

05  
**Отрицательная динамическая диэлектрическая проницаемость керамического мультиферроика  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  с кислородной нестехиометрией при совместном воздействии температуры и электрического поля**

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

<sup>1</sup> Институт физики ДФИЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет,  
Москва, Россия

E-mail: hadzhygm@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Представлены температурные зависимости (в диапазоне температур 100–380 К) диэлектрической постоянной и электропроводности керамического мультиферроика  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  с кислородной нестехиометрией, измеренные на переменном токе (1, 10, 100 kHz, 1 MHz) и в статическом электрическом поле (0–7.1 V/mm). Обсуждается закономерность инверсии знака динамической диэлектрической проницаемости, обусловленной проявлением в образцах твердотельной индуктивности.

**Ключевые слова:** отрицательная диэлектрическая проницаемость, твердотельная индуктивность, мультиферроик.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51656.30s

Высокие требования к устройствам записи и хранения данных высокой плотности, инициировали у научного сообщества интерес к поиску и исследованию функциональных материалов, в которых намагниченность может быть изменена статическим электрическим полем и наоборот. К числу таких материалов относится мультиферроидное соединение  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при температуре  $\sim 340$  К в данных соединениях возникает зарядовое упорядочение (ЗУ), а при  $T \approx 240$  К — магнитное упорядочение (возникновение намагниченности вследствие упорядочения магнитных моментов катионов железа в соединении) [1–6]. Соединение  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  привлекает внимание исследователей из-за необычного механизма возникновения электрической поляризации, обусловленного процессами электронной корреляции и геометрической фрустрацией зарядов ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) в области температур между 350 и 500 К [1]. Близость температур зарядового и магнитного упорядочений к комнатной делает мультиферроик  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  многообещающим материалом для применения в вышеуказанных приложениях.

В литературе нет полного согласия относительно мультиферроидных свойств  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [7–10] несмотря на большой объем экспериментальных фактов, указывающих на взаимосвязь зарядового и магнитного упорядочений в этом соединении [3,11,12]. В вводной части работы [13] проведен обзор последних исследований, где раскрываются актуальные проблемы физики мульт

тиферроизма в соединениях  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Для краткого ознакомления с положением дел в этой области, отсылаем читателя к этой статье. Диэлектрические свойства  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  определяются балансом между поляризацией и проводимостью, обусловленной двойным обменом зарядами между катионами железа разной валентности ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) [14]. Отклонение от кислородной стехиометрии  $\delta$ , температура  $T$ , электрическое поле  $E$  и частота измерительного поля  $\omega$  являются факторами, нарушающими этот баланс, а значит, и саму мультиферроичность  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [11,15]. Для установления влияния внешних воздействий на параметры материалов на основе соединения  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  важно исследовать их диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и электропроводность как функции вышеперечисленных параметров.

Известно, что динамическая диэлектрическая проницаемость, в отличие от статической ( $\omega \rightarrow 0$ ), может иметь не только положительное, но и отрицательное значение [16,17]. На данный момент в работах, посвященных исследованию зависимости  $\epsilon(T, E = \text{const}, \omega = \text{const})$  составов  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  как поликристаллического, так и монокристаллического вида, ничего не сообщалось об отрицательной диэлектрической постоянной в определенных областях параметров. Возможно, авторы [8], исследовавшие образцы, подготовленные с применением технологии, аналогичной нашей, не обнаружили инверсии знака на температурно-частотной зависимости  $\epsilon$  из-за меньших значений измерительного переменного и постоянного электрического полей. Важно отметить,

что они не рассматривают температурную область выше комнатной.

В настоящей статье мы сообщаем о закономерностях инверсии знака динамической диэлектрической постоянной керамического  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$  с кислородной нестехиометрией при совместном воздействии температуры ( $T = 100\text{--}380\text{ K}$ ) и электрического поля ( $E = 0\text{--}7.1\text{ V/mm}$ ).

В работе использовались керамические образцы  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , подготовленные по методике так называемого „бумажного синтеза“. На начальном этапе синтеза происходит растворная гомогенизация — готовим стехиометрический раствор нитратов всех катионов, которые входят в состав образца. Далее этим раствором пропитывали обеззоленные бумажные фильтры. После этого они высушиваются и сжигаются. Полученная при этом зола отжигается на воздухе при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Затем золу перетирают и спрессовывают в таблетки диаметром  $\sim 6\text{ mm}$  и толщиной около  $1.5\text{ mm}$  [18]. На противоположные грани круглого сечения методом магнетронного распыления были нанесены серебряные контакты диаметром  $3\text{ mm}$ . Измерения выполнены на LCR-измерителях АМ-3001 (АКТАКОМ) и Е7-12. Скорость нагрева образцов имела величину  $\sim 2\text{ K/min}$ . Температура контролировалась медь-константановой термопарой, ошибка измерения температуры в области  $100\text{--}350\text{ K}$  не превышала  $1\text{ K}$ . Амплитуда тестирующего синусоидального напряжения составляла  $0.25\text{ V}$ . Реальная часть комплексной диэлектрической проницаемости объектов исследования определялась как отношение измеренной электрической емкости  $C$  образца к геометрической емкости контактов к нему  $C_0$ , а мнимая часть — через удельную электропроводность ( $\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega$ ,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon''$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости). Исследовались образцы  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4\pm\delta}$  с разным индексом кислородной нестехиометрии ( $\delta = 0.07$  и  $-0.05$ ), обозначенные в дальнейшем KL-1 и KL-2, соответственно. Положительное значение  $\delta$  означает более окисленное состояние  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ , т.е. соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 1$ ; отрицательное значение  $\delta$  означает более восстановленное состояние  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ , т.е.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < 1$ .

На рис. 1, 2 представлены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности KL-1 и KL-2, измеренные в постоянном электрическом поле и без поля при разных частотах тестового сигнала. Зависимости  $\epsilon(T)$  для KL-1 и KL-2 на всех частотах измерительного переменного напряжения без внешнего поля проходят через выраженный максимум при увеличении температуры в области  $\sim 200\text{--}380\text{ K}$ . При этом полуширина максимумов  $\epsilon(T)$  кислород-дефицитного образца KL-2 заметно шире, чем у кислород-избыточного образца KL-1. Отличительной особенностью результатов измерений является обнаружение большой отрицательной диэлектрической проницаемости и ее частотной дисперсии в используемом

Характеристики температурных спектров диэлектрической проницаемости  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  с избытком (KL-1) и дефицитом (KL-2) кислорода

Образец	$\omega$ , kHz	$T_{\max}$ , K $U=0\text{ V}$	$T_{\max}$ , K $U=5\text{ V}$	$T_{\text{inv}}$ , K $U=0\text{ V}$	$T_{\text{inv}}$ , K $U=5\text{ V}$	$T_{\text{inv}}$ , K $U=8\text{ V}$
KL-1	1	308	164	335	267	—
	10	304	251	325	261	—
	100	310	254	328	260	—
	1000	270	268	289	289	—
KL-2	1	328	—	379	260	239
	10	334	—	380	266	239
	100	334	—	373	268	239
	1000	310293	312	310	310	

диапазоне  $\omega$ . Положения максимумов ( $T_{\max} \approx 308\text{ K}$ ) и инверсии знака ( $T_{\text{inv}} \approx 330\text{ K}$ ) температурных спектров  $\epsilon(T)$  при частотах меньше  $1\text{ MHz}$  без поля (рис. 1) не претерпевают заметных изменений при увеличении  $\omega$ . Приложение постоянного электрического поля поверх измерительного синусоидального, приводит к сдвигу положения максимума и точки инверсии знака  $\epsilon$  в сторону низких температур на зависимости  $\epsilon(T)$  для  $\omega < 1\text{ MHz}$  (рис. 1).

Для кислород-дефицитного образца KL-2 (рис. 2) наблюдается похожая картина, смещение  $T_{\text{inv}}$  с увеличением электрического поля происходит по закону  $T_{\text{inv}} = T_0 - 34.3U + 2.1U^2$  ( $T_0 = T_{\text{inv}}$  при  $U = 0$ ) на частотах меньше  $1\text{ MHz}$ . Характеристики кривых  $\epsilon(T, E = \text{const}, \omega = \text{const})$  для KL-1 и KL-2 приведены в таблице. Следует обратить внимание на зависимости  $\epsilon(T, E, \omega)$  при  $E = 5.7\text{ V/mm}$  (что соответствует приложенному к образцу напряжению  $8\text{ V}$ ) на частотах  $1$  и  $10\text{ kHz}$  (рис. 2): с повышением температуры в области  $\sim 239\text{--}300\text{ K}$  диэлектрическая проницаемость становится отрицательной и резко увеличивается по абсолютному значению, проходя через острый максимум при  $T = 243\text{ K}$  (температура магнитного упорядочения) для частот  $1$  и  $10\text{ kHz}$ . На частоте  $1\text{ MHz}$  включение постоянного электрического поля приводит к незначительному уменьшению значения  $\epsilon(T)$  для KL-1 и KL-2 в области максимума. В целом характер зависимости  $\epsilon(T)$  для KL-1 и KL-2 занимает промежуточное положение между  $\epsilon(T)$  для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом и сегнетоэлектриков-релаксоров.

Температурно-частотные зависимости  $\sigma$  для KL-1 и KL-2 при  $U = 0$  имеют типично полупроводниковый характер [16]. При низких температурах ( $T < 250\text{ K}$ )  $\sigma$  не зависит от температуры, а при  $T > 250\text{ K}$  на  $\sigma$  практически не влияет частота измерительного напряжения меньше  $1\text{ MHz}$ . На частоте  $1\text{ MHz}$   $\sigma(T)$  для KL-1 и KL-2 демонстрирует тенденцию к формированию

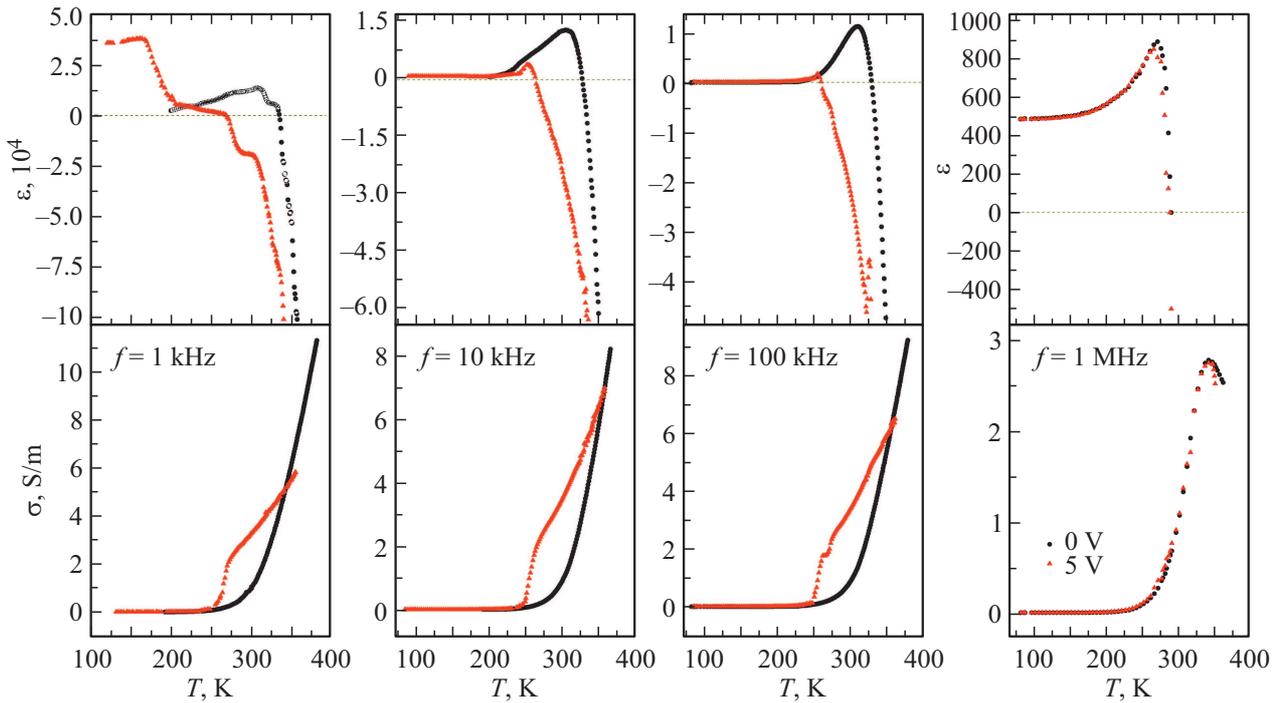


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ . Указаны частоты измерительного синусоидального напряжения  $f$  и значения постоянного напряжения (в поле последнего графика).

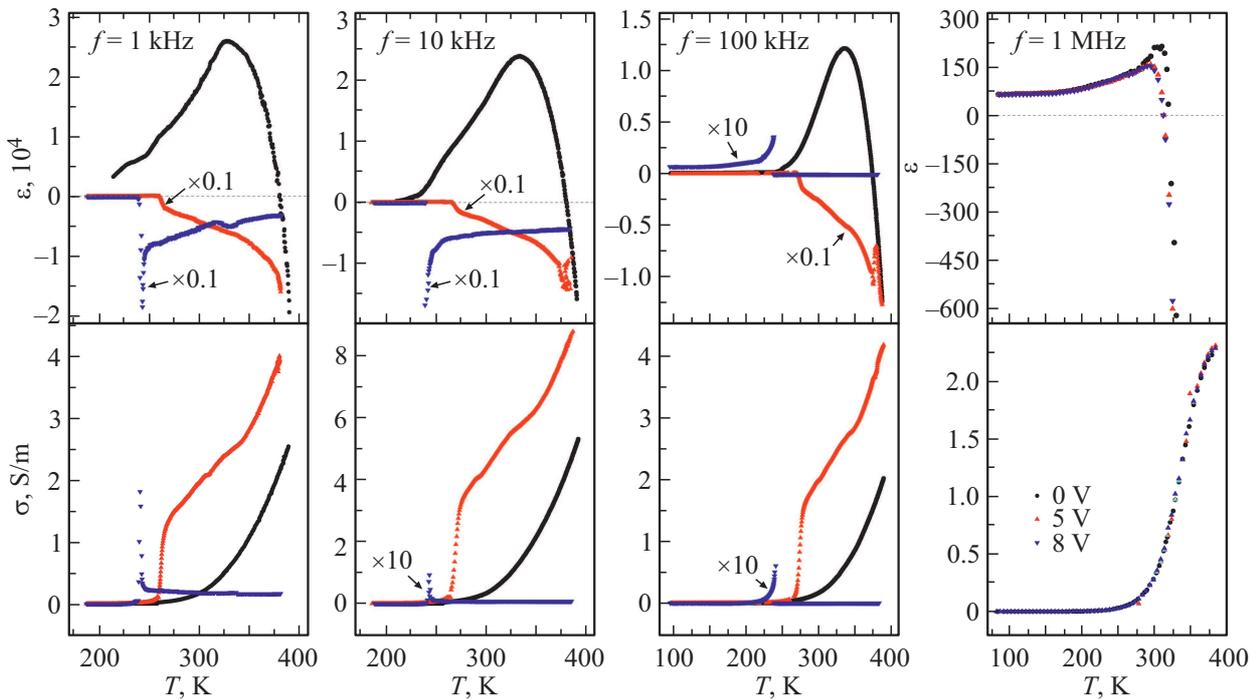


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ . Указаны частоты измерительного синусоидального напряжения  $f$  и значения постоянного напряжения (в поле последнего графика).

выраженного пика. Наложение электрического поля приводит к существенной модификации  $\sigma(T)$  кроме случая  $\omega = 1 \text{ MHz}$ .

Отрицательная емкость проявляется в структурах с инерционно-релаксационной проводимостью при усло-

вии, что реактивная составляющая полной проводимости превышает максвелловский ток смещения [17]. Поскольку в диэлектриках проводимость носит поляронный характер, она может „отставать“ от приложенного поля при более низкой частоте  $E(t)$ , чем в полупроводни-

ках [16]. Такая проводимость характерна для образцов с индуктивным типом импеданса (отставание тока по фазе от  $E(t)$ ). Следовательно, в таких структурах данные об индуктивности могут быть получены исходя из значений отрицательной емкости. При замещении параллельной цепочки из элементов  $R$  и  $C$  (эквивалентной образцу при емкостном типе импеданса) последовательной схемой с элементами  $R$  и  $L$  (моделирующей индуктивные свойства образца) можно показать [19], что  $L = R^2(-C)/(1 + \omega^2 R^2 C^2)$ . При  $\omega RC \ll 1$  индуктивность можно приблизить функцией  $L = R^2(-C)$ , а для  $\omega RC \gg 1$  получаем оценку  $L = 1/\omega^2(-C)$ .

Индуктивность кроме размеров и формы образца зависит также и от магнитной проницаемости материала  $\mu = B/B_0$  ( $B, B_0$  — магнитная индукция в веществе и вакууме соответственно), которая характеризует магнитные свойства среды. Следовательно, нельзя исключить механизм, при котором формирование острого (по абсолютной величине) максимума  $\varepsilon(T)$  для частот 1 и 10 kHz при  $U = 8$  V (рис. 2), кроме прочих причин, происходит также и вследствие развития магнитного упорядочения в образце. На эту мысль наводят совпадение температуры данного максимума  $T = 243$  K с температурой магнитного упорядочения и пропорциональность  $(-C) \propto L \propto B$ . Тогда уместно предположить, что всплески  $\varepsilon(T)$  (для  $\omega = 1$  и 10 kHz,  $U = 8$  V), наблюдаемые при  $T \approx 240$  K (рис. 2), обусловлены движением границ доменов электрической поляризации с характерным временем релаксации, соизмеримым с полупериодом тестового сигнала [8]. Ясно, что когда четверть периода измерительного напряжения на частоте 100 kHz много меньше времени релаксации данного механизма проводимости, то она (проводимость) будет вносить вклад в поляризацию, как это и видно на рис. 2 для  $\varepsilon(T)$  в окрестности температуры 240 K.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об опосредованной взаимосвязи статического электрического поля и магнитных свойств мультиферроика  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$  ( $\delta = -0.05$ ). Подбором величин электрического поля (от 0 до  $\sim 7.1$  V/mm, что соответствует приложенному к образцу напряжению 0–10 V), температуры ( $\sim 250$ –400 K) и частоты измерительного напряжения можно контролируемым способом менять индуктивные свойства керамик и тонких пленок  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Полученные результаты создают предпосылки возможности использования данных материалов в элементах памяти, а также использования их в качестве твердотельных индуктивностей при планарной технологии производства интегральных микросхем.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, Sh. Mori, Y. Horibe, H. Kitō. *Nature* **436**, 1136 (2005). doi: 10.1038/nature04039
- [2] J. Wen, G. Xu, G. Gu, S.M. Shapiro. *Phys. Rev. B* **80**, 020403R (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.020403>
- [3] M. Angst, R.P. Hermann, A.D. Christianson, M.D. Lumsden, C. Lee, M.-H. Whangbo, J.-W. Kim, P.J. Ryan, S.E. Nagler, W. Tian, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227601 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227601>.
- [4] M.A. Subramanian, T. He, J. Chen, N.S. Rogado, T.G. Calvarrese, A.W. Sleight. *Adv. Mater.* **18**, 1737 (2006). doi:10.1002/adma.200600071
- [5] Г.М. Гаджиев, А.Г. Гамзатов, Р.А. Алиев, Н.С. Абакарова, Л.Л. Эмирасланова, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль. *ФТТ* **62**, 5, 678 (2020).
- [6] A.G. Gamzatov, G.M. Gajiev, R.A. Aliev, L.L. Emiraslanova, A.R. Kaul, M. Markelova, S.C. Yu. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 9, 092902 (2018).
- [7] R.C. Rai, J. Pawlak, J. Hinz, M. Pascolini, M. De Marco. *J. Appl. Phys.* **124**, 144101 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5042514>.
- [8] Yu.B. Kudasov, M. Markelova, D.A. Maslov, V.V. Platonov, O.M. Surdin, A. Kaul. *Phys. Lett. A* **380**, 3932 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.09.054> 1103/PhysRevB.88.085130.
- [9] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, C. Martin, G. Jung, G. Gorodetsky. *Phys. Rev. B* **96**, 054416 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054416>.
- [10] D. Niermann, F. Waschkowski, J. de Groot, M. Angst, J. Hemberger. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016405 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.016405>.
- [11] C.-H. Li, F. Wang, Y. Liu, X.-Q. Zhang, Z.-H. Cheng, Y. Sun. *Phys. Rev. B* **79**, 172412 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.172412>
- [12] J.S. Wen, G.Y. Xu, G.D. Gu, S.M. Shapiro. *Phys. Rev. B* **81**, 144121 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144121>.
- [13] F. Yang, Q. Feng, Zh. Xia, Q. Lu, Yu. Song, Sh. Huang, X. Zhang, D. Jiang, H. Deng, Zh. Zeng, H. Niu, Ch. Cheng, Yu. Hou, Zh. J. *Alloys Compd.* **860**, 158426 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158426>.
- [14] M. Maglione, M.A. Subramanian. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 032902 (2008).
- [15] Y.J. Kim, S. Konishi, Y. Hayasaka, I. Kakeya, K. Tanaka. *Cryst. Eng. Commun.* **22**, 1096–1105 (2020). <https://doi.org/10.1039/c9ce01666j>.
- [16] Ю.М. Поплавко. *Физика диэлектриков. Вища школа, Киев* (1980). С. 212.
- [17] Н.А. Пенин. *ФТП* **30**, 4, 626 (1996).
- [18] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, М.Н. Маркелова, Н.А. Бурунова, А.С. Семисалова, Н.С. Перов. *ФТТ* **58**, 6, 1107 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416060172
- [19] А.С. Дешеовой, Л.С. Гасанов. *ФТП* **11**, 10, 1995 (1977).

Редактор Е.Ю. Флегонтова