно чистой фазы перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Но основной задачей оставалось избавление от шпинели CoFe_2O_4 , что и было достигнуто. В дальнейшем с помощью последовательных итераций мы надеемся получить чистый перовскит.

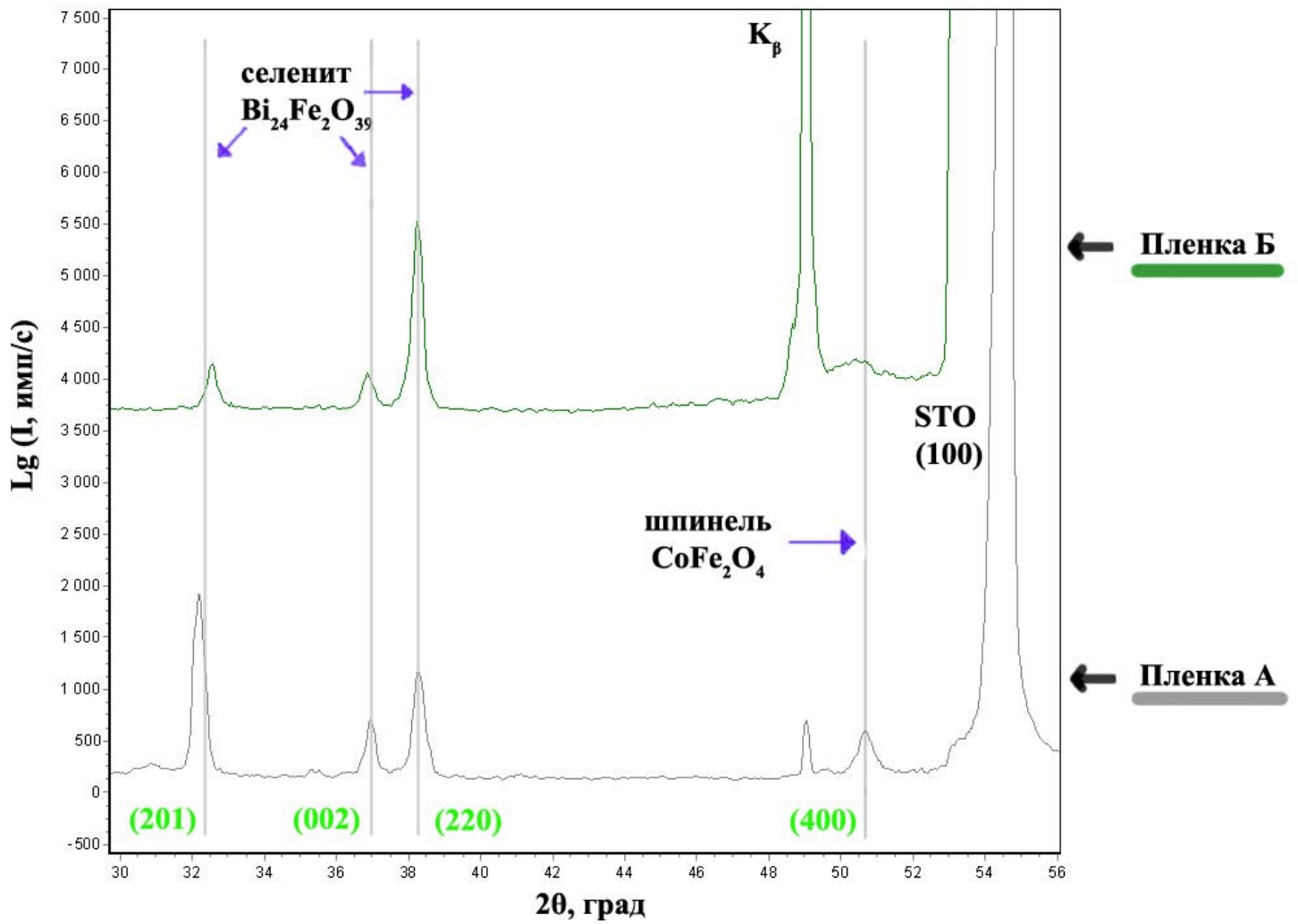


Рис. 7. Рентгенограмма пленок А и Б

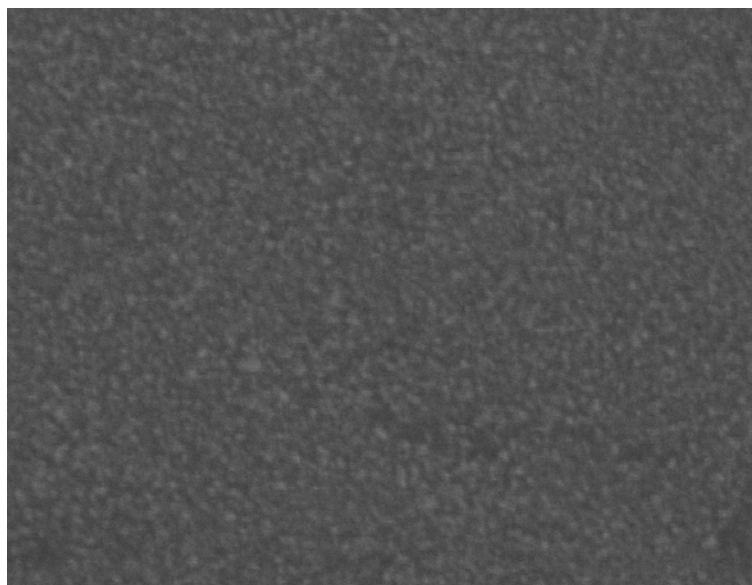


Рис. 8. Морфология пленки Б

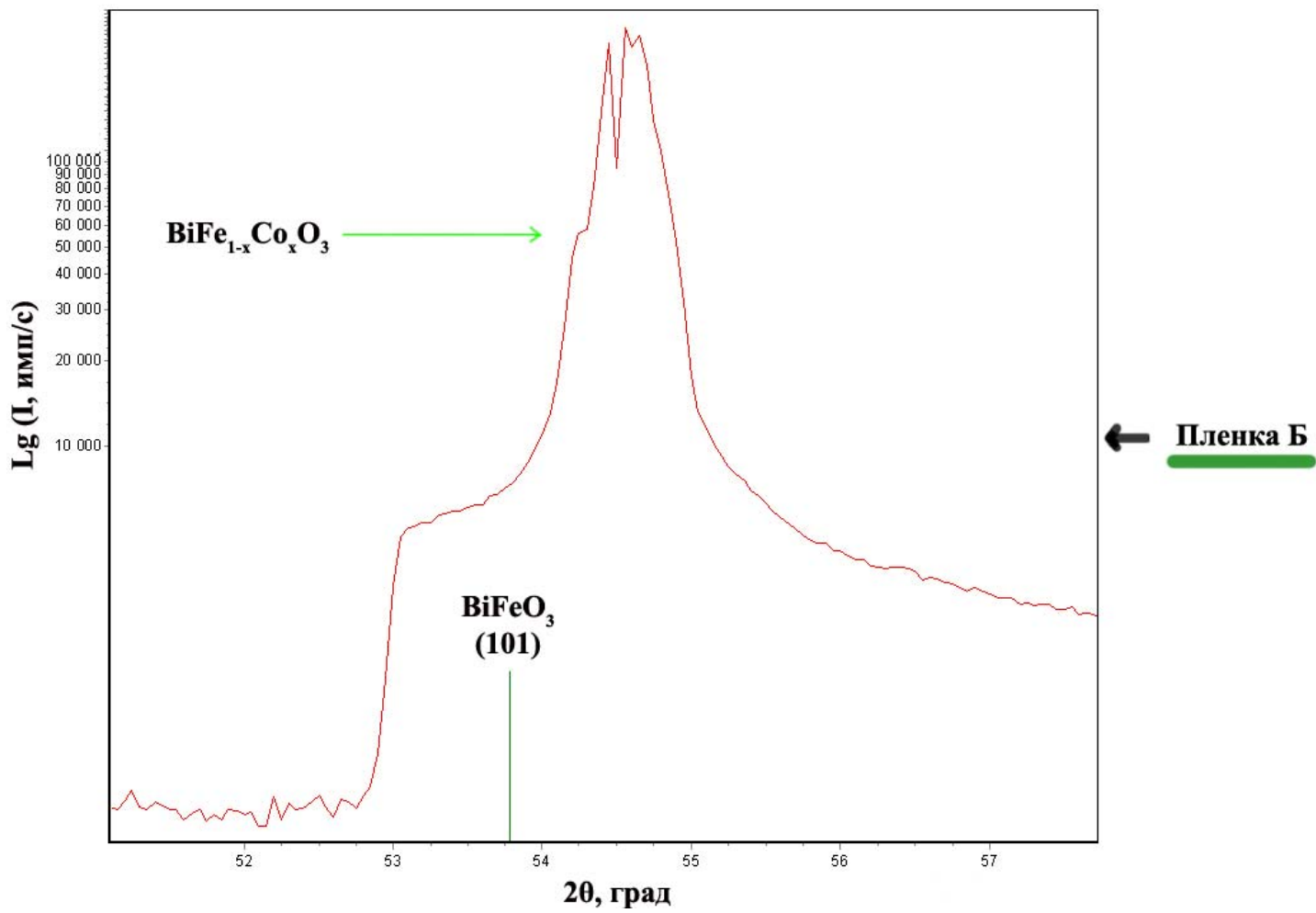


Рис.9. Пик перовскита $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

4. Выводы

- Синтезированы летучие β -дикетонаты металлов (празеодима, стронция, марганца, лютеция, железа, кобальта) и $\text{Vi}(\text{ph})_3$. Состав выделенных соединений доказан методами комплексонометрического титрования и ИК-спектроскопии.
- Методом MOCVD получены тонкие пленки композитного мультиферроика $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LuMnO_3 , состоящие по данным РФА из с-ориентированной гексагональной фазы LuMnO_3 и неориентированных частиц перовскитной фазы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
- Методом MOCVD получены тонкие пленки природного мультиферроика $\text{ViFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Рентгенофазовый анализ показал наличие легирования ViFeO_3 кобальтом (III) и образование перовскитной фазы состава $\text{ViFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.
- Были подобраны оптимальные условия осаждения как для композита, так и для $\text{ViFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, что крайне важно для дальнейших исследований и использования полученной информации при внедрении материалов в производство промышленного масштаба.

5. Перспективы

В ближайшем будущем будут проведены исследования магнитных и резистивных свойств композитов, на основании которых можно будет сделать выводы о возможном применении материала. Так же будут проведены исследования физических свойств нового перовскитного материала $\text{ViFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

6. Список использованной литературы

1. «Магнитные и магнитооптические свойства материалов с нарушенной пространственной и временной инверсией», диссерт. канд. физ.-мат. наук, Пятаков А.П., М., 2004
2. Deepti Kothari et al (2007) // Study of the effect of Mn doping on the BiFeO₃ system // J. Phys.: Condens. Matter 19 136202.
3. Singh Sushil K // Cr-Doping Effects to Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films Formed by Chemical Solution Deposition // Jpn J Appl Phys Part 2 // v.45, No. 37-41, p.L1087-L1089 (2006).
4. Meiya Li // Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO₃ thin films // Appl.Phys. 40 (2007).
5. «Структура и свойства перовскитных и перовскито подобных тонкопленочных материалов, полученных химическим осаждением из пара», диссертация док. хим. наук Горбенко О. Ю., М., 2003
6. Eistentraut K.J., Sievers R. E. Volatile rare earth chelates // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, N 22. P 5254-5256.
7. Amano R., Sato A., Suzuki S. Sublimation behavior of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionato)lanthanoid (III) // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. Vol. 54, N 5. p. 1368-1374.
8. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов / Под ред. В. И. Спицына. М.: Наука, 1982.
9. Бердоносков С. С., Лебедев С.Ю. Состав пара дивалоилметанатов некоторых лантаноидов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22, № 2, с. 217-218.
10. Fundamental investigation on thermal properties of rare-earth β-diketonates / T. Fujinaga, T. Kuwamoto, K. Sugiura, S. Ichiki // Talanta. 1981. Vol. 28, N 5. p. 295-301.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М., Наука, 1982.
12. M. Fiebig, Revival of magnetoelectric effect, J. Phys.D: Appl. Phys., 2005, v.38, p. R1-R30.
13. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, УФН, 2003, **174**, 465-470.
14. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, **38**, R123–R152.
15. V/E/Wood, A.E. Austin, Possible applications for magnetoelectric materials, Int. J. Magn., 1973, v.5, p. 181-194.
16. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, «Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках».
17. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. [National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\)](http://www.aist.go.jp/RIE/db/cas/), Japan.