

05

## Магнитодиэлектрический эффект в керамике $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$

© А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина,  
Г.М. Константинов

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального  
университета, Ростов-на-Дону  
Региональный филиал Центрального экспертного криминалистического  
таможенного управления, Ростов-на-Дону  
E-mail: turik@sfnedu.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2012 г.

В широком интервале частот при температуре  $T = 80$  К выполнены измерения магнитодиэлектрического эффекта в керамике  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$ . Показано, что увеличение магнитной индукции приводит к монотонному увеличению действительной и монотонному уменьшению или увеличению (в зависимости от частоты измерительного электрического поля) мнимой части диэлектрической проницаемости. Обсуждается природа магнитодиэлектрического эффекта.

Вследствие большого различия температур сегнетоэлектрического ( $T_{FE} = 750\text{--}770$  К) и ферромагнитного ( $T_{FM} = 105$  К) фазовых переходов магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) в манганите висмута  $\text{BiMnO}_3$  проявляется очень слабо ( $-0.6\%$  при магнитной индукции  $B = 9$  Т [1,2]). Для увеличения МДЭ используют сближение температур  $T_{FE}$  и  $T_{FM}$  путем замещения части ионов Bi ионами La. Манганит лантана-висмута  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$  испытывает ферромагнитный фазовый переход при температуре  $T_{FM} = 120$  К [3], и в нем можно ожидать достаточно сильный МДЭ. Количественной мерой МДЭ являются магнитодиэлектрический коэффициент MD и магнитоэлектрический коэффициент диэлектрических потерь ML, рассчитываемые по формулам

$$MD(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)}, \quad ML(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)}. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$  — комплексная диэлектрическая проницаемость материала,  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  — ее действительная и мнимая части,  $\varepsilon(B)$  и  $\varepsilon(0)$  —

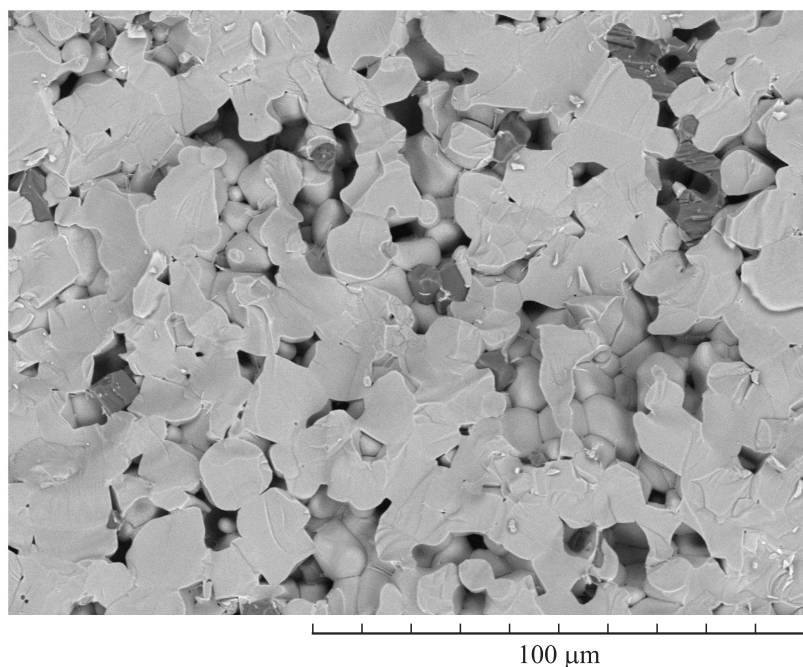
диэлектрические проницаемости, измеренные в переменном электрическом поле с круговой частотой  $\omega = 2\pi f$  и напряженностью  $E$  в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля с напряженностью  $H$  и индукцией  $B$ .

Согласно Каталану [4], МДЭ может быть следствием сочетания магнетосопротивления и максвелл-вагнеровской (МВ) поляризации. В модели [4] предполагается, что границы зерен (прослойки) и/или слои между образцом и электродами могут обладать проводимостями  $\gamma_1$ , существенно отличающимися от проводимостей  $\gamma_2$  зерен керамики. Зависимость этих проводимостей от магнитного поля и приводит к изменениям  $\varepsilon$  вследствие МВ-поляризации. Удельная проводимость  $\gamma$  такого композита рассчитывается по измеренным  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  по формуле  $\gamma = \gamma' + i\gamma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + i\varepsilon')$ , где  $\gamma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon''$  и  $\gamma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'$  — действительная и мнимая части  $\gamma$ ,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная. Такая же формула используется для связи  $\gamma_1$  и  $\varepsilon_1$  прослоек и  $\gamma_2$  и  $\varepsilon_2$  зерен керамического образца.

Синтез образцов керамики  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$  осуществляли методом твердофазных реакций из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  обжигом в две стадии (с промежуточным помолом) при температурах  $T_1 = 1173$  К и  $T_2 = 1273$  К и временах выдержки  $\tau_1 = 10$  h и  $\tau_2 = 2$  h. Спекание керамики  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$  проводилось при температуре 1293 К в течение 2 h. Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа. Прецизионные рентгеноструктурные исследования выполняли на измельченных керамических спеках на дифрактометре ДРОН-3. Исследование микроструктуры (зеренного строения) образцов проводили на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM-1000.

Рентгенографический анализ показал, что получены беспримесные однофазные керамические образцы, имеющие при комнатной температуре структуру, близкую к кубической (вследствие малости искажения кубической решетки точно определить симметрию ячейки не удалось), с параметром ячейки  $a = 3.900$  Å.

На рис. 1 представлен фрагмент микроструктуры скола исследуемой керамики. Хорошо видно, что структура мелкозернистая, с размером зерен 3–12  $\mu\text{m}$ . Форма зерен — многогранники, но границы не плоские и при малых размерах зерен их топология близка к шаровидной. Скол керамики проходит преимущественно по зерну, что свидетельствует о меньшей прочности самого зерна по сравнению с межзеренной



**Рис. 1.** Фрагмент микроструктуры скола керамики  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$ .

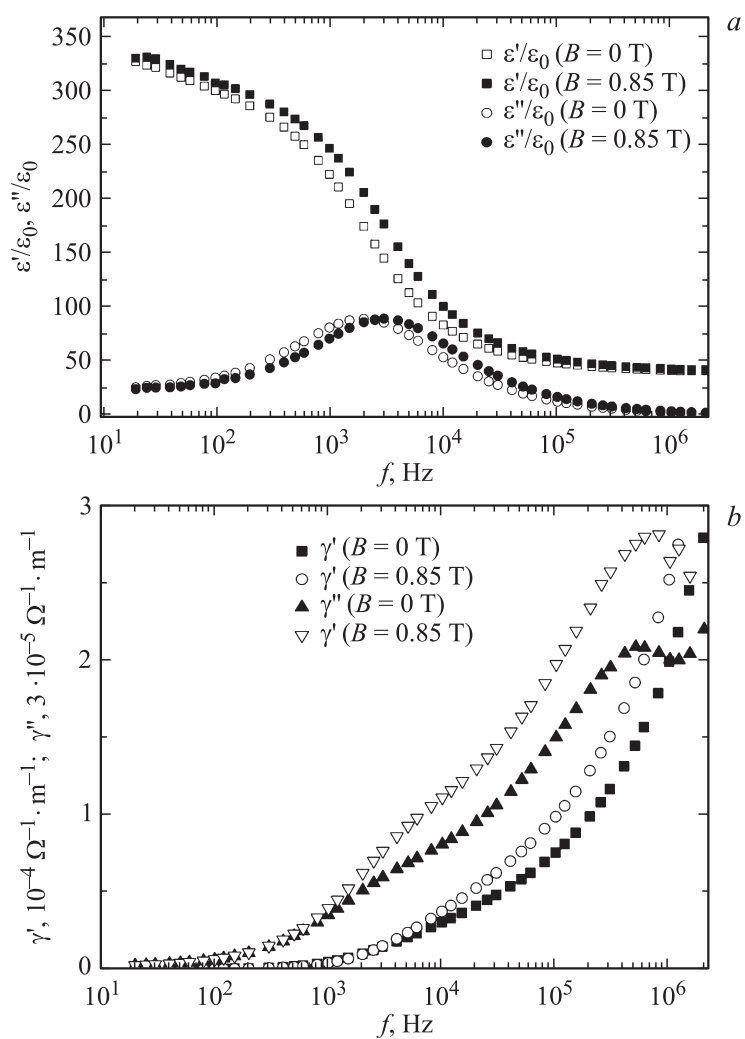
прослойкой. Характер поверхности, образующейся при сколе, свидетельствует о неоднородности состава по зерну (границы зерен более светлые, чем объем; присутствуют впадины и границы раздела внутри и т.д.). Видно также, что на сколе керамики имеются кроме светлых зерен основной фазы темные включения с повышенным содержанием Mn, объемная доля которых составляет менее 2% и выявить которые рентгенографически не удалось.

Для измерения МДЭ образец помещался между полюсами магнита в специальную теплоизолированную камеру, в которую наливалось около 4 литров жидкого азота. По мере охлаждения камеры жидкий азот закипал и испарялся, вследствие чего приходилось доливать его до тех пор, пока камера полностью не охладится и азот не перестанет кипеть. После этого в камеру с азотом опускался держатель

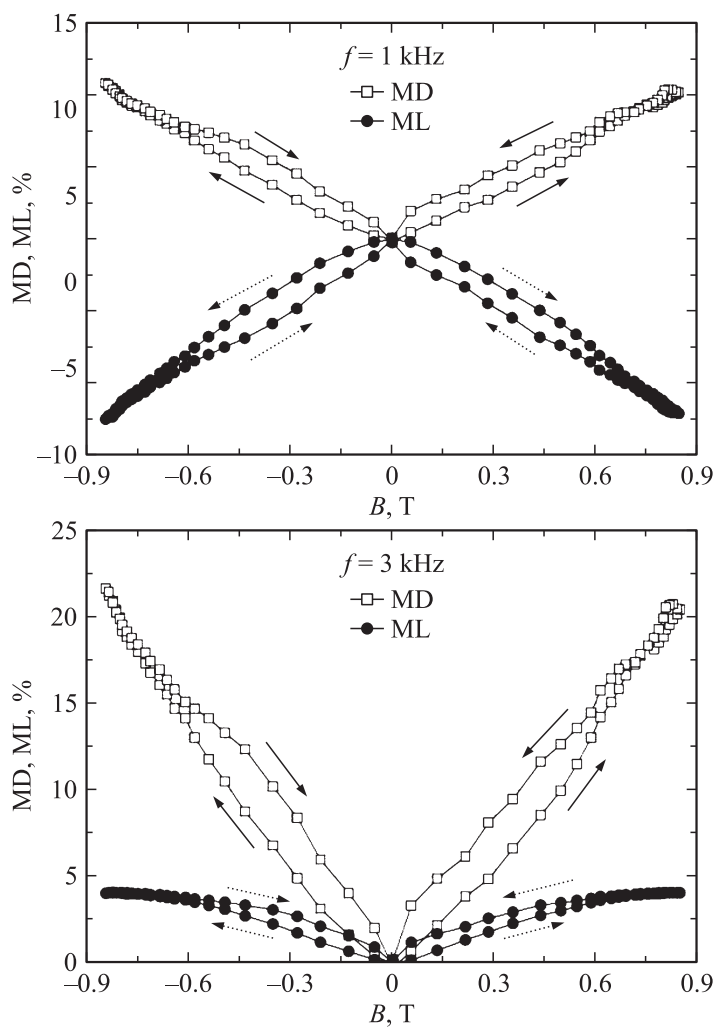
образца, состоящий из керамической трубки диаметром 4 mm и высотой 300–400 mm с двумя полостями по всей длине, на конце которой находилась цилиндрическая медная колба с измеряемым образцом. Держатель образца и камера были сделаны так, чтобы медная колба все время находилась в азоте, а образец располагался посередине между полюсами магнита; при этом электрическое и магнитные поля были параллельны. К серебряным электродам образца были подведены серебряные контакты, проходившие внутри керамической трубки и подключенные к LCR-метру Agilent 4980A. Измерения диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon(0)$  в отсутствие  $\varepsilon(B)$  в присутствии постоянной магнитной индукции  $B = \mu\mu_0 H = 0.85 \text{ T}$  ( $\mu \cong \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$  — магнитная проницаемость) проводились на механически свободных образцах диаметром 11 mm и толщиной 1 mm при напряженности электрического поля  $E = 1 \text{ V/mm}$  через 2–3 min после охлаждения образца, когда наступала стабилизация диэлектрических параметров. На рис. 2 и 3 приведены результаты исследования МДЭ в керамике  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$  при  $T = 80 \text{ K}$  в диапазоне частот  $f = 20\text{--}2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ .

В отличие от [5], где измерения проводились в режиме медленного (со скоростью 2 K/min) охлаждения и нагревания, в данной работе фактически использовался режим закалки (охлаждение образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота за 2–3 min). В режиме закалки переход в ферромагнитную фазу, сопровождающийся значительным увеличением удельной проводимости  $\gamma$ , не успевает произойти во всем объеме керамики.

Полученная нами керамика при низких температурах характеризовалась большой проводимостью на постоянном токе ( $\gamma \sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ), положительным магниторезистивным эффектом и небольшой относительной диэлектрической проницаемостью ( $\varepsilon'/\varepsilon_0 \sim 3 \cdot 10^2$ ), что приводило к сильному МДЭ. Низкий и широкий максимум мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  на частоте релаксации  $f_r = (2.5\text{--}3) \cdot 10^3 \text{ Hz}$  (рис. 2, *a*) свидетельствует о недебаевском характере диэлектрического спектра. Еще более типичным для недебаевских процессов является то обстоятельство [6], что средняя частота релаксации проводимости значительно (более чем на два порядка, см. максимумы  $\gamma''$  на рис. 2, *b*) превышает частоту релаксации диэлектрической проницаемости благодаря увеличению в спектрах проводимости статистического веса релаксационных процессов с малыми временами релаксации.



**Рис. 2.** Частотные зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  и  $\epsilon''/\epsilon_0$  (a) и  $\gamma'$  и  $\gamma''$  (b) керамики  $Bi_{1/2}La_{1/2}MnO_3$  при температуре 80 K ( $\epsilon_0$  — проницаемость вакуума). Кривые  $\gamma''$  приведены после исключения сингулярной (расходящейся при  $\omega \rightarrow \infty$ ) части.



**Рис. 3.** Зависимости MD и ML керамики  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$  при температуре 80 К от магнитной индукции  $B$  на частотах  $f = 10^3 \text{ Hz}$  и  $3 \cdot 10^3 \text{ Hz}$ . Стрелками показаны направления изменения  $B$ .

При любых частотах  $f$  магнитодиэлектрический коэффициент  $MD > 0$ . При изменении частоты  $f$  измерительного электрического поля  $MD$  имеет максимум при  $f \rightarrow f_r$  (рис. 2, *a*). Такое поведение может быть связано с резким уменьшением действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  вблизи релаксационной частоты. Это подтверждает мнение авторов [2] о динамическом усилении МДЭ вследствие управляемой магнитным полем диэлектрической релаксации, которая может быть обусловлена МВ-поляризацией. Более сложное поведение характерно для  $ML$ . Как видно из рис. 2, *a* и 3, при прохождении через релаксационную частоту  $ML$  изменяет знак:  $ML < 0$  при  $f < f_r$  и  $ML > 0$  при  $f > f_r$ . Наименьшая величина  $|ML| \approx 0$  наблюдается вблизи максимума  $\epsilon''$ , т. е. в окрестности частоты релаксации  $f_r$ . Таким образом, динамическое усиление МДЭ на частоте релаксации  $f_r$  сопровождается резким уменьшением магнитоэлектрического коэффициента диэлектрических потерь.

Проверка методики измерений МДЭ проводилась на антиферромагнетиках и ряде объектов, не обладающих магнитными свойствами. Во всех этих случаях МДЭ отсутствовал. Полученные результаты целесообразно использовать при разработке и создании новых мультифункциональных керамических материалов, обладающих высоким магнитодиэлектрическим эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 16.513.11.3032.

## Список литературы

- [1] Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН. 2004. Т. 174. С. 465.
- [2] Yang C.-H., Lee S.-H., Koo T.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 140 104(R).
- [3] Ogawa T., Sandhu A., Chiba M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290–291. P. 933.
- [4] Catalan G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 102 902.
- [5] Павленко А.В., Турик А.В., Куприна Ю.А. и др. // Экология промышленного производства. 2012. № 2. С. 61.
- [6] Турик А.В., Богатин А.С., Андреев Е.В. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2299.