



УДК 538.975: 620.22 - 022.53

*Н.В. Андреева, В.А. Санина,
С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, А.Э. Фотиади*

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
МАНГАНИТА ТЕРБИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ,
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*N.V. Andreeva¹, V.A. Sanina²,
S.B. Vakhrushev³, A.V. Filimonov⁴, A.E. Fotiadi⁵*

^{1, 4, 5} St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

^{2, 3} Ioffe Physical Technical Institute,
26 Polytekhnikeskaya, St. Petersburg, 194021, Russia.

**USING ATOMIC-FORCE MICROSCOPY TECHNIQUES FOR AN ANALYSIS
OF FERROELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF BISMUTH-DOPED
TERBIUM MANGANITE AT LOW TEMPERATURES**

В работе представлены данные экспериментального исследования сегнетоэлектрических и магнитных свойств смешанного мультиферроика $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ по методикам магнитно-силовой микроскопии и атомно-силовой микроскопии пьезоотклика в диапазоне температур 4 – 30 К. Показано существование локального магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения в кристалле $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ при низких температурах. Проведенный анализ распределения ферромагнитных кластеров и полярных нанодоменов на поверхности кристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ выявил отсутствие корреляции между ними при температурах 4 – 30 К.

СМЕШАННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ. МАНГАНИТ ТЕРБИЯ. ВИСМУТ. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗОТКЛИКА. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАГНИТНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ.

Magnetic and ferroelectric properties of the doped single crystal $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ have been investigated using magnetic force microscopy and piezoresponse force microscopy in the temperature range of 4 – 30 K. Local magnetic and ferroelectric ordering in the $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ crystal was observed at low temperatures. An absence of correlation in distribution of ferromagnetic clusters and polar nanodomain areas was found in the temperature range of 4 – 30 K.

MULTIFERROICS. MANGANITE OF TERBIUM. BISMUTH. LOW TEMPERATURE PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY. LOW TEMPERATURE MAGNETIC FORCE MICROSCOPY.

В настоящее время исследования мультиферроиков – материалов, в которых наблюдается сосуществование магнетизма и сегнетоэлектричества, являются перспективными с точки зрения их практического применения. К возможным областям ис-

пользования подобных материалов можно отнести создание магнитоэлектрических запоминающих устройств, в которых считывание информации основано на чувствительном изменении намагниченности в переменном электрическом поле и мо-

жет быть очень быстрым, а также электрооптических устройств с переключением в магнитном поле, в которых обращение поляризации магнитным полем исключает необходимость применения тонких пластинок и сильных электрических полей.

В мультиферроиках типа манганитов $R\text{MnO}_3$ (где $R = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}$) температуры сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения близки между собой и наблюдается сильная связь между электрическими и магнитными свойствами. Так, в TbMnO_3 сегнетоэлектрическое (СЭ) и магнитное упорядочения возникают при температурах 30 и 40 К, соответственно [1]. Существенным недостатком соединений данного типа, препятствующим их практическому применению, являются низкие температуры СЭ и магнитного упорядочения. В ряде работ [2, 3] были проведены исследования магнитоэлектрических свойств соединения TbMnO_3 , допированного висмутом, с целью получения мультиферроика, у которого температуры магнитного и СЭ упорядочения окажутся близкими, но более высокими, чем в исходном TbMnO_3 . В работах [2–5] были проведены исследования температурных зависимостей сопротивления, емкости, индуктивности, магнитного момента и диэлектрической проницаемости смешанного мультиферроика $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$. На основании полученных данных была построена следующая модель поведения указанного соединения. При росте кристалла формируются квазидвумерные слои, содержащие легирующие ионы, ионы марганца разной валентности, а также легкие носители заряда (электроны). При низких температурах ионы марганца и электроны сосредоточены в этих слоях. Основной объем монокристалла не содержит мобильных носителей заряда и является диэлектриком. При температуре 180 К происходит фазовый переход: возникает перераспределение электронов и ионов марганца и формируется новое состояние кристалла с периодическим чередованием слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , и, как следствие, возникает зарядовое СЭ. Данное сегнетоэлектрическое состояние сопровождается значительными диэлектрической проницаемости

($\epsilon \approx 10^4 - 10^5$) и ферромагнитной ориентацией спинов спаренных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Это состояние управляется магнитным полем, оно сдвигает температуру фазового перехода в область более высоких температур и индуцирует новый фазовый переход при $T \approx 441$ К.

Цель настоящей работы – исследование магнитных и СЭ свойств кристалла $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ методами магнитно-силовой микроскопии и атомно-силовой микроскопии пьезоотклика при низких (8 – 30 К) температурах.

Материалы и методы

Монокристалл $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ был выращен методом спонтанной кристаллизации. Размеры исследуемого образца составили $2,0 \times 1,0 \times 0,5$ мм. Для интерпретации полученных результатов были определены направления кристаллографических осей в образце методом дифрактометрии на дифрактометре SuperNova (Oxford Diffraction, Великобритания). Направление осей в монокристалле показано на рис. 1.

Определение магнитной и СЭ структур соединения $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ проводилось на криогенном атомно-силовом микроскопе AttoAFM-I (AttocubeSystems, Германия), который позволяет измерять топографию, магнитные и электрические свойства поверхности образцов в диапазоне температур от 4 до 285 К.

Для исследований в режимах магнитно-силовой микроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика поверхность кристалла $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ была тщательно подготовлена. Подготовка заключалась в обеспечении «идеально» гладкого рельефа путем полировки и удаления приповерхностного слоя адсорбата с помощью специальной про-

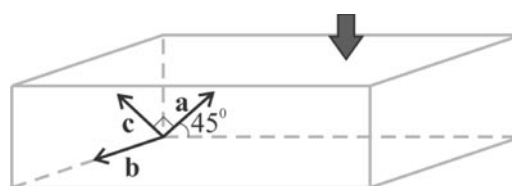


Рис. 1. Направление кристаллографических осей в образце. Стрелкой показана исследуемая поверхность



цедуры очистки. Полировка включала две стадии: грубая обработка — когда образец полировался мелкой наждачной бумагой, и окончательная — когда образец полировался абразивной алмазной пастой с размером крупинок 0,5 мкм. Степень шероховатости поверхности подготовленного образца составляла 15 нм. Высокие требования к отсутствию выраженного рельефа поверхности образца были обусловлены методикой магнитных измерений и направлены на исключение артефактов при измерении магнитных свойств, а также обеспечение однозначной интерпретации получаемых результатов. Поверхностный адсорбат удалялся путем кипячения образца в толуоле и промывки его дистиллированной водой. Наличие адсорбата на поверхности образца недопустимо, так как может приводить к снижению чувствительности измерений его магнитных свойств методами АСМ (вплоть до полной ее потери), а также к искажению результатов измерений СЭ свойств. Степень подготовки поверхности образца контролировалась путем топографических измерений.

Для магнитных измерений были выбраны зонды MAGT (Applied NanoStructures Inc., США) из поликристаллического кремния, покрытые слоем кобальта. Общий радиус закругления иглы используемых зондов составлял 40 нм, резонансная частота — 62 кГц, жесткость — 3 Н/м.

Для исследования магнитных свойств поверхности монокристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ была модифицирована стандартная методика магнитно-силовой микроскопии, подразумевающая получение данных о рельефе поверхности образца на первом проходе сканирования в колебательном режиме. Данное условие обеспечивает максимальную сохранность магнитного покрытия зонда. Модификация методики магнитных измерений была обусловлена следующими причинами. Согласно стандартной методике, высота линии второго прохода задается относительно линии первого прохода. Для повышения чувствительности магнитных измерений необходимо обеспечить как можно меньшую высоту линии второго прохода над поверхностью образца. При

регистрации топографии в колебательном режиме высота линии первого прохода, как правило, варьируется от 50 до 200 нм. При измерении рельефа поверхности в контактном режиме высота линии первого прохода равна нулю, а это позволяет минимизировать высоту линии второго прохода и значительно повысить разрешение при регистрации магнитных свойств.

Для измерений поверхностного пьезоотклика кристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ методом атомно-силовой микроскопии пьезоотклика [6] использовался тот же тип зондов, что и для получения данных по методике магнитно-силовой микроскопии. Суть такой методики состоит в измерении локального механического отклика от поверхности образца под действием переменного электрического поля зонда атомно-силового микроскопа. При наличии пьезоотклика от поверхности локальное приложение электрического поля приведет к расширению или сужению области образца под зондом. Величина локального пьезоэлектрического отклика образца определяется величиной отклонения зонда на частоте прикладываемого электрического поля. Фаза пьезоэлектрического отклика от поверхности зависит от направления поляризации образца под зондом. Для доменов, ориентированных перпендикулярно поверхности, с вектором поляризации, направленным вниз, колебания области под зондом будут находиться в фазе с приложенным напряжением, и фаза ϕ будет равна нулю. Для доменов, ориентированных также перпендикулярно поверхности, но с вектором поляризации, направленным вверх, колебания области под зондом будут находиться в противофазе к приложенному напряжению, и фаза ϕ будет равна 180° .

С целью повышения чувствительности была также модифицирована стандартная методика силовой микроскопии пьезоотклика. Необходимость в увеличении чувствительности методики была обусловлена малым значением поляризации у монокристалла $TbMnO_3$ (величина поляризации при $T \approx 10$ К — около $8 \cdot 10^{-4}$ Кл·м⁻² [7]), по сравнению с известными для классических сегнетоэлектриков (например, у титаната

бария BaTiO_3 , величина поляризации составляет примерно $2,6 \cdot 10^{-2}$ Кл·м⁻²). Чувствительность метода атомно-силовой микроскопии пьезоотклика была нами повышена за счет использования режима локального контактного резонанса. Для этого частота прикладываемого к зонду переменного электрического поля выбиралась в соответствии с локальным резонансом контакта зонд-образец. Соблюдение данного условия обеспечило повышение чувствительности методики измерений пьезоотклика в число раз, равное добротности зонда. Поскольку добротность зонда в воздухе лежит в пределах 100 – 500 (в зависимости от материала и геометрии самого зонда), использование режима контактного резонанса позволило повысить чувствительность метода как минимум в 100 раз.

Экспериментальные результаты

Полученные нами данные по магнитным свойствам поверхности монокристалла $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 2.

Анализ распределения магнитного отклика от поверхности кристалла $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ показывает наличие локальных областей с повышенной намагниченностью. Следует отметить, что отсутствие сходства между рельефом и отображением магнитных свойств монокристалла подтверждает достоверность выявленной при измерении магнитной структуры образца.

Был проведен автокорреляционный анализ магнитно-силового изображения

поверхности. Форма пространственной автокорреляционной функции для распределения магнитных свойств по поверхности соответствовала изотропному распределению магнитных областей, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в распределении магнитных свойств. Из симметричности пика автокорреляционной функции был сделан вывод об отсутствии выделенного направления ориентации магнитных доменов в плоскости образца в нулевом внешнем магнитном поле. Вычисленная длина автокорреляции по срезу автокорреляционной функции составила 750 нм, что свидетельствует о локальном магнитном упорядочении на поверхности исследуемого образца. Отсутствие корреляции при анализе рельефа поверхности кристалла говорит о том, что магнитный отклик от поверхности не определяется структурными особенностями топографии.

Таким образом, исследование поверхности смешанного мультиферроика $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$ методами МСМ показало наличие локального магнитного упорядочения при отсутствии дальнего порядка магнитной структуры. Определенный с помощью автокорреляционного анализа размер магнитных доменов составил 750 нм.

Следует отметить, что размер магнитных доменов на поверхности образца может отличаться от размера доменов его объемной магнитной структуры [8]. Отличия могут быть обусловлены как особенностями методики исследования магнитного отклика

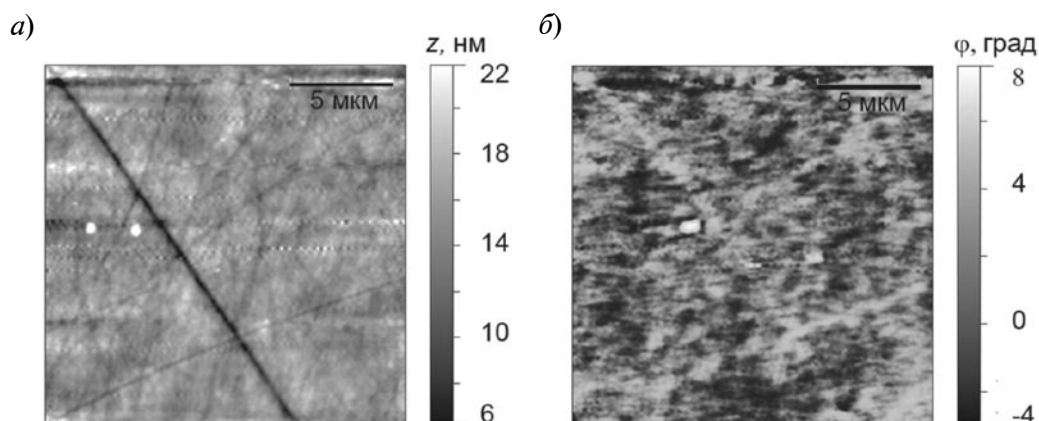


Рис. 2. Изображения рельефа (а) и магнитного отклика (б) от поверхности $\text{Tb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{MnO}_3$

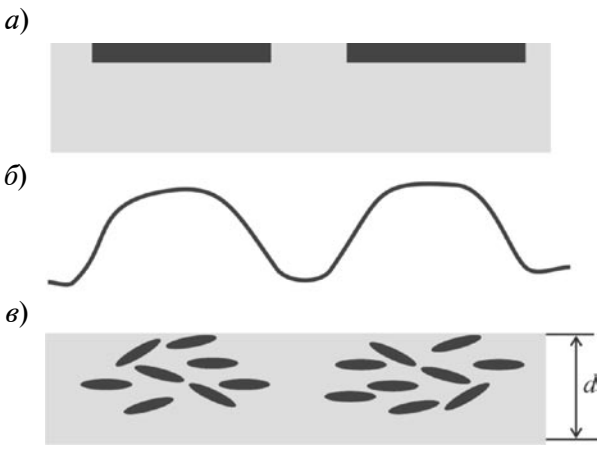


Рис. 3. Схема предлагаемой интерпретации полученных результатов: распределение магнитных свойств (а) и профиль намагниченности (б) поверхности по данным МСМ; в – распределение магнитных доменов в объеме образца (d – толщина слоя). МСМ-методика оказывается нечувствительной к объемному распределению доменов, поэтому размеры доменов на поверхности и в объеме образца различны

поверхности с помощью МСМ, так и особенностями процессов формирования самой поверхности образца [9]. Необходимо учитывать тот факт, что зондовые методы исследования поверхности всегда показывают распределение свойств в некотором приповерхностном слое (рис. 3). Глубина сканируемого слоя d определяется многими факторами: свойствами образца, характеристиками зонда (в данном случае речь идет о намагниченности образца и зонда), ре-

жимом сканирования. Так, возможно, что обнаруженные на поверхности магнитные домены могут иметь тонкую подструктуру, наличие которой объясняется регистрацией магнитного отклика со слоя определенной глубины (см. рис. 3). Если по объему слоя изотропно распределены более мелкие домены, то возможны ситуации, когда особенности магнитной объемной структуры не разрешаются методом магнитно-силовой микроскопии, разрешение которой ограничивается радиусом закругления иглы зонда и в нашем случае составляет 90 нм. Поэтому результаты, полученные с помощью зондовых методов, необходимо дополнять другими методами, например, порошковой дифракции нейтронов [10] и магнитного резонансного рассеяния синхротронного излучения на монокристаллах данного образца.

По результатам измерений в режиме силовой микроскопии пьезоотклика было установлено, что в температурном диапазоне до 30 К существуют полярные области, обладающие слабым пьезоэлектрическим откликом. Результаты исследования распределения полярных областей на поверхности $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ представлены на рис. 4.

Согласно полученным экспериментальным данным, полярные области на поверхности $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ имеют полоскообразную структуру, толщина полос составляет порядка 250 нм, длина может достигать нескольких микрон. На некоторых участ-

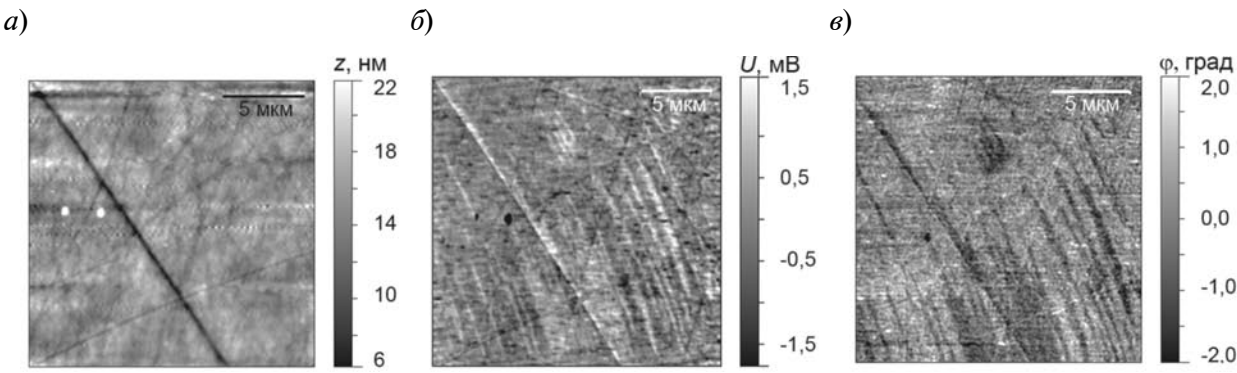


Рис. 4. Результаты измерений топографии (а), распределения амплитуды (б) и фазы (в) пьезоэлектрического отклика от поверхности монокристалла при $T = 4 - 30$ К. Светлые (б) и темные (в) наклонные слои соответствуют поляризованным областям

ках поверхности наблюдалось слияние нескольких полярных областей в одну, из-за чего создавался эффект утолщения ряда полос.

По результатам анализа корреляции распределения магнитных свойств с распределением полярных областей на поверхности монокристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ не было выявлено какой-либо связи между магнитными и поляризованными областями при низких температурах.

Анализ полученных результатов

Согласно результатам исследования магнитных свойств монокристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$, полученным по методике магнитно-силовой микроскопии, на поверхности кристалла в диапазоне температур 4 – 30 К существует локальное магнитное упорядочение при отсутствии дальнего порядка магнитной структуры.

Мы предполагаем, что основной вклад в распределение магнитных свойств по поверхности монокристалла дают изолированные ферромагнитные области (кластеры). Механизм формирования ферромагнитных кластеров можно объяснить следующим образом. Появление больших по размеру ионов висмута в позициях тербия в кристаллической решетке $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ приводит к ее локальным искажениям, что изменяет валентное состояние ближайших ионов марганца, т. е. приводит к появлению ионов Mn^{4+} . Обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , известное как двойной обмен, и приводит к возникновению ферромагнетизма. Этот механизм предполагает наличие туннелирования электрона с орбитали e_g иона Mn^{3+} на пустую орбиталь e_g иона Mn^{4+} через промежуточный лиганд. Из-за сильного внутриатомного взаимодействия (правило Хунда) прыжки электрона возможны только в случае, если спины у пары соседних ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ параллельны, что благоприятствует появлению ферромагнетизма. Появление таких пар ионов и свободных носителей из-за локальных нарушений кристаллической структуры в окружении ионов тербия приводит к фор-

мированию ферромагнитных кластеров.

Таким образом, малое по концентрации замещение тербия на висмут в соединении $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ подавляет внутренне присущий тербию дальний порядок, и происходит трансформация этого порядка в коррелированное локальное упорядочение, наблюдаемое на распределении магнитных свойств по поверхности образца в диапазоне температур 4 – 30 К.

Существование полярных нанобластей на поверхности монокристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ свидетельствует о сегнетоэлектрическом упорядочении в данном соединении в диапазоне температур 4 – 30 К. Экспериментально наблюдаемое упорядочение в $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ соответствует такому упорядочению в исходном нелегированном кристалле. Этот факт свидетельствует об эквивалентности дальнего сегнетоэлектрического порядка в монокристаллах $TbMnO_3$ и $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$. Следовательно, основной объем соединения $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ действительно занят исходным нелегированным кристаллом. Малая доля объема кристалла, модифицированная легированием, не проявляется на фоне дальнего сегнетоэлектрического упорядочения исходного кристалла.

Таким образом, исследование смешанного мультиферроика $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ по методике магнитно-силовой микроскопии и атомно-силовой микроскопии пьезоотклика в диапазоне температур 4 – 30 К показало существование локального магнитного и дальнего сегнетоэлектрического типов упорядочения. Сравнение распределения ферромагнитных кластеров на поверхности кристалла $Tb_{0,95}Bi_{0,05}MnO_3$ с распределением полярных нанобластей выявило отсутствие корреляции между ними при низких температурах.

Низкотемпературные исследования сегнетоэлектрических и магнитных свойств смешанного мультиферроика манганита тербия, легированного висмутом, по методикам атомно-силовой микроскопии проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Контракт № 11.519.11.3033 от 12 марта 2012 г.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hur, N. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields [Text] / N. Hur, S. Park, P.A. Sharma [et al.] // Nature. – 2004. – Vol. 429. – P. 392–395.
2. Golovenchits, E.I. Dielectric and magnetic properties of the multiferroic $Tb_{1-x}Bi_xMnO_3$: Electric dipole glass and self-organization of charge carriers [Text] / E.I. Golovenchits, V.A. Sanina // JETP Lett. – 2005. – Vol. 81. – № 10. – P. 509–513.
3. Golovenchits, E.I. Magnetic-field-induced phase transition in $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$ multiferroic [Text] / E.I. Golovenchits, V.A. Sanina // JETP Lett. – 2006. – Vol. 86. – № 4. – P. 190–194.
4. Санина, В.А. Магнитные свойства, магнитосопротивление и фазовые переходы, индуцированные магнитным полем, в мультиферроиках $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ и $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ [Текст] / В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 883–889.
5. Санина, В.А. Фазовое расслоение с зарядовой самоорганизацией в манганитах-мультиферроиках $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, $Gd_{0.75}Ce_{0.25}Mn_2O_5$ и $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ [Текст] / В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 874–883.
6. Андреева, Н.В. Исследование поверхностного пьезоотклика керамики титаната стронция методами силовой микроскопии пьезоотклика при низких температурах [Текст] / Н.В. Андреева, С.А. Плясов, А.В. Филимонов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 1 (141). – С. 7–12.
7. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization [Text] / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani [et al.] // Nature. – 2003. – Vol. 426. – P. 55–59.
8. Антропова, Т.В. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочноборосиликатных стеклах [Текст] / Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, И.В. Голосовский [и др.] // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 10. – С. 1977–1982.
9. Wurz, M.C. Investigation of the crystallization of NiFe81/19 depending on the annealing temperature [Text] / M.C. Wurz, A. Shaganov, L. Rissing, A. Filimonov, S. Vakhrushev // Magnetic Materials, Processes and Devices. – 2012. – Vol. 50. – № 10. – P. 147–156.
10. Борисов, С.А. Критическое рассеяние нейтронов в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [Текст] / С.А. Борисов, Н.М. Окунева, С.Б. Вахрушев [и др.] // ФТТ. – 2013. – Т. 54. – Вып. 10. – С. 295–302.

АНДРЕЕВА Наталья Владимировна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
nvandr@gmail.com

САНИНА Виктория Александровна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории магнетизма и сегнетоэлектричества Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

ВАХРУШЕВ Сергей Борисович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
filimonov@rphf.spbstu.ru

ФОТИАДИ Александр Эпаминондович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
fotiadi@rphf.spbstu.ru