

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЕГНЕТО(МАГНИТО)АКТИВНЫЕ СРЕДЫ С ГИБРИДНОЙ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ: МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕТОКСИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

© 2016 г. К.П. АНДРЮШИН, И.Н. АНДРЮШИНА, Л.А. РЕЗНИЧЕНКО

Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону
e-mail: futur6@mail.ru

Введение

Поиск новых функциональных материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами, а также разработка эффективных технологий их создания является важной задачей физики конденсированного состояния. Наиболее актуальны исследования в окрестности фазовых превращений, с которыми сопряжены экстремумы практически важных макроскопических параметров соединений и твердых растворов. Наибольшее внимание привлекают материалы на основе мультиферроиков (сочетающие сегнетоэлектрическое (СЭ) и магнитное упорядочения). Технологические трудности, в том числе, невозможность воспроизведения свойств, термическая неустойчивость, высокая электропроводность, слабый магнитодиэлектрический эффект препятствуют широкому использованию этих материалов. Стремление к универсальности и удешевлению готовой продукции приводит и к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных опций, что, в силу различных фундаментальных физических ограничений, затрудняет реализацию принципов действия многих устройств. Кроме того, становится очевидным, что возможности создания новых интеллектуальных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения, а разнообразия функций невозможно достигнуть в рамках монообъектов. Это заставляет переходить к гетерогенным, пространственно-неоднородным средам- мультифункциональным, мультиферроидным, сочетающим принципиально разные макросвойства (электрические, магнитные, упругие ...), а также развивать новые методы их создания, в том числе, путем гибридизации уже известных, классических.

Все это и определяет цель работы: установление закономерностей формирования магнитодиэлектрических, МД, взаимодействий, в многокомпонентных сегнето(магнито)активных средах, включающих Bi, -Fe, -Eu, Gd- содержащие композиции, и разработка на этой базе физических основ создания мультифункциональных интеллектуальных материалов, не содержащих токсичные элементы, и экологически безопасных гибридных технологий их получения, обеспечивающих беспримесность, высокоплотность и целостность объектов, а также высокую степень МД активности, необходимую для использования в спинтронике.

Объекты исследования и методы получения

В качестве объектов исследования выступил BiFeO₃ и модифицированные твердые растворы, ТР, вида Bi_{1-x}A_xFeO₃ (где А= РЗЭ - Eu, Gd), синтезированные методом твердофазных реакций из оксидов Bi₂O₃, Fe₂O₃, A₂O₃ в две стадии с промежуточным помолком при температурах: T_{синт.1}=1070К, 10 ч., T_{синт.2}=(1073÷1120) К, 5 ч, T_{спек.}=(1140÷1220) К (в зависимости от состава); а также гибридным способом, сочетающим механоактивацию прекурсоров и спекание керамик методом закалки. Механоактивацию шихт осуще-

ствляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, с частотой вращения барабанов 400 об/мин в течении 10 мин. Закалку (быстрое, со скоростью ~ 270 град./мин., охлаждение от $T_{\text{спек.}}$ до комнатной температуры) проводили только во втором случае.

Методы исследования

Исследования магнитодиэлектрического эффекта (МДЭ) проводились на специально сконструированном в НИИ физики автоматическом стенде, включающем прецизионный анализатор импеданса Agilent 4980A, позволяющий проводить измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь с высокой точностью в температурно (Т)-частотном (f) интервале от 300 К до 760 К и от 20 Гц до 2 МГц; катушки индуктивности, создающие постоянное магнитное поле величиной в 0.6 Тл; специально разработанный программный комплекс «Kalipso v.2.0.0.27». Напряженность электрического поля составляла $E_3=1$ В/мм. Количественной мерой МДЭ являются магнитодиэлектрический коэффициент (MD) и магнитоэлектрический коэффициент диэлектрических потерь (ML), рассчитываемые по формулам: $MD(H) = (\epsilon'(H) - \epsilon'(0)) / \epsilon'(0)$, $ML(H) = (\epsilon''(H) - \epsilon''(0)) / \epsilon''(0)$ ($\epsilon'(H)$ и $\epsilon'(0)$ – действительные, $\epsilon''(H)$ и $\epsilon''(0)$ – мнимые части диэлектрической проницаемости материала в постоянном магнитном поле H и в отсутствие поля).

Измерения диэлектрических проницаемостей $\epsilon(0)$ в отсутствие и $\epsilon(H)$ в присутствии постоянной магнитной индукции $B_3 = \mu H_3 = 0.6$ Т ($\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м – магнитная проницаемость керамики, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума) проводились на механически свободных образцах $\varnothing 10 \times 1$ мм, при параллельной ($E \parallel H$) и перпендикулярной ($E \perp H$) ориентациях электрического и магнитного полей.

Экспериментальные результаты

Экспериментальные данные исследования МДЭ выявили максимумы и минимумы на зависимостях MD(T) которые связаны с фазовыми переходами, ФП, между различными СЭ фазами, обусловленными замещением ионов Bi ионами РЗЭ. Одновременно при $x=0.10 \div 0.20$ наблюдалась глубокая максвелл-вагнеровская (МВ) диэлектрическая релаксация [1, 2], которая может быть обусловлена значительными изменениями с температурой соотношения проводимостей зерен и прослоек.

В интервале $T=450 \div 550$ К в BiFeO_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) при параллельной ориентации электрического и магнитного полей резко усиливается МДЭ, причем зависимости MD(T) немонотонны с экстремумами в низко- и высокотемпературных областях. Эти экстремумы по мере увеличения x сдвигаются в сторону высоких температур.

При $T \leq 550$ К МДЭ в этих объектах значительно ослабляется при взаимно перпендикулярной ориентации электрического и магнитного полей. Мы предполагаем, что наблюдаемое может свидетельствовать в пользу механизма спин-зависимого туннелирования электронов в сочетании с магнитосопротивлением (МС) и МВ релаксацией [3, 4].

Из наших измерений следует, что наиболее благоприятным для возникновения и усиления МДЭ является взаимно параллельная ориентация электрического и магнитного полей, при которой спины электронов ориентируются магнитным полем перпендикулярно барьеру на границе раздела зерно-прослойка. Наименее благоприятна для МДЭ взаимно перпендикулярная ориентация электрического и магнитного полей, при которой спины электронов ориентируются магнитным полем параллельно барьеру. Еще большая анизотропия МДЭ (практически полное исчезновение МДЭ при $T=(450 \div 550)$ К) характерна для керамики $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$. Большая анизотропия МДЭ исследованных керамик находится в согласии с сильной зависимостью спонтанной электрической поляризации от направления магнитного поля в магнитоупорядоченных пьезоэлектрических кристаллах [5]. При этом в керамике выделенным является направление электрического поля, а роль спонтанной может играть индуцируемая электрическим полем поляризация.

Гибридная термодинамическая предыстория исследованных образцов (механоактивация прекурсоров и «закалка») обеспечили практическую беспримесность объектов их высокую плотность (выше 0,9 от теоретической) и, как следствие, усиление МД взаимодействий.

Выводы

Показано, что в BiFeO_3 и в системах $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x=0.05\div 0.20$ увеличение концентрации вводимых модификаторов приводит к резкому увеличению магнитоэлектрического коэффициента при температурах (400÷550)К в случае параллельной ориентации измерительного электрического и постоянного магнитного полей. При взаимно перпендикулярной ориентации этих полей магнитоэлектрический коэффициент резко уменьшается.

Анализ температурных зависимостей МДЭ показал, что образцы модифицированного РЗЭ и чистого BiFeO_3 , полученные гибридным методом, имеют более монотонный характер, что свидетельствует о более высокой степени структурного совершенства объектов.

Гибридная термодинамическая предыстория исследованных образцов (механоактивация прекурсоров и «закалка») обеспечили практическую беспримесность объектов их высокую плотность (выше 0,9 от теоретической) и, как следствие, усиление МД взаимодействий.

Более стабильные свойства механоактивированных ТР могут позволить разработку на их основе инновационных приборов и устройств наноспинтроники, основными элементами которых будут новые экологически чистые Bi-, Fe-содержащие материалы (в том числе, наноматериалы и наноструктуры, модифицированные монооксидами, бинарными оксидными соединениями, комбинированными композициями различного химического состава) с уникальными спинтранспортируемыми свойствами. Такие приборы могут найти применения в квантовой наноэлектронике, компьютерной технике, магнитной томографии, различных видах специальной техники.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания). Стипендия Президента РФ № СП-3197.2016.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turik A.V., Radchenko G.S. Maxwell-Wagner relaxation in Piezoactive media // J. Appl. Phys. - 2002, v.35, №11, p. 1188-1192.
2. Турик А.В., Чернобабов А.И., Родинин М.Ю., Толокольников Е.А. Магнитоэлектричество в двумерных статистических смесях // ФТТ. - 2009, т.51, №7, с. 1395-1397.
3. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Vieira J.M., Kholkin A.L. Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO_3 // Appl. Phys. Lett. - 2008, v.93, p. 262905.
4. Masud Md.G., Chaudhuri B.K., Yang H.D. High dielectric permittivity and room temperature magneto-dielectric response of charge disproportionate $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ perovskite // Phys. D: Appl. Phys. - 2011, v.44, p. 255403.
5. Гуфан Ю.М. О вынужденном сегнетомагнетизме в магнитоупорядоченных пьезоэлектриках // ПЖЭТФ. - 1968, т.8, №5, с. 271-273.