

05

Магнитные и диэлектрические свойства мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

© В.И. Михайлов¹, В.Т. Довгий², А.И. Линник¹, З.Ф. Кравченко¹, В.И. Каменев¹, Н.Н. Кулик³, А.В. Боднарчук³, Ю.А. Легенький⁴, Д.Д. Татарчук⁵, Н.В. Давыдейко¹

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

³ Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

⁴ Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

⁵ Национальный технический университет Украины „Киевский политехнический институт им. И. Сикорского“, Киев, Украина

E-mail: mikhaylovv55@gmail.com

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.

В окончательной редакции 9 января 2019 г.

Принято к публикации 10 января 2019 г.

Изучены петли магнитного гистерезиса, полученные в магнитном поле от 0 до ± 2.5 kOe, и диэлектрическая проницаемость ϵ (при 1 kHz, 1 MHz и 8.3 GHz) композиционных мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Керамические образцы твердых растворов изготовлены по нитратной технологии. Установлено, что составы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x < 0.5$) — магнитомягкие ферромагнетики, чувствительные к слабому магнитному полю. Поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20-32$ Oe. Максимальная намагниченность наблюдалась у образца с $x = 0.35$. Для образцов с $0 \leq x \leq 0.4$ при $T = 300$ K на частоте 1 kHz $\epsilon \sim 17.6-248.6$, на частоте 1 MHz $\epsilon \sim 7.8-63.2$, а на частоте 8.3 GHz $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47531.17574

Развитие микроэлектроники в направлении спинтроники связано с открытием и исследованием новых материалов, обладающих спин-поляризованной проводимостью (манганиты), ферроэлектрическим, ферромагнитным упорядочением, а также пьезоэффектом, магнитоэлектрическим эффектом и магнитострикцией (мультиферроики). С одной стороны, интерес к данной тематике обусловлен фундаментальными свойствами мультиферроиков, а с другой — ожидаются вполне конкретные практические приложения в таких областях, как сенсорная техника, спинтроника, логические устройства [1–4]. Среди мультиферроиков наиболее интересным является BiFeO_3 . Этот высокотемпературный мультиферроик перспективен для практического применения. Но, как известно, он является антиферромагнетиком вследствие геликоидального магнитного упорядочения. Существуют различные способы разрушения геликоидальной структуры: приложение к объемному материалу магнитного поля порядка 200 kOe [2], получение тонких пленок [2,3]. В последние годы появилось много работ, посвященных разнообразным системам твердых растворов и пленок на основе этого материала [3–9]. В частности, выделяются семейства твердых растворов BiFeO_3 и хорошо известных сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков [5]. Другими видами систем являются соединения на основе BiFeO_3 с частичным замещением ионов Bi рядом трехвалентных (преимущественно редкоземельных) или двух-

валентных ионов [6], а также с частичным замещением ионов Fe ионами Mn, Co или Cr [7].

Системы твердых растворов и пленок, в которых в качестве вторых компонентов к BiFeO_3 содержатся гексагональные манганиты $hex\text{-RMnO}_3$, рассмотрены в работах [8,9]. В [8] довольно подробно описаны структурные изменения в системе $\text{BiFeO}_3\text{-YMnO}_3$, но не проведены исследования магнитных и электрических свойств. Авторами [9] методом импульсного лазерного напыления были изготовлены тонкие пленки системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$: максимальная намагниченность наблюдалась в пленках с концентрацией $x = 0.1$, а электрическая поляризация в поле напряженностью 300 kV/cm достигала значения $P = 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Отметим, что BiFeO_3 и YMnO_3 являются мультиферроиками первого типа и антиферромагнетиками. В них сегнетоэлектричество проявляется при более высоких температурах, чем магнетизм. В пленках BiFeO_3 спонтанная поляризация P часто достигает величины $\sim 10-100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [2,3]. Связь между магнетизмом и сегнетоэлектричеством в этих материалах, как правило, довольно слабая. Следует ожидать, что физические свойства твердых растворов BiFeO_3 с YMnO_3 зависят от соотношения компонентов.

В настоящей работе проведены исследования структурных, магнитных и диэлектрических свойств композиционной системы (керамических образцов) состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$. Цель работы — выяс-

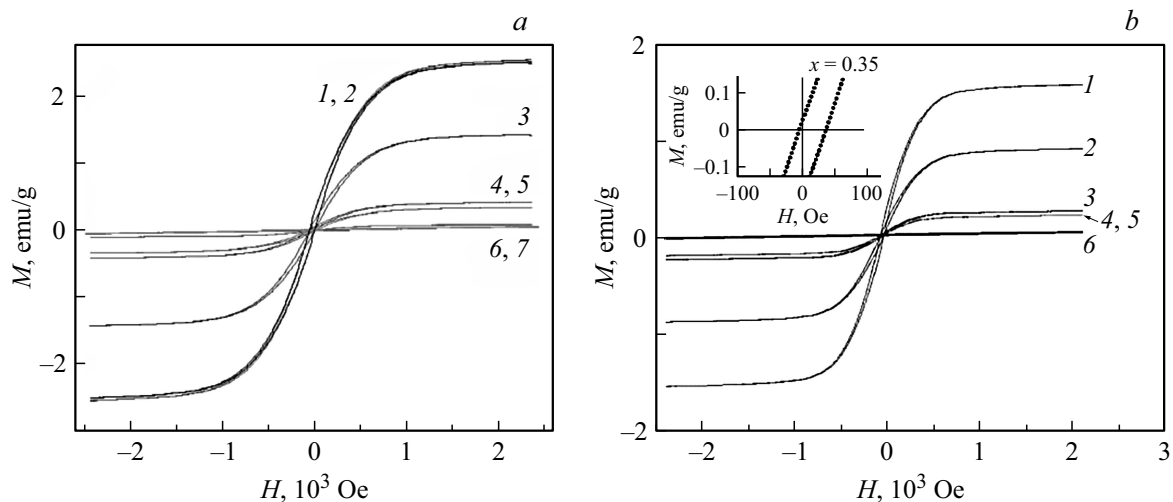


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса для образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, измеренные при $T = 110$ (а) и 300 К (б) для различных значений x : а) 1, 2 — 0.35 (2 — для дополнительного образца), 3 — 0.2, 4 — 0.25, 5 — 0.3, 6 — 0.1, 7 — 0.5; б) 1 — 0.35, 2 — 0.2, 3 — 0.25, 4 — 0.3, 5 — 0.1, 6 — 0.5. На вставке показан фрагмент петли гистерезиса для образца $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{YMnO}_3$.

нить особенности магнитных и диэлектрических свойств $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ в зависимости от концентрации x .

Образцы керамик состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ были получены по нитратной технологии из окислов Bi_2O_3 , Y_2O_3 , Mn_3O_4 и железа карбонильного марки осч, взятых в стехиометрическом соотношении. Стехиометрическую смесь порошков растворяли в разбавленной азотной кислоте (HNO_3). После разложения нитратов до окислов твердые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$ и 0.5 были синтезированы при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 10 h. Продукты синтеза после перетирки были спрессованы в таблетки диаметром 8 mm и толщиной $d = 1.5$ mm. Таблетки спекались при $T = 1000^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 18 h. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на рентгеновском дифрактомере ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$). РФА для всех значений x показал образование фаз со структурой перовскита и небольшое количество примесной фазы ($\sim 5-10\%$), предположительно $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. В диапазоне температур $5-950$ К данная фаза демонстрирует парамагнитное поведение [10].

Запись петель перемагничивания производилась как с помощью вибрационного магнитометра LDJ-9500, так и с помощью индуктивно-частотной методики (автогенератор, частота модуляции поля 133 Hz). Результаты измерений намагниченности M на магнитометре LDJ-9500 для керамических дисков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ представлены на рис. 1, а и б.

Из рис. 1, а видно, что из всех составов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, где $0.1 < x < 0.5$, максимальной намагниченности стабильно достигают образцы с $x = 0.35$ (петли 1, 2). Далее по мере убывания намагниченности M при $H = 2.5$ kOe следуют образцы с $x = 0.2$ (петля 3), 0.25 (петля 4), 0.3 (петля 5), 0.1

(петля 6) и 0.5 (петля 7). На рис. 1, б для той же системы приведены аналогичные петли магнитного гистерезиса, измеренные при температуре $T = 300$ К. Видно, что по сравнению с результатами, полученными при $T = 110$ К, намагниченность образцов уменьшилась, но закономерность ее изменения в зависимости от состава осталась прежней. На вставке к рис. 1, б показан фрагмент петли гистерезиса для образца $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{YMnO}_3$. Несимметричность петли гистерезиса свидетельствует о том, что в образце кроме ферромагнитной присутствует и антиферромагнитная фаза.

На основе ширины петель магнитного гистерезиса можно сделать вывод, что составы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x < 0.5$) являются магнитомягкими ферромагнетиками, поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20-32$ Oe (рис. 2). Для $x = 0.2, 0.25$ и 0.35 по касательной к точке перегиба кривых $M(T)$ определены температуры ферромагнитного упорядочения, значения которых оказались довольно близкими (548, 549 и 551 К соответственно). Эти данные подтверждают, что за ферромагнетизм отвечает одна и та же фаза.

Диэлектрические свойства образцов измерялись при комнатной температуре в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков диаметром 8 mm с помощью RLC -метров E7-8 (частота 1 kHz) и E7-12 (1 MHz). Диэлектрическая проницаемость ϵ_x определялась как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости ячейки с воздухом C_{air} : $\epsilon_x = C_x/C_{air}$.

Здесь $C_x = \epsilon_x \epsilon_0 S/d$, $C_{air} = \epsilon_{air} \epsilon_0 S/d$, где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, S — площадь обкладок, d — расстояние между обкладками конденсатора. Эта формула справедлива, так как диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_{air} = 1$ с достаточной точностью. Кроме диэлектрической проницаемости ϵ приборы позволяют

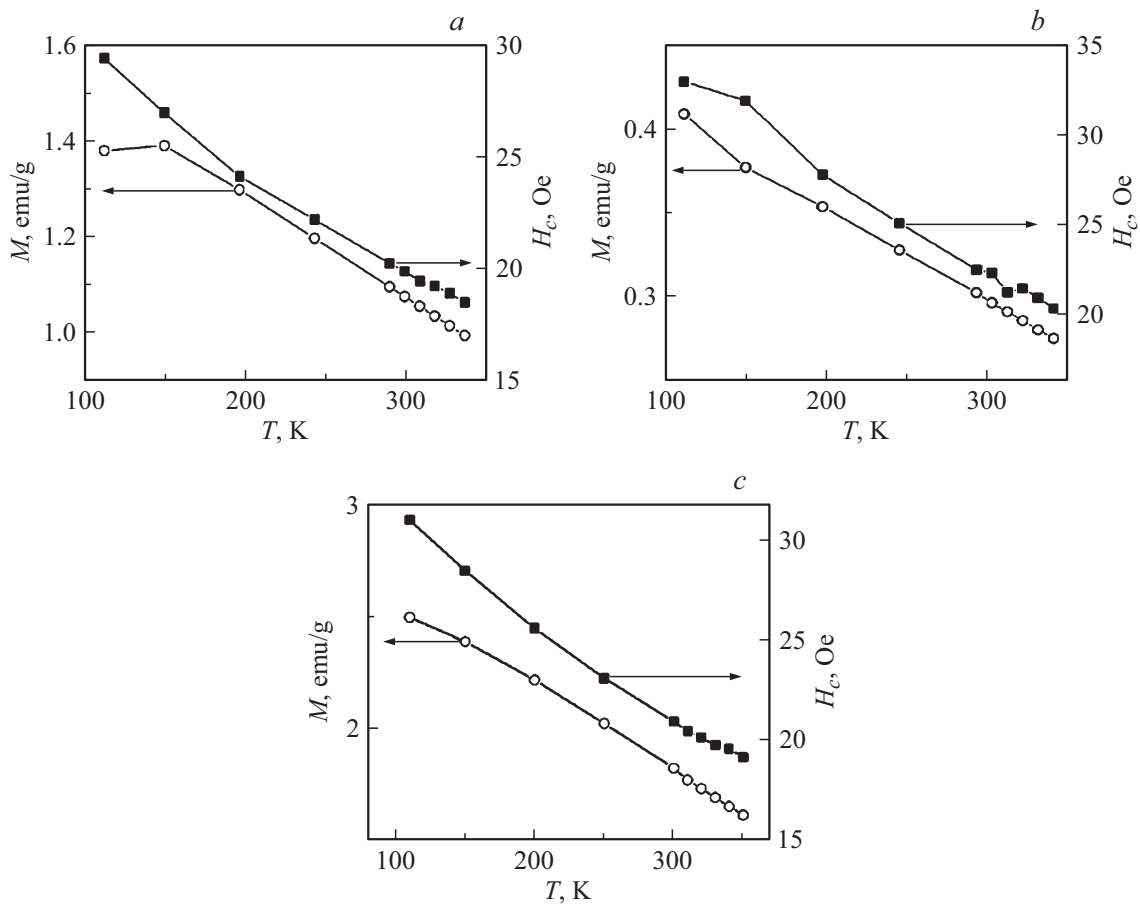


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M при $H = 2.5 \text{ kOe}$ (кружки) и поля коэрцитивности H_c (квадраты) для образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с различной концентрацией x : $a - 0.2$, $b - 0.25$, $c - 0.35$.

измерить тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и адмиттанс G — аналог проводимости. Результаты измерений приведены в таблице. Диэлектрическая проницаемость образцов ϵ состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ для значений $x = 0, 0.25$ и 0.35 измерялась в области СВЧ на частоте $f_{\text{res}} = 8.3 \text{ GHz}$. Оказалось, для данного состава $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$ независимо от величины x в предположении, что значение магнитной проницаемости μ_x в области СВЧ стремится к единице.

В системе твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ за магнитное упорядочение могут отвечать как взаимодействие Дзюлошинского (в чистом BiFeO_3) [2,11], так и суперобменные взаимодействия Fe-O-Fe , Fe-O-Mn и Mn-O-Mn [6,7]. Анализ кривых намагниченности $M(H)$ (рис. 1) позволяет сделать вывод, что в этой системе в диапазоне концентраций $0.1 < x < 0.5$ наблюдается ферромагнитное упорядочение. По данным работы [9], в которой исследовались тонкие пленки $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, максимум намагниченности соответствует составу с $x = 0.1$. Изучение керамических объемных образцов той же системы в настоящей работе показывает, что максимум намагниченности соответствует составу с $x = 0.35$. Преимущество образцов этой композиционной

системы состоит в том, что они достигают намагниченности насыщения в малых магнитных полях и величина намагниченности значительно больше, чем для образцов с частичным замещением ионов висмута рядом трехвалентных (преимущественно редкоземельных) или двухвалентных ионов, а также с частичным замещением ионов Fe. Как следует из рис. 2, поле коэрцитивности H_c для твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с концентрацией $0.1 \leq x \leq 0.35$ составляет $\sim 20-32 \text{ Oe}$. Эти данные подтверждают наш вывод о том, что такие материалы являются магнитомягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю. Указанное свойство делает их перспективными для использования в устройствах переключения электрической поляризации магнитным полем и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. В системе твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ в диапазоне концентраций $0.1 < x < 0.4$ обнаружено ферромагнитное упорядочение.
2. Установлено, что поле коэрцитивности H_c для твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x \leq 0.4$) составляет $\sim 20-32 \text{ Oe}$. Следовательно, они являются

Диэлектрические параметры образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, измеренные RLC-метрами E7-8 (1 kHz) и E7-12 (1 MHz)

x	$\text{tg } \delta_x$	$G_x, \mu\text{S}$	C_x, pF	C_{air}^*, pF	$\epsilon_x \pm \Delta\epsilon$
1 kHz					
0	0.16	1.23	21.5	1.22	17.6 ± 0.8
0.1	0.2	1.93	51.5	1.22	42 ± 2
0.2	0.15	3.8	292.7	1.22	240 ± 10
0.25	0.17	3.65	147.2	1.22	121 ± 5
0.3	0.2	2.41	295.5	1.22	240 ± 10
0.35	0.1	3.25	185.6	1.22	152 ± 5
0.4	0.2	2.12	303.3	1.22	250 ± 10
1 MHz					
0	0.07	0.2	7.0	0.9	7.8 ± 0.5
0.1	0.1	5.4	28.9	0.9	32 ± 2
0.2	0.12	5.2	56.9	0.9	63 ± 3
0.25	0.12	4.6	28.9	0.9	32 ± 2
0.3	0.14	2.12	30.4	0.9	34 ± 2
0.35	0.12	3.25	20.3	0.9	23 ± 1
0.4	0.1	3.7	30.1	0.98	31 ± 2

* C_{air} — средние значения; для $x = 0.4$ в случае $f = 1 \text{ MHz}$ взято реальное значение $C_{air} = 0.98 \text{ pF}$.

магнитомягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю.

3. Показано, что максимум намагниченности керамических объемных образцов исследуемой системы (в отличие от пленочных) соответствует составу с $x = 0.35$.

4. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0 < x < 0.4$) на частоте 1 kHz составляет $\epsilon \sim 17.6-248.6$, на частоте 1 MHz $\epsilon \sim 7.8-63.2$, а на частоте 8.3 GHz $\epsilon \sim 4.3$.

Список литературы

- [1] Fiebig M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 8. P. R123–R152.
- [2] Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Ryatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Viehland D. // Phase Trans. 2006. V. 79. N 12. P. 1019–1042.
- [3] Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.
- [4] Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. N 3. P. 031101 (1–35).
- [5] Silva J., Reyes A., Esparza H., Camacho H., Fuentes L. // Integr. Ferroelectrics. 2011. V. 126. N 1. P. 47–59.
- [6] Макоед И.И., Ревинский А.Ф., Лозенко В.В., Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Живулько А.М., Янушкевич К.И., Моцалков В.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 8. С. 1514–1519.
- [7] Покатилов В.С., Русаков В.С., Сигов А.С., Белик А.А. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 8. С. 1535–1541.
- [8] Назаренко А.В., Разумная А.Г., Куприянов М.Ф., Кабириков Ю.В., Рудская А.Г. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 8. С. 1523–1525.

- [9] Nie P.-X., Wang Y.-P., Yang Y., Yuan G.-L., Li W., Ren X.-T. // Energy Harvest. Syst. 2015. V. 2. N 3-4. P. 157–162.
- [10] Köferstein R., Buttlar T., Ebbinghaus S.G. // J. Solid State Chem. 2014. V. 217. P. 50–56.
- [11] Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. В. 8. С. 1547–1562.