

УДК 536.424

С. Н. Пастушонок¹, Ф. П. Коршиков²¹ Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка», Минск² Учреждение образования «Витебский государственный университет имени П. М. Машерова», Витебск

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

$$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma} \quad (x = 0,10 \dots 0,50; \gamma = 0,05 \dots 0,25)$$

Исследованы кристаллическая структура, электрические и магнитные свойства поликристаллических твёрдых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ ($x = 0,10 \dots 0,50; \gamma = 0,05 \dots 0,25$). Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что полученные образцы являются однофазными перовскитами с орторомбическими искажениями элементарной ячейки. Температуры перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние для образцов, содержащих 10 и 50% кальция, определённые из магнитных измерений, составляют 650 и 730 К соответственно. Наименьшие значения тангенса диэлектрических потерь при комнатной температуре имеют твёрдые растворы, содержащие 10, 15 и 20% кальция. Для данных образцов $\text{tg}\delta$ имеет значения от 0,01 до 0,02.

Введение. В последнее время значительно возрос интерес к изучению материалов, называемых мультиферроиками. Если при исследовании кристаллических твёрдых тел отмечается сосуществование хотя бы двух из трёх параметров порядка — магнитного, электрического или механического, — то такие тела могут быть отнесены к определённому классу веществ, называемых мультиферроиками. Название «ферроики» связано с наличием в их английском названии общей приставки «ферро».

Материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением, называют сегнетомагнетиками. Возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем, позволяет считать сегнетомагнетики перспективными материалами для создания сенсоров магнитного поля (в используемых в настоящее время датчиках Холла высоки омические потери, так как их принцип действия предполагает протекание электрического тока), устройств записи/считывания информации (при современных скоростях

считывания информации в жёстких дисках значительными становятся потери на вихревые токи, возникающие в проводящих частях элементов). Генерация сильных магнитных полей в устройствах магнитной памяти в целях дальнейшего увеличения плотности записи информации требует увеличения токов в катушках записи, что влечёт за собой увеличение омических потерь, разогрев и перегорание элементов.

Важным представляется использование мультиферроиков в спинтронике — новом направлении в микроэлектронике, использующем такие квантово-механические характеристики электронов, как спин. Предполагается при этом решение в ближайшем будущем следующих проблем традиционной микроэлектроники: энергонезависимость, энергосбережение, увеличение плотности логических элементов и скорости обработки данных [1], [2], [3].

Для использования в практических целях желательно одновременное наличие у сегнетомагнетиков: 1) высоких значений температур электрического и магнитного переходов; 2) больших значений магнито-

электрического эффекта $\left(> 12 \frac{\text{мВ}}{\text{см} \cdot \text{Э}} \right)$; 3) малых значений электропроводности при комнатных температурах ($\sigma < 0,09 \text{ См}$).

Одним из первых перовскитных сегнетомагнетиков, сочетающих сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства в широком интервале температур, является феррит висмута, характеризующийся электрическим дипольным порядком при температуре $< 1103 \text{ К}$ [4] и G -типом антиферромагнитного [5] дальнего порядка при температуре $< 643 \text{ К}$.

Для феррита висмута характерным является наличие пространственно модулированной спиновой структуры (циклоиды) с периодом 62 нм, что приводит к нулевым значениям средних по объёму намагниченности магнитоэлектрического эффекта и торoidalного момента.

Основными способами разрушения циклоиды, согласно [6], [7], являются: 1) приложение сильного магнитного поля $\left(\sim 16000 \frac{\text{кА}}{\text{м}} \right)$; 2) замещение ионов висмута редкоземельными и другими ионами.

Реализация первого способа затрудняет практическое использование магнитоэлектрика. Поэтому нами предпринята попытка заменить ионы висмута ионами кальция.

Методы исследования. Мы синтезировали образцы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$; $y = 0,05; 0,075; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$). Нами проведены исследования кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств полученных твёрдых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$.

Синтез проводился по обычной кристаллической технологии [8], при этом использовались стартовые материалы Bi_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , чистота которых составляла не менее 99,99%. Исходные компоненты, взятые в сте-

хиометрическом соотношении, смешивались в течение 40 мин в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Синтез образцов проводился при различных температурах: с ростом содержания кальция температура увеличивалась от 1 043 К для x , равного 0,1, до 1 333 К для x , равного 0,5.

Рентгенограммы исследуемых образцов снимались на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при комнатной температуре в интервале углов $21^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Рентгенофазовый анализ позволил сделать вывод о том, что полученные образцы являются однофазными перовскитами.

Измерения электроёмкости, электропроводности и тангенса угла потерь проводились с использованием цифрового измерителя Е7-12. При этом на таблетку исследуемого состава наносилось контактное вещество — серебряный контактол. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Электрические измерения проведены в диапазоне температур 77...300 К. Для вычисления электрической проницаемости образцов использовалась формула

$$\varepsilon = \frac{4hC}{\pi\varepsilon_0 d^2},$$

где h — толщина образца, м;

C — ёмкость, Ф;

d — диаметр образца, м.

Для исследования магнитных свойств полученных образцов использовался метод измерения пондеромоторной силы в температурном интервале 80...1300 К в поле 0,86 Тл. Образцы помещались в кварцевые ампулы сферической формы. Ампулы вакуумировались и запаивались.

Результаты исследований. Рентгеноструктурный анализ рентгенограмм исследуемых нами твёрдых растворов позволил сделать вывод об орторомбическом типе искажений перовскитной ячейки. Определены параметры и объём элементарной ячейки.

Исследования температурной зависимости удельной намагниченности твёрдого раствора $\text{Bi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_{2,95}$ проводились в температурном интервале от температуры жидкого азота 77 К до ~ 950 К в поле 0,86 Тл (рисунок 1). При температуре ~ 650 К для данного твёрдого раствора наблюдается резкий спад удельной намагниченности σ в режиме охлаждения и резкий подъём в режиме нагрева.

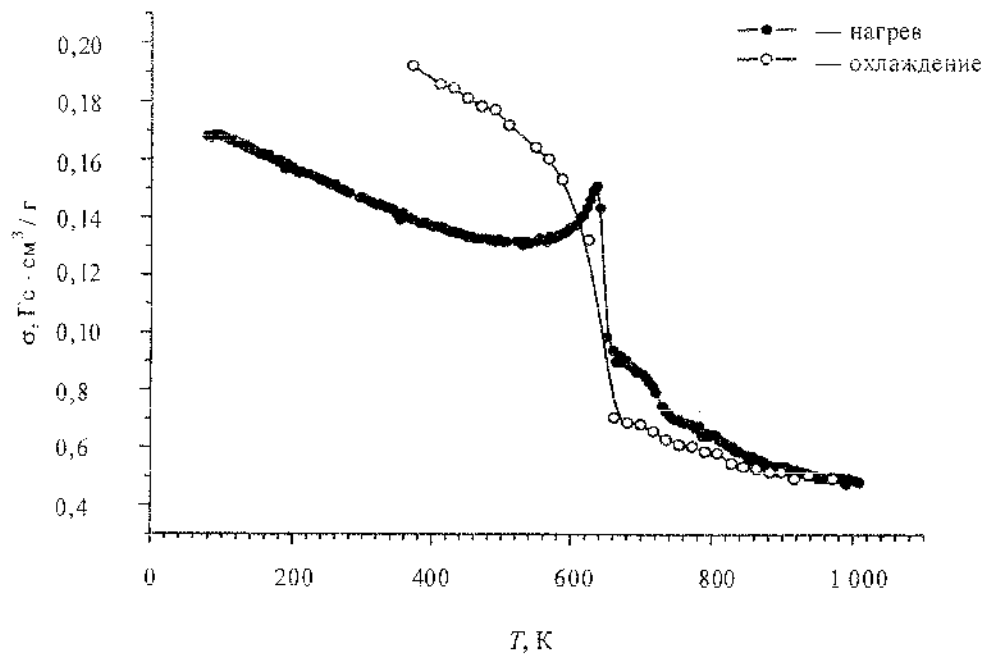


Рисунок 1 — Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{Bi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_{2,95}$ в поле 0,86 Тл

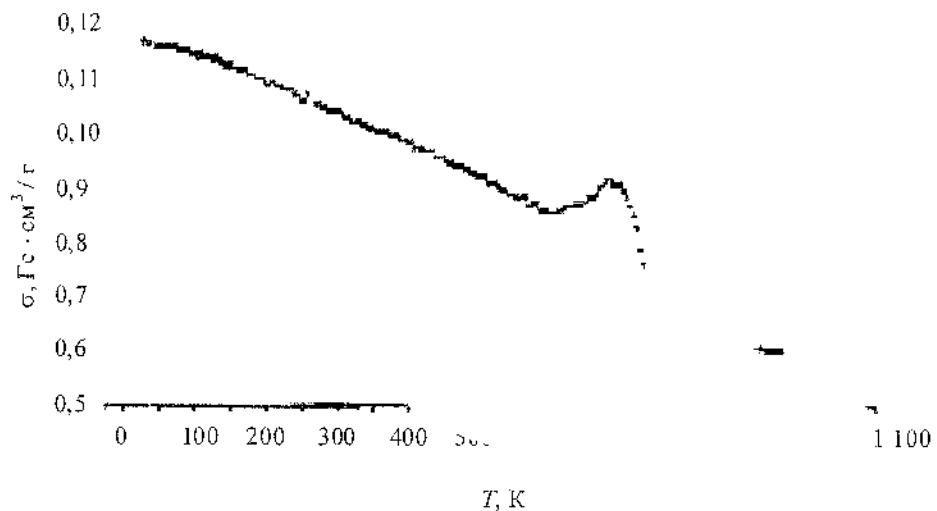


Рисунок 2 — Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{Bi}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{FeO}_{2,75}$ в поле 0,86 Тл

Зависимость удельной намагниченности от температуры образца $\text{Bi}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{FeO}_{2,75}$ в том же поле также характеризуется достаточно выраженным максимумом, но при большем значении температуры (рисунок 2).

Анализируя графики $\sigma(T)$ для составов с 10- и 50%-м замещением висмута кальцием твёрдых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ в поле 0,86 Тл, делаем вывод о том, что данные твёр-

дые растворы можно считать антиферромагнетиками, для которых температуры перехода в парамагнитное состояние равны 650 и 730 К соответственно.

Спонтанная намагниченность имеет значение $\sim 0,17 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$ и $\sim 0,12 \frac{\text{Гс}\cdot\text{см}^3}{\text{г}}$

в твёрдых растворах $\text{Vi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_{2,95}$ и $\text{Vi}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{FeO}_{2,75}$ соответственно, указывая на то, что данные образцы являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом. Для пространственной группы $R\bar{3}m$, характерной для данных образцов, слабый ферромагнетизм не запрещён.

Для твёрдого раствора $\text{Vi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_{2,85}$ аномалий на температурной зависимости удельной намагниченности не наблюдалось. С ростом температуры от температуры жидкого азота 77 К до 950 К удельная намагниченность плавно уменьшается.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твёрдых растворов $\text{Vi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ (рисунок 3) получены на частоте 1 МГц.

Отсутствие аномалий на графиках $\varepsilon(T)$ в температурном интервале от температуры жидкого азота до комнатной указывает на отсутствие структурных фазовых превращений для всех твёрдых растворов в данном интервале температур.

Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости характеризуется наличием максимума, соответствующего твёрдому раствору $\text{Vi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_{2,85}$. Максимальные значения диэлектрической проницаемости для данного раствора составляют ~ 82 и ~ 130 при температуре жидкого азота и при комнатной температуре соответственно.

Значения тангенса диэлектрических потерь при комнатной температуре составляют величины $\sim 0,01$ для твёрдых растворов с 20- и 30%-м содержанием кальция. Это наименьшие значения. Для других составов величины больше ($\sim 0,065$ для образца с 10%-м замещением висмута кальцием и $\sim 0,062$ для 20%-го замещения висмута кальцием).

Заключение. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

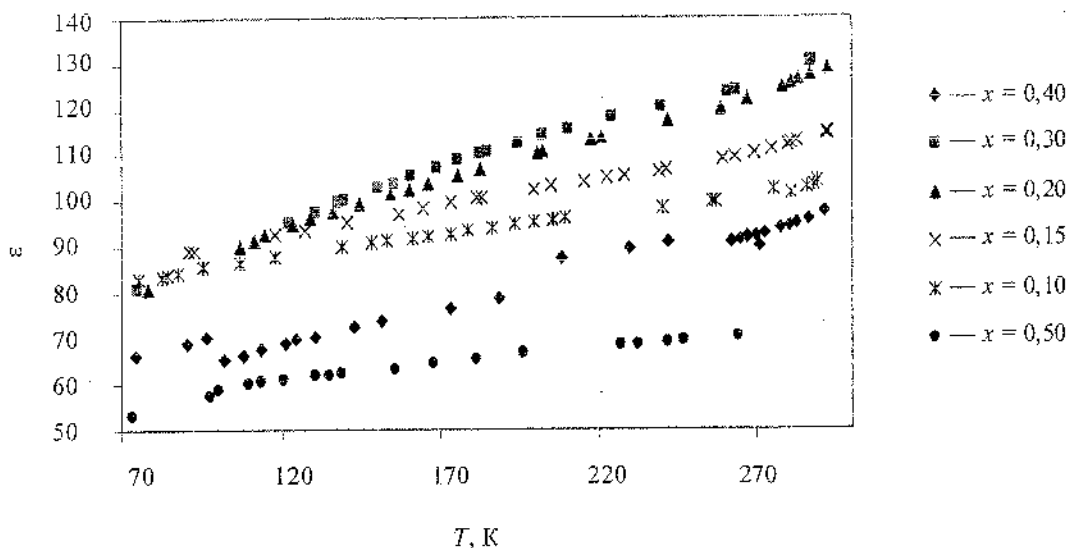


Рисунок 3 — Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твёрдых растворов $\text{Vi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ ($x = 0,10 \dots 0,50$; $\gamma = 0,05 \dots 0,25$)

1. Величина диэлектрической проницаемости ϵ с ростом температуры в интервале температур от температуры жидкого азота 77 К до комнатной возрастает нелинейно для всех твёрдых растворов.

2. На концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и при температуре жидкого азота, и при комнатной температуре имеется максимум, соответствующий составу $\text{Bi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_{2,85}$. Максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет 82 (при T , равной 80 К) и 130 (при T , равной 290 К) для данного состава.

3. Результаты исследований магнитных характеристик показывают, что твёрдые растворы с содержанием кальция 10 и 50% являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом. Температуры Нееля для данных составов равны 650 и 730 К соответственно. Для состава $\text{Bi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_{2,85}$ обратная магнитная восприимчивость с ростом температуры монотонно растёт, не обнаруживая аномалий на зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры.

4. Наименьшие значения тангенса диэлектрических потерь при комнатной температуре имеют твёрдые растворы, содержащие 10, 15 и 20% кальция. Для данных образцов $\text{tg}\delta$ имеет значения 0,01...0,02. Практически все твёрдые растворы имеют

размытый максимум на температурной зависимости $\text{tg}\delta$.

Список цитируемых источников

1. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и их практическое применение [Электронный ресурс] / А. П. Пятаков // Бюл. МАГО. — Т. 5. — № 2. — Режим доступа: <http://rusmagnet.ru>. — Дата доступа: 23.06.2004. — Загл. с экрана.
2. Catalan, G. Physics and Application of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Adv. Materials*. — 2009. — Vol. 21. — P. 2 463—2 485.
3. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т. 182. — № 6. — С. 593—620.
4. Ruelle, B. Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance : cycloidal to homogeneous spin order / B. Ruelle, S. Zvyagin, A. Pyatakov // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 69. — P. 6 414.
5. Michil, C. The atomic structure of BiFeO_3 / C. Michil, J. M. Moreau, G. D. Achenbach // *Solid St. Comm.* — 1969. — Vol. 7. — P. 701.
6. Звездин, А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // *Успехи физических наук*. — 2004. — Т. 174. — № 4. — С. 465—470.
7. Sosnowska, I. Spiral Magnetic Structure in Bismuth Ferrite / I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumeier, E. Steichele // *J. Phys.* — 1982. — Т. 15. — P. 4 835—4 846.
8. Хаменюллер, П. Перспективные методы в химии твёрдого тела / П. Хаменюллер. — М.: [б. и.], 1976. — 616 с.

Материал поступил в редакцию 06.02.2013 г.

The results of studying the crystal structure, electrical and magnetic properties of polycrystalline solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ ($x = 0,10...0,50$; $\gamma = 0,05...0,25$) are discussed. The crystal structure of the samples is characterized by the orthorhombic distortion of the perovskite cell. We have found out that in the temperature range from 80 to 290 K, the dielectric constant increases linearly with enhancing the temperature for all compositions. The temperatures shift from the antiferromagnetic to the paramagnetic state for samples containing 10 and 50% Ca. Their values are 650 and 730 K, correspondingly.