

Магнитные свойства мультиферроидных композитов на основе твердых растворов манганита лантана-стронция и магнониобата свинца-титаната свинца

© А.В. Еськов^{1,2}, А.С. Анохин^{1,¶}, М.А. Мишнев², А.А. Семенов², Д.С. Незнахин³

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия,

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия,

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: asanokhin@itmo.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведен синтез мультиферроидного композита на основе твердых растворов магнониобата свинца-титаната свинца ($0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.13\text{PbTiO}_3$) и манганита лантана-стронция $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$. Исследованы электрофизические и магнитные характеристики полученного композита. Показано, что изменение напряженности внешнего магнитного поля оказывает влияние на полевую зависимость диэлектрической проницаемости исследованных композитов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая керамика, мультиферроики, композитные материалы, магнитные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56748.5052k

1. Введение

Мультиферроики как материалы, сочетающие в себе несколько видов микроскопического упорядочения, таких как ферромагнитное и сегнетоэлектрическое, представляют собой перспективный класс функциональных материалов для электроники и сенсорики [1]. К сожалению, известные на данный момент однофазные (естественные) мультиферроики не обладают характеристиками, позволяющими разработать конкурентоспособные устройства на их основе [2]. В наиболее изученных однофазных мультиферроиках, таких как феррит висмута и соединения на его основе, температуры фазовых переходов электрически- и магнитоупорядоченных состояний достаточно далеко отстоят друг от друга, что приводит к слабо выраженному взаимодействию электрической и магнитной подсистем, т.е. к слабым коэффициентам связи [3]. Кроме того, во многих естественных мультиферроиках сама природа магнитоэлектрической связи приводит к слабовыраженным магнитоэлектрическому и магнитодиэлектрическому эффектам [4]. В связи с этим, перспективной представляется разработка искусственных мультиферроидных сред, основанных на чередующихся слоях или взаимовложенных матрицах магнитных и сегнетоэлектрических материалов, т.е. мультиферроиков на основе объемных или слоистых композитов [5].

В настоящей работе рассматривается новый мультиферроидный композит. В качестве магнитного материала

используется перовскитоподобный манганит лантана-стронция (LSMO, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), известный высокой величиной магнитной восприимчивости, намагниченности и магнитокалорического эффекта [6]. Ранее предпринимались попытки реализации мультиферроидных 0–3- и 2–2-композиов на основе LSMO как магнитного компонента и твердых растворов титаната бария-стронция, цирконата бария и титаната бария-кальция в качестве сегнетоэлектрического компонента [7–12]. Небольшие величины магнитоэлектрической связи, полученные в данных работах, пока не позволяют применить данные материалы для разработки новых электронных компонентов. Более высокие значения магнитоэлектрической связи были получены в композитах на основе LSMO и свинецсодержащих сегнетоэлектриков, таких как цирконат титанат свинца и магнониобат свинца. Но в опубликованной литературе рассматриваются только слоистые 2–2-композиовы на основе ламинированных и тонкопленочных гетероструктур [13–16]. В настоящей работе будет рассмотрен объемный 0–3-композиов с сегнетоэлектрическим компонентом, представленным широко известным перовскитом магнониобатом свинца-титанатом свинца (PMN-PT, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$), демонстрирующим высокие величины поляризации, диэлектрической проницаемости, электрокалорического эффекта и пьезокоэффициентов [17]. Выбор подобных материалов для создания композита основывался на их технологичности и возможности легко варьировать величины температур Кюри в широком температурном

диапазоне за счет изменения мольных долей компонентов твердого раствора. Средняя температура синтеза керамик на основе PMN-PT составляет около 1200°C , что на 200°C ниже температуры синтеза керамик на основе LSMO. Благодаря этому при отжиге композитной смеси PMN-PT/LSMO при температурах ниже 1200°C с большей вероятностью удастся получить композит типа 0–3 (частицы магнетика в сегнетоэлектрической матрице), а не однофазный четырехкомпонентный твердый раствор $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3\text{–LaMnO}_3\text{–SrMnO}_3$.

Исследуемые образцы керамик были изготовлены методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Для изготовления $0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–}0.13\text{PbTiO}_3$ (0.87PMN–0.13PT) вначале был изготовлен ниобат магния MgNb_2O_6 . Химически чистые порошки оксида магния MgO и оксида ниобия (V) Nb_2O_5 взвешивались в стехиометрической пропорции, перемешивались, перемалывались и отжигались в воздушной среде при 1100°C в течение 2 h. Помол и перемешивание здесь и в дальнейшем производились в планетарной шаровой мельнице „PULVERISETTE 7 premium line“ Fritsch в течение 20 min в изопропиловом спирте мелющими телами из диоксида циркония диаметром 3 mm на скорости 800 rpm. После этого химически чистые порошки оксида свинца (II) PbO, MgNb_2O_6 и оксида титана (IV) TiO_2 также взвешивались в стехиометрической пропорции, перемешивались, перемалывались и отжигались в воздушной атмосфере при 1200°C в течении 1 h в закрытом тигле. Для компенсации ухода свинца из керамики при отжиге оксид свинца брался с избытком 2 mol.%.

Для изготовления $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{MnO}_3$ (0.76LSMO) в необходимых стехиометрических пропорциях брались химически чистые карбонат лантана шестиводный $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карбонат стронция SrCO_3 и оксид марганца (IV) MnO_2 . Затем смесь перемалывалась и отжигалась в воздушной среде при 1400°C в течение 2 h.

Для создания композитов изготовленные порошки брались в мольном соотношении 90% (0.87PMN–0.13PT)/10% (0.76LSMO) и 80% (0.87PMN–0.13PT)/20% (0.76LSMO). Полученная смесь перемалывалась в шаровой мельнице в изопропиловом спирте, затем производилась сушка полученной суспензии при температуре 180°C в течение 5 h. Средний размер частиц после помола составлял примерно $1\ \mu\text{m}$. Полученный сухой порошок прессовался в цилиндрической прессформе при усилии 5 тонн. В качестве связки использовался четырехпроцентный водный раствор метилцеллюлозы. На выходе получались образцы в виде дисков диаметром 12 mm и толщиной 2 mm. Полученные образцы отжигались в воздушной среде при температурах 900, 1000 и 1100°C . Затем производилось двустороннее утонение образцов до толщины 0.5 mm, полировка и нанесение с обеих сторон электродов из вжигаемой серебро-палладиевой пасты. Полученные таким образом дисковые плоскопараллельные конденсаторы использовались для исследования электрофизических

характеристик. Также для сравнения электрофизических и магнитных свойств были изготовлены образцы 0.87PMN–0.13PT и 0.76LSMO (чистые), синтезированные при температурах 1230 и 1400°C соответственно.

Для исследования электропроводности полученных образцов использовался электрометр B2987A Keysight. Композиты на основе 90% (0.87PMN–0.13PT)/10% (0.76LSMO) показали удельное сопротивление $0.125\ \text{M}\Omega \cdot \text{m}$, а композиты 80% (0.87PMN–0.13PT)/20% (0.76LSMO) — всего $10\ \text{k}\Omega \cdot \text{m}$. В связи с высокой проводимостью в дальнейшем композиты на основе 80% (0.87PMN–0.13PT)/20% (0.76LSMO) были исключены из исследования. Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также вольтфарадных характеристик проводились с помощью прецизионного RLC-метра E4980A Agilent и жидкостной термостатирующей ванны F32-ME Julabo. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости измерялись при частотах измерительного сигнала 100 kHz и 1 MHz, полевые зависимости — при частотах 1 kHz и 1 MHz.

Исследование магнитных характеристик полученных композитов проводилось в Отделе магнетизма твердых тел ФГАОУ ВО „УрФУ им. Б.Н. Ельцина“. Полевые и температурные зависимости удельной намагниченности измерены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL7 EC (Quantum Design, USA) с первичным преобразователем на основе сверхпроводящего квантового интерференционного датчика (СКВИД-магнитометр). Магнитное поле создается сверхпроводящим соленоидом с намотанным проводом из Nb_3Sn . Измерения выполнены в температурном интервале 100–400 K в магнитных полях напряженностью до 50 kOe. На рис. 1, а представлена температурная зависимость удельной намагниченности керамических образцов, изготовленных при разной температуре. Образец, изготовленный при температуре 900°C , имеет две магнитные фазы с точками Кюри 330 и 370 K. Образцы, изготовленные при температурах 1000 и 1100°C , являются парамагнетиками при температурах выше 100 K. На рис. 1, б представлены полевые зависимости удельной намагниченности образца, изготовленного при температуре 900°C .

На кривых $\sigma(H)$ для образцов, изготовленных при температурах 900, 1000 и 1100°C магнитный гистерезис не был выявлен. На этом основании можно заключить, что данные образцы являются магнитомягкими материалами с низкими значениями коэрцитивной силы, $H_C \cdot H_C$ сильно зависит от размера зерен магнитной фазы, поэтому можно заключить, что исследованные соединения являются микрокристаллическими. Выше 20 kOe для этих образцов наблюдается линейный рост удельной намагниченности, что, по-видимому, связано с наличием парамагнитной матрицы.

На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов, изготовленных при разной

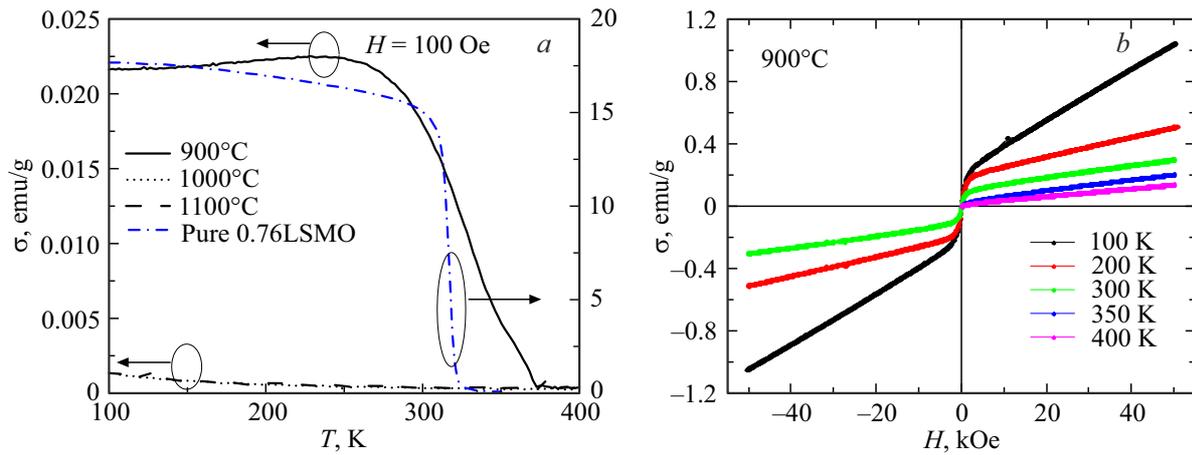


Рис. 1. *a* — температурные зависимости удельной намагниченности образцов, изготовленных при разной температуре, измеренные в магнитном поле $H = 100$ Oe; *b* — полевые зависимости удельной намагниченности для композита, изготовленного при температуре 900°C , измеренные при различных температурах.

температуре. Повышение диэлектрической проницаемости при увеличении температуры синтеза связано с увеличением плотности образца при образовании монофаз-

ного твердого раствора. Наблюдается заметное падение абсолютной величины диэлектрической проницаемости композитов и сдвиг температуры Кюри в область низких температур по сравнению с чистым $0.87\text{PMN}-0.13\text{PT}$. Значение диэлектрической проницаемости для исходных керамик $0.87\text{PMN}-0.13\text{PT}$, синтезированных нами ранее при температуре 1230°C , составляло 22000 на частоте 100 kHz. Температура Кюри для них составляла 60°C .

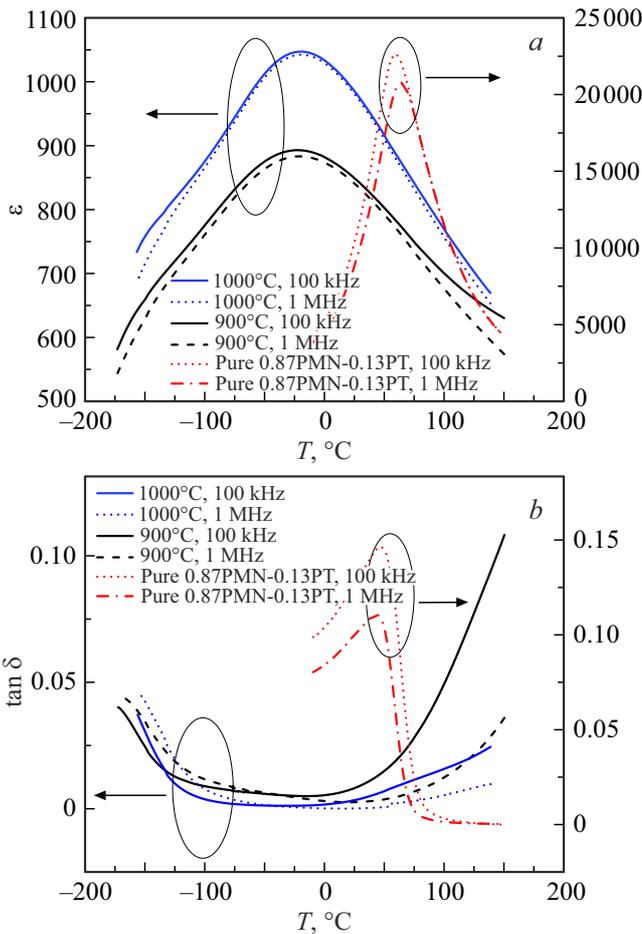


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*b*) образцов, изготовленных при разной температуре.

Были исследованы вольт-фарадные характеристики композитов в магнитном поле величиной $H_{\text{max}} = 5$ kOe и в его отсутствие ($H = 0$), поле было направлено перпендикулярно по отношению к электродам. На рис. 3, *a* в нормализованном виде показано влияние магнитного поля на величину диэлектрической проницаемости при различной величине напряженности электрического поля для композитного образца, изготовленного при температуре 900°C . При частоте 1 kHz общая управляемость образца, определяемая как $\epsilon(0)/\epsilon(E_{\text{max}}) - 1$, при максимальном электрическом поле 10 kV/cm достигает 7.5% , приложение магнитного поля величиной 5 kOe увеличивает управляемость до 9.8% (рис. 3, *b*).

В заключение можно отметить, что изготовленные методом твердофазного высокотемпературного синтеза мультiferроидные композиты на основе PMN-PT и LSMO показали наличие небольшой магнитоэлектрической связи. В частности, обнаружено, что для исследованных составов в рассмотренных диапазонах электрических и магнитных полей (до 10 kV/cm и до 5 kOe соответственно) повышение магнитного поля приводит к повышению управляемости композитных емкостных структур электрическим полем. Необходимо проведение дальнейших исследований, направленных на увеличение магнитоэлектрического эффекта в подобных композитах. Например, проведение исследований влияния размера частиц в исходной шихте перед смешиванием композита и более детальное исследование температур

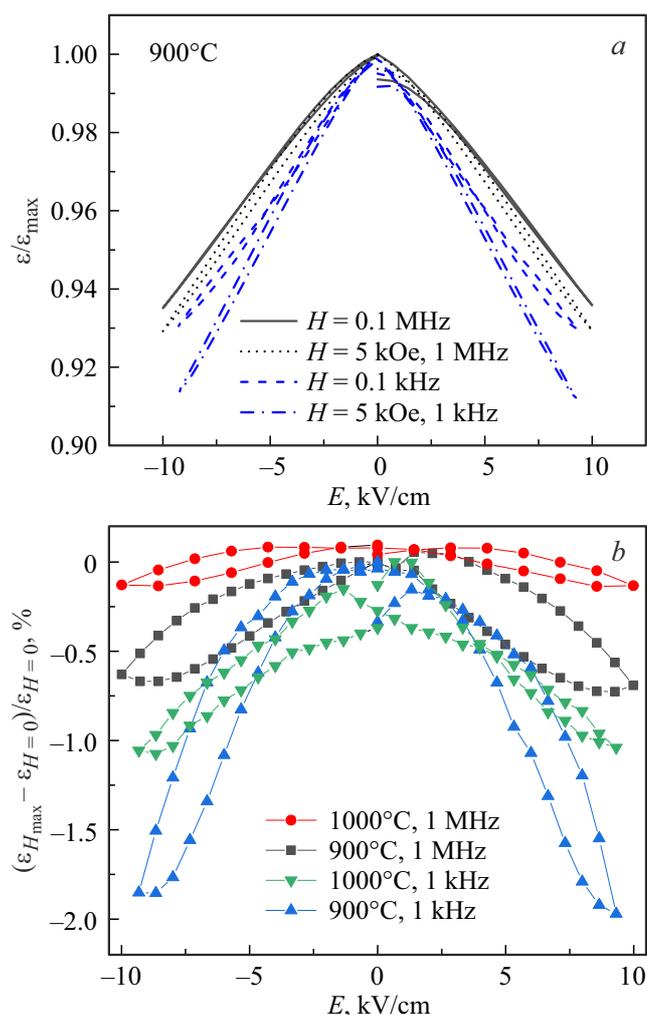


Рис. 3. *a* — зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля для композита, изготовленного при температуре 900°C, при приложении и снятии магнитного поля; *b* — нормированная разница значений диэлектрической проницаемости при наличии и отсутствии магнитного поля для образцов, изготовленных при различной температуре.

и времен синтеза. Также необходимо исследование влияния различных добавок, таких как титанат магния, с целью снижения проводимости композита.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-26015.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.M. Vopson. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **40**, 4, 223 (2015). DOI: 10.1080/10408436.2014.992584
- [2] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 30, R803 (2005). DOI: 10.1088/0953-8984/17/30/R01
- [3] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, A. Anshul, M. Jayasimhadri, O.P. Thakur. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 19487 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-04574-2
- [4] L.W. Martin., R. Ramesh. *Acta Mater.* **60**, 6–7, 2449 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2011.12.024
- [5] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 3, 1 (2008). DOI: 10.1063/1.2836410
- [6] K.P. Shinde, S.S. Pawar, N.G. Deshpande, J.M. Kim, Y.P. Lee, S.H. Pawar. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 1–2, 180 (2011). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.069
- [7] G. Sreenivasulu, H. Qu, G. Srinivasan. *Mater. Sci. Technol.* **30**, 13, 1625 (2014). DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000537
- [8] J. Beltran-Huarac, R. Martinez, G. Morell. *J. Appl. Phys.* **115**, 8, 084102 (2014). DOI: 10.1063/1.4866555
- [9] S.S. Mane, A.N. Tarale, S.G. Chavan, V.R. Reddy, P.B. Joshi, D.J. Salunkhe. *Ind. J. Phys.* **90**, 519 (2016). DOI: 10.1007/s12648-015-0755-z
- [10] S.D. Chavan, S.G. Chavan, S.S. Mane, P.B. Joshi, D.J. Salunkhe. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 1254 (2016). DOI: 10.1007/s10854-015-3883-5
- [11] S.B. Li, C.B. Wang, Q. Shen, L.M. Zhang. *Scr. Mater.* **144**, 40 (2018). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.09.044
- [12] P. Jarupoom, P. Jaita, R. Sanjoom, C. Randorn, G. Rujjjanagul. *Ceram. Int.* **44**, 8, 8768 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.006
- [13] H. Xu, M. Feng, M. Liu, X. Sun, L. Wang, L. Jiang, X. Zhao, C. Nan, A. Wang, H. Li. *Cryst. Growth Des.* **18**, 10, 5934 (2018). DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00702
- [14] G. Channagoudra, A.K. Saw, V. Dayal. *Thin Solid Films* **709**, 138132 (2020). DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138132
- [15] H. Xu, K. Huang, C. Li, J. Qi, J. Li, G. Sun, F. Wang, H. Li, Y. Sun, C. Ye, L. Yang, Y. Pan, M. Feng, W. Lü. *Acta Mater.* **238**, 118219 (2022). DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118219
- [16] A. Das, T. Usami, S.P. Pati, T. Taniyama, V. Gorige. *J. Phys. Condens. Matter* **35**, 28, 285801 (2023). DOI: 10.1088/1361-648X/accc66
- [17] K.C. Cheng, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Q.R. Yin, H.S. Lu, Z.W. Yin. *ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE Int. Symposium on Applications of Ferroelectrics (Iee, 2000)*. V. 2. P. 53. DOI: 10.1109/ISAF.2000.942376

Редактор Е.Ю. Флегонтова