

04,06

Температурно-частотная зависимость диэлектрического отклика в мультиферроике LuFe_2O_4

© Г.М. Гаджиев¹, А.Г. Гамзатов^{1,¶}, Р.А. Алиев¹, Н.С. Абакарова¹, Л.Л. Эмирасланова²,
М.Н. Маркелова³, А.Р. Кауль³

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ 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 LuFe_2O_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 ~ 150 –350 К и частот ~ 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 LuFe_2O_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 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 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 LuFe_2O_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 LuFe_2O_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 $\varepsilon(T)$ LuFe_2O_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 LuFe_2O_4 вблизи температуры магнитного упорядочения (~ 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 ϵ' и мнимой ϵ'' 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 LuFe_2O_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 ~ 30 до 60 МГц кривые $\epsilon'(T)$ демонстрируют отрицательное значение α_ϵ 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 ϵ' 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 ΔT_σ , определенной как

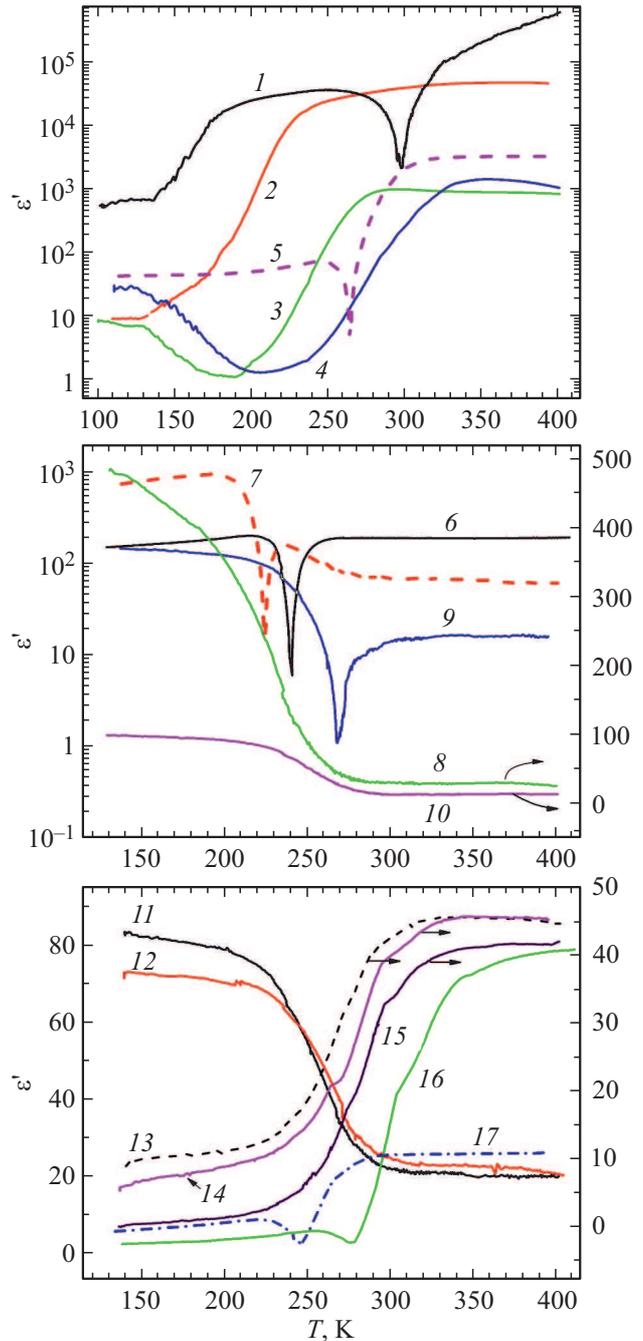


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости LuFe_2O_4 при разных ac -частотах измерительного напряжения. 1 — 20 Гц; 2 — 5 кГц; 3 — 50 кГц; 4 — 500 кГц; 5 — 5 МГц; 6 — 30 МГц; 7 — 35 МГц; 8 — 40 МГц; 9 — 45 МГц; 10 — 50 МГц; 11 — 55 МГц; 12 — 60 МГц; 13 — 65 МГц; 14 — 70 МГц; 15 — 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

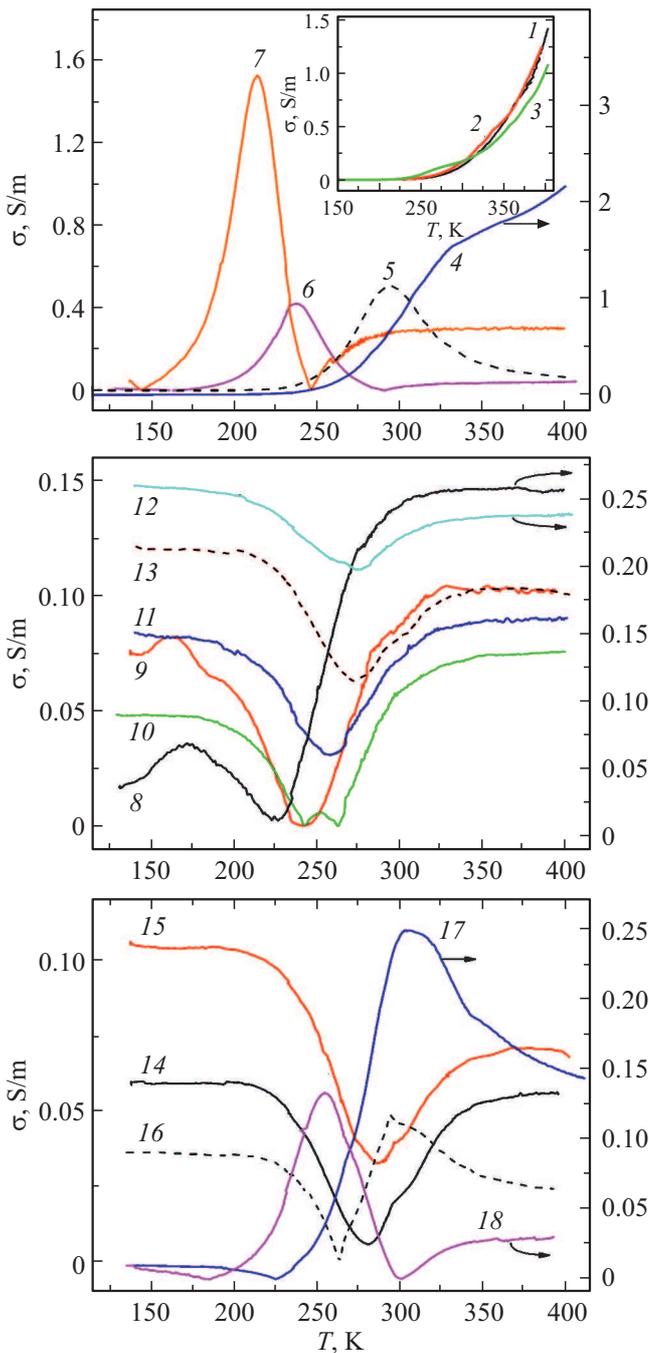


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электрической проводимости LuFe_2O_4 при разных ac -частотах измерительного напряжения. 1 — 20 Hz; 2 — 5 kHz; 3 — 50 kHz; 4 — 500 kHz; 5 — 5 MHz; 6 — 30 MHz; 7 — 35 MHz; 8 — 40 MHz; 9 — 45 MHz; 10 — 50 MHz; 11 — 55 MHz; 12 — 60 MHz; 13 — 65 MHz; 14 — 70 MHz; 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 ~ 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 ϵ и σ для большинства ферритов может быть выражена с помощью релаксационных формул [15]:

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

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

значки s и d соответствуют значениям при очень низкой, и высокой частотах. Время релаксации τ представляет собой характеристическую временную постоянную феррита. В формуле (1) при увеличении ω 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 LuFe_2O_4 указывает Maglione и др. [18], которые объясняют происхождение максимума температурной зависимости тока деполяризации термоопустошением ловушек электронов. Такими

ловушками в LuFe_2O_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 τ — время релаксации заполнения глубокого уровня. Поскольку τ уменьшается с увеличением температуры ($\tau \propto \exp(\Delta E/kT)$, ΔE — 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 LuFe_2O_4 характеризуется прыжковым механизмом ниже ~ 320 К [9,11]. Логично предположить, что максимум на $\sigma(T)$ возникает, когда частота перескоков электронов между Fe^{+2} и 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. ΔE 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 эВ соответственно, что близко к значению 0,29 эВ, полученному в [3]. τ_m определялось из условия $\omega\tau = 1$, выполняющегося для максимума $\sigma(T)$.

Учитывая имеющийся в литературе диспут [3,9,11] относительно природы высокого значения ϵ для LuFe_2O_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 $\tau \geq \tau_M$, τ_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 τ_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 α_ϵ 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 LuFe_2O_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 LuFe_2O_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