

## ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Н.И. Халитов<sup>1)</sup>, Ю.И. Гатиятова<sup>1)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1)</sup>, Е.Н. Дулов<sup>2)</sup>, Л.Р. Тагиров<sup>2)</sup>,  
Р.И. Хайбуллин<sup>1)</sup>, S. Kazan<sup>3)</sup>, A.G. Şale<sup>3)</sup>, F.A. Mikailzade<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия  
тел. +7-843-2319109, e-mail: [khalitovn@gmail.com](mailto:khalitovn@gmail.com), [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

<sup>2)</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Кремлевская, 18, 420008, Казань, Россия, e-mail: [ltagirov@mail.ru](mailto:ltagirov@mail.ru)

<sup>3)</sup>Технологический институт Гебзе, 41400 Гебзе-Коджаэли, Турция, e-mail: [faik@gyte.edu.tr](mailto:faik@gyte.edu.tr)

Ионы  $\text{Co}^+$  или  $\text{Fe}^+$  с энергией 40 кэВ были имплантированы в сегнетоэлектрические пластины титаната бария с высокими дозами в интервале  $(0.5-1.5) \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с целью получения нанокompозитного мультиферроика. Структурные исследования показали, что в приповерхностном слое облученного титаната бария формируются наночастицы металлического кобальта (или железа). С ростом дозы имплантации имплантированные образцы проявляют последовательно суперпарамагнитные, магнитно-мягкие и, наконец, ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Анализ кривых намагничивания позволил оценить размеры ионно-синтезированных наночастиц 3d-металлов, который изменялся от 5 до 10 нм в зависимости от дозы имплантации. Исследование ориентационной зависимости петель гистерезиса показало, что образцы проявляют магнитный отклик подобный магнитному отклику тонкой гранулярной магнитной пленки. Помимо этого, в ферромагнитных образцах  $\text{BaTiO}_3:\text{Co}$  наблюдался как значительный сдвиг сигнала ферромагнитного резонанса во внешнем электрическом поле, так и существенный по величине обратный магнитодielekтрический эффект. Эти наблюдения указывают на сильную магнитоэлектрическую связь между облученной сегнетоэлектрической матрицей титаната бария и ионно-синтезированными наночастицами магнитных металлов.

### Введение

Мультиферроики – материалы, в которых одновременно сосуществуют магнитное и электрическое упорядочения, привлекают к себе значительный интерес ввиду возможности их широкого применения в устройствах спинтроники, сенсорах, запоминающих устройствах и т.д. [1]. В этих материалах взаимодействие между электрической и магнитной составляющими может приводить к магнитоэлектрическому эффекту (МЭЭ). При наличии МЭЭ величина намагниченности материала может значительно изменяться под действием внешнего электрического поля или, наоборот, электрическая поляризация может меняться под действием магнитного поля. Однако магнитоэлектрическая связь в однофазных мультиферроиках, например, в  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и др., является слабой и отчетливо проявляется лишь при пониженных, зачастую только при гелиевых, температурах [1]. Напротив, нанокompозитные мультиферроики, основанные на дисперсии магнитных наночастиц в сегнетоэлектрической или пьезоэлектрической матрицах, могут проявлять сильный МЭЭ даже при комнатной и более высокой температуре. Это открывает широкие перспективы их использования в различных технических приложениях.

В данной работе мы провели высокодозную имплантацию сегнетоэлектрической матрицы титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) ионами кобальта или железа с целью получения дисперсии магнитных наночастиц в облученном слое сегнетоэлектрика. Результаты наших исследований микроструктуры, магнитных и магнитоэлектрических свойств имплантированных образцов показывают, что для получения магнитоэлектрических нанокompозитных материалов с успехом может быть использована ионная имплантация.

### Методика эксперимента

Монодоменизированные (001)-ориентированные пластины тетрагональной структуры титаната бария,  $\text{BaTiO}_3$  (CrysTec GmbH, Германия), с размерами  $10 \times 10 \times 0.5$  мм<sup>3</sup> были имплантированы ионами  $\text{Co}^+$  или  $\text{Fe}^+$  с энергией 40 кэВ. Плотность ионного тока в пучке составляла 8 мкА/см<sup>2</sup>, доза имплантации варьировалась в диапазоне  $(0.5-1.5) \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась при комнатной температуре на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в вакууме  $10^{-5}$  Торр.

Элементный состав и морфология поверхности образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе «Zeiss» EVO-50XVP. Помимо этого, для определения фазового состава образцов, имплантированных железом, были проведены исследования с использованием мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ).

Магнитные свойства образцов исследовались методами вибрационной магнитометрии на экспериментальном магнитометре при комнатной температуре. Магнитоэлектрические эффекты регистрировались как методом ферромагнитного резонанса (ФМР) на ЭПР-спектрометре Bruker EMX (9.8 Гц), так и путем измерения величины электроемкости имплантированных пластин  $\text{BaTiO}_3$  во внешнем магнитном поле.

### Результаты и их обсуждение

SRIM-расчеты глубинных профилей распределения имплантируемых ионов  $\text{Co}^+$  и  $\text{Fe}^+$  показывают, что концентрации легируемой примеси в модифицируемом слое  $\text{BaTiO}_3$  (~40 нм) составляет порядка 35 ат.%. Столь высокая концентрация примеси значительно превышает предел растворимости ионов 3d-металлов в титанате бария и ведет к преципитации примеси в форме наночастиц кобальта или железа. Проведенный эле-

ментный микроанализ подтверждает расчеты и показывает, что концентрация 3d-примеси монотонно растет с увеличением дозы имплантации.

Экспериментальные спектры МСКЭ образцов  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированных железом, являются, по сути, интегральной суммой 4-х спектральных компонент: синглета, секстета и двух дублетов, соответствующие различным фазовым состояниям примеси железа. Сверхтонкие параметры синглетной компоненты, а также подспектра, состоящего из шестерки линий, соответствуют  $\alpha$ -фазе металлического железа. Наличие синглета в спектре обусловлено формированием в имплантированных образцах суперпарамагнитных наночастиц железа, а секстета - более крупных по размеру ферромагнитных частиц со стабильной во время МСКЭ измерений намагниченностью. Помимо металлической фазы (наночастиц) железа в имплантированных образцах присутствует парамагнитная фаза твердого раствора,  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ , о чем свидетельствует наличие двух дублетов в экспериментальных спектрах.

Количественный анализ содержания  $\alpha$ -фазы железа (синглета и секстета) в образцах, имплантированных с разными дозами, показывает, что размер синтезированных наночастиц железа возрастает с ростом дозы. При дозах, менее  $1.0 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, доминируют более мелкие суперпарамагнитные наночастицы, а при максимальной дозе  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> значительная часть синтезированных наночастиц железа находится в ферромагнитном состоянии.

На рис. 1 показаны регистрируемые в плоскости пластин  $\text{BaTiO}_3$  кривые намагничивания образцов, имплантированных ионами  $\text{Co}^+$  или  $\text{Fe}^+$  с различными дозами. Согласно магнитным измерениям, с ростом дозы образцы последовательно проявляют суперпарамагнитные, а затем, ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Величина намагниченности насыщения образцов, имплантированных кобальтом, достигает значения  $0.35 \times 10^6$  А/м при максимальной дозе имплантации  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 1, сверху), что позволяет оценить фактор заполнения (~ 40%) магнитным металлом облученного слоя титаната бария.

Результаты магнитных измерений позволяют оценить размеры и концентрацию синтезируемых наночастиц  $\text{Co}$  (или  $\text{Fe}$ ). Для этого кривые намагничивания были смоделированы с использованием формулы Ланжевена для суперпарамагнитного отклика (кривая 1, рис. 1) и с использованием формулы магнитного гистерезиса для ферромагнитного отклика (кривые 2 и 3). Результаты моделирования показывают, что с ростом дозы размеры частиц возрастают и изменяются в пределах от 5 до 10 нм [2].

Метод магнитного резонанса выявил наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структурных позициях  $\text{Ti}^{4+}$  как в исходных, так и в имплантированных пластинах  $\text{BaTiO}_3$ . Однако, помимо узких линий ЭПР от парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в имплантированных образцах  $\text{BaTiO}_3$ , наблюдались широкие сигналы ФМР от ионно-синтезированных наночастиц кобальта или железа (рис. 2).

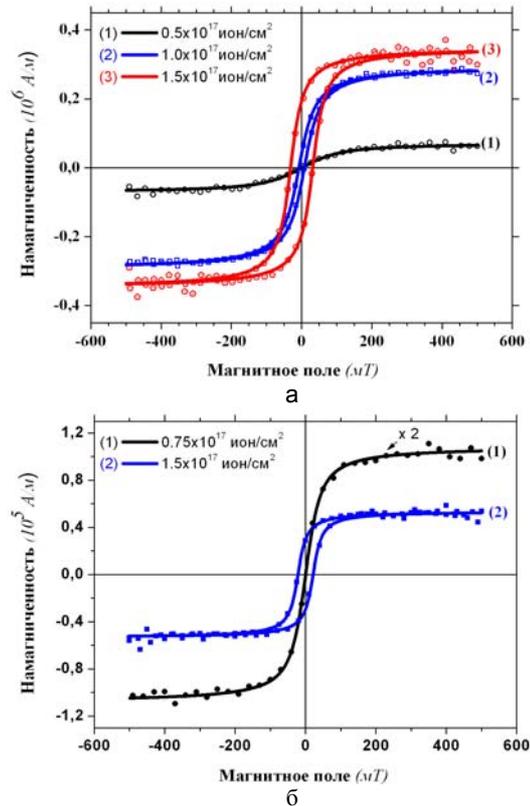


Рис. 1. Кривые намагничивания пластин  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированных с различными дозами: а – ионами  $\text{Co}^+$ ; б – ионами  $\text{Fe}^+$ . Здесь символы – экспериментальные данные, а сплошные кривые – результат моделирования.

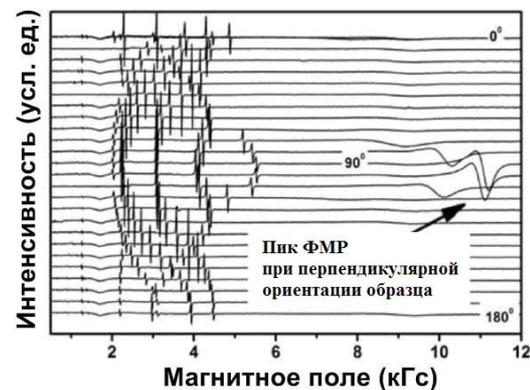


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса для пластины  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированной кобальтом с дозой  $1.0 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, при различной ориентации магнитного поля по отношению к поверхности образца.

Как показано на рис. 3, при приложении внешнего электрического поля к образцу, имплантированному кобальтом с дозой  $1.0 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, в “out-of-plane” геометрии наблюдается заметный сдвиг сигнала ФМР в область низких полей. В частности, величина резонансного поля сигнала изменялась на 45 Гс под действием внешнего электрического поля 7.5 кВ/см. Согласно формулам Киттеля [3] для величины резонансного поля ФМР в тонкой магнитной пленке, наблюдаемый

сдвиг может быть обусловлен лишь изменением намагниченности образца.

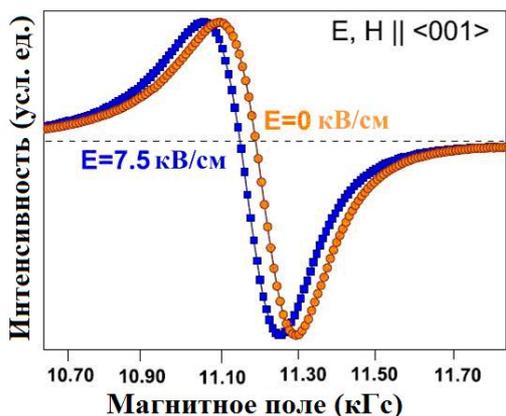


Рис. 3. Сигналы ФМР, регистрируемые как в отсутствие, так и в присутствии внешнего электрического поля  $E=7.5$  кВ/см, для образца  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированного кобальтом с дозой  $1.0 \times 10^{17}$  ион/см $^2$ .

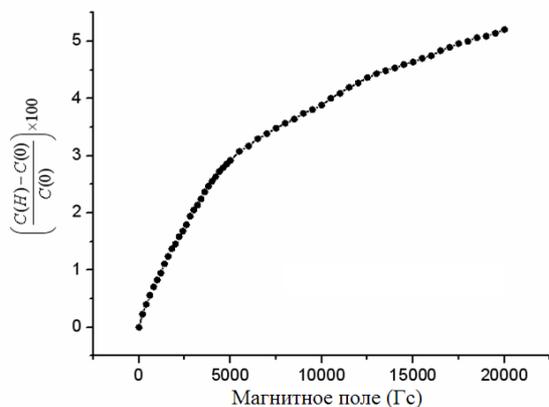


Рис. 4. Изменение электроемкости образца  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированного кобальтом с дозой  $1.0 \times 10^{17}$  ион/см $^2$ , от величины приложенного магнитного поля.

С другой стороны, результаты исследования данного образца методами магнито-диэлектрической спектроскопии указывают на

сильную зависимость его диэлектрической свойств от внешнего магнитного поля. В качестве примера, на рис. 4 приведена зависимость значения электроемкости исследуемого образца от величины приложенного магнитного поля. Как следует из рисунка, относительное изменение емкости образца достигает 5% во внешнем магнитном поле 2 Тл.

### Заключение

Высокодозная имплантация ионов кобальта или железа в сегнетоэлектрическую матрицу  $\text{BaTiO}_3$  приводит к преципитации внедренной примеси в форме магнитных наночастиц 3d-металлов со средними размерами 5-10 нм. Образцы  $\text{BaTiO}_3$ , имплантированные как кобальтом, так и железом, проявляют свойства тонкой гранулярной магнитной пленки. Сдвиг сигнала ФМР во внешнем электрическом поле и изменение электроемкости образцов во внешнем магнитном поле свидетельствуют о наличии магнитоэлектрической связи между ионно-синтезированными наночастицами 3d-металлов и содержащей их сегнетоэлектрической матрицы  $\text{BaTiO}_3$ , что открывает перспективы использования полученных материалов в качестве новых нанокompозитных мультиферроиков.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку двухсторонней Программе РФФИ (Россия) – TUBITAK (Турция), гранты № 10-02-91225\_СТ-а и № 209T061, соответственно, а также Министерству образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.740.11.0797).

### Список литературы

1. Nan C.-W., Bichurin M.I. et al. // J. Appl. Phys. - 2008. - 103. - P. 031101.
2. Khalitov N.I. et al. // Nucl. Instr. and Meth. B (2011), doi:10.1016/j.nimb.2011.01.042.
3. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела.- М.: Наука, 1978. - 792 с.

## ION-BEAM SYNTHESIS AND THE STUDIES OF NANOCOMPOSITE MULTIFERROICS BASED ON BARIUM TITANATE

Nail Khalitov<sup>1</sup>, Yuliana Gatiyatova<sup>1</sup>, Valerii Valeev<sup>1</sup>, Eugenii Dulov<sup>2</sup>, Lenar Tagirov<sup>2</sup>, Rustam Khaibullin<sup>1</sup>, Sinan Kazan<sup>3</sup>, Asiye Şale<sup>3</sup>, Faik Mikailzade<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kazan Physical-Technical Institute of RAS, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia, phone: +7-843-2319109, e-mail: khalitovn@gmail.com, rik@kfti.knc.ru

<sup>2</sup>Kazan Federal University, Kremlevskaya 18, 420008 Kazan, Russia, e-mail: ltagirov@mail.ru

<sup>3</sup>Department of Physics, Gebze Institute of Technology, 41400 Gebze-Kocaeli, Turkey, faik@gyte.edu.tr

$\text{Co}^+$  and  $\text{Fe}^+$  ions were implanted into single-crystalline barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) with fluences of  $(0.5-1.5) \times 10^{17}$  ion/cm $^2$  to synthesize new multiferroic materials. High-fluence 3d-ion implantation results in the formation of Co (or Fe) nanoparticles with sizes of 5-10 nm in the irradiated layer of  $\text{BaTiO}_3$ . With increasing the fluence both Co- and Fe-implanted  $\text{BaTiO}_3$  samples reveal at first superparamagnetic, and then ferromagnetic properties at room temperature. The strong shift of ferromagnetic resonance line under dc electric field and magnetocapacitance effects were observed in Co-implanted  $\text{BaTiO}_3$ . These observations are a good evidence of the magnetoelectric coupling in Co-implanted  $\text{BaTiO}_3$ . Our investigations show that ion implantation can be used to synthesize multiferroic composite materials like Co: $\text{BaTiO}_3$  and Fe: $\text{BaTiO}_3$ .