

03,06

Влияние частоты переменного электрического поля на температурные спектры импеданса керамического мультиферроика LuFe_2O_4

© Р.А. Алиев¹, А.Г. Гамзатов¹, Г.М. Гаджиев^{1,¶}, Н.С. Абакарова¹, А.Р. Кауль²,
М. Маркелова², Л.Л. Эмирасланова³

¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Московский государственный университет,
Москва, Россия

³ Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

¶ E-mail: Hadzhygm@mail.ru

Измерены температурные спектры импеданса керамического мультиферроика LuFe_2O_4 в интервале температур 100–400 К при воздействии измерительного синусоидального напряжения с частотой 20 Hz–120 MHz. Для частот измерительного сигнала в области 30–70 MHz на спектрах наблюдаются особенности в виде аномального положительного температурного коэффициента сопротивления в диапазоне температур 200–260 К. Данные особенности интерпретированы на основе представлений об обобщенной барьерной модели.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0203-2016-0005).

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45977.06M

Поиск функциональных материалов, электрическими свойствами которых можно управлять с помощью магнитного поля, а магнитными свойствами — посредством электрического поля, вызвал среди исследователей бурный интерес к изучению мультиферроиков [1]. Мультиферроики — материалы, сочетающие в себе одновременно магнитное и электрическое упорядочения, между которыми имеется эффект взаимовлияния (магнитоэлектрический эффект) [2]. Одним из таких материалов является соединение феррит лютеция LuFe_2O_4 . Этот материал имеет гексагональную слоистую структуру с пространственной группой $R\bar{3}m$. В такой структуре имеются двойные слои треугольных решеток атомов железа (*W*-слои), которые содержат одинаковое число Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов [3]. Возникновение электрической поляризации в данных материалах обусловлено процессами электронной корреляции и геометрической фрустрацией ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) зарядов в области температур между 350 К и 500 К, приводящей к 2D зарядовому упорядочению, а при температуре ниже 320 К — к 3D зарядовому упорядочению. Возникающее в результате такого процесса 3D зарядовое упорядочение, в свою очередь, индуцирует магнитное упорядочение при уменьшении температуры ниже 250 К [4,5].

Близость температуры зарядового и магнитного упорядочения к комнатной делает мультиферроик LuFe_2O_4 привлекательным материалом для практического применения в качестве элементов энергонезависимой памяти, считывающих магнитных головок, элементов сенсорики [6–8]. Соединения LuFe_2O_4 характеризуются высоким значением отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в области

температур 150–320 К, что указывает на возможность их использования в различных терморегулирующих устройствах. В большинстве работ, посвященных импедансной спектроскопии соединений LuFe_2O_4 , измерения, в основном, были выполнены при частоте тестирующего переменного электрического поля от 20 Hz до 1 MHz [7–12]. Практически отсутствуют работы, в которых обсуждается аномальное поведение ТКС LuFe_2O_4 в области температуры магнитного упорядочения ~ 250 К при частотах измерительного сигнала несколько десятков MHz. В имеющихся единичных работах [13] слабо наблюдаемые особенности электропроводности для частот больше 1 MHz вблизи температуры магнитного фазового перехода не анализируются. В данной работе мы сообщаем об аномальном поведении ТКС керамического LuFe_2O_4 вблизи температуры ~ 250 К при частотах тестирующего электрического сигнала в диапазоне 30–70 MHz.

В нашей работе использовались керамические образцы LuFe_2O_4 из той же технологической серии, что и образцы, исследованные в [5]. Образцы представляли собой дискообразные таблетки диаметром ~ 6 mm и толщиной около 1.5 mm. На противоположные грани круглого сечения методом магнетронного распыления были нанесены серебряные контакты с диаметром 2.9 mm. Измерительные провода припаивались к контактам индиевым припоем. Температурные зависимости импеданса Z и угла сдвига фазы между током и напряжением θ переменного тестирующего сигнала одновременно измерялись на высокочастотном LCR-метре WK-6500P. Охлаждение образца осуществлялось в заливном азот-

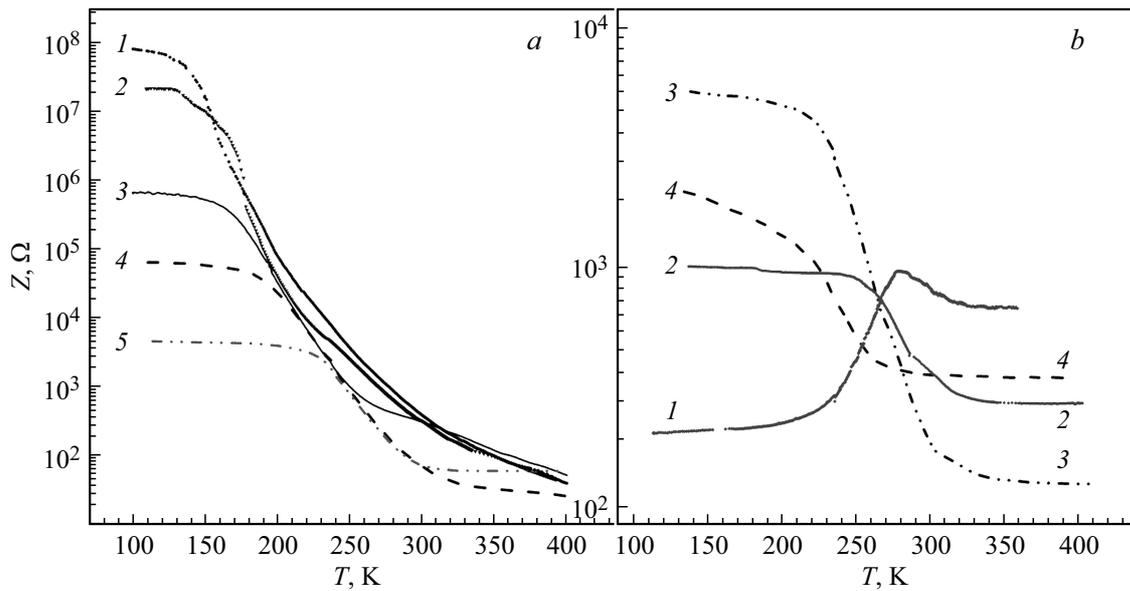


Рис. 1. Температурные спектры импеданса LuFe_2O_4 : а) 1 — 20 Hz, 2 — 5 kHz, 3 — 50 kHz, 4 — 500 kHz, 5 — 5 MHz. б) 1 — 50 MHz, 2 — 80 MHz, 3 — 100 MHz, 4 — 120 MHz.

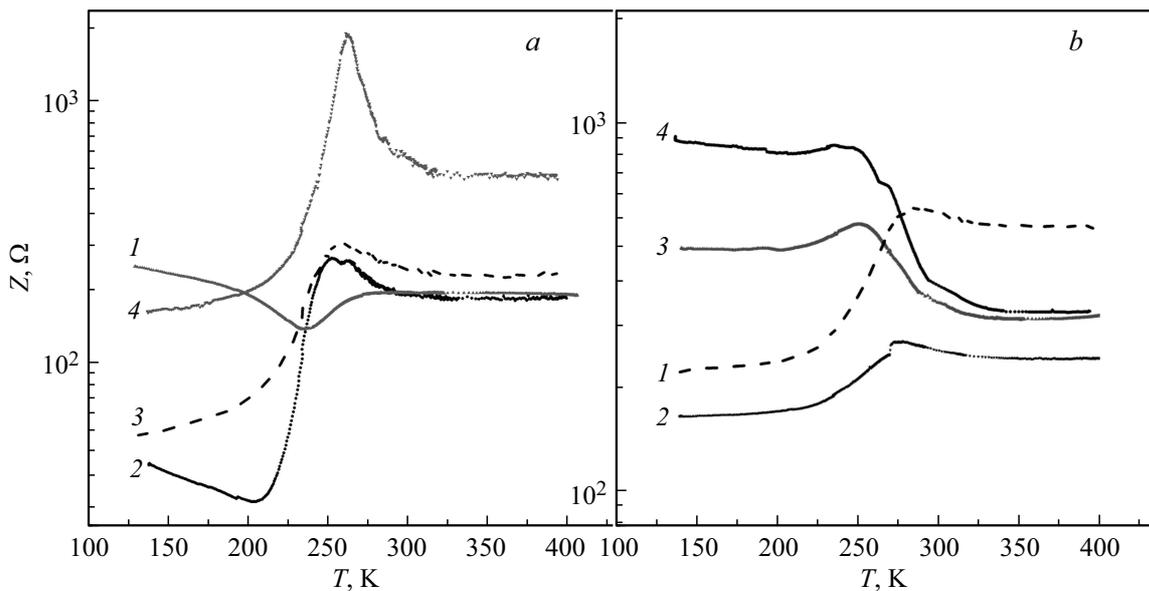


Рис. 2. Температурная зависимость импеданса в области частот 30–70 MHz. а) 1 — 30 MHz, 2 — 35 MHz, 3 — 40 MHz, 4 — 45 MHz. б) 1 — 55 MHz, 2 — 60 MHz, 3 — 65 MHz, 4 — 70 MHz.

ном криостате. Измеренные Z и θ пересчитывались в действительную Z' и мнимую Z'' компоненты импеданса. Температура образца контролировалась с помощью калиброванной медь-константановой термопары, один спай которой помещался в сосуд Дьюара с тающим льдом. Ошибка измерения температуры в области 100–350 K не превышала 1 K. Скорость нагрева образца поддерживалась равной 2 K/min. Амплитуда тестирующего переменного напряжения составляла 0.5 V.

На рис. 1, а, б представлены температурные спектры импеданса (ТСИ) для различных частот измерительного переменного электрического поля. Все спектры, за

исключением измеренного на частоте 50 MHz, характеризуются отрицательным ТКС и претерпевают излом наклона в области от ~ 300 K до ~ 320 K. То есть зависимость сопротивления от температуры носит полупроводниковый характер, как и в предыдущих работах [11], а частотная зависимость Z , в целом, описывается в приближении дебаевской релаксации. Из рис. 1 видно, что ТСИ для 50 MHz имеет зеркально-симметричный характер по отношению к другим спектрам. Для более тщательной проверки данного эффекта мы измерили ТСИ в области частот тестирующего сигнала от 30 MHz до 70 MHz.

На рис. 2, *a, b* приведены результаты измерений ТСИ для частот тестирующего сигнала в указанной выше области. Из рисунка видно, что при изменении частоты переменного поля, изменяется соотношение низкотемпературной ($T < 255$ К) и высокотемпературной ($T > 255$ К) ветвей ТСИ. ТСИ для частот 35 МГц, 40 МГц, 45 МГц, 55 МГц и 65 МГц характеризуются большими значениями положительного ТКС в области температур от 200 К до ~ 255 К, после которой ТКС меняет знак. ТСИ для 45 МГц обладает ярко выраженным максимумом при $T = 262$ К с наибольшим значением Z в максимуме. Рис. 2, *b* показывает, что с увеличением частоты переменного измерительного напряжения низкотемпературная ветвь в спектре поднимается и в ТСИ для 70 МГц она располагается выше высокотемпературной ветви. При дальнейшем увеличении частоты спектры вновь приобретают вид с отрицательным ТКС, как на рис. 1. Рис. 3 демонстрирует частотную эволюцию (30–80 МГц) модуля импеданса Z , которая визуализирует соотношение импедансов низкотемпературной и высокотемпературной областей ТСИ при трех фиксированных температурах. Точки на рис. 3 соединены огибающими линиями.

Как известно [14], положительное значение угла сдвига фазы θ между током и напряжением в цепи переменного тока обусловлено наличием элемента (L) индуктивности ($\theta \sim \arctg(L)$) и соответственно отрицательное значение угла указывает на (C) емкостный характер импеданса ($-\theta \sim \arctg(C)$) в зависимости от вида соединения реактивных элементов в цепи). В области температур от 200 К до ~ 255 К для частот 35, 40, 45 и 50 МГц, ТСИ которых имеют наиболее характерный вид, углы сдвига фазы демонстрируют положительные значения (рис. 4). При этом наблюдается корреляция между ростом положительных значений θ

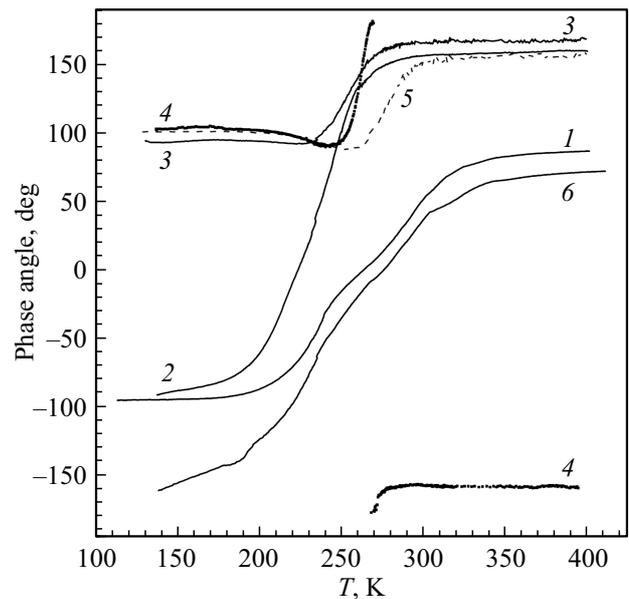


Рис. 4. Зависимости $\theta(T)$, измеренные на частоте переменного напряжения: 1 — 5 МГц, 2 — 35 МГц, 3 — 40 МГц, 4 — 45 МГц, 5 — 50 МГц, 6 — 100 МГц.

в интервале температур от ~ 220 К до ~ 260 К (кривые 2, 3, 4, 5 рис. 4) и ростом Z в соответствующих ТСИ (рис. 2). Резкий рост значения Z в ТСИ для 35 МГц, 40 МГц, 45 МГц и 55 МГц при увеличении температуры до ~ 260 К (рис. 2) мы связываем с проявлением индуктивной составляющей полного сопротивления, т. е. с появлением у образца индуктивных свойств. Широкие пики в области 40–60 МГц на рис. 3 (кривые 2, 3) указывают на наличие в цепи параллельной цепочки из элемента индуктивности L и емкости C , последовательно включенной с активным сопротивлением R [15].

За появление импеданса индуктивного типа могут быть ответственны несколько независимых механизмов: инерционно-релаксационный характер движения доменных (электрическая поляризация) стенок [12]; релаксационный механизм формирования обедненного слоя (барьера Шоттки) на границе зерен или на контакте электрод-образец. Согласно представлениям обобщенной барьерной модели в поликристаллических окисных полупроводниках типа ферритов локальные барьеры могут быть на границах зерен (в виде высокоомных прослоек и запирающих слоев), на неоднородностях типа дислокаций, магнитных (и электрических) доменов и т. д. [16].

Электрические свойства керамики, состоящей из зерен с полупроводниковыми свойствами с сопротивлением ρ_g , окруженных изолирующими слоями с сопротивлением $\rho_b \gg \rho_g$, можно описать соотношением типа формулы Дебая [17]:

$$\rho = \rho_g + X \frac{\rho_b}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где X — отношение толщины барьера к толщине зерна; $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота электрического поля;

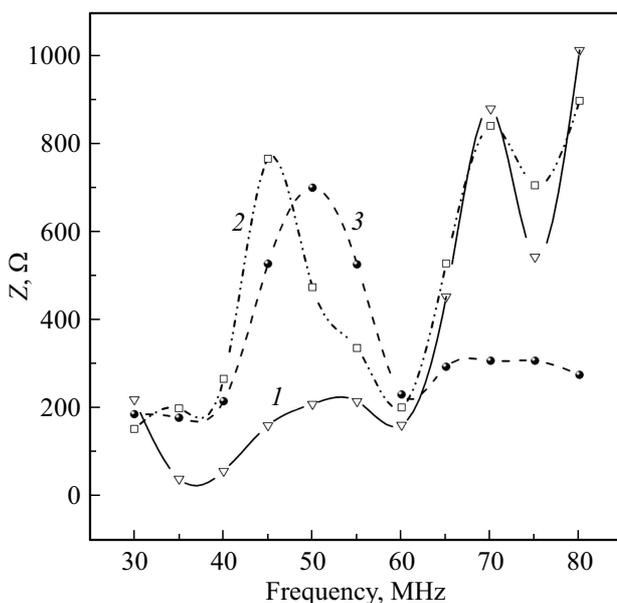


Рис. 3. Зависимость Z от частоты измерительного напряжения при температуре: 1 — 150 К; 2 — 250 К; 3 — 350 К.

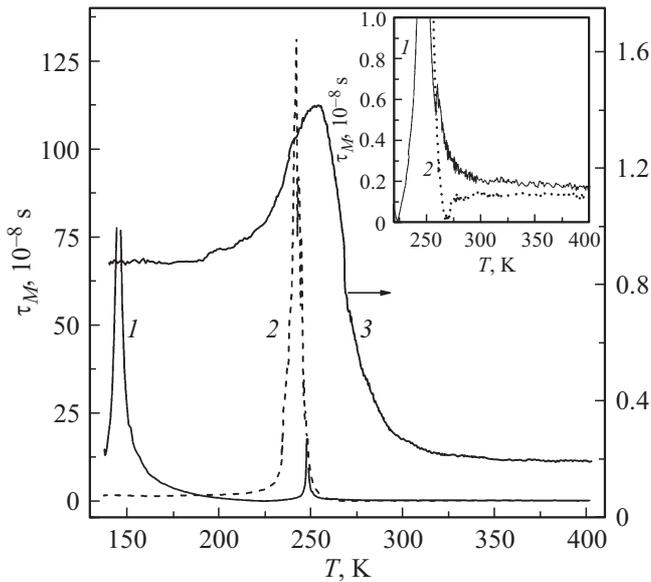


Рис. 5. Температурная зависимость максвелловского времени релаксации, рассчитанная для частоты измерительного сигнала: 1 — 35 МГц, 2 — 45 МГц, 3 — 55 МГц. На вставке увеличенный фрагмент зависимости $\tau_M(T)$ для кривых 1, 2.

τ — время диэлектрической релаксации. Для высокоомных полупроводников, какими являются ферриты, можно считать $\tau \approx \tau_M$, τ_M — максвелловское время релаксации барьерного слоя.

На рис. 5 представлены температурные зависимости τ_M для трех частот синусоидального измерительного напряжения, на которых наблюдаются наиболее типичные ТСИ с положительным ТКС (рис. 2, а, кривые 2, 4; рис. 2, б, кривая 1). Максвелловское время рассчитывалось по формуле [16] $\tau_M = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \frac{1}{\omega}$, где ϵ' , ϵ'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, которые для каждого конкретного значения температуры рассчитывались по формулам [15]: $\epsilon' = Y'/\omega \cdot C_0$; $\epsilon'' = Y''/\omega \cdot C_0$, где $Y' = \cos \theta/Z$ и $Y'' = \sin \theta/Z$ — реальная и мнимая компоненты полной проводимости Y , C_0 — геометрическая емкость контактных электродов в вакууме.

Из (1) следует, что при $\omega\tau \ll 1$ изменение электросопротивления, в основном, определяется параметром X , а при $\omega\tau \gg 1$ — в большей степени объемными свойствами зерна. При подаче обратного напряжения измерительного сигнала на барьерную структуру, в течение времени $1/4f$ происходит формирование запирающего слоя, во вторую четверть периода поле уменьшается, а затем оно меняет знак и механизм повторяется для противоположной границы зерна. Когда $1/4f > \tau_M$ логично предположить, что параметр X будет максимальным, но нельзя не учитывать влияние глубоких центров (роль которых могут играть различные структурные дефекты в зернах и на их границах) на толщину запирающего слоя [18]. После подачи обратного напряжения тестового сигнала с периодом $1/f > \tau_M$ происходит уменьшение толщины запирающего слоя (по сравнению с

начальной величиной при $t = \tau_M$) в течение времени релаксации заполнения глубокого уровня, которое обычно больше τ_M [18]. Для случая $1/4f < \tau_M$, измерительная аппаратура регистрирует значение Z с $X < X_{\max}$. Следовательно, при $\omega\tau \ll 1$ и $\omega\tau \gg 1$ параметр X из (1) не достигает максимального значения. Максимальное значение X , как следует из вышеприведенных рассуждений, будет достигнуто при $1/4f \approx \tau_M$, т. е. при возникновении резонансного состояния ($\omega\tau \approx 1$).

Рассчитанные значения τ_M при температуре $T = T_{\max}$ для ТСИ, измеренных на частотах 35 МГц, 45 МГц и 55 МГц (рис. 2) составили: $0.98 \cdot 10^{-8}$ s, $0.53 \cdot 10^{-8}$ s и $0.33 \cdot 10^{-8}$ s соответственно, а $1/4f$ для этих частот равны $0.7 \cdot 10^{-8}$ s, $0.55 \cdot 10^{-8}$ s и $0.45 \cdot 10^{-8}$ s соответственно. T_{\max} для данных ТСИ (рис. 2) равны 254, 263 и 289 К соответственно. Как видно из рис. 2, наиболее ярко выраженный ТСИ с положительным ТКС имеет место при частоте 45 МГц, то есть, когда $1/4f \approx \tau_M$.

По нашему мнению, с учетом вышесказанного, перестройка спектров с отрицательным ТКС в спектры с положительным ТКС происходит при увеличении сопротивления барьерного слоя на границе зерна с приближением $1/4f$ периода измерительного переменного напряжения к τ_M и достигает максимального значения при $1/4f \approx \tau_M$. При дальнейшем уменьшении периода сигнала (увеличении f) измерительная аппаратура не успевает регистрировать граничные эффекты зерна и проводимость определяется его объемными свойствами, т. е. в этом случае проводимость является прыжковой, которая зависит от частоты по степенному виду.

Важно отметить, что как увеличение ширины обедненной области барьера Шоттки, так и ее уменьшение в течение периода измерительного сигнала вызывает модуляцию проводимости. Такая модуляция сопровождается появлением у образца индуктивных свойств, которые, по всей видимости, проявляются максимально при резонансных условиях ($\omega\tau \approx 1$). При фиксированной частоте тестового сигнала, резонансное состояние может быть достигнуто при изменении L или C образца, что, в нашем случае, достигается посредством изменения температуры образца.

С практической точки зрения, наблюдаемые в работе аномальные положительные ТКС могут быть использованы в устройствах управления температурой и ограничения тока. Поскольку особенности в ТСИ проявляются в окрестности температуры магнитного фазового перехода, то необходимы дальнейшие исследования этих соединений в постоянном магнитном и электрическом поле. Такие исследования могли бы выявить природу влияния доменной конфигурации на описанные выше эффекты.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [2] N.A. Hill. J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
- [3] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishi, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito. Nature **436**, 1136 (2005).

- [4] S.V. Sheong, M. Mostovoy. *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- [5] Y.B. Kudasov, D.A. Maslov. *Phys. Rev. B* **86**, 214427 (2012)
- [6] M. Bibes, A. Barthelemy. *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1003 (2007)
- [7] J. Van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434217 (2008)
- [8] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. *Phys. Usp.* **182**, 593 (2012).
- [9] D.S.F. Viana, R.A.M. Gotardo, L.F. Cotica, M. Ozon-Dionysio, D. Garcia, T.A. Eiras. A.A. Coelho. *J. Appl. Phys.* **110**, 034108 (2011).
- [10] Ying Hou, Yiping Yao, Sining Dong, Xi Huang, Xuefeng Sun, Xiaoguang Li. *J. Mater. Res.* **27**, 6, 922 (2012).
- [11] S. Lafuerza, J. Garcia, G. Subias, T. Blasco, K. Conder, E. Pomjakushina. *Phys. Rev. B* **88**, 085130 (2013).
- [12] Yu.B. Kudasov, M. Markelova, D.A. Maslov, V.V. Platonov, O.M. Surdin, A. Kaul. *Phys. Lett. A* **380**, 3932 (2016)
- [13] D. Nierman, F. Waschkowski, J. de Groot, M. Angst, J. Hemberger. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016405 (2012).
- [14] Л.А. Бессонов. Теоретические основы электротехники. Высш. шк., М. (1996). 640 с.
- [15] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Изд. центр Белорус. гос. ун-та, Минск (2005). 132 с.
- [16] П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. Высш. шк., М. (1977). 448 с.
- [17] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 594
- [18] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Наука, Л. (1981). С. 28.