

04,06

## Температурно-частотная зависимость диэлектрического отклика в мультиферроике $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

© Г.М. Гаджиев<sup>1</sup>, А.Г. Гамзатов<sup>1,¶</sup>, Р.А. Алиев<sup>1</sup>, Н.С. Абакарова<sup>1</sup>, Л.Л. Эмирасланова<sup>2</sup>,  
М.Н. Маркелова<sup>3</sup>, А.Р. Кауль<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет,  
Махачкала, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет,  
Москва, Россия

¶ E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Представлены результаты исследования температурно-частотных спектров комплексной диэлектрической проницаемости мультиферроика  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  в области температур 100–400 К и частот 20 Hz–120 MHz. Обнаружены особенности в виде смены знака температурного коэффициента диэлектрической проницаемости, а также в виде максимумов и минимумов *ac*-проводимости в области температур  $\sim 150$ –350 К и частот  $\sim 30$ –120 MHz. Данные особенности обусловлены независимыми резонансными механизмами: совпадением частоты измерительного *ac*-напряжения с частотой перескоков электронов при реализации прыжковой проводимости; близостью периода измерительного сигнала к времени формирования барьерного слоя на границе контакта с образцом; приближением *ac*-частоты внешнего поля к частоте структурных элементов образца.

**Ключевые слова:** мультиферроик, импеданс, диэлектрическая проницаемость, *ac*-проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49229.13M

### 1. Введение

Наблюдающийся в последние годы всплеск активности в исследовании мультиферроидных материалов связан с открытием в них магнитоэлектрического (МЭ) эффекта, который, в отличие от электродинамики Максвелла, подразумевает порождение намагниченности статическим электрическим полем и индуцирование электрической поляризации статическим магнитным полем [1]. Возможность проявления МЭ-эффекта в мультиферроиках при комнатной температуре представляет интерес с точки зрения их использования: в элементах памяти, магнитных сенсорах, емкостных электромагнитах и др. устройствах не предполагающие протекание постоянных электрических токов и сопряженных с этим тепловых потерь [2].

Одним из материалов, призванных демонстрировать мультиферроидные свойства является соединение феррит лютеция  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [3]. 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  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  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 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 температуре, делает мультиферроик  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  привлекательным материалом для применения в вышеуказанных приложениях.

Распространенным методом исследования диэлектрических свойств мультиферроиков является исследование температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости —  $\varepsilon(T)$ . В большинстве работ, посвященных импедансной спектроскопии соединений  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , измерения, в основном, были выполнены при частоте тестирующего переменного электрического поля от 20 Hz до 1 MHz [2,6–10]. Практически отсутствуют работы, в которых обсуждается аномальное поведение  $\varepsilon(T)$   $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  в области температур 200–350 К при частотах измерительного сигнала несколько десятков мегагерц. В имеющихся единичных работах [11,12] из-за большого шага по частоте область между 1 и 100 MHz пропущена, поэтому авторы не заметили особенности  $\varepsilon(T)$  в этой области. Результаты исследования температурной и частотной зависимости импеданса в системе  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  вблизи температуры магнитного упорядочения ( $\sim 250$  К) показали, что зависимости импе-

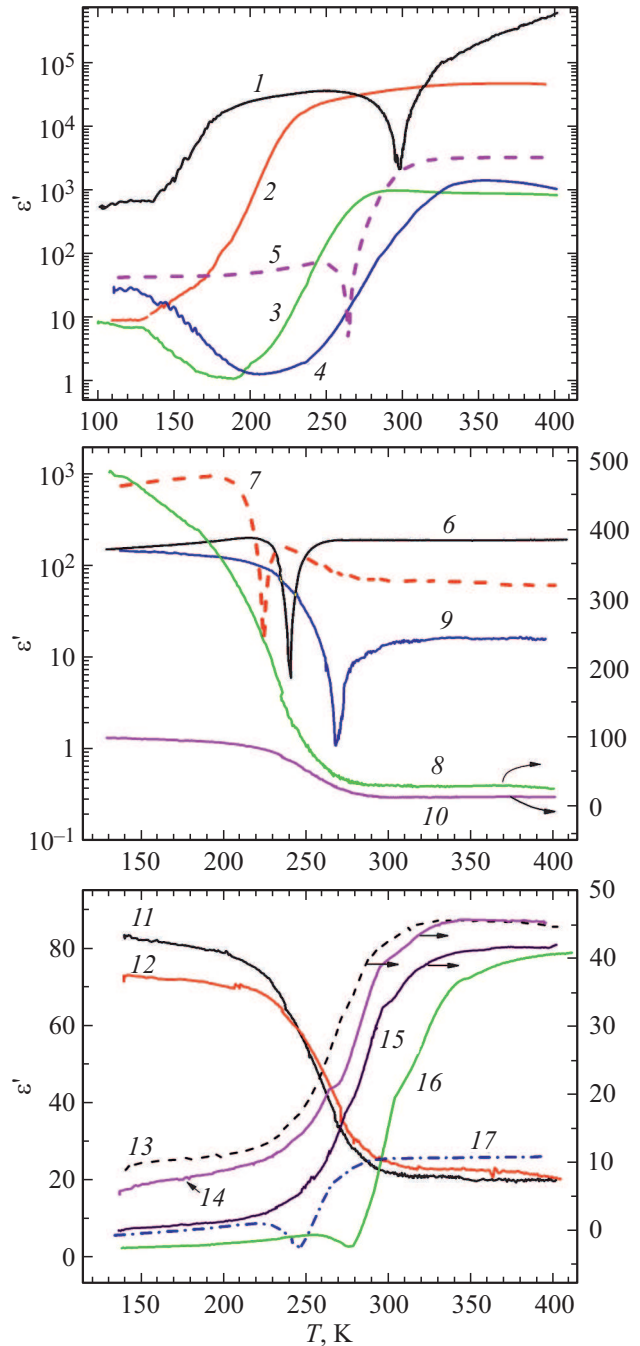
данса  $Z$  и угла сдвига фазы между током и напряжением в интервале частот 30–80 МГц носит резонансный характер [13,14]. В данной работе нами проведен анализ реальной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компоненты комплексной диэлектрической проницаемости, полученных обработкой данных из [13,14], которые также демонстрируют аномальное поведение в указанной выше температурной и частотной области.

В нашей работе использовались керамические образцы  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  изготовленные по методике, описанной в [15]. Характеристики образцов и условия эксперимента соответствуют, описанным в работе [13].

## 2. Экспериментальные результаты и их анализ

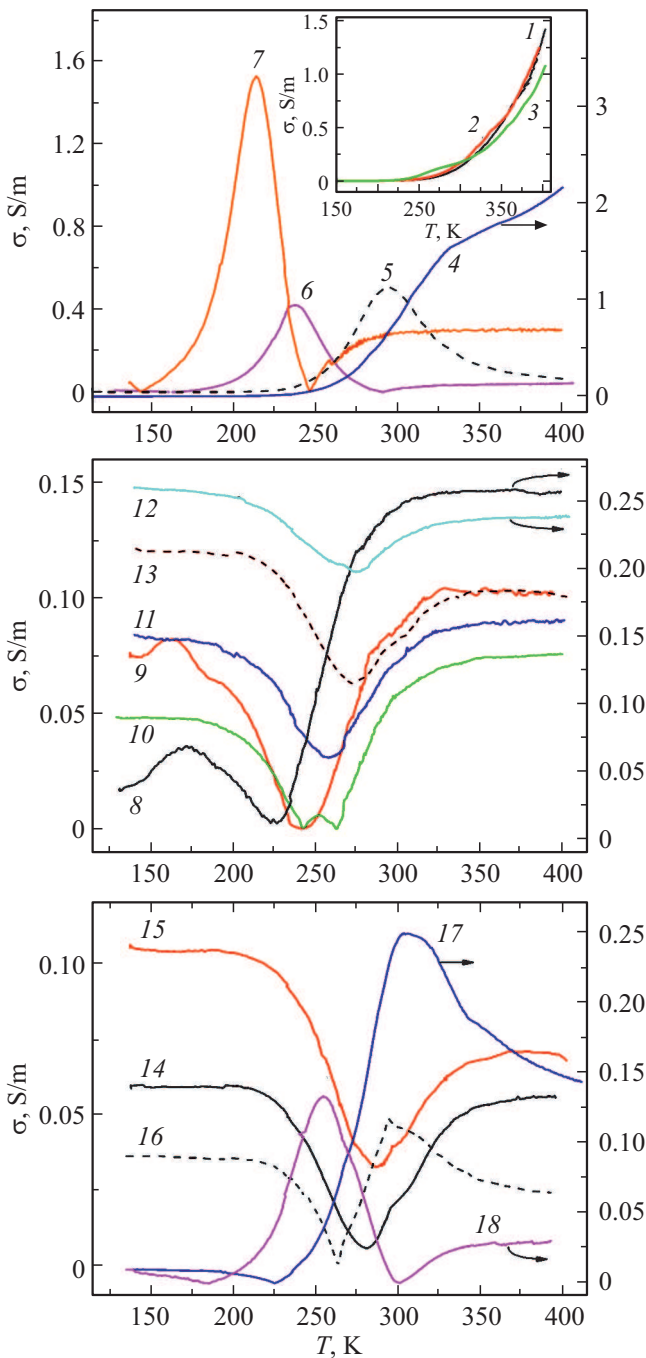
На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\epsilon(T)$  для различных частот  $ac$ -напряжения в области температур  $100 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ . Кривые  $\epsilon' = f(T)$ , измеренные на частоте переменного напряжения 20 Гц, 5, 30, 35 и 45 МГц характеризуются наличием острых минимумов. На  $\epsilon'(T)$  для 100 и 120 МГц наблюдаются незначительные провалы. Общий ход зависимости  $\epsilon'(T)$ , если не принимать во внимание минимумы, характеризуется положительным значением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости —  $\alpha_\epsilon = 1/\epsilon \cdot (d\epsilon/dT)$  в интервале  $\sim 200\text{--}300 \text{ K}$  для частот переменного напряжения от 20 Гц до 5 МГц, как и сообщалось в предыдущих работах [3,7,9,11]. При повышении частоты  $ac$ -сигнала от  $\sim 30$  до 60 МГц кривые  $\epsilon'(T)$  демонстрируют отрицательное значение  $\alpha_\epsilon$  в области  $\sim 200\text{--}300$  то есть они имеют зеркально симметричный характер по отношению к кривым в верхней рамке (рис. 1). При дальнейшем увеличении частоты высокотемпературная полка  $\epsilon'(T)$  ( $T > 250 \text{ K}$ ) располагается выше низкотемпературной ( $T < 250 \text{ K}$ ) — кривые  $\epsilon'(T)$  вновь приобретают вид, присущий для низких частот. Следует отметить, что  $\epsilon'(T)$  для 30 МГц практически не зависит от температуры за исключением области минимума. Дисперсия  $\epsilon'$  в низкотемпературной и высокотемпературной области, в целом, подчиняется дебаевскому типу релаксации.

Из рис. 2 видно, что частота переменного напряжения очень сильно влияет на вид  $\epsilon(T)$ : модифицируя его от экспоненциальной зависимости для низких частот (вставка в верхней рамке на рис. 2) до ярко выраженных максимумов и минимумов  $\sigma(T)$  для высоких частот. При увеличении частоты тестового сигнала до 500 кГц на  $\sigma(T)$  начинает проявляться слабый максимум на фоне экспоненциальной подставки, который при дальнейшем увеличении частоты до 35 МГц оформляется в виде четкого горба. В области температур, где на  $\epsilon'(T)$  наблюдаются минимумы, на соответствующих зависимостях  $\sigma(T)$  имеются максимумы. Положения минимумов  $\epsilon'(T)$  даже если строго не совпадают с максимумами  $\sigma(T)$ , все же находятся в пределах полуширины пика проводимости  $\Delta T_\sigma$ , определенной как



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  при разных  $ac$ -частотах измерительного напряжения. 1 — 20 Гц; 2 — 5 кГц; 3 — 50 кГц; 4 — 500 кГц; 5 — 5 МГц; 6 — 30 МГц; 7 — 35 МГц; 8 — 40 МГц; 9 — 45 МГц; 10 — 50 МГц; 11 — 55 МГц; 12 — 60 МГц; 13 — 65 МГц; 14 — 70 МГц; 15 — 75 МГц; 16 — 100 МГц; 17 — 120 МГц.

разность между высоким  $T_H$  и низким  $T_L$  значением температуры на полувысоте максимума  $\sigma(T)$  (см. таблицу). Минимум  $\epsilon'(T)$  для 20 Гц и 45 МГц совпадает с вершиной кривизны  $\sigma(T)$ , где резко увеличивается ее наклон  $\sim 297 \text{ K}$  и с изломом  $\sigma(T) \sim 275 \text{ K}$  для



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельной электрической проводимости  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  при разных  $ac$ -частотах измерительного напряжения. 1 — 20 Hz; 2 — 5 kHz; 3 — 50 kHz; 4 — 500 kHz; 5 — 5 MHz; 6 — 30 MHz; 7 — 35 MHz; 8 — 40 MHz; 9 — 45 MHz; 10 — 50 MHz; 11 — 55 MHz; 12 — 60 MHz; 13 — 65 MHz; 14 — 70 MHz; 15 — 75 MHz; 16 — 80 MHz; 17 — 100 MHz; 18 — 120 MHz.

соответствующих частот. На  $\sigma(T)$  для 50 kHz имеются незначительные аномалии вблизи температур  $\sim 230$  и 320 K, которые согласно [3] соответствуют температуре магнитного и зарядового упорядочений. С увеличением частоты  $ac$  напряжения положения максимумов  $\sigma(T)$

Параметры кривых  $\epsilon'(T)$  и  $\sigma(T)$  при разных  $ac$ -частотах

$f$ , MHz	$\epsilon'(T): T_{\min}, \text{K}$	$\sigma(T): T_{\max}, \text{K}$	$\Delta T_\sigma = T_H - T_L, \text{K}$
20 Hz	297	—	—
500 kHz	—	332	—
5	265	294	323 – 270 = 53
30	240	238	256 – 221 = 35
35	224	215	231 – 196 = 35
45	270	—	—
40	—	173	—
80	—	300	331 – 278 = 53
100	277	306	343 – 278 = 65
120	247	254	278 – 230 = 48

смещаются в низкотемпературную область, а положения минимумов — в обратную сторону. В области частоты от 35 MHz до 40 MHz максимум в  $\sigma(T)$  подавляется при этом высокотемпературная ветвь ( $T > 250$  K) нарастает (рис. 2, верхняя и средняя рамки). Дальнейшая эволюция частоты приводит к изменению соотношения низкотемпературной и высокотемпературной ветвей  $\sigma(T)$  относительно минимума. При достижении частоты до 100 MHz и выше  $\sigma(T)$  вновь приобретает характер выраженного максимума (рис. 2, нижняя рамка).

В результате обобщения большого числа экспериментальных данных [16] установлено, что для ферритов выполняется условие  $\epsilon \propto 1/\sqrt{\sigma}$ , которое объясняет корреляцию между минимумами  $\epsilon'(T)$  и максимумами  $\sigma(T)$ . Частотная зависимость  $\epsilon$  и  $\sigma$  для большинства ферритов может быть выражена с помощью релаксационных формул [15]:

$$\sigma = \sigma_d + \frac{\epsilon_s - \sigma_d}{1 + \omega^2 \tau^2}, \tag{1}$$

$$\epsilon' = \epsilon_d + \frac{\epsilon_s - \epsilon_d}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{2}$$

значки  $s$  и  $d$  соответствуют значениям при очень низкой, и высокой частотах. Время релаксации  $\tau$  представляет собой характеристическую временную постоянную феррита. В формуле (1) при увеличении  $\omega$  в области  $\omega\tau \ll 1$  числитель дроби растет быстрее, чем знаменатель соответственно  $d\sigma/d\omega$  положительна, а для (2) ситуация обратная (см. [16] с. 304). Температурная зависимость выражений (1) и (2) при фиксированной частоте определяется зависимостью  $\tau = f(T)$ , которая, с учетом влияния времени релаксации заполнения глубокого уровня, имеет немонотонный характер [14,17].

Наличие максимума на температурной зависимости  $ac$ -проводимости является свидетельством термостимулированного опустошения центров захвата (глубокие уровни) электронов, в качестве которых могут выступать различные структурные дефекты образца [17]. На данный механизм проводимости в  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  указывает Maglione и др. [18], которые объясняют происхождение максимума температурной зависимости тока деполяризации термоопустошением ловушек электронов. Такими

ловушками в  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  являются анионные вакансии кислорода, возникающие при термообработке образца на одной из технологических стадий его изготовления.  $ac$ -проводимость, обусловленная термоупустьшением глубоких уровней, максимальна при  $\omega\tau = 1$ , где  $\tau$  — время релаксации заполнения глубокого уровня. Поскольку  $\tau$  уменьшается с увеличением температуры ( $\tau \propto \exp(\Delta E/kT)$ ,  $\Delta E$  — энергия активации электрона), то положение максимума  $\sigma(T)$  должно смещаться в сторону высоких температур при увеличении частоты внешнего напряжения [17]. В нашем случае наблюдается обратная картина (рис. 2, верхняя рамка): с увеличением частоты  $ac$ -напряжения максимум  $\sigma(T)$  сдвигается в сторону низких температур. Следовательно, максимумы  $\sigma(T)$  на рис. 2 имеют другую физическую природу.

Проводимость в  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  характеризуется прыжковым механизмом ниже  $\sim 320$  К [9,11]. Логично предположить, что максимум на  $\sigma(T)$  возникает, когда частота перескоков электронов между  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ , направленных в сторону электрического поля совпадает с частотой внешнего напряжения, то есть возникает резонансное состояние ( $\omega\tau = 1$ ). С увеличением температуры увеличивается интенсивность тепловых колебаний ионов и, как следствие, уменьшается число перескоков электронов в единицу времени в сторону поля. При понижении температуры до определенного момента уменьшается рассеивающий фактор, связанный с тепловым движением ионов, что приводит к увеличению числа перескоков электронов, участвующих в проводимости, соответственно резонансное состояние ( $\omega\tau = 1$ ) будет достигнуто при более высоких частотах. С дальнейшим понижением температуры увеличивается энергия активации перескоков и проводимость падает.  $\Delta E$  оцененная из наклона прямой в координатах  $\ln \sigma = f(1/T)$  для 20 НГц (рис. 2, вставка) и из наклона прямой  $\ln \tau_m = f(1/T)$ , составила величину 0,275 и 0,27 eV соответственно, что близко к значению 0,29 eV, полученному в [3].  $\tau_m$  определялось из условия  $\omega\tau = 1$ , выполняющегося для максимума  $\sigma(T)$ .

Учитывая имеющийся в литературе диспут [3,9,11] относительно природы высокого значения  $\epsilon$  для  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , нельзя исключать влияние барьера Шоттки в приконтактной области образца на  $\sigma(T)$  и  $\epsilon(T)$ . Формирование обедненного слоя (барьера Шоттки) на границе образца является релаксационным процессом со временем релаксации  $\tau \geq \tau_M$ ,  $\tau_M$  — максвелловское время релаксации [19]. При наличии обедненного слоя на границе образца его электрофизические свойства будут устанавливаться в зависимости от параметра —  $X$ , равной отношению обедненной части образца (запирающего слоя) к остальной ее части. Обратное напряжение внешнего переменного поля на барьерной структуре максимально в первую четверть периода тестового сигнала  $1/4f$ , во вторую четверть периода напряжение уменьшается, а затем оно меняет знак, и формирование запирающего слоя происходит на противоположной границе образца. Когда  $1/4f > \tau_M$  логично предположить, что параметр  $X$

будет максимальным, но из-за влияния глубоких центров (роль которых могут играть различные структурные дефекты в зернах и на их границах) и медленных поверхностных состояний толщина запирающего слоя не достигает максимального значения. Максимальное значение  $X$  будет достигнуто при  $1/4f \approx \tau_M$ . Рассчитанное значение  $\tau_M = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \frac{1}{\omega}$  при температуре  $T = T_{\min} = 245$  К для  $\sigma(T)$ , измеренной на частоте 45 МГц (рис. 2, средняя рамка) составило величину  $0.53 \cdot 10^{-8}$  с, а  $1/4f$  для этой частоты равна  $0.55 \cdot 10^{-8}$  с. Как видно из рис. 2, наиболее глубокий минимум  $\sigma(T)$  имеет место при частоте 45 МГц. При увеличении температуры  $\tau_M$  уменьшается, поэтому условие  $1/4f \approx \tau_M$  возникает для более высоких частот  $ac$ -напряжения. Этим объясняется сдвиг минимумов  $\sigma(T)$  в сторону высоких температур при увеличении  $ac$ -частоты (рис. 2, средняя рамка).

Изменение знака  $\alpha_\epsilon$  с отрицательного на положительный (рис. 1, нижняя рамка) при увеличении  $ac$ -частоты от 70 МГц и выше, обусловлено проявлением резонансной поляризации по мере приближения частоты внешнего поля к частоте структурных элементов образца (диполи или ионы), которые могут быть резонаторами в области  $\sim 10^8 - 10^{10}$  Hz (см. [19] с. 410).

### 3. Заключение

Таким образом, исследование температурно-частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости керамического  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  выявило наличие особенностей в виде смены знака температурного коэффициента диэлектрической проницаемости, а также в виде максимумов и минимумов  $ac$ -проводимости в области температур  $\sim 150 - 350$  К и частот  $\sim 30 - 120$  МГц. Данные особенности взаимосвязаны и обусловлены независимыми резонансными механизмами: совпадением частоты измерительного  $ac$ -напряжения с частотой перескоков электронов при реализации прыжковой проводимости; близостью периода измерительного сигнала к времени формирования барьерного слоя на границе контакта с образцом; приближением  $ac$ -частоты внешнего поля к частоте структурных элементов образца (диполи или ионы). Полученная информация может быть полезной при конструировании функциональных устройств на базе  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Миннауки ВО России (тема: АААА–А17–117021310366–5).

### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликта интересов.

**Список литературы**

- [1] N.A. Hill. J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
- [2] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. Phys. Usp. **182**, 593 (2012).
- [3] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, 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] J. Van den Brink, D.I. Khomskii. J. Phys. Condens. Matter **20**, 434217 (2008).
- [7] 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).
- [8] Y. Hou, Y. Yao, S. Dong, X. Huang, X. Sun, X. Li. J. Mater. Res. **27**, 6, 922 (2012).
- [9] S. Lafuerza, J. Garcia, G. Subias, T. Blasco, K. Conder, E. Pomjakushina. Phys. Rev. B **88**, 085130 (2013).
- [10] Yu.B. Kudasov, M. Markelova, D.A. Maslov, V.V. Platonov, O.M. Surdin, A. Kaul. Phys. Lett. A **380**, 3932 (2016).
- [11] D. Nierman, F. Waschkowski, J. de Groot, M. Angst, J. Hemberger. Phys. Rev. Lett. **109**, 016405 (2012).
- [12] A. Ruff, S. Krohns, F. Schrettle, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, A. Loidl. Eur. Phys. J., B **85**, 290 (2012).
- [13] A.G. Gamzatov, G.M. Gajiev, R.A. Aliev, L.L. Emiraslanova, A.R. Kaul, M. Markelova, S.-C. Yu. Appl. Phys. Lett. **112**, 092902 (2018).
- [14] P.A. Алиев, А.Г. Гамзатов, Г.М. Гаджиев, Н.С. Абакарова, А.Р. Кауль, М. Маркелова, Л.Л. Эмирасланова. ФТТ **80**, 1062 (2018).
- [15] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, M.N. Markelova, N.A. Burunova, A.S. Semisalova, N.S. Perov. Phys. Solid State **58**, 1143 (2016).
- [16] J. Smit, H.P.J. Wijn. Ferrites. Philips Technical Library (1959).
- [17] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Наука, Л. (1981). С. 28.
- [18] M. Maglione, M.A. Subramanian. Appl. Phys. Lett. **93**, 032902 (2008).
- [19] П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. Высш. шк., М. (1977). 448 с.

Редактор К.В. Емцев