

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

В.Т. Довгий

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: vladimirdovgii@gmail.com*

Н.Н. Кулик, А.В. Боднарчук

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина

Д.Д. Татарчук

*Национальный технический университет Украины «КПИ» им. И. Сикорского
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина*

Статья поступила в редакцию 9 апреля 2019 г., после переработки 5 июня 2019 г.,
опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

Изучены петли магнитного гистерезиса, полученные в магнитном поле от 0 до $\pm 2,5$ кЭ, 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 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0,1 < x < 0,5$) — магнитомягкие ферромагнетики, чувствительные к слабому магнитному полю. Поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20\text{--}32$ Э. 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 $\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, мультиферроики, петли магнитного гистерезиса, магнитомягкие ферромагнетики.

Введение

Развитие микроэлектроники в области 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 имеются три температурных фазовых перехода: ферроэлектрический ($T_{FE} \sim 1083$ К), антиферромагнитный ($T_N = 643$ К) и сегнетоэластический ($T_{SE} \sim 1193$ К) [2]. Однако существ-

ование пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа с периодом, несоизмерным периоду кристаллической структуры, обнуляет линейные магнитоэлектрические свойства при усреднении по объему. Существуют различные способы разрушения или подавления спиновой циклоиды, 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 и др.) [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 [8,9]. В работе [8] достаточно подробно описаны структурные изменения в системе $\text{BiFeO}_3\text{-YMnO}_3$, но не проведены исследования магнитных и электрических свойств. Авторами работы [9] методом импульсного лазерного напыления были изготовлены тонкие пленки $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с концентрацией $x = 0, 0,05, 0,1$ и $0,15$ на подложке $(001)\text{SrTiO}_3$ 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 $P = 15 \text{ мкКл/см}^2$ в пленках с концентрацией $x = 0,1$ и порядка 10 мкКл/см^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 $\sim 10\text{--}150 \text{ мкКл/см}^2$. Например, в пленке BiFeO_3 ($T_{FE} = 1083 \text{ К}$, $T_N = 643 \text{ К}$) вдоль оси $[111]$ $P \sim 60 \text{ мкКл/см}^2$ [2,3], а в YMnO_3 ($T_{FE} \sim 950 \text{ К}$, $T_N = 77 \text{ К}$) $P \sim 5 \text{ мкКл/см}^2$ [9,10]. 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_2O_4 и карбонильного железа 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 $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Продукты синтеза после перетирки были спрессованы в таблетки диаметром 8 мм

и толщиной $d = 1,5 \text{ мм}$. Таблетки спекались при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 18 ч.

Приготовление образцов для магнитных и диэлектрических измерений заключалось в сошлифовывании таблеток диаметром 8 мм до дисков толщиной $d = (1 \pm 0,002) \text{ мм}$. Для диэлектрических измерений на торцы дисков серебряной краской наносились контакты диаметром 8 мм. Толщину и плоскопараллельность поверхностей контролировали микрометром.

Экспериментальная часть

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$). РФА для всех значений x показал образование фаз со структурой перовскита и небольшое количество примесной фазы $\sim 5\text{--}10\%$, предположительно Bi_2FeO_9 . В диапазоне температур $5\text{--}950 \text{ К}$ данная фаза демонстрирует парамагнитное поведение [11].

Запись петель перемагничивания производилась как с помощью вибрационного магнитометра LDJ-9500, так и индуктивно-частотной установки. 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).

На 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 $H = 2,5 \text{ кЭ}$ следуют образцы с $x = 0,2$ (петля 3), $x = 0,25$ (петля 4), $x = 0$ (петля 5), $x = 0,1$ (петля 6) и $x = 0,5$ (петля 7). На рис. 1(б) для той же системы приведены аналогичные петли магнитного гистерезиса, снятые при температуре $T = 300 \text{ К}$. Видно, что по сравнению с результатами, полученными при $T = 110 \text{ К}$, 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 $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{YMnO}_3$. Несимметричность петли гистерезиса свидетельствует о том, что в образце кроме ферромагнитной фазы присутствует и антиферромагнитная.

По ширине петель магнитного гистерезиса (см. рис. 2) можно сделать вывод, что $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0,1 < x < 0,5$) являются магнитомягкими ферромагнетиками, поле коэрцитивности H_c для них составляет $\sim 20\text{--}32 \text{ Э}$.

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 — $548, 549$ и 551 К . Эти данные подтверждают, что за ферромагнетизм отвечает одна и та же фаза.

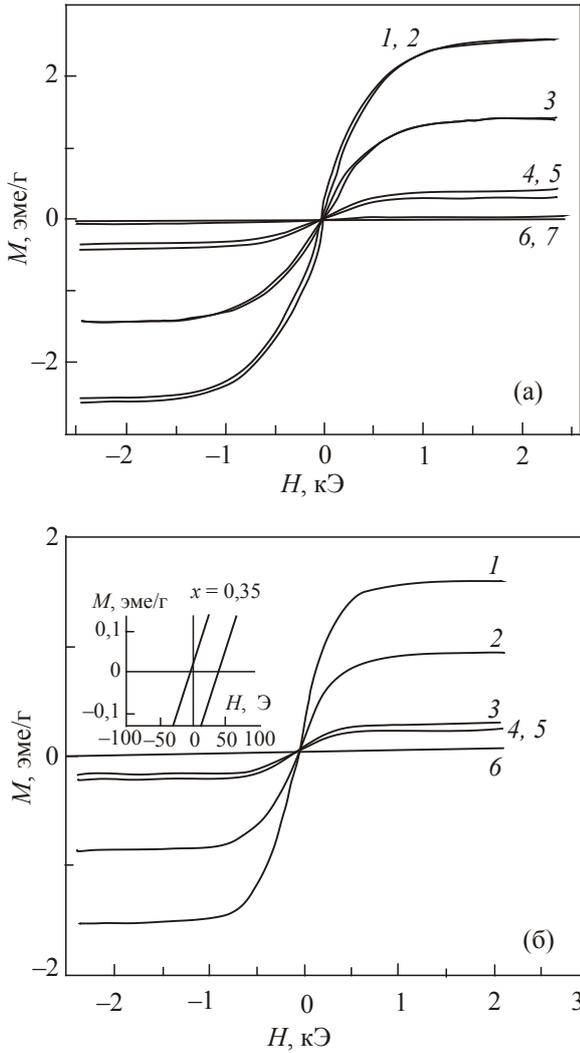


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса для образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, измеренные при $T = 110$ К (а) и 300 К (б) для различных значений x : (а) — 0,35 (1, 2) (2 — для дополнительного образца), 0,2 (3), 0,25 (4), 0,3 (5), 0,1 (6), 0,5 (7); (б) 0,35 (1), 0,2 (2), 0,25 (3), 0,3 (4), 0,1 (5), 0,5 (6). На вставке показан фрагмент петли гистерезиса для образца $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{YMnO}_3$.

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

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

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 и d — расстояние между обкладками конденсатора. Эта формула справедлива, так как с достаточной точностью диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_{\text{air}} = 1$. Кроме диэлектриче-

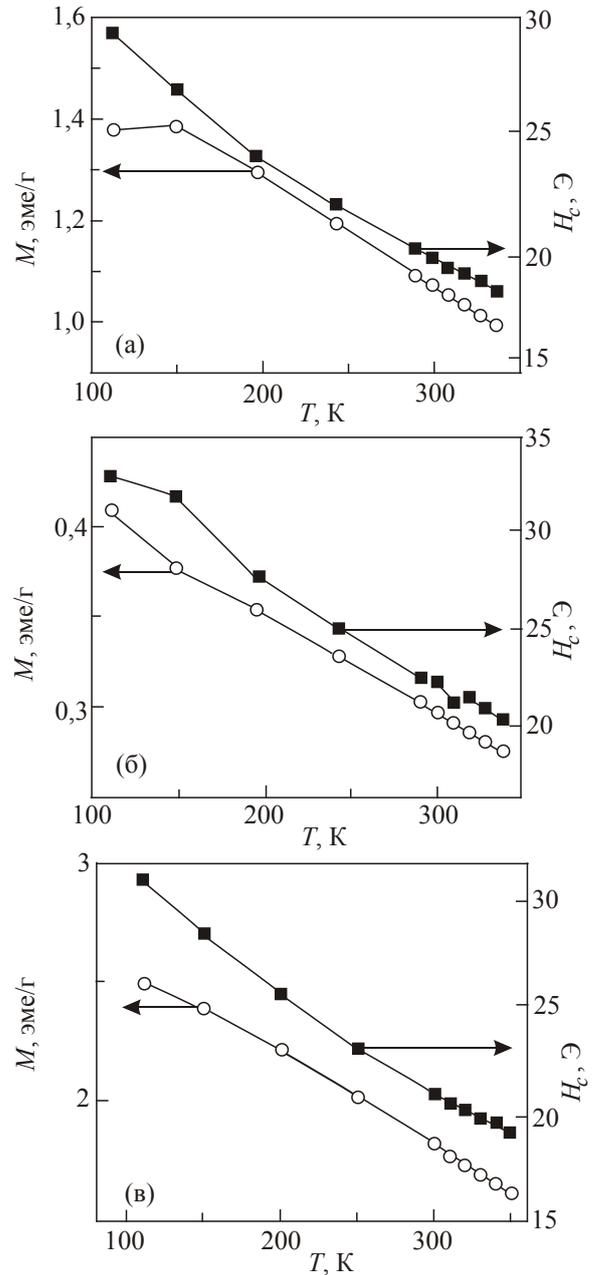


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M при $H = 2,5$ кЭ (\circ) и поля коэрцитивности H_c (\blacksquare) для $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ с различной концентрацией x : 0,2 (а), 0,25 (б), 0,35(в).

ской проницаемости ϵ приборы позволяют измерить тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и адмиттанс G — аналог проводимости. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Диэлектрическая проницаемость образцов ϵ состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ для значений $x = 0; 0,25$ и $0,35$ измерялась и в области СВЧ на частоте $f_{\text{res}} = 8,3$ ГГц. 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.

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

x	$\text{tg}\delta_x$	G_x , мкСм	C_x , пФ	C_{air} , пФ	$\epsilon_x \pm \Delta\epsilon$
1 кГц					
0	0,16	1,23	21,5	1,22	$17,6 \pm 0,8$
0,10	0,20	1,93	51,5	1,22	$42,2 \pm 2$
0,20	0,15	3,80	292,7	1,22	240 ± 10
0,25	0,17	3,65	147,2	1,22	$120,7 \pm 5$
0,30	0,20	2,41	295,5	1,22	$242,2 \pm 10$
0,35	0,10	3,25	185,6	1,22	$152,1 \pm 5$
0,40	0,20	2,12	303,3	1,22	$248,6 \pm 10$
1 МГц					
0	0,07	0,2	7,0	0,9	$7,8 \pm 0,5$
0,10	0,10	5,40	28,9	0,9	$32,2 \pm 1,5$
0,20	0,12	5,20	56,9	0,9	$63,2 \pm 3$
0,25	0,12	4,60	28,9	0,9	$32 \pm 1,5$
0,30	0,14	2,12	30,4	0,9	$33,8 \pm 1,5$
0,35	0,12	3,25	20,3	0,9	$22,6 \pm 1$
0,40	0,10	3,70	30,1	0,9	$33,4 \pm 1,5$

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) [2,12], так и суперобменные взаимодействия Fe-O-Fe , Fe-O-Mn и Mn-O-Mn [6,7]. 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 [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 этой же системы в данной работе показывает, что максимум намагниченности соответствует составу с $x = 0,35$. Преимущество образцов этой композиционной системы в том, что они достигают намагниченности насыщения в малых магнитных полях и величина намагниченности значительно больше, чем образцов с частичным замещением ионов висмута рядом трехвалентных (преимущественно редкоземельных) или двухвалентных ионов, а также с частичным замещением ионов Fe. Как видно на 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 $\sim 20-32$ Э. 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.

Выводы

1. Обнаружено ферромагнитное упорядочение в системе твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ в диапазоне концентраций $0,1 < x < 0,4$.
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 $\sim 20-32$ Э. Следовательно, они являются магнитомягкими 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 кГц составляет $\sim 17,6-248,6$, на частоте 1 МГц $\sim 7,8-63,2$, а на частоте 8,3 ГГц $\sim 4,3$.

1. M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
2. A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, and 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, and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
5. J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, *Integr. Ferroelect.* **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. Мошталков, *ФТТ* **59**, 1514 (2017).

7. В.С. Покатилов, В.С. Рушаков, А.С. Сигов, А.А. Белик, *ФТТ* **59**, 1535 (2017).
8. А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабилов, А.Г. Рудская, *ФТТ* **53**, 1523 (2011).
9. Peng-Xiao Nie, Yi-Ping Wang, Ying Yang, Guo-Liang Yuan, Wei Li, and Xue-Ting Ren, *Energy Harvest. System* **2**, 157 (2015).
10. H. Sim, J. Oh, J. Jeong, M.D. Le, and J.-G. Park, *Acta Crystallogr. B* **72**, 3 (2016).
11. R. Kofenstein, T. Buttler, and S.G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **217**, 50 (2014).
12. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).

Для зразків з $0 < x < 0,4$ при $T = 300$ К на частоті 1 кГц $\epsilon \sim 17,6-248,6$, на частоті 1 МГц $\epsilon \sim 7,8-63,2$, а на частоті 8,3 ГГц $\epsilon \sim 4 \pm 0,3$.

Ключові слова: тверді розчини $\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, мультифероїки, петлі магнітного гістерезису, магнітом'які феромагнетики.

Magnetic and dielectric properties of solid solutions of multiferroics $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

V.T. Dovgii, N.N. Kulyk, A.V. Bodnaruk, and D.D. Tatarchuk

Магнітні та діелектричні властивості твердих розчинів мультифероїків $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

В.Т. Довгий, М.М. Кулик, А.В. Боднарчук, Д.Д. Татарчук

Вивчено петлі магнітного гістерезису, які отримано у магнітному полі від 0 до $\pm 2,5$ кЕ, та діелектрична проникність ϵ (при 1 кГц, 1 МГц та 8,3 ГГц) композиційних мультифероїків $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0 < x < 0,5$). Керамічні зразки твердих розчинів виготовлено за нітратною технологією. Встановлено, що сполуки $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0,1 < x < 0,5$) — магнітом'які феромагнетики, які чутливі до слабого магнітного поля. Поле коерцитивності H_c для них становить $\sim 20-32$ Е. Максимальна намагніченість спостерігалась у зразка з $x = 0,35$.

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 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($0 < x < 0.5$) are magnetically-soft ferromagnetics that are sensitive to a weak magnetic field. The coercive field is $H_c \sim 20-32$ 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 $\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$, multiferroics, magnetic hysteresis loops, soft ferromagnets.