

05

Магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$

© А.А. Амиров, И.К. Камилов, А.Б. Батдалов, И.А. Вербенко,
О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону
E-mail: amiroff_a@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2008 г.

Описана технология получения керамических образцов мультиферроиков BiFeO_3 – $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$. Исследованы намагниченность, магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты этих соединений при комнатной температуре. Обнаружено, что даже небольшая доля $x = 0.05$ редкоземельных добавок La и Nd в феррит висмута усиливают не только его магнитные свойства, но и значительно влияют на значения магнитоэлектрического и магнитодиэлектрического эффектов. Зависимость магнитоэлектрического эффекта от частоты модуляции переменного магнитного поля образцов $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ имеет более выраженный характер, чем для чистого BiFeO_3 .

PACS: 75.80.+q

Возродившийся в последние годы интерес к исследованию мультиферроиков связан с обнаружением в них гигантских значений магнитоэлектрического (МЭ) эффекта [1], который может быть использован для решения практических задач. В то же время исследования, объединяющие в себе изучение свойств (анти) сегнетоэлектриков, (анти) ферромагнетиков и пьезоэлектриков, носят фундаментальный характер, так как позволяют установить характер и глубину взаимного влияния электрических, магнитных и упругих взаимодействий.

Одним из важных результатов магнитоэлектрического взаимодействия в мультиферроиках является магнитодиэлектрический (МДЭ) эффект, или же магнитоёмкость. Суть этого явления заключается в изменении диэлектрической проницаемости при внесении вещества в магнитное поле. Мультиферроики в качестве датчиков магнитного поля

могут стать альтернативой датчикам Холла и измерителям на основе материалов с колоссальным магнитосопротивлением. Преимущество датчиков на основе мультиферроиков — отсутствие необходимости протекания по образцу электрического тока. Основным ориентиром исследований по этому направлению является получение и изучение магнитоэлектрических материалов с „гигантскими“ значениями МЭ- и МДЭ-эффектов при комнатной температуре. Имеющиеся в литературе сведения по МДЭ в мультиферроиках в основном относятся к области низких температур, а работ по излучению МДЭ при комнатных температурах очень мало. В этой связи можно указать на работу [2], в которой приводятся результаты исследований МДЭ для состава $\text{Bi}_{0.825}\text{Tb}_{0.075}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ при комнатной температуре, где был обнаружен МДЭ величиной 2.38% при величине магнитного поля 1 Т. МЭ-эффект со значениями, пригодными для технического применения, обнаружен в работах [3,4]. Следует отметить, что соединения на основе феррита висмута BiFeO_3 хорошо зарекомендовали себя в качестве магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур электрического и магнитного упорядочения, простой кристаллической структуре и низкой электропроводности. Учитывая вышесказанное, в качестве объектов исследования нами были выбраны соединения BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$.

Исследованные образцы были получены по обычной керамической технологии (твердофазный двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления). В ходе серии экспериментов были установлены оптимальные режимы синтеза и спекания BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций из окислов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 в две стадии с промежуточным помолом: $T_1 = 800^\circ\text{C}$, 10 h; $T_2 = 800\text{--}830^\circ\text{C}$, 4 h. В случае $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ добавлялись окислы неодима и лантана. Для получения высокоплотной керамики с относительной плотностью $\rho_{rel} = (\rho_{exp}/\rho_{theor}) \cdot 100\% \geq 90\%$ порошок гранулировали с раствором поливинилового спирта, брикетировали в виде столбиков диаметром 15–20 mm и спекали при температуре $(880 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 3 h.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на измельченных керамических спеках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения (фокусировка по Брэггу–Брэнтану). Определено, что

полученные образцы являются однофазными и имеют структуру типа перовскита с ромбоэдрическим искажением.

В настоящей работе приведены результаты исследований намагниченности в зависимости от магнитного поля, МЭ-коэффициента в зависимости от частоты возбуждения переменного поля образцов BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$. Также для этих образцов были определены значения МДЭ при определенном значении магнитного поля. Все измерения были проведены при температуре $T = 300 \text{ K}$.

Магнитные свойства изучались на автоматизированном вибрационном магнитометре. Для этих целей образцы изготавливались в форме цилиндров с заданными размерами. МЭ-эффект определялся путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного магнитного поля. Величину этого эффекта характеризует магнитоэлектрический коэффициент dE/dH , определяющийся из выражения:

$$\frac{dE}{dH} = \frac{dV}{h dH},$$

где h — толщина образца, dH — величина приложенного переменного магнитного поля, dV — величина напряжения, возникающего на концах образца при приложении переменного магнитного поля. Амплитуда переменного поля была равна 457 A/m . В нашем случае вектор электрической поляризации был перпендикулярен вектору индукции магнитного поля. Магнитоэлектрический эффект определялся из соотношения

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \cdot 100\%,$$

где $\varepsilon(H)$ и $\varepsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость в магнитном поле и без поля соответственно. Для магнитодиэлектрических и магнитоэлектрических измерений образцы изготавливались в форме тонких пластинок, линейные размеры которых намного больше их толщины ($d = 1 \text{ mm}$). Электрические контакты наносились серебряной пастой.

Известно, что в BiFeO_3 существует антиферромагнитное упорядочение G -типа, в котором образуется пространственно-модулированная структура (ПМС) с периодом $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$, результатом которого является ослабление или исчезновение магнитоэлектрических свойств. В работах [5–7] проведен подробный теоретический и экспериментальный анализ ПМС, выведены соотношения, описывающие ее физическое состояние, и установлено, что она разрушается под действием сильного

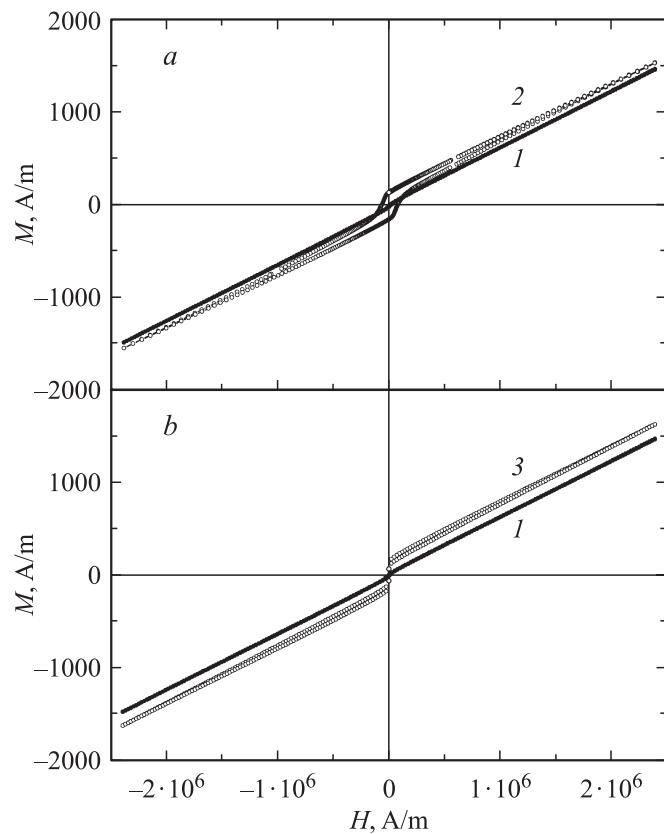


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов при комнатной температуре: 1 — BiFeO_3 , 2 — $\text{BiO}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$; 3 — $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$. $1 \text{ A/m} = 1.26 \cdot 10^{-2} \text{ Oe}$.

магнитного поля. Другим способом разрушения ПМС является замещение ионов висмута в BiFeO_3 редкоземельными ионами, при котором меняется константа анизотропии, вследствие чего существование ПМС становится энергетически невыгодным. Мы выбрали второй путь и попытались установить, как отражаются незначительные изменения в материнском составе на магнитных свойствах полученных образцов.

На рис. 1 приведены кривые намагничивания исследованных образцов при комнатной температуре. Намагниченность чистого BiFeO_3

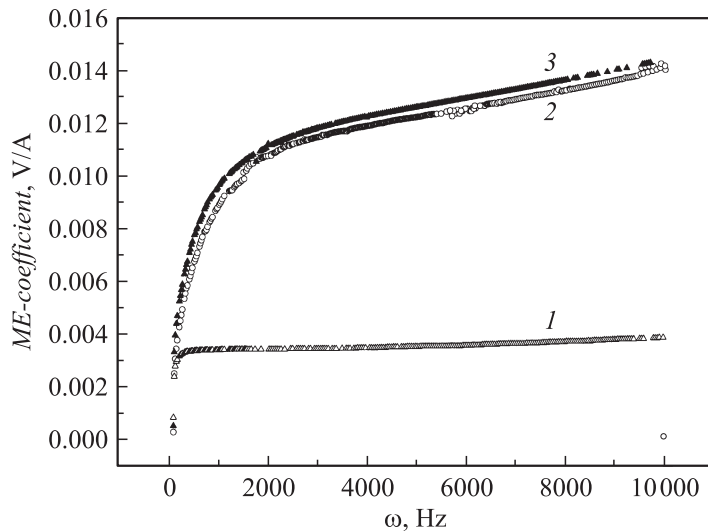


Рис. 2. Зависимость магнитоэлектрического эффекта от частоты модуляции переменного магнитного поля при комнатной температуре: 1 — BiFeO_3 , 2 — $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, 3 — $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$.

мала и растет линейно с увеличением магнитного поля. Такой вид кривой намагничивания характерен для антиферромагнетика, аналогичное поведение феррита висмута наблюдалось в работах [2,8]. Введение даже небольшой редкоземельной добавки меняют магнитную структуру феррита висмута. Это можно видеть по кривым намагничивания $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$. Изменение магнитных свойств в этом случае объясняется не только магнитным моментом и ионным радиусом Nd и La (атом лантана не обладает собственным магнитным моментом), но и анизотропией магнитных моментов ионов Nd и La. Редкоземельные примеси меняют также и магнитоэлектрические свойства BiFeO_3 . На рис. 2 приведены зависимости магнитоэлектрического коэффициента от частоты модуляции переменного поля для исследуемых образцов. По ним можно видеть существенное усиление магнитоэлектрического коэффициента при введении редкоземельных добавок Nd и La. В ранних работах [9,10] исследовался МЭ-эффект легированных Nd и La ферритов висмута в сильных магнитных полях, однако в

литературе нет сведений о МЭ-эффекте в переменном магнитном поле для этих образцов. Также были проведены предварительные измерения магнитоэлектрического эффекта при фиксированном значении магнитного поля $H = 1.1$ Т. Поле прикладывалось перпендикулярно граням образцов, которые служили обкладками плоского конденсатора. Значения МДЭ составили $\Delta\varepsilon(H)/\varepsilon(0) = 1\%$ для BiFeO_3 , 1.6% — для $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$. Полученные значения можно трактовать как усиление МДЭ при замещении иона висмута, которое, возможно, будет более значительным при увеличении степени легирования. Если сравнивать полученные значения МДЭ наших образцов с данными для близкого состава $\text{Bi}_{0.825}\text{Tb}_{0.075}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ [2], то можно видеть вполне обнадеживающие результаты, если учитывать наличие в приведенном составе Tb и La с более высокой степенью легирования.

Таким образом, проведено исследование влияния замещения ионов висмута ионами редкоземельных элементов La и Nd на магнитоэлектрические свойства феррита вимута. Обнаружено, что даже слабое замещение приводит к заметному усилению МЭ- и МДЭ-эффектов при комнатной температуре, что может быть использовано для практических целей.

Авторы выражают благодарность С.А. Гудошникову и А.М. Алиеву за помощь в проведении экспериментов и критические замечания.

Список литературы

- [1] Wang J. et al. // Science. 2003. V. 299. P. 1719.
- [2] Palkar V.R., Kundaliya D.C. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 212102.
- [3] Srinivasan G., Rasmussen E.T. et al. // Phys. Review. 2001. V. 64. P. 214408.
- [4] Srinivasan G., Laletsin V.M. et al. // Solid State Communication. 2002. P. 124. P. 373–378.
- [5] Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН. 2004. Т. 174. В. 4. С. 465.
- [6] Жданов А.Г., Звездин А.К. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 1. С. 83.
- [7] Кадомцева А.М., Звездин А.К. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. С. 705.
- [8] Wang Y.P., Yuan G.L., Chen X.Y. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2019–2023.
- [9] Kadomtseva A.M. et al. // Physica B. 1995. V. 211. P. 327.
- [10] Мурашов В.А. и др. // Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 912.