

PACS: 75.85.+t, 75.78.-n, 77.00.00

В.И. Михайлов¹, В.Т. Довгий², А.И. Линник¹,
З.Ф. Кравченко¹, В.И. Каменев¹, Н.Н. Кулик³,
А.В. Бондарук³, Ю.А. Легенький⁴, Н.В. Давыдейко¹

МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ

³Институт физики НАНУ

⁴Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 8 ноября 2017 года

Изучены петли магнитного гистерезиса, полученные в магнитном поле от 0 до ± 2.5 кОе, и диэлектрическая проницаемость ϵ (при 1 кГц, 1 МГц и 8.3 ГГц) 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 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x < 0.5$) – магнитно-мягкие ферромагнетики, чувствительные к слабому магнитному полю. Поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20\text{--}32$ Ое. Максимальная намагниченность наблюдалась у образца с $x = 0.35$. Для образцов с $0 \leq x \leq 0.4$ при $T = 300$ К на частоте 1 кГц $\epsilon \sim 17.6\text{--}248.6$, на частоте 1 МГц $\epsilon \sim 7.8\text{--}63.2$, а на частоте 8.3 ГГц $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$.

Ключевые слова: твердые растворы $\text{BiFeO}_3\text{--YMnO}_3$, мультиферроики, магнитное упорядочение, петли магнитного гистерезиса, магнитно-мягкие ферромагнетики, коэрцитивность, диэлектрическая проницаемость, магнитоэлектрические преобразователи

Введение

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, с другой стороны, ожидаются вполне конкретные практические применения в таких областях, как сенсорная техника, спинтроника, логические устройства [1–4].

Среди мультиферроиков наиболее интересным является BiFeO_3 . Установлено, что в чистом BiFeO_3 имеют место три температурных фазовых перехода:

ферроэлектрический ($T_{FE} \sim 1100$ К), антиферромагнитный ($T_N = 643$ К) и сегнетоэластический ($T_{SE} \sim 1193$ К) [2]. Этот высокотемпературный мультиферроик перспективен для практического применения. Но, как известно, он является антиферромагнетиком вследствие геликоидального магнитного упорядочения вдоль оси [111]. Чтобы BiFeO_3 проявил свойства мультиферроика и ферромагнетика, т.е. чтобы разрушить геликоидальную спиновую структуру, необходимо к объемному материалу приложить магнитное поле порядка 200 кОе [2]. Существуют различные способы разрушить геликоидальную структуру, например получение тонких пленок из BiFeO_3 [2,3].

В последние годы появилось много работ по разнообразным системам твердых растворов и пленок на основе этого материала [3–9]. В частности, выделяются комбинации твердых растворов BiFeO_3 и хорошо известных сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков со структурами типа перовскита (BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 и пр.) [5]. Другими видами систем являются соединения на основе BiFeO_3 с частичным замещением ионов Bi рядом трехвалентных (преимущественно редкоземельных) или двухвалентных ионов [6], а также с частичным замещением ионов Fe ионами Mn, Co или Cr [7].

Системы твердых растворов, где в качестве вторых компонентов к BiFeO_3 содержатся гексагональные манганиты hex-RMnO_3 , рассмотрены в работах [8,9]. Кроме того, в них достаточно подробно описаны структурные изменения в системе $\text{BiFeO}_3\text{--YMnO}_3$. В работе [8] исследованы также магнитные и электрические свойства твердых растворов и пленок $\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$.

Авторами [10] методом импульсного лазерного напыления были изготовлены тонкие пленки $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$ с концентрацией $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.15 на подложке (001) SrTiO_3 с буферным слоем $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки получились эпитаксиальными. При комнатной температуре были построены петли гистерезиса электрической поляризации в зависимости от напряженности электрического поля $P(E)$ и петли магнитного гистерезиса $M(H)$. Причем поляризация в поле напряженностью 300 кВ/см достигала значения $P = 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ в пленках с концентрацией $x = 0.1$ и порядка $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – с $x = 0.05$ и 0.15 . Максимальная намагниченность наблюдалась для $x = 0.1$, она уменьшалась для $x = 0.05$ и 0.15 , а самая низкая была у пленок BiFeO_3 .

BiFeO_3 и YMnO_3 являются мультиферроиками 1-го типа и антиферромагнетиками. В них сегнетоэлектричество проявляется при более высоких температурах, чем магнетизм. В пленках спонтанная поляризация P часто достигает величины $\sim 10\text{--}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Например, в пленке BiFeO_3 ($T_{FE} \sim 1100$ К, $T_N = 643$ К) вдоль оси [111] $P \sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [2,3], а в YMnO_3 ($T_{FE} \sim 914$ К, $T_N = 76$ К) $P \sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [8,11]. 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 твердых растворов (керамических образцов) состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$. Цель работы – выяснить особенности магнитных и диэлектрических свойств $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ в зависимости от концентрации x .

Приготовление образцов

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 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$ 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 спекали при $T = 1000^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 18 h.

Приготовление образцов для магнитных и диэлектрических измерений заключалось в шлифовании таблеток диаметром 8 mm до дисков толщиной $d = 1 \pm 0.002$ mm. Для диэлектрических измерений на торцы дисков серебряной краской наносили контакты диаметром 8 mm. Толщину и плоскостность поверхностей контролировали микрометром.

Экспериментальная часть

Рентгенофазовый анализ для всех значений $x > 0$, кроме перовскитовых пиков и пиков, соответствующих гексагональной структуре YMnO_3 , показал наличие третьей фазы – предположительно $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Наличие иных фаз (кроме фазы $R3c$) ранее было выявлено и в BiFeO_3 , спекавшемся при температуре 800°C в течение 10 min (хотя $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ образуются при температурах выше 925°C) [8,12].

Запись петель перемангничивания производили с помощью как вибрационного магнитометра LDJ-9500, так и 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.

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 $x = 0.2$ (3), 0.25 (4), 0.3 (5), 0.1 (6) и $x = 0.5$ (7). На рис. 1,б для той же системы приведены аналогичные петли магнитного гистерезиса, снятые при температуре $T = 300$ K. Как видим, по сравнению с результатами, полученными при $T = 110$ K, намагниченность образцов уменьшилась, но закономерность ее изменения в зависимости от состава осталась прежней.

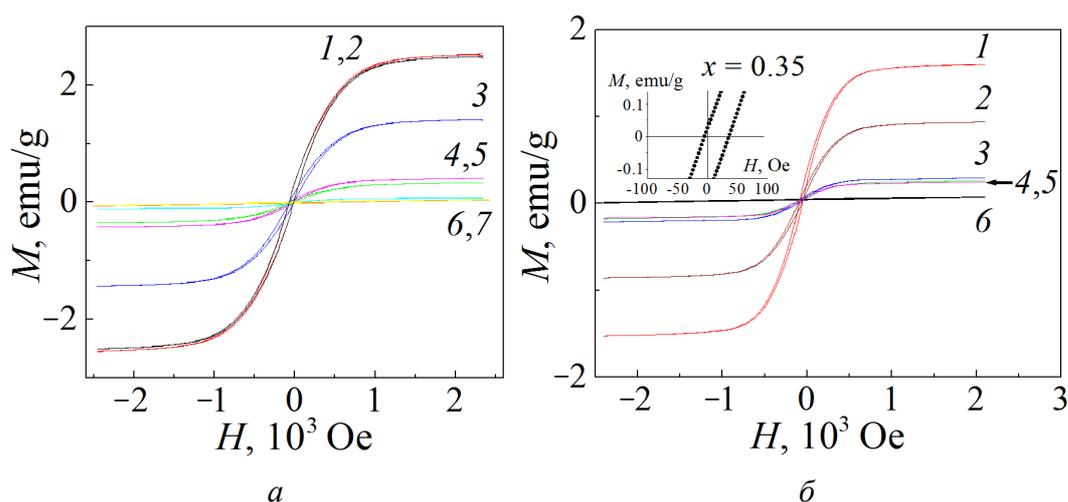


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса для образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, измеренные при $T = 110$ К (а) и 300 К (б) для различных значений x : а: петли 1, 2 – 0.35 (2 – для дополнительного образца), 3 – 0.2, 4 – 0.25, 5 – 0.3, 6 – 0.1, 7 – 0.5; б: 1 – 0.35, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4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

На вставке на рис. 1,б показан фрагмент петли гистерезиса для образца $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{YMnO}_3$. Несимметричность петли говорит о том, что в образце кроме ферромагнитной присутствует и антиферромагнитная фаза.

По ширине петель магнитного гистерезиса (рис. 2) можно сделать вывод, что составы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x < 0.5$) являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20-32$ Ое. Для образцов с $x = 0.2, 0.25$ и 0.35 по касательной к точке перегиба кривых $M(T)$ определены температуры ферромагнитного упорядочения, значения которых оказались довольно близкими – соответственно 548, 549 и 551 К. Это подтверждает, что за ферромагнетизм отвечает одна фаза.

Диэлектрические свойства образцов измеряли при комнатной температуре в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков диаметром 8 мм с помощью RLC-метров E7-8 (частота 1 кГц) и E7-12 (1 МГц). Диэлектрическую проницаемость ϵ_x определяли как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости ячейки с воздухом C_{air} :

$$\epsilon_x = C_x / C_{\text{air}} .$$

Здесь $C_x = \epsilon_x \epsilon_0 S / d$, $C_{\text{air}} = \epsilon_{\text{air}} \epsilon_0 S / d$, где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, S – площадь обкладок, d – расстояние между обкладками конденсатора. Эта формула справедлива, так как диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_{\text{air}} = 1$ с достаточной точностью. Кроме диэлектрической проницаемости ϵ приборы позволяют измерить тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_x$ и адмиттанс G_x – аналог проводимости. Результаты измерений приведены в таблице.

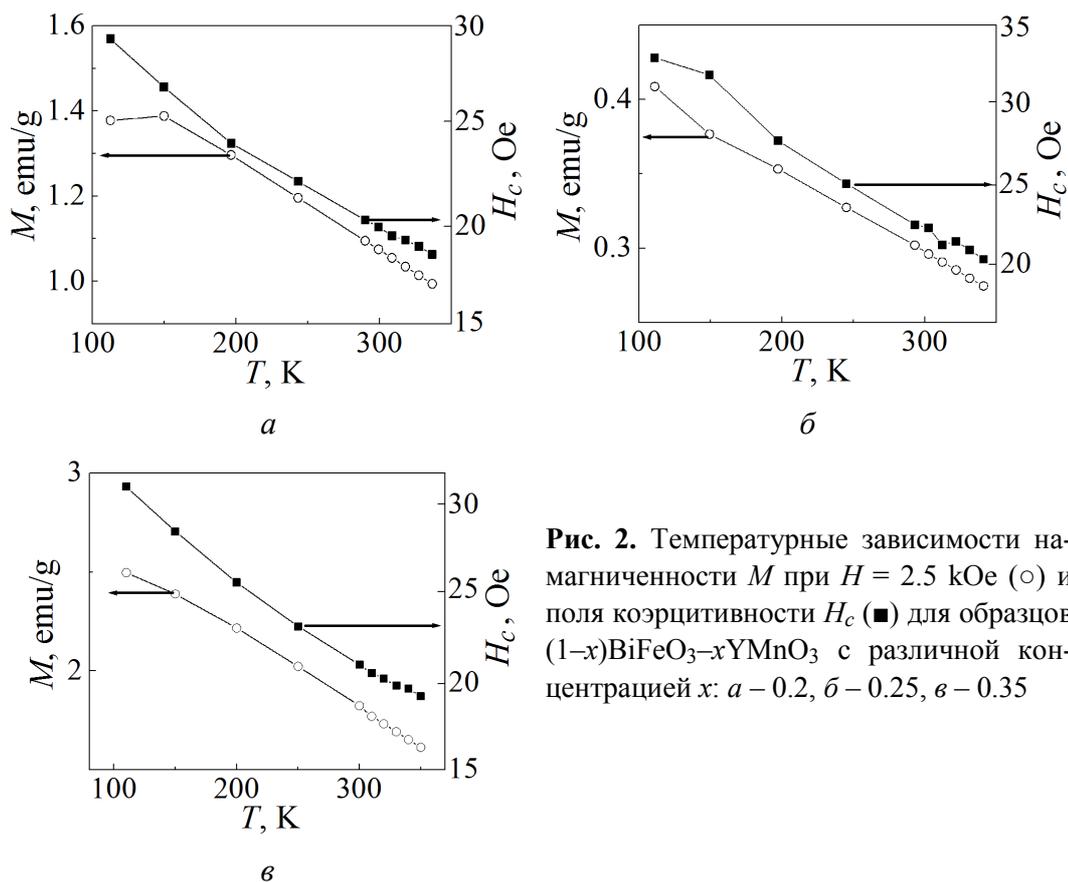


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M при $H = 2.5$ kOe (\circ) и поля коэрцитивности H_c (\blacksquare) для образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с различной концентрацией x : *а* – 0.2, *б* – 0.25, *в* – 0.35

Таблица

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	$\text{tg}\delta_x$	$G_x, \mu\text{Sm}$	C_x, pF	$C_{\text{air}}, \text{pF}$	$\varepsilon_x \pm \Delta\varepsilon$
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 ± 2
0.2	0.15	3.8	292.7	1.22	240 ± 10
0.25	0.17	3.65	147.2	1.22	120.7 ± 5
0.3	0.2	2.41	295.5	1.22	242.2 ± 0.3
0.35	0.1	3.25	185.6	1.22	152.1 ± 5
0.4	0.2	2.12	303.3	1.22	248.6 ± 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 ± 1.5
0.2	0.12	5.2	56.9	0.9	63.2 ± 3
0.25	0.12	4.6	28.9	0.9	32 ± 1.5
0.3	0.14	2.12	30.4	0.9	33.8 ± 1.5
0.35	0.12	3.25	20.3	0.9	22.6 ± 1
0.4	0.1	3.7	30.1	0.98	30.7 ± 1.5

Диэлектрическую проницаемость образцов ϵ состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ для значений $x = 0, 0.25$ и 0.35 измеряли и в области СВЧ на частоте $f_{\text{res}} = 8.3$ GHz. Оказалось, для данного состава $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$ независимо от величины x в предположении, что значения магнитной проницаемости μ_x в области СВЧ стремятся к единице*.

Обсуждение

В системе твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ за магнитное упорядочение могут отвечать как взаимодействие Дзялошинского (в чистом BiFeO_3) [2,13], так и суперобменные взаимодействия Fe–O–Fe, Fe–O–Mn и Mn–O–Mn [8]. Анализ кривых намагниченности $M(H)$ (см. рис. 1) позволяет сделать вывод, что в этой системе в диапазоне концентраций $0.1 < x < 0.5$ наблюдается ферромагнитное упорядочение. По данным работы [10], 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 этой же системы в данной работе показывает, что максимум намагниченности соответствует составу с $x = 0.35$.

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 $\sim 20\text{--}32$ Oe. Это подтверждает наш вывод о том, что такие материалы являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю. Данное свойство делает их перспективными для использования в устройствах переключения электрической поляризации магнитным полем и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем.

Для образца $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с $x = 0.35$, обладающего максимальной намагниченностью, диэлектрическая проницаемость ϵ , измеренная на частоте 1 kHz, оказалась ~ 152 . При той же частоте ϵ ($x = 0.35$) в 1.6 раз ниже, чем для образцов с $x = 0.3$ и 0.4 , но в 9 выше, чем для чистого BiFeO_3 ($\epsilon = 17.6 \pm 0.8$). На частоте 1 MHz эти отличия не столь значительны.

В перспективе, используя пленочную технологию, из этих материалов можно создавать магнитоэлектрические преобразователи или память, хранящую и записывающую информацию без использования электрических токов [3]. Следует отметить возрастающий интерес к RMnO_3 в области терагерцового излучения [14].

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.

* Результаты получены Д.Д. Татарчуком (НТУ «Киевский политехнический институт»).

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 $\sim 20\text{--}32$ Ое. Следовательно, они являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю.

3. Показано, что максимум намагниченности керамических объемных (в отличие от пленочных) образцов исследуемой системы 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 $\epsilon \sim 17.6\text{--}248.6$, на частоте 1 MHz $\epsilon \sim 7.8\text{--}63.2$, а на частоте 8.3 GHz $\epsilon \sim 4.3$.

1. *M. Fiebig*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. *A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland*, Phase Transitions **79**, 1019 (2006).
3. *А.П. Пятаков, А.К. Звездин*, УФН **182**, 593 (2012).
4. *C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan*, J. Appl. Phys. **103**, 031101 (2008).
5. *J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes*, Integrated Ferroelectrics **126**, 47 (2011).
6. *И.И. Макоед, А.Ф. Ревинский, В.В. Лозенко, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, А.М. Живулько, К.И. Янушкевич, В.В. Моцалков*, ФТТ **59**, 1514 (2017).
7. *В.С. Покатилов, В.С. Русаков, А.С. Сигов, А.А. Белик*, ФТТ **59**, 1535 (2017).
8. *S.N. Tripathy, K.K. Mishra, S. Sen, B.G. Mishra, Dhiren K. Pradhan, R. Palai, Dillip K. Pradhan*, J. Appl. Phys. **114**, 144104 (2013).
9. *А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская*, ФТТ **53**, 1523 (2011).
10. *Peng-Xiao Nie, Yi-Ping Wang, Ying Yang, Guo-Liang Yuan, Wei Li, Xue-Ting Ren*, Energy Harvesting and System **2**, 157 (2015).
11. *H. Sim, J. Oh, J. Jeong, M.D. Le, J.-G. Park*, Acta Cryst. **B72**, 3 (2016).
12. *В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скориков*, Journal of Siberian Federal University. Chemistry **5**, 146 (2012).
13. *И.Е. Дзялошинский*, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
14. *E.C. Standard, T. Stanislavchuk, A.A. Sirenko*, Phys. Rev. **B85**, 144422 (2012).

V.I. Mikhaylov, V.T. Dvoggii, A.I. Linnik,
Z.F. Kravchenko, V.I. Kamenev, N.N. Kulik,
A.V. Bondaruk, Yu.A. Legenkii, N.V. Davydeyko

MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITE MULTIFERROICS OF $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

The loops of magnetic hysteresis in the magnetic field ranging from 0 to ± 2.5 kOe and dielectric permittivity ϵ (at 1 kHz, 1 MHz and 8.3 GHz) of composite multiferroics of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) are studied. The ceramic samples of solid solutions are obtained by nitrate technology. It is found that compositions of $(1-x)\text{BiFeO}_3-$

$-x\text{YMnO}_3$ ($0.1 < x < 0.5$) are magnetically-soft ferromagnetics that are sensitive to a weak magnetic field. The coercive field is $H_c \sim 20\text{--}32$ Oe. The maximum magnetization has been observed in the sample characterized by $x = 0.35$. The permittivity ε at $T = 300$ K at the frequency of 1 kHz, 1 MHz and 8.3 GHz is equal to 17.6–248.6, 7.8–63.2 and 4 ± 0.3 , respectively (the data are presented for the samples with $0 \leq x \leq 0.4$).

Keywords: solid solutions of $\text{BiFeO}_3\text{--MnO}_3$, multiferroics, magnetic ordering, magnetic hysteresis loops, soft ferromagnets, coercivity, dielectric permeability, magnetoelectric converters

Fig. 1. Magnetic hysteresis loops in the samples of $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$ measured at $T = 110$ K (*a*) and 300 K (*b*) at varied x : *a*: loops 1, 2 – 0.35 (2 – additional sample), 3 – 0.2, 4 – 0.25, 5 – 0.3, 6 – 0.1, 7 – 0.5; *b*: 1 – 0.35, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.1, 6 – 0.5. The inset: a fragment of the hysteresis loop of $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{YMnO}_3$

Fig. 2. Temperature dependences of magnetization M at $H = 2.5$ Oe (\circ) and coercive field H_c (\blacksquare) in the samples of $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$ at varied concentration x : *a* – 0.2, *b* – 0.25, *c* – 0.35