

Температурная зависимость двухмагнонных возбуждений в пленках феррита висмута легированного неодимом

Г. Кхабири^{1,2}, А.Г. Разумная¹, Ю.И. Юзюк¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²Fayoum university, Fayoum, Egypt

Аннотация: Проведены высокотемпературные (295 - 1000 К) исследования спектров комбинационного рассеяния света эпитаксиальных гетероструктур феррита висмута, допированного неодимом. В высокочастотной области спектра (выше частот фононных мод) наблюдалась полоса 620 см^{-1} , соответствующая максимуму плотности состояний магнонной ветви на границе зоны Бриллюэна, и интенсивная полоса в спектрах второго порядка с максимумом $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$, соответствующая плотности состояний двухмагнонных возбуждений. Интенсивность двухмагнонного рассеяния уменьшалась с ростом температуры, а выше температуры Нееля наблюдалось типичное для антиферромагнетиков парамагнонное рассеяние.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, мультиферроик, феррит висмута, гетероструктура.

Введение

В мультиферроике феррите висмута BiFeO_3 (BFO) существует как антиферромагнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочение [1], что делает это соединение перспективным для создания принципиально новых элементов памяти [2] и сенсорных устройств [3]. Ниже температуры Кюри ($T_C = 1083 \text{ К}$) кристаллическая структура монокристалла феррита висмута описывается пространственной группой $R3c$. В ромбоэдрической элементарной ячейке сопряженные кислородные октаэдры антифазно развернуты, а спонтанная поляризация направлена вдоль направления типа [111] псевдокубической перовскитной ячейки. Антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает ниже $T_N = 643 \text{ К}$ так, что магнитные моменты ионов железа лежат в плоскостях типа (111), перпендикулярных направлению спонтанной поляризации и, поворачиваются по спирали с периодом 62 нм, сохраняя локально антипараллельную ориентацию. Наличие такой пространственно-модулированной спиновой структуры приводит к

тому, что в среднем по объему линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [1].

Для проявления магнитоэлектрического эффекта требуется разрушить такую спиральную модуляцию спинов, что может достигаться приложением сильного магнитного поля, легированием или искажением кристаллической структуры при формировании эпитаксиальных гетероструктур на различных подложках [4,5].

В данной работе представлены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния света (КРС) двухслойных эпитаксиальных гетероструктур $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3 / (\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ (BNFO/BST) на подложках (001) и (111) MgO в температурном интервале от 295 до 1100 К. В спектрах двухчастичных возбуждений полоса 1270 см^{-1} отнесена к двухмагнотному рассеянию и исследована её температурная зависимость в пленках на подложках MgO различной ориентации.

Объекты исследования и детали эксперимента

Для получения многослойных гетероструктур BNFO/BST на подложках (001) и (111) MgO использовались две ВЧ-распылительные системы «Плазма 50 СЭ», где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Использование сильноточного высокочастотного разряда и электродов специальной геометрии позволяли распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц сложного оксида, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки. Такая методика ВЧ распыления была ранее успешно применена для получения эпитаксиальных гетероструктур BNFO/BST [6]. Температура подложки в процессе напыления BNFO составляла 613 К, что ниже температур T_N и T_C для BFO, а температура подложки при осаждении слоев BST составляла 870 К.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении по нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-4. Параметры решетки пленок BNFO по нормали к подложке в обоих образцах были близки к величине параметра решетки в объемном материале (0.396 нм).

Морфология поверхности эпитаксиальных пленок BNFO была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра. Измерения проводились в контактном режиме с использованием кантилевера CSG10. Анализ морфологии поверхности показал, что средняя шероховатость (average roughness) пленки BNFO/BST/(001)MgO составляла 8.3 нм. Толщины обоих слоев BNFO слоев BST составляли около 80 нм. Пленка сформировалась по блочному механизму роста, размеры ростовых блоков варьировались от десятков до нескольких сотен нанометров. Шероховатость поверхности пленки BNFO/BST/(111)MgO составляла около 14 нм, а размеры зерен значительно меньше, и не превышали 200 нм. Толщины обоих слоев BNFO слоев BST составляли около 200 нм.

Спектры микро-КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ нм). Возбуждающее излучение фокусировалось на образце с помощью оптического микроскопа, диаметр сфокусированного пучка составлял 2 мкм. Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния спектрометром Renishaw inVia Reflex. Высокотемпературные измерения были выполнены в печи Linkam TS 1500.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Как известно из многочисленных экспериментальных исследований [7-11], спектры КРС монокристаллов BFO, обусловленные оптическими

фононами первого порядка лежат в области частот ниже 600 см^{-1} , а наблюдающиеся высокочастотные полосы обусловлены двухчастичными процессами. Двухмагنونная полоса должна иметь максимум на частотах соответствующих рассеянию на парах магнонов с волновыми векторами, соответствующими границе зоны Бриллюэна, так как именно в этом месте максимальна плотность состояний магنونной ветви. Как известно из экспериментов по рассеянию нейтронов [12], магنونные ветви в монокристалле ВФО действительно имеют наибольшую плотность состояний вблизи А, К и М точек в интервале энергий 60- 70 мэВ. При формировании полосы, отражающей суммарную плотность состояний вдоль различных направлений в зоне Бриллюэна можно ожидать образование сложного профиля, поскольку энергии магنونных ветвей в А, К и М точках зоны Бриллюэна существенно отличаются.

При анализе спектров КРС пленок номинально чистого ВФО мы интерпретировали [13] слабовыраженную линию $610\text{-}620 \text{ см}^{-1}$ как плотность состояний магنونной ветви обусловленной в основном вкладом с $\mathbf{q} \neq 0$. Такая линия отсутствует в спектрах КРС монокристаллов ВФО и её активация в спектрах КРС керамик и пленок, скорее всего, вызвана нарушениями трансляционной симметрии и соответствующими нарушениями правил отбора по волновому вектору. Эффекты нарушения трансляционной симметрии можно усилить в пленках феррита висмута за счет допирования неодимом. Известно, что допирование феррита висмута неодимом существенно снижает токи утечки, а также приводит к подавлению спиновой циклоиды [1].

Следует отметить, что в спектрах КРС пленок твердых растворов $\text{BiFeO}_3\text{-}10\% \text{ RMnO}_3$ ($R=\text{La, Eu, Gd, Tb, Dy}$) [14], где трансляционная симметрия нарушалась за счет замещений как Fe так и Bi в структуре ВФО наблюдалось гигантское возрастание интенсивности полосы вблизи

610-620 cm^{-1} , что подтверждает наше предположение о её происхождении в спектрах КРС за счет беспорядка.

Температурная зависимость спектров КРС пленки BNFO, выращенной на поверхности ромбоэдрически искаженной пленки BST, предварительно осажденной на подложку (111)MgO показаны на рис. 1. Спектры КРС исследовались в геометрии нормального рассеяния, поэтому спектр верхнего слоя BNFO давал доминирующий вклад, причем не только в спектрах первого порядка, но и в спектрах второго порядка пленки в диапазоне температур от 295 К до 900 К. Линии слоя BST в спектрах при комнатной температуре выделить не удастся. При комнатной температуре спектр КРС гетероструктуры BFO/BST/(111)MgO в области частот ниже 600 cm^{-1} весьма близок к спектру объемного BFO [7-11]. Интенсивная полоса вблизи 620 cm^{-1} и двухмагنونная полоса с максимум при 1264 cm^{-1} наблюдаются в спектре КРС этой гетероструктуры при комнатной температуре.

При дальнейшем повышении температуры линии соответствующие слою BNFO в спектре КРС исчезают и выше 950 К наблюдаются только широкие линии, характерные для BST. Как показано на рис. 2, частоты всех фононных мод понижаются с ростом температуры.

Как видно из рис. 3, комбинационные полосы второго порядка в интервале 800-1200 cm^{-1} уширяются, но не исчезают вплоть до 1000 К. Наоборот, интенсивность двухмагنونной полосы при 1264 cm^{-1} быстро уменьшается с ростом температуры, однако выше $T_N = 643$ К эта полоса не исчезает и наблюдается вплоть до 900 К. Частота этой полосы незначительно уменьшается с ростом температуры, а полуширина увеличивается почти вдвое. Такая температурная зависимость двухмагنونного рассеяния в КРС указывает на существование корреляций спинов выше температуры антиферромагнитного перехода.

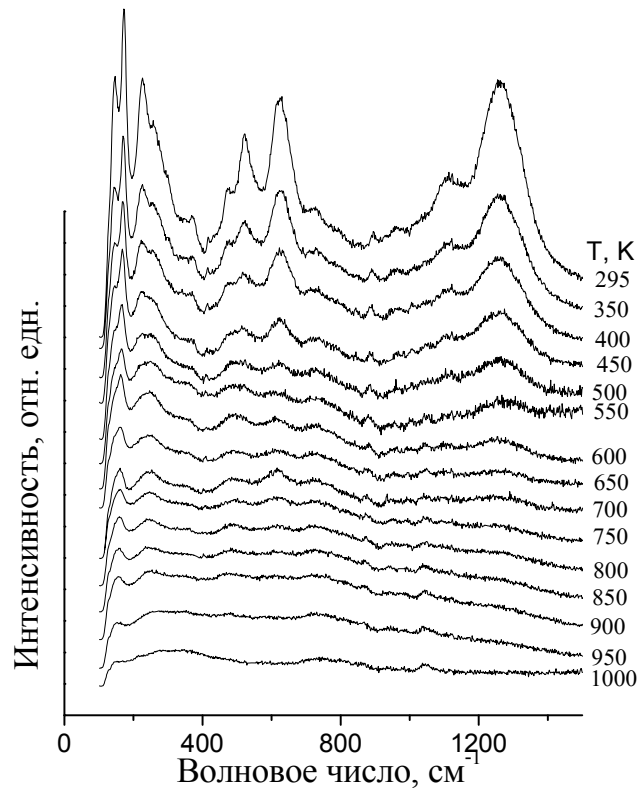


Рис. 1. – Температурная зависимость спектров КРС гетероструктуры BFO/BST/(111) MgO.

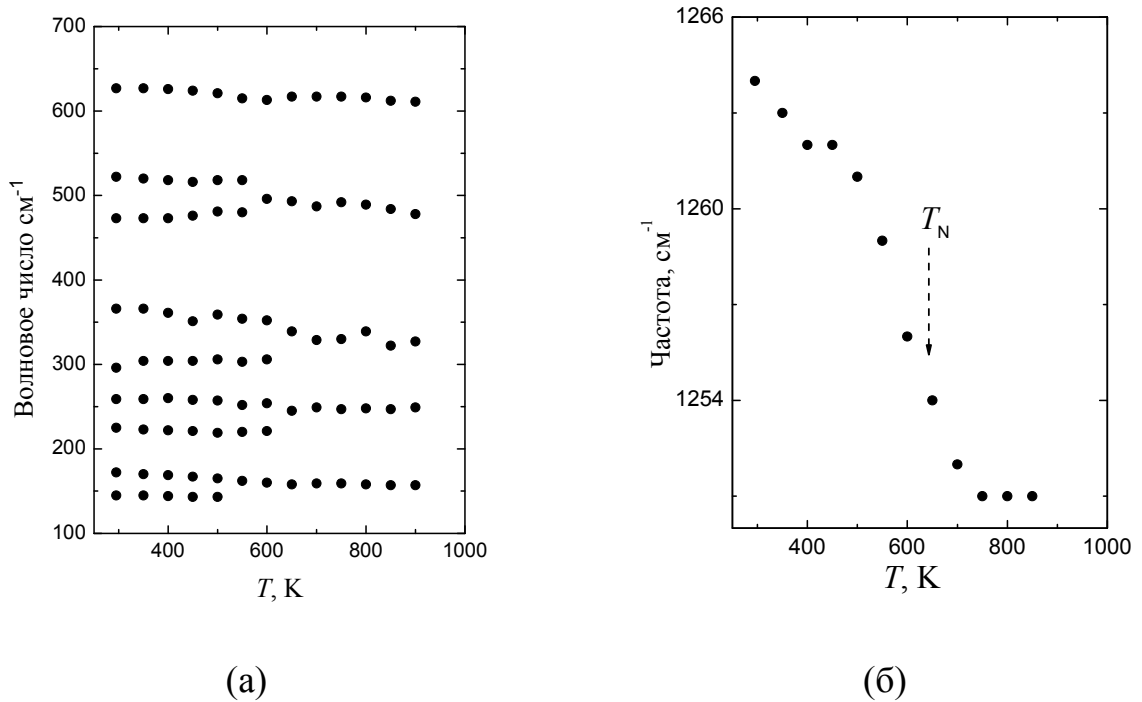


Рис. 2. – Температурная зависимость частот линий в спектрах КРС, приведенных на рис. 1

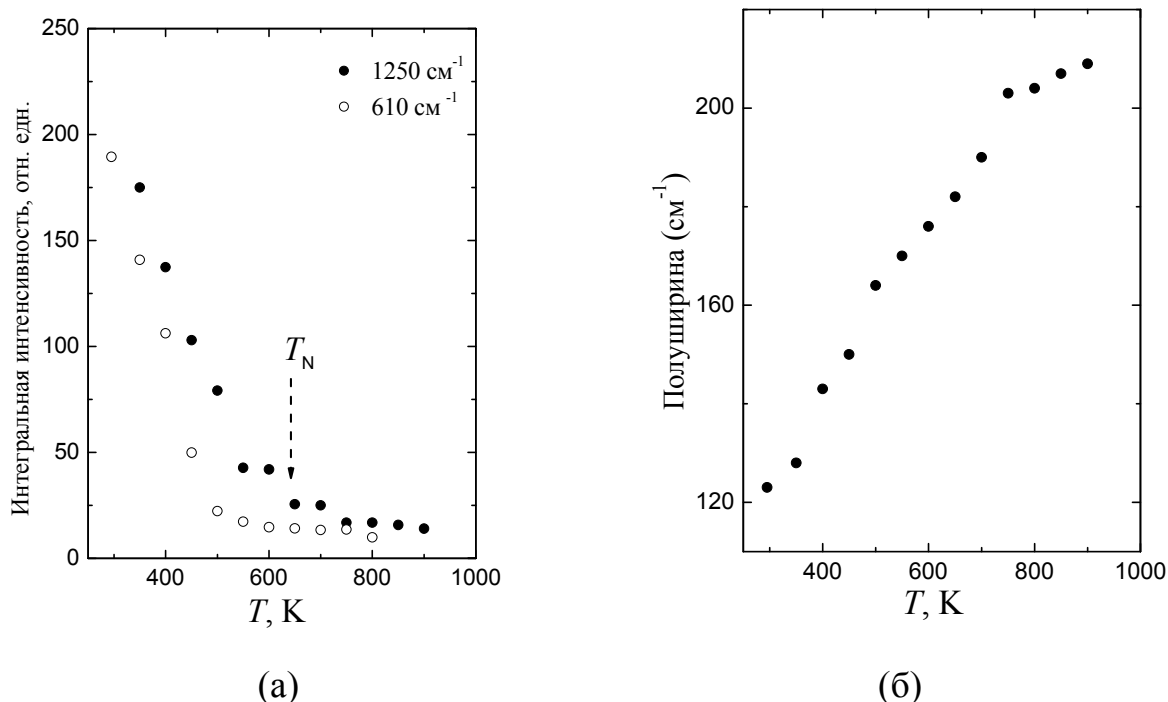


Рис. 3. – Температурная зависимость (а) интегральной интенсивности полос 1264 см^{-1} и 620 см^{-1} ; (б) полуширины полосы 1264 см^{-1} в спектрах КРС гетероструктуры BNFO/BST/(111)

Спектроскопия КРС чувствительна к ближнему порядку и отличная от нуля интенсивность двухмагنونной полосы свидетельствует о наличии локальных упорядоченных спиновых состояниях при отсутствии дальнего порядка выше T_N . Следует отметить схожесть температурных зависимостей интенсивностей полос 620 см^{-1} и 1264 см^{-1} , приведенных на рис. 3а, что подтверждает общность их происхождения.

Температурная зависимость спектров КРС пленки BFO/BST/(001)MgO показана на рис. 4а. Поскольку толщина слоя BNFO всего 80 нм, то необходимо убедиться в отсутствии вклада слоя BST на частотах соответствующих двухмагنونному рассеянию слоя BNFO. С этой целью были исследованы спектры КРС пленки BST толщиной 80 нм в интервал температур от 295 К до 900 К, которые приведены на рис. 4б. Можно видеть, что во всем исследованном интервале температур в спектрах пленки BST отсутствуют линии в интервале частот $1200\text{-}1300\text{ см}^{-1}$.

Как видно из рис. 4а, при температурах выше 950 К наблюдается лишь спектр характерный для слоя BST, а вклад слоя BFO практически исчезает. Полоса двухмагнного рассеяния регистрируется в спектрах гетероструктуры BNFO/BST/(001)MgO вплоть до 950 К, а полоса в районе $610\text{-}620\text{ см}^{-1}$, соответствующая максимуму плотности состояний магнной ветви на границе зоны Бриллюэна надежно наблюдается до 600 К.

Как и в предыдущем образце, при повышении температуры от комнатной до 950 К, полуширина двухмагнной полосы увеличивается примерно вдвое. Сравним температурное поведение интегральной интенсивности полосы двухмагнного рассеяния в двух исследованных образцах. Для сравнения температурные зависимости интегральной интенсивности полосы двухмагнного рассеяния приведены в нормированных значениях на рис. 5.

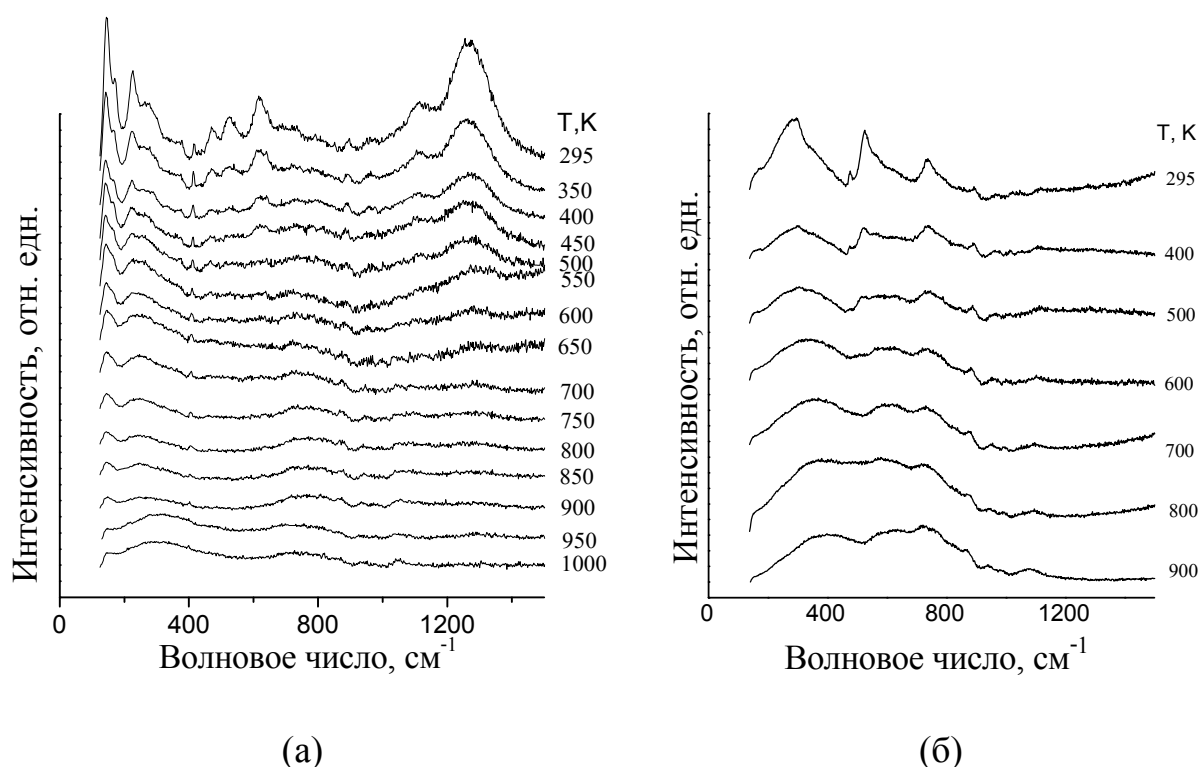


Рис. 4. – Температурная зависимость спектров КРС (а) гетероструктуры BFO/BST/(001)MgO, (б) пленки BST/(001)MgO

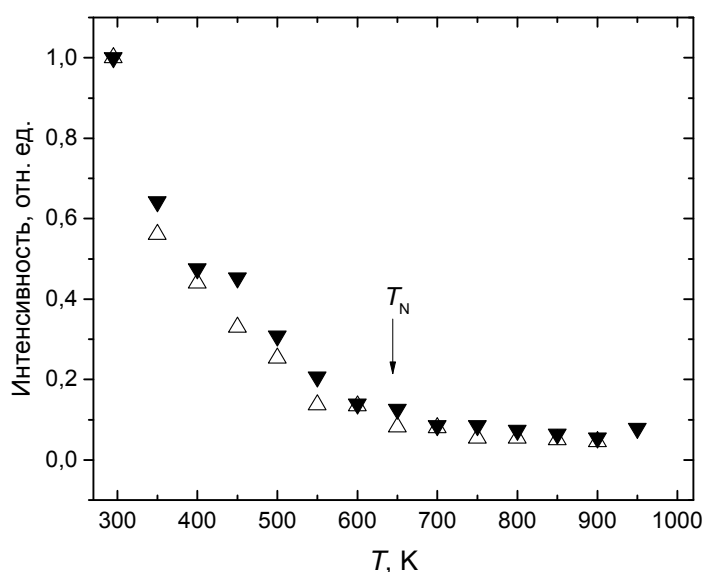


Рис. 5. – Температурная зависимость нормированной интегральной интенсивности двухмаглонной полосы в спектрах КРС гетероструктур BNFO/BST/(111)MgO (открытые символы) и BNFO/BST/(001)MgO (закрытые символы)

Интегральная интенсивность двухмаглонного рассеяния понижается с ростом температуры по одинаковому закону в обоих образцах и уменьшается в 8-10 раз при приближении к T_N снизу по температуре (рис. 5). Как и во многих других антиферромагнетиках [15-17], в исследованных образцах выше T_N наблюдается парамагнетонное рассеяние. Излом на температурной зависимости интенсивности наблюдается при температурах близких $T_N = 643$ К объемного ВФО.

Заключение

На основании выполненных исследований можно сделать вывод о стабильности антиферромагнитного упорядочения в различных гетероструктурах BNFO. Ориентация подложки, задающая тип искажения слоя BNFO – ромбоэдрическая в случае (111)MgO или псевдотетрагональная моноклинная в случае (001)MgO, толщина пленки BNFO, размеры ростовых блоков и наличие промежуточных слоев BST между подложкой и пленкой

BNFO не влияют существенным образом на T_N , что согласуется с результатами предыдущих исследований пленок ВFO [18] и пленок ВFO легированных La и Nd [19].

Литература

1. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН, 2012, Т. 182, С. 593.
 2. А.И. Морозов. ФТТ, 2014, Т. 56, С. 833.
 3. Д.А. Коваленко, В.В. Петров. Инженерный вестник Дона, 2012, №4, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1357
 4. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН, 2004, Т. 174, С. 465.
 5. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Science, 2003, V. 299, P. 1719.
 6. A. S. Anokhin, O. A. Bunina, Yu I. Golovko, V. M. Mukhortov, Yu I. Yuzyuk, and P. Simon. Thin Solid Films, 2013, V. 545, P. 267.
 7. H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. J. Magn. Magn. Mater., 2007, V. 310, P. 367.
 8. H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyavama. J. Phys.:Condens. Matter, 2007, V. 19, P. 365224.
 9. R. Palai, H. Schmid, J. F. Scott, R. S. Katiyar. Phys. Rev. B., 2010, V. 81, 064110.
 10. J. Hlinka, J. Pokorny. S. Karimi, I. M. Reaney. Phys. Rev. B, 2011, V. 83, P. 020101 (R).
 11. C. Beekman, A.A. Reijnders, Y.S. Oh, S.W. Cheong, K.S. Burch. Phys. Rev. B, 2012, V. 86, P. 020403(R).
 12. J. Jeong, E.A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G.S. Jeon, S.-A. Kim, S. Furukawa, Y. B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S-W. Cheong, J-G. Park. Phys. Rev. Lett., 2012, V. 108, P. 077202.
-

13. Г. Кхабири, А.С. Анохин, А.Г. Разумная, Ю.И. Юзюк, I. Gueye, B. Carcan, H. Bouyanfif, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, M. El Marssi. Физика твердого тела, 2014, Т. 56, №12, С. 2420.

14. A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. Appl. Phys. Lett., 2009, V. 94, P. 012903.

15. P. A. Fleury, W Hayes, H. J. Guggenheim. J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, V. 8, P. 2183-2190.

16. S. R. Chinn, H. J. Zeiger, J. R. O'Connort. Phys. Rev. B., 1971, V. 3, P. 1709-1735.

17. S. R. Chinn, H. J. Zeiger, J. R. O'Connort. Two-Magnon Raman Scattering in KNiF₃. J. Appl. Phys., 1970, V. 41, P. 894-895.

18. I. C. Infante, S. Lisenkov, B. Dupé, M. Bibes, S. Fusil, E. Jacquet, G. Geneste, S. Petit, A. Courtial, J. Juraszek, L. Bellaiche, A. Barthélémy and B. Dkhil. Phys. Rev. Lett., 2010, V. 105, P. 057601.

19. В.Г. Костишин, Н.Н. Крупа, В.В. Невдача, Л.В. Панина, Д.Н. Читанов, В.М. Трухан, Н.А. Юданов. Инженерный вестник Дона, 2013, №3, URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1851

References

1. A.P. Pjatakov, A.K. Zvezdin. Uspehi fizicheskikh nauk (Rus), 2012, V. 182, P. 593.

2. A.I. Morozov. Fizika tverdogo tela (Rus), 2014, V. 56, P. 833.

3. D.A. Kovalenko, V.V. Petrov. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №4, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1357

4. A.K. Zvezdin, A.P. Pjatakov. Uspehi fizicheskikh nauk (Rus), 2004, V. 174, P. 465.

5. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Science, 2003, V. 299, P. 1719.

6. A. S. Anokhin, O. A. Bunina, Yu I. Golovko, V. M. Mukhortov, Yu I. Yuzyuk, and P. Simon. *Thin Solid Films*, 2013, V. 545, P. 267.
 7. H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, V. 310, P. 367.
 8. H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyavama. *J. Phys.:Condens. Matter*, 2007, V. 19, P. 365224.
 9. R. Palai, H. Schmid, J. F. Scott, R. S. Katiyar. *Phys. Rev. B.*, 2010, V. 81, 064110.
 10. J. Hlinka, J. Pokorny. S. Karimi, I. M. Reaney. *Phys. Rev. B*, 2011, V. 83, P. 020101 (R).
 11. C. Beekman, A.A. Reijnders, Y.S. Oh, S.W. Cheong, K.S. Burch. *Phys. Rev. B*, 2012, V. 86, P. 020403(R).
 12. J. Jeong, E.A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G.S. Jeon, S.-A. Kim, S. Furukawa, Y. B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S-W. Cheong, J-G. Park. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, V. 108, P. 077202.
 13. G. Khabiri, A.S. Anokhin, A.G. Razumnaya, Yu.I. Yuzyuk, I. Gueye, B. Carcan, H. Bouyanfif, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, M. El Marssi. *Fizika tverdogo tela (Rus)*, 2014, V. 56, №12, P. 2420.
 14. A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, V. 94, P. 012903.
 15. P. A. Fleury, W Hayes, H. J. Guggenheim. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1975, V. 8, P. 2183-2190.
 16. S. R. Chinn, H. J. Zeiger, J. R. O'Connort. *Phys. Rev. B.*, 1971, V. 3, P. 1709-1735.
 17. S. R. Chinn, H. J. Zeiger, J. R. O'Connort . *J. Appl. Phys.*, 1970, V. 41, P. 894-895.
-



18. I. C. Infante, S. Lisenkov, B. Dupé, M. Bibes, S. Fusil, E. Jacquet, G. Geneste, S. Petit, A. Courtial, J. Juraszek, L. Bellaiche, A. Barthélémy and B. Dkhil. Phys. Rev. Lett., 2010, V. 105, P. 057601.

19. V.G. Kostishin, N.N. Krupa, V.V. Nevdacha, L.V. Panina, D.N. Chitanov, V.M. Truhan, N.A. Judanov. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №3, URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1851