

УДК 548:537.911.46

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК FeV_2O_4

А. А. Чарьев, Е. В. Бабкин, А. В. Баранов

Изложены результаты исследования магнитных и электрических свойств эпитаксиальных пленок FeV_2O_4 . Показано, что смена характера магнитного фазового перехода, явление индуцированной магнитной анизотропии и зависимость свойств от толщины пленок вызваны растягивающими напряжениями в их плоскости. Результаты электрических измерений подтверждают эту точку зрения. Предложена модель для объяснения указанных явлений.

В последние годы значительно возрос интерес к кристаллам, обладающим одновременно дальним магнитным порядком и полупроводниковыми свойствами. Классическими магнитными полупроводниками принято считать халькогенидные шпинели хрома, халькогениды европия, оксид европия, основой описания свойств которых служит зонная теория. Другим крайним случаем являются узкозонные полупроводники — ферриты, обнаруживающие проводимость прыжкового типа.

Особое место в классе магнитных оксидов занимают соединения со структурой шпинели AV_2O_4 , где $\text{A}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$. Электрические свойства этих кристаллов чувствительны к перекрытию волновых функций $3d$ -электронов ванадия и могут широко варьироваться от полупроводниковых до близких к металлическим. Перекрытие волновых функций $3d$ -электронов в оксидах наступает при некотором критическом расстоянии между катионами, определяемом эмпирической формулой Гудинафа [1]

$$R_{\text{кр}} \approx [3.05 - 0.03(Z - Z_{\text{Ti}}) - 0.04J(J + 1)] \text{ \AA}, \quad (1)$$

где Z_{Ti} , Z — атомные номера катиона титана и исследуемого катиона; J — полный момент.

Наиболее близкими к этому значению в реальных случаях являются межкатионные расстояния в оксидах ванадия, $R_{\text{кр}}=2.97 \text{ \AA}$. Например, для диоксида ванадия VO_2 $R_{\text{V-V}} < R_{\text{кр}}$, что и определяет металлический характер этого соединения при высоких температурах. Для указанных шпинелей расстояние между катионами несколько больше [1], и они проявляют полупроводниковые свойства. Попытки перевести их в металлическое состояние под давлением не увенчались успехом [2].

Кристалл FeV_2O_4 является неколлинеарным ферримагнетиком с треугольной спиновой конфигурацией Яфета—Киттеля и температурой Кюри 109 К [3]. Наличие в тетраэдрических позициях ионов Fe^{2+} с орбитально вырожденным состоянием обуславливает кооперативный эффект Яна—Теллера, который возникает при температуре 135 К [4]. Сочетание структурного и магнитного фазовых переходов при наличии полупроводниковой проводимости определило интерес авторов к данному соединению.

В настоящей работе описаны магнитные и электрические свойства монокристаллических пленок FeV_2O_4 . При ее выполнении мы поставили

цель путем эпитаксиальной кристаллизации на поверхности кубического кристалла изменить свойства пленок за счет существенного влияния поверхностного натяжения, напряжений со стороны подложки и других факторов, характерных для тонких пленок. При этом нас интересовало следующее: 1) возможность инициирования фазового перехода металл—диэлектрик или смены типа проводимости в пленках данного соединения, на что дает указание формула (1); 2) возможность изменения характера магнитного и структурного фазовых переходов под действием эпитаксиальных напряжений.

1. Технология приготовления образцов. Методы контроля и исследования

Для получения эпитаксиальных пленок FeV_2O_4 был выбран метод химических транспортных реакций. Этот метод был успешно использован при получении монокристаллических пленок ферритов-шпинелей [5, 6], что позволяет надеяться на его применимость в данном случае. В качестве подложек использовались монокристаллические пластинки оксида магния MgO с плоскостью (001). Удвоенный параметр решетки оксида

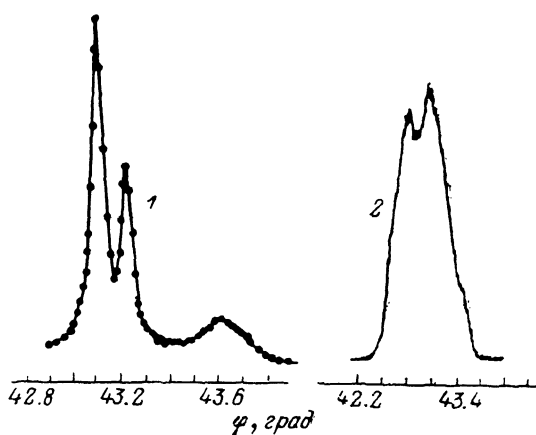


Рис. 1.

магния 8.442 \AA , близкий к параметру FeV_2O_4 $a=8.454 \text{ \AA}$ [2], создает благоприятные условия для эпитаксиальной кристаллизации. Подробно технология осаждения пленок описана в [2].

Химический состав и толщину пленок контролировали методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре СПАРК-1. Точность определения 5 %. Кристаллическую структуру и фазовый состав исследовали методом электронной дифракции на отражение на электронном микроскопе УВМ-100 К, а также методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Последний метод оказался более информативным, так как позволил с высокой точностью определять межплоскостные расстояния в пленках. На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок $\text{Fe}_{1.1}\text{V}_{1.9}\text{O}_4$ толщиной 850 \AA (1; съемка с накоплением сигнала) и $\text{Fe}_{1.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_4$ толщиной 1750 \AA (2; съемка в непрерывном режиме). Дополнительных рефлексов от сопутствующих фаз не обнаружено.

Электрические измерения проводили двухзондовым методом. Контакты к образцам приготавливали напылением меди, а также нанесением проводящего клея на основе полиакриловой смолы.

Магнитные измерения проводили методом вращающихся моментов на анизометре. Константы магнитной анизотропии определяли из угловой зависимости вращающего момента. Намагниченность насыщения опреде-

ляли из полевой зависимости вращающего момента при малом отклонении вектора напряженности магнитного поля от оси легкого намагничивания (ОЛН) [8, 9].

2. Магнитные свойства пленок FeV_2O_4

На рис. 2, 1 показана температурная зависимость намагниченности пленки $\text{Fe}_{1.08}\text{V}_{1.92}\text{O}_4$ толщиной 530 Å. В отличие от массивных кристаллов она характерна для фазовых переходов 1 рода. Температура Кюри зависит

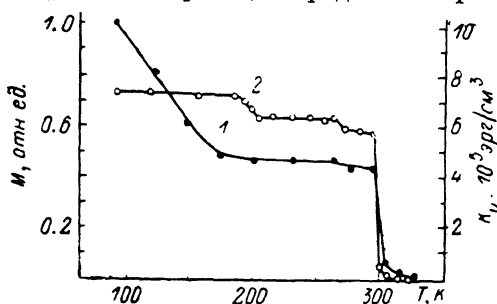


Рис. 2.

от толщины пленок (рис. 3, 1) — при увеличении толщины пленки T_c уменьшается, стремясь к значению T_c массивного кристалла. Неожиданным результатом исследований явилось установление индуцированной магнитной анизотропии с ОЛН, нормальной к плоскости пленки. Направ-

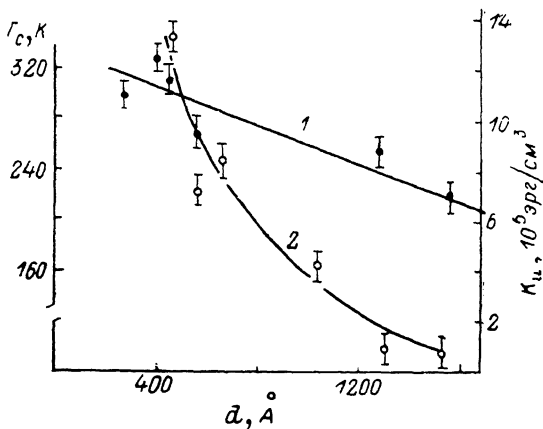


Рис. 3.

ление ОЛН можно изменять, прикладывая внешнее магнитное поле по одной из главных кристаллографических осей при охлаждении пленки ниже температуры Кюри. Это явление внешне близко к наведенной анизотропии магнетита, которая возникает при его охлаждении ниже температуры структурного фазового перехода — перехода Вервея [10] во внешнем магнитном поле. Как и в случае магнетита [11], константа наведенной анизотропии увеличивается с ростом напряженности магнитного поля и уменьшается при увеличении скорости охлаждения. Типичная температурная зависимость константы наведенной магнитной анизотропии для пленки $\text{Fe}_{1.08}\text{V}_{1.92}\text{O}_4$ толщиной 530 Å показана на рис. 2, 2. Во всех случаях наблюдается корреляция между константой магнитной анизотропии, измеренной при $T=77$ К, и температурой Кюри (рис. 4). Максимальное значение константы магнитной анизотропии, возникающей при медленном охлаждении в сильном магнитном поле, также зависит от толщины

пленки (рис. 3, 2). Уместно заметить, что при многократном термодинамическом циклировании температура Кюри размывается, константа магнитной анизотропии уменьшается и происходит механическое разрушение пленки.

Это косвенно свидетельствует о существенном вкладе напряжений в свойства пленок.

Данное предположение подтверждается прямыми измерениями меж-

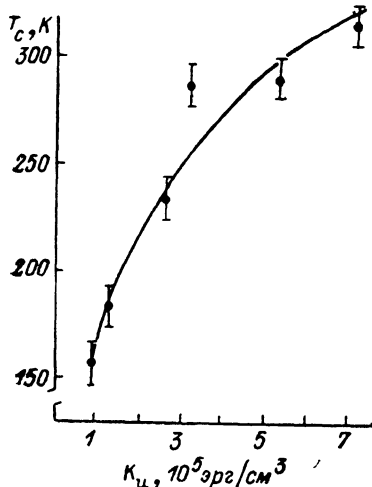


Рис. 4.

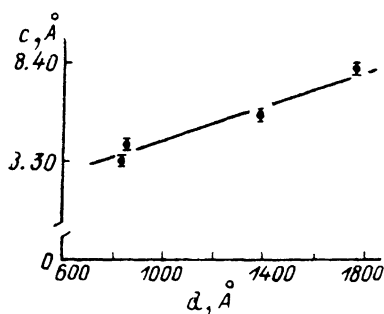


Рис. 5. Зависимость межплоскостного расстояния пленок FeV_2O_4 от толщины при комнатной температуре.

плоскостных расстояний методом рентгеновской дифракции (рис. 5). Эти данные свидетельствуют о сильных растягивающих напряжениях в плоскости пленки. Они не могут быть вызваны несоответствием параметров решеток пленки и подложки и, по-видимому, определяются различием их термоупругих свойств. Эффект усиливается также большой разницей между температурами роста и измерений.

3. Обсуждение результатов магнитных измерений

Основой для объяснения всей совокупности экспериментальных результатов явилось предположение о влиянии растягивающих напряжений на характер магнитного и структурного фазовых переходов. Полное решение задачи даже в рамках теории Яфета—Киттеля не представляется возможным из-за отсутствия данных об обменных взаимодействиях, их деформационной зависимости, упругих свойствах и т. д. Поэтому, не претендуя на получение количественных результатов, обсудим этот вопрос, основываясь на простейшем варианте модели Изинга в приближении среднего поля. Следуя [12], будем описывать влияние упругих напряжений на кооперативный эффект Яна—Теллера в рамках этой модели, приняв за параметр порядка псевдоспин L — степень упорядочения тетрагональных осей по одному из главных кристаллографических направлений исходной кубической фазы. В отличие от модели [12] мы включили в термодинамический потенциал инварианты, содержащие параметр магнитного порядка — намагниченность кристалла. Разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметров порядка имеет вид

$$G = -\alpha L^2 + \beta eL - \alpha' M^2 + \gamma' eM^2 - (S_L + S_M)T + ce^2 - \sigma e, \quad (2)$$

где α , α' — константы молекулярного поля; β — константа стрикции для параметра L ; γ' — константа обменной стрикции для параметра M ; S_L , S_M — конфигурационные энтропии; e — деформация; c — упругая константа; σ — напряжение.

В термодинамический потенциал мы не включили инвариант типа LM^2 , представляющий собой константу магнитной анизотропии в силу малости

по сравнению с другими членами. Однако его роль при анализе результатов является решающей: именно эта величина непосредственно измерялась в эксперименте, и причину ее аномального поведения следует искать из температурных зависимостей параметров L и M .

Равновесная деформация пленки определяется выражением

$$\epsilon = \sigma/2c - (\beta L + \sigma' M^2)/2c. \quad (3)$$

Температурные зависимости параметров порядка находятся минимизацией термодинамического потенциала при учете (5)

$$\frac{T}{\Theta_L} = \frac{L}{\operatorname{arctg} L} \left[1 - \frac{\beta\sigma}{4acL} + \frac{\beta^2}{4ac} + \frac{\beta\sigma' M^2}{4acL} \right], \quad (4)$$

$$\frac{T}{\Theta_M} = \frac{M}{\operatorname{arctg} M} \left[1 - \frac{\gamma'\sigma}{2a'c} + \frac{\gamma'^2 M^2 + \beta\sigma' L}{2a'c} \right], \quad (5)$$

$$\Theta_L = 2\alpha/k, \quad \Theta_M = 2\alpha'/k.$$

В отсутствие структурного фазового перехода температурная зависимость намагниченности совпадает с результатами [13]. Таким образом,

наличие двух параметров порядка модифицирует температурную зависимость каждого из них, а учет напряжений при определенных условиях может сменить род фазового перехода со второго на первый. На рис. 6 показаны температурные зависимости параметров L и M при $\beta = -1.67 \cdot 10^{10}$, $\gamma' = -1.8 \cdot 10^{10}$, $\sigma = 1.25 \cdot 10^9$ дин/см². Поскольку температурная зависимость намагниченности в значительной мере определяется параметром L , то отсюда видно, что температура Кюри также зависит от L . Приняв L как некоторый параметр на теоретической зависимости $M(L, T)$ и изменяя его в пределах от 0 до 1, можно оценить изменение температуры Кюри. Для найденных параметров β и γ' зависимость $T_c(L)$ удовлетворительно согласуется с результатами на рис. 4. Физически это означает, что, поскольку L определяет собственную деформацию, при наличии обменной стрикции, т. е. деформационной зависимости обменного интеграла α' , температурная зависимость намагниченности определяется степенью упорядочения тетрагональной фазы. В отличие от магнитной подсистемы кристаллическая структура может находиться в неравновесном состоянии. Неравновесность в данном случае может быть вызвана структурными дефектами и реализована при достаточно быстром охлаждении пленки.

Сравним сделанные оценки с результатами рентгеноструктурного анализа. Напряжения в пленках можно оценить из выражения

$$\sigma = \frac{E}{1 - \mu} \epsilon, \quad (6)$$

где E — модуль Юнга, μ — коэффициент Пуассона.

Полагая $E \approx 10^{12}$ дин/см², $\mu \approx 0.2$, согласно результатам на рис. 5, имеем $\sigma \approx 10^9 \div 10^{10}$ дин/см² для области толщин 800—2000 Å.

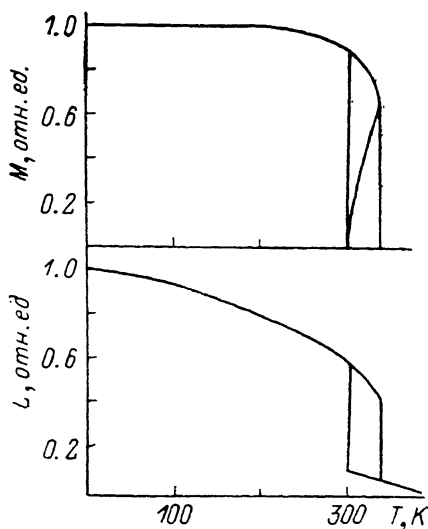


Рис. 6.

4. Электрические свойства пленок FeV_2O_4

На рис. 7 показаны толщинные зависимости удельного электросопротивления (1; $T > 320$ К) и энергии активации электропроводности (2; $T = 450$ К) пленок FeV_2O_4 . Эти результаты находятся в полном согласии с концепцией Гудинафа о роли межкатионных расстояний в явлениях переноса. В данном случае с уменьшением толщины пленок в результате

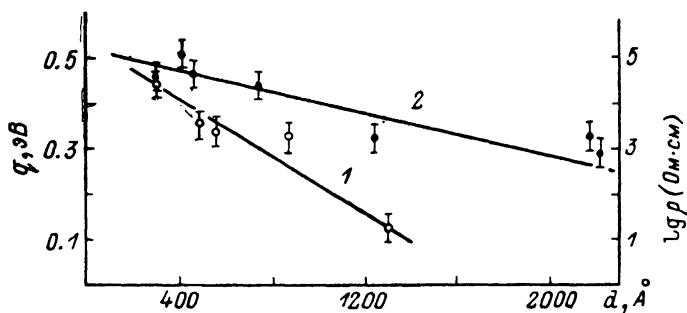


Рис. 7.

растягивающих напряжений межкатионное расстояние $R_{\text{V-V}}$ растет и электрические свойства все более отдаляются от металлического характера проводимости. Заключение о влиянии растягивающих напряжений на электрические свойства пленок подтверждается сравнением с результатами влияния давления на электросопротивление массивного кристалла [2] (рис. 8).

Роль обменной стрикции, обуславливающей возможность магнитного фазового перехода I рода, наглядно демонстрирует температурная зависимость удельного электросопротивления. Изменение наклона прямой $\ln R(1/T)$ в точке Кюри находится в согласии с концепцией Гудинафа,

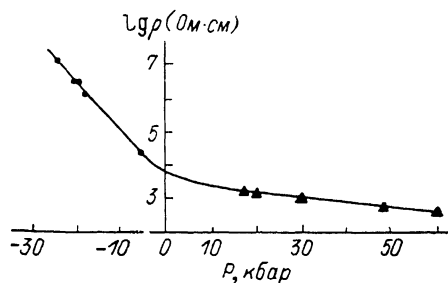


Рис. 8. Зависимость удельного электросопротивления FeV_2O_4 от напряжения при комнатной температуре.

Правая часть — данные для массивного образца при изотропном давлении [2], левая — результаты авторов для пленок разной толщины.

если принять константу обменной стрикции отрицательной, как это было сделано при анализе магнитных свойств.

В настоящей работе исследованы магнитные и электрические свойства монокристаллических пленок FeV_2O_4 . Показано, что изменение характера магнитного фазового перехода и возникновение магнитной анизотропии вызваны сильными растягивающими напряжениями в плоскости пленки. Предложенная модель позволила объяснить корреляцию между величиной константы магнитной анизотропии и температурой Кюри. Электрические измерения подтвердили эту точку зрения. В данном исследовании не обнаружены фазовый переход металл—диэлектрик и металлический характер проводимости, так как напряжения в пленках еще более увеличили межкатионное расстояние по сравнению с критическим, рассчитанным Гудинафом.

Авторы благодарны Г. А. Петраковскому, В. И. Зиненко, А. Ф. Садреву за плодотворное обсуждение результатов, а также Е. М. Артемьеву, А. П. Долгареву за техническую помощь.

Список литературы

- [1] Rogers P. B., Arnott R. J., Wold A., Goodenough I. B. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1963. V. 24. P. 343—360.
- [2] Sawaoka A., Miyahara S., Nagasaki H., Minomura S. // *Sol. St. Comm.* 1965. V. 3. P. 155—158.
- [3] Landolt-Börnstein Tabellen. Berlin; Heidelberg; New York: Springer—Verlag, 1970. V. 4. Pt B. P. 422—426.
- [4] Tanaka M., Tokoro T. I. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1966. V. 21. N 2. P. 478—483.
- [5] Mazori A., Masao K., Shoichiro N. // *J. Sol. St. Phys.* 1971. V. 4. N 17. P. 351—356.
- [6] Люкшин В. В. // *Изв. АН СССР, неорг. матер.* 1969. Т. 5. № 10. С. 1745—1748.
- [7] Бабкин Е. В., Чарьев А. А. // *Изв. АН СССР, неорг. матер.* 1987. Т. 23. № 6. С. 996—1000.
- [8] Babkin E. V., Koval K. P., Pynko V. G. // *Thin Sol. Films.* 1984. V. 117. N 3. P. 217—221.
- [9] Chicasumi S. // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. N 3. P. 815.
- [10] Williams H. J., Bozorth R. M., Goertz M. // *Phys. Rev.* 1953. V. 91. N 5. P. 1107—1115.
- [11] Коваль К. П. // Автореф. канд. дис. Красноярск, 1985. 24 с.
- [12] Gehring G. A., Malozemoff A. P., Staude W., Tyte R. N. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1972. V. 33. N 10. P. 1487—1498.
- [13] Bean C. P., Rodbell D. S. // *J. Appl. Phys.* 1962. Suppl. V. 33. N 3. P. 1037—1041.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
26 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
16 мая 1989 г.