

05,06

## Диэлектрическая релаксация, магнитодиэлектрические и магнитоэлектрические взаимодействия в керамике $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$

© А.В. Турик<sup>1,2</sup>, А.В. Павленко<sup>1,3</sup>, А.В. Махиборода<sup>2</sup>, Л.А. Резниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: turik1934@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 24 июня 2015 г.)

В интервалах температур  $T = 10\text{--}220$  К, частот  $f = 20\text{--}10^6$  Hz и магнитных индукций  $B = 0\text{--}0.846$  Т выполнены измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$  керамики манганита висмута-лантана  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ . При температуре 80 К в спектрах  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$  обнаружена диэлектрическая релаксация, являющаяся суперпозицией вкладов нескольких релаксационных процессов, каждый из которых приоритетен в своем частотном диапазоне: I —  $f < 10^3$  Hz, II —  $10^3 < f < 10^5$  Hz, III —  $10^5 < f < 10^6$  Hz. В области  $T = 10\text{--}120$  К аномальное поведение  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$  наблюдается вблизи температуры перехода из парамагнитной в ферромагнитную фазу и обусловлено андерсоновской локализацией носителей заряда на спиновом беспорядке.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части госзадания, проект № 1927, темы № 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007) и СП-1689.2015.3.

### 1. Введение

Материалы, в которых проявляются магнитоэлектрический, магнитодиэлектрический и магниторезистивный эффекты, представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Манганит висмута ( $\text{BiMnO}_3$ ) и твердые растворы (ТР) на его основе — представители указанного класса материалов [1–4]. Как показал обзор литературы и наши предварительные исследования, одной из наиболее интересных и в то же время малоизученной является бинарная система ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  (BLM). Нами проведены исследования свойств полученных по обычной керамической технологии образцов ТР данной системы в диапазоне концентраций  $x = 0.3\text{--}0.7$  с шагом  $\Delta x = 0.1$  [5–9], в ходе которых было показано, что в керамике  $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$  (BLM-50) при  $T = 80$  К наблюдается магнитодиэлектрический эффект, обусловленный сосуществованием максвелл-вагнеровской поляризации и магниторезистивного эффекта. Настоящая работа является продолжением выполненных ранее исследований и посвящена установлению закономерностей формирования диэлектрических и магнитодиэлектрических характеристик керамики ТР системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.4$ .

### 2. Объекты, методы приготовления и исследования образцов

Объектами исследования являлись керамики состава  $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$  (BLM-60). Синтез ТР осуществлялся ме-

тодом твердофазных реакций из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты путем обжига 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 проводилось при температуре 1293 К в течение 2 h.

Измерения действительной ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) и мнимой ( $\epsilon''/\epsilon_0$ ) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  — электрическая постоянная) в температурном (10–220 К) и частотном (20–10<sup>6</sup> Hz) интервалах проводились с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В. Петли диэлектрического гистерезиса (зависимость поляризованности  $P$  от напряженности электрического поля  $E$ ) при  $T \sim 80$  К на частоте 50 Hz получались с помощью осциллографической установки Сойера–Тауэра.

Исследование характера изменения  $\epsilon'/\epsilon_0$  и  $\epsilon''/\epsilon_0$  на частотах  $f = 20\text{--}10^6$  Hz при  $T = 80$  К в магнитном поле  $B = 0\text{--}0.846$  Т и/или постоянном электрическом поле  $U = 0\text{--}40$  V проводилось с помощью LCR-метра Agilent E4980A при напряженности измерительного электрического поля  $E = 1$  V/mm. По экспериментальным данным были рассчитаны магнитодиэлектрический (MD), электродиэлектрический (ED) коэффициенты, коэффициент MED в случае комбинированного воздействия магнитного и электрического полей, а также коэффициенты диэлектрических потерь: магнитодиэлектрический (ML) и электродиэлектрический (EL) коэффициенты

диэлектрических потерь и коэффициент MEL в случае комбинированного воздействия полей:

$$\text{MD}(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%,$$

$$\text{ML}(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{ED}(U) = \frac{\varepsilon'(U) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%,$$

$$\text{EL}(U) = \frac{\varepsilon''(U) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\text{MED}(B, U) = \frac{\varepsilon'(B, U) - \varepsilon'(0, 0)}{\varepsilon'(0, 0)} \cdot 100\%,$$

$$\text{MEL}(B, U) = \frac{\varepsilon''(B, U) - \varepsilon''(0, 0)}{\varepsilon''(0, 0)} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\varepsilon(B)$ ,  $\varepsilon(U)$ ,  $\varepsilon(B, U)$ ,  $\varepsilon(0)$  — диэлектрические проницаемости, измеренные в переменном электрическом поле частоты  $f$  с напряженностью  $E$  в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля с индукцией  $B$  и/или постоянного электрического поля с напряжением смещения  $U$ .

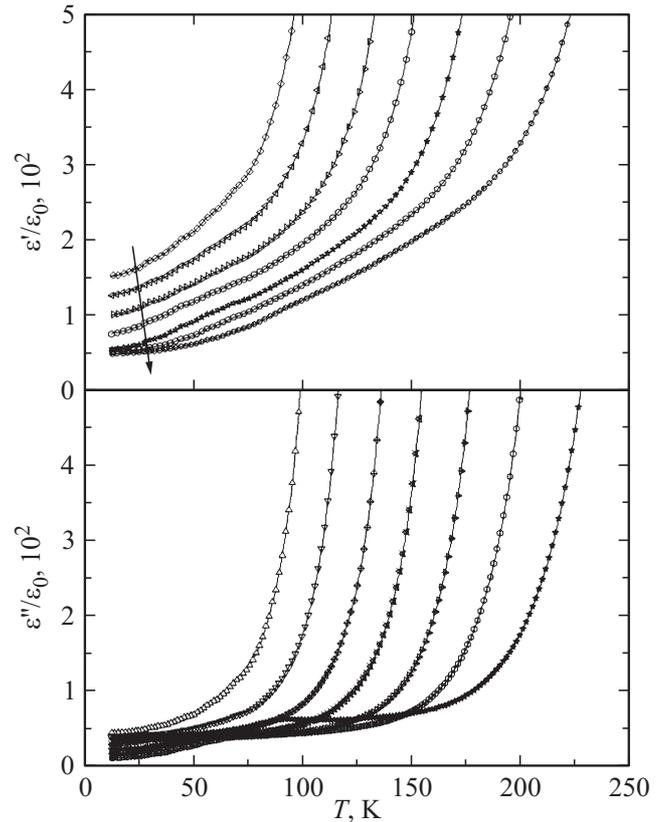
Для измерения удельного электрического сопротивления  $\rho$  при температуре  $T = 80$  К в магнитном поле  $B = 0-0.846$  Т или постоянном электрическом поле  $U = 0-250$  В использовался High Resistance Meter Agilent E4339 В.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В [5,6] показано, что исследуемые в работе керамические образцы BLM-60 однофазны, практически беспримесны и при комнатной температуре имеют структуру, близкую к кубической.

Для измерения магнитной активности керамики BLM-60 образец подвешивался между полюсами магнита и оценивался его отклик на воздействие постоянного магнитного поля при различных температурах. При комнатной температуре ( $T \sim 300$  К) образец не реагировал на приложение магнитного поля  $B = 0-0.846$  Т, в то время как при  $T = 80$  К магнитная активность материала четко проявлялась уже при  $B \sim 0.2$  Т. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре образец находится в парамагнитной фазе, а при  $T = 80$  К — в ферромагнитной, что коррелирует с магнитной фазовой диаграммой системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  [3].

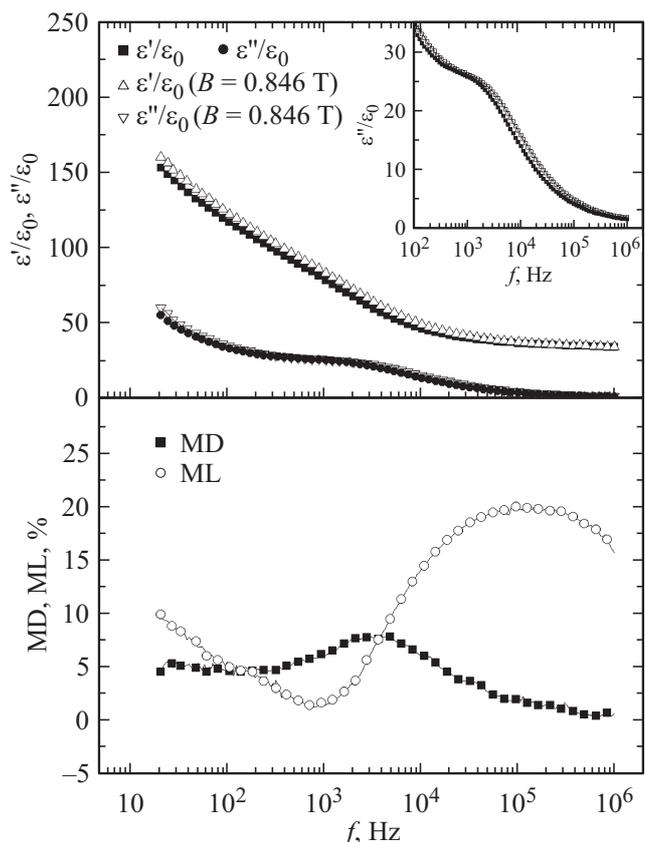
На рис. 1 представлены характерные зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  керамики BLM-60 в диапазонах частот  $f = 10^3-10^6$  Hz и температур  $T = 10-220$  К. В исследуемом ТР в области  $T = 10-120$  К при повышении температуры на зависимостях  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  наблюдается формирование ступенек, практически исчезающих при



**Рис. 1.** Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  керамики BLM-60 в диапазоне частот  $10^3-10^6$  Hz и температур 10–220 К. Стрелка указывает направление роста частоты  $f$  для кривых  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ . Для кривых  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T) > 100$  частота  $f$  увеличивается слева направо.

низких частотах измерительного электрического поля, а на кривых  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  — формирование максимумов, сдвигающихся в область более высоких температур по мере увеличения  $f$ . Дальнейший рост температуры сопровождается резким увеличением дисперсии  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0$ , что может быть связано с увеличением электропроводности образцов. При изучении петель диэлектрического гистерезиса в керамике BLM-60 при  $T \sim 80$  К наблюдать проявление сегнетоэлектрических свойств не удалось. Поэтому разумно предположить, что, как и в случае керамики BLM-50, аномалии в поведении  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  связаны с размытым магнитным фазовым переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

На рис. 2 представлены зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ ,  $\text{MD}(f)$ ,  $\text{ML}(f)$  керамики BLM-60 при  $T = 80$  К в диапазоне  $f = 20-10^6$  Hz при  $B = 0$  и 0.846 Т. В отсутствие магнитного поля с увеличением  $f$  величина  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  монотонно убывает от 130 до 50 и при  $f > 10^5$  Hz практически не изменяется. На кривых  $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$  увеличение  $f$  сопровождается сначала плавным уменьшением  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  в интервале 20–10<sup>3</sup> Hz, затем — формированием максимума при  $f \sim 2 \cdot 10^3$  Hz,



**Рис. 2.** Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ , MD( $f$ ) и ML( $f$ ) керамики BLM-60 при  $T = 80$  К в диапазонах  $f = 20-10^6$  Hz и  $B = 0-0.846$  Т.

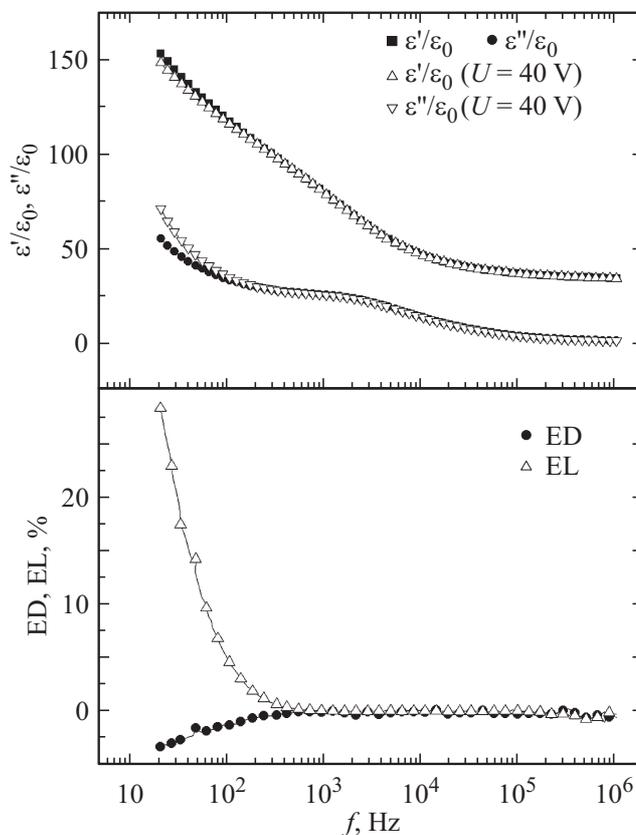
а при  $f > 2 \cdot 10^3$  Hz — резким снижением, замедляющимся при  $f = 10^5-10^6$  Hz. Это свидетельствует о том, что в керамике BLM-60 при  $T = 80$  К, как и в BLM-50, в спектрах  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$  проявляется диэлектрическая релаксация. Достаточно сложный характер регистрируемых спектров позволяет предположить, что в рассматриваемом частотном диапазоне имеет место суперпозиция вкладов нескольких релаксационных процессов, каждый из которых приоритетен в своем частотном диапазоне: I —  $f < 10^3$  Hz, II —  $10^3 < f < 10^5$  Hz, III —  $10^5 < f < 10^6$  Hz. Это предположение подтверждают результаты исследования магнитодиэлектрического эффекта (рис. 2).

Приложение к образцу постоянного магнитного поля приводит к росту  $\epsilon'/\epsilon_0$  практически на всех частотах измерительного электрического поля и, как следствие, к положительным значениям MD. Более сложное поведение наблюдается для  $\epsilon''/\epsilon_0$ : при  $f < 10^3$  Hz и  $f > 2 \cdot 10^3$  Hz приложение магнитного поля приводит к увеличению  $\epsilon''/\epsilon_0$ , тогда как при  $10^3 < f < 2 \cdot 10^3$  Hz величина  $\epsilon''/\epsilon_0$  практически не изменяется, что находит свое отражение также в зависимости ML( $f$ ). Отметим, что в чистом манганите висмута  $\text{BiMnO}_3$  магнитодиэлектрический эффект

проявляется очень слабо ( $\text{MD}(B) = -0.6\%$  при магнитной индукции  $B = 9$  Т [10]). В тонких пленках  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$  при сопоставимом с наблюдаемым в нашем случае поведении  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$  MD( $B$ ) больше и достигает 45% при  $B = 9$  Т [10].

Описанные эффекты в нашем случае могут быть объяснены увеличением релаксационной частоты системы зерно–прослойка в BLM-керамике вследствие колоссального отрицательного магнетосопротивления [2,11]. Согласно [12], спецификой манганитов является узкая зона проводимости, в которой эффекты, связанные с электронными и фоннными корреляциями и структурным беспорядком, приводят к андерсоновской локализации носителей заряда на спиновом беспорядке. Магнитное упорядочение под действием внешнего магнитного поля снижает степень беспорядка и ведет к частичной делокализации носителей вблизи точки Кюри. Наибольший эффект достигается, когда в парамагнитной фазе конкурируют различные типы магнитных взаимодействий. Следует учитывать также влияние межзеренных границ и туннелирование носителей заряда через диэлектрические межзеренные прослойки.

На рис. 3 представлены зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ , ED( $f$ ), EL( $f$ ) керамики BLM-60 при  $T = 80$  К в диапазонах  $f = 20-10^6$  Hz и  $U = 0-40$  В. Приложение



**Рис. 3.** Зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ ,  $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ , ED( $f$ ) и EL( $f$ ) керамики BLM-60 при  $T = 80$  К в диапазонах  $f = 20-10^6$  Hz и  $U = 0-40$  В.

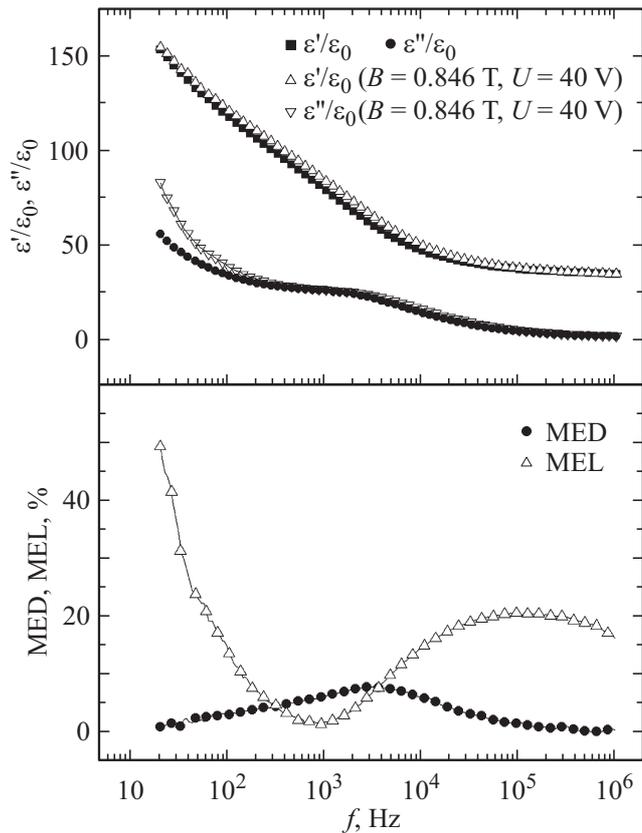


Рис. 4. Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ , MED( $f$ ) и MEL( $f$ ) керамики BLM-60 при  $T = 80$  К в диапазонах  $f = 20\text{--}10^6$  Hz,  $B = 0\text{--}0.846$  Т и  $U = 0\text{--}40$  В.

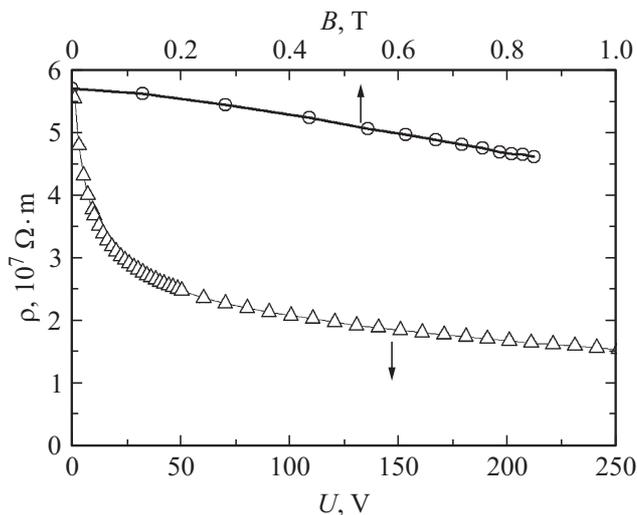


Рис. 5. Зависимости  $\rho(B)$  и  $\rho(U)$  керамики BLM-60 в диапазонах  $B = 0\text{--}0.846$  Т и  $U = 0\text{--}250$  В при  $T = 80$  К.

к образцу электрического поля приводит при  $f < 10^3$  Hz к уменьшению  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и возрастанию  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  и не оказывает заметного влияния в остальном диапазоне частот, что подтверждается зависимостями ED( $f$ ) и EL( $f$ ). Это

свидетельствует о том, что релаксационный процесс I более чувствителен к влиянию электрического поля, чем процессы II и III. Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(U)$  и особенно  $\varepsilon''/\varepsilon_0(U)$  при  $f < 10^3$  Hz выражены сильнее, чем зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(B)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(B)$ . Следовательно, делокализация носителей на хвостах плотности состояний в запрещенной зоне в электрическом поле происходит более интенсивно, чем в магнитном поле.

Одновременное приложение к образцу электрического и магнитного полей (рис. 4) приводит к суперпозиции вкладов от обоих воздействий. Это выражается в медленном росте  $\varepsilon'/\varepsilon_0$ , резком скачке с последующим уменьшением  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  при  $f > 20$  Hz и полном совпадении в диапазоне  $f > 10^3$  Hz этих зависимостей с наблюдаемыми кривыми  $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$  при воздействии на образец магнитного поля с  $B = 0.846$  Т. Поэтому в зависимостях MED( $f$ ) и MEL( $f$ ) при низких частотах преобладают черты зависимостей ED( $f$ ) и EL( $f$ ).

На рис. 5 приведены зависимости  $\rho(B)$  и  $\rho(U)$  керамики BLM-60, полученные при  $T = 80$  К,  $B = 0\text{--}0.846$  Т и  $U = 0\text{--}250$  В. При температуре 80 К в отсутствие постоянного магнитного поля керамика BLM-60 имеет достаточно низкое удельное электрическое сопротивление ( $\rho = 59 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ ). Воздействие магнитного поля приводит к уменьшению  $\rho$  (отрицательный магниторезистивный эффект, согласующийся с данными других авторов), и при  $B = \pm 0.846$  Т  $\rho$  снижается до значений  $\sim 47 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ . Приложение к образцу электрического поля приводит к резкому падению  $\rho$  при  $U < 50$  В и последующему монотонному убыванию  $\rho$  в остальном диапазоне напряжений. Такое поведение  $\rho$  полностью коррелирует с характером зависимостей на рис. 2–4.

## 4. Выводы

Установлено, что в керамике BLM-60:

- 1) в области  $T = 10\text{--}120$  К аномальное поведение зависимостей  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  обусловлено происходящим магнитным фазовым переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние;
- 2) при  $T = 80$  К в спектре  $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ ,  $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$  в частотном диапазоне  $20\text{--}10^6$  Hz выделяются три области диэлектрической релаксации: I —  $f < 10^3$  Hz, II —  $10^3 < f < 10^5$  Hz, III —  $10^5 < f < 10^6$  Hz; природа релаксации в третьей области отлична от релаксаций в областях I и II.

## Список литературы

- [1] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura. Phys. Rev. B **67**, 180 401 (2003).
- [2] Y.D. Zhao, Jonghyuk Park, R.-J. Jung, H.-J. Noh, S.-J. Oh. J. Magn. Magn. Mater. **280**, 404 (2004).
- [3] I.O. Troynchuk, O.S. Mantytyskja, H. Szymczak, M.Yu. Shvedun. Low Temp. Phys. **28**, 569 (2002).

- [4] В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, О.С. Мантышкая, М. Товар, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **130**, 64 (2006).
- [5] А.Г. Кочур, А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Шевцова. *ФТТ* **55**, 684 (2013).
- [6] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Goglev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko. *J. Electron Spectr. Related Phenom.* **185**, 175 (2012).
- [7] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов. *Письма в ЖТФ* **39**, 1, 47 (2013).
- [8] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Ю.С. Кошкидько. *ФТТ* **56**, 1093 (2014).
- [9] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **78**, 1042 (2014).
- [10] С.-Н. Yang, S.-Н. Lee, T.Y. Koo, Y.H. Jeong. *Phys. Rev. B* **75**, 140 104 (2007).
- [11] А.И. Абрамович, А.В. Мичурин. *ФТТ* **42**, 2052 (2000).
- [12] И.О. Троянчук. *Изв. НАН Беларуси* **4**, 28 (2013).