PACS numbers: 75.47.Lx, 75.50.Gg, 75.78.-n, 75.85.+t, 77.22.Ch, 77.55.Nv, 77.80.B-

Особливості магнетного впорядкування твердих розчинів і електричні властивості мультифероїків (1 - x)BiFeO₃-xRMnO₃, де R =Sc або Y

В. Т. Довгий, А. В. Боднарук^{*}, В. Ю. Дмитренко, В. В. Чишко

Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, просп. Науки, 46, 03028 Київ, Україна *Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, 03028 Київ, Україна

Досліджено магнетні й електричні властивості системи твердих розчинів (1-x)ВіFeO₃–xRMnO₃, де R = Sc або Y $(0,05 \le x \le 0,4)$, синтезованих за нітратною технологією. Встановлено наявність у цих керамічних мультифероїках феромагнетного впорядкування за кімнатної температури. Концентраційні залежності намагнетованости M(x) для обох систем твердих розчинів мають екстремум; максимальна намагнетованість спостерігалась у складах при x = 0,15. Поле коерцитивности H_c для цих складів становить $\cong 5$ –90 Е. Діелектрична проникність зразків (при T = 300 К) змінювалася в межах $\cong 17$ –297 на частоті у 1 кГц і на частоті у 1 МГц — $\cong 7$ –25.

Ключові слова: мультифероїки, феромагнетики, намагнетованість, співіснування магнетних фаз, діелектрична проникність.

The magnetic and electrical properties of the system of solid solutions $(1-x)BiFeO_3-xRMnO_3$, where R = Sc or Y ($0.05 \le x \le 0.4$), synthesized by nitrate

Corresponding author: Volodymyr Tymofiyovych Dovgyi E-mail: vladimirdovgii@gmail.com

Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O.O.Galkin, N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine *Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine

Citation: V. T. Dovgyi, A. V. Bodnaruk, V. Yu. Dmytrenko, and V. V. Chyshko, Features of Magnetic Ordering of Solid Solutions and Electrical Properties of Multiferroics $(1-x)BiFeO_3-xRMnO_3$, where R=Sc or Y, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 12: 1565–1573 (2022) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.44.12.1565

1565

technology are studied. The presence of ferromagnetic ordering in these ceramic multiferroics at room temperature is established. The concentration dependences of the magnetization M(x) for both systems of solid solutions have an extremum; the maximum magnetization is observed in the compositions at x=0.15. The coercivity field H_c for these compositions is of $\cong 5-90$ Oe. The dielectric permeability of the samples (at T=300 K) varies in the range $\cong 17-297$ at a frequency of 1 kHz, and at a frequency of 1 MHz, it varies in the range $\cong 7-25$.

Key words: multiferroics, ferromagnets, magnetization, coexistence of magnetic phases, dielectric permeability.

(Отримано 17 серпня 2022 р.; остаточн. варіянт — 23 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

В даний час до матеріялів, в яких спостерігається взаємозв'язок магнетних та електричних властивостей, проявляється великий інтерес. Зокрема, до систем твердих розчинів на основі BiFeO₃. Інтерес до даної тематики зумовлений фундаментальними властивостями мультифероїків, а також очікується можливість практичних застосувань у таких областях як спінтроніка, системи оброблення інформації, сенсорна техніка [1–3]. Мультифероїк BiFeO₃ викликає найбільший інтерес, оскільки він має температури антиферомагнетного (при $T_N \sim 643$ К) і сеґнетоелектричного (при $T_c \sim 1083$ К) впорядкувань вище кімнатної. Однак, через існування просторової спін-модульованої структури циклоїдного типу з довжиною хвилі 62 нм, відсутній магнетоелектричний ефект. Існують різні способи руйнування або придушення гармонічности спінової циклоїди, наприклад, одержання тонких плівок з ВіFeO₃ частковим заміщенням йонів Ві катіонами рідкісноземельних елементів або йонів Fe катіонами 3d-перехідних елементів [1-7].

Нами досліджувалися системи твердих розчинів (1 - x) ВіFeO₃xRMnO₃ (ВFO-xRMO) $(0, 1 \le x \le 0, 4)$, де R = Sc або Y. Структурні зміни в твердих розчинах ВFO-YMO досліджені в роботах [4-6], а магнетні та діелектричні властивості цих твердих розчинів в [5, 6]. Для твердих розчинів ВFO-ScMO даних значно менше. Очікується, що сильно спотворені ромбоедричні кристалічні структури (R3c) є характерними для BFO, при заміщеннях йонів Ві³⁺ йонами Y³⁺ або Sc³⁺, які відбуватимуться в А-підґратниці. В роботі [4] показано, що при малих заміщеннях Ві³⁺ на Y³⁺ ($x \le 0,1$) зберігається ромбоедрична структура перовскіту R3c. При збільшенні вмісту Y³⁺ до x = 0,3 переважає орторомбічна фаза *Pbnm*, а при x = 0,4 — моноклінна фаза C2. В роботі [5] показано, що в синтезованих нанокерамічних зразках (1-x)ВFO-xYMO в діяпазоні заміщень $0,1 \le x \le 0,2$ співіснують фази R3c і Pbnm. Йон Y³⁺ з меншим йонним радіюсом, ніж у йона Ві³⁺, сильно дестабілізує R3c фазу, що понижує фактор толерантности та збільшує кут нахилу октаедрів. Коли спотворення досягають верхньої межі ромбоедричної структури, і вона стає нестійкою, пониження симетрії викликає перехід до орторомбічної *Pbnm* фази. Йонний радіюс Sc^{3+} ще менше, ніж у Y^{3+} , тому в складах (1-x)BFO-xScMO спотворення кристалічної структури повинні бути ще більше.

В роботі [7] показано, що при малих заміщеннях йонів Феруму Fe^{3+} на йони Манґану Mn^{3+} в BFO спостерігається зростання залишкової намагнетованости (M_r). Максимального значення M_r в цій роботі досягає при x = 0,03. При подальшому збільшенні x відбувається спад M_r до рівня BFO. У той же час дослідження локальної структури Bi(Fe-Mn)O₃ свідчать про співіснування двох кристалографічних фаз R3c і Pbnm в діяпазоні заміщень 0,03 < x < 0,2. Виникнення залишкової намагнетованости в складах (1 - x)BFO-xYMO було виявлено за кімнатної температури і пояснено на основі часткового руйнування просторово-модульованої спінової циклоїди [6, 7]. У нанорозмірних мультифероїках (1 - x)BFO-xYMO склад x = 0,15 містить 61,77% фази R3c і 38,23% фази Pbnm, а склад x = 0,2 - 52,42% і 47,58% відповідно [5]. Таким чином, з ростом x відбувається, а V(Pbnm) збільшується.

Мета роботи — вивчення впливу одночасного заміщення йонів Bi^{3+} йонами Sc^{3+} або Y^{3+} та йонів Fe^{3+} йонами Mn^{3+} на магнетні та електричні властивості мультифероїків $(1-x)BiFeO_3-xScMnO_3$ і



Рис. 1. Криві магнетування M(H) для твердих розчинів системи (1-x)ВFO-xScMO, виміряні за T = 300 К для різних значень x: 1 - 0, 15, 2 - 0, 2, 3 - 0, 25, 4 - 0, 3, 5 - 0, 35, 6 - 0, 4, 7 - 0, 1.

Fig. 1. Magnetization curves M(H) for solid solutions of the system (1-x)BFO-xScMO measured at T = 300 K for different values of x: 1-0.15, 2-0.2, 3-0.25, 4-0.3, 5-0.35, 6-0.4, 7-0.1.



Рис. 2. Криві магнетування M(H) для зразків системи (1-x)ВFO-xYMO, виміряні за T = 300 К для різних значень x: 1 - 0,15, 2 - 0,1, 3 - 0,05, 4 - 0,25, 5 - 0,2, 6 - 0,3, 7 - 0,35.

Fig. 2. Magnetization curves M(H) for samples of the system (1-x)BFO-xYMO measured at T = 300 K for different values of x: 1-0.15, 2-0.1, 3-0.05, 4-0.25, 5-0.2, 6-0.3, 7-0.35.

 $(1-x)BiFeO_3-xYMnO_3$.

2. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

Зразки керамік складів (1-x)ВFО–<u>x</u>RMO $(0,1 \le x \le 0,4)$, де R = Sc або Y, були одержані за нітратної технології. Вихідними речовинами для одержання даних складів служили нітрати Бісмуту, Феруму, Манґану, Скандію й Ітрію. Одержаний продукт для розкладання нітратів нагрівали за температур у 200–500°С. Після перетирання з одержаного продукту були спресовані таблетки \emptyset 8 мм і товщиною d = 1,5 мм для кожного значення x. Таблетки піддавали відпалу при T = 850°C, 10 хвилин на повітрі.

Рентґенофазова аналіза здійснювалася на рентґенівському дифрактометрі ДРОН-1,5 (випромінення CuK_{α}). Одержані дифрактограми підтверджують про співіснування двох кристалографічних фаз *R3c* і *Pbnm* в сполуках (1-x)ВFO-*xR*MO, де *R*=Sc або Y при концентраціях *x* = 0,1, 0,15 і 0,2.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Запис кривих магнетування проводили за кімнатної температури

на вібраційному магнетометрі LDJ-9500 в магнетних полях $H = \pm 2,5$ кЕ. Виміри проводили для систем твердих розчинів (1 - x)BFO-xRMO (R =Sc або Y) за T = 300 К. Результати вимірювань польових залежностей намагнетованости M(H) за T = 300 К для керамічних зразків твердих розчинів (1 - x)BFO-xScMO ($0, 1 \le x \le 0, 4$) представлені на рис. 1. Характер кривих магнетування свідчить про те, що ці тверді розчини за кімнатної температури проявляють феромагнетні властивості. Результати вимірювань

M(H) для керамічних зразків твердих розчинів (1-x)BFO-xYMO $(0,05 \le x \le 0,35)$ представлені на рис. 2. Характер кривих, також як і для твердих розчинів (1 - x)BFO-xScMO, свідчить про прояв феромагнетних властивостей за кімнатної температури. По характеру кривих магнетування (рис. 1, 2) можна зробити висновок, що сполуки (1 - x)BFO-xRMO (R =Sc або Y) — феромагнетики, чутливі до слабкого магнетного поля. Величина коерцитивної сили *H*_c для цих сполук змінюється в межах від ~ 5 Е до 90 Е. Несиметричність петель магнетної гістерези щодо H = 0 свідчить про те, що, крім феромагнетної фази, в системах твердих розчинів (1 - x)BiFeO₃-xRMnO₃ $(R = \text{Sc} \text{ або } Y) \in i$ антиферомагнетне впорядкування (через дію обмінної анізотропії між феромагнетною та антиферомагнетною фазою). Перевага зразків цих композиційних систем у тому, що намагнетованість у малих магнетних полях (~2 кЕ) значно більша, ніж намагнетованість зразків із частковим заміщенням йонів Бісмуту в низці тривалентних або двовалентних йонів, а також із частковим



Рис. 3. Концентраційні залежності намагнетованости M(x) зразків системи твердих розчинів (1 - x)ВFO-xRMO (R = Sc або Y) при H = 2,5 кЕ.

Fig. 3. Concentration dependences of magnetization M(x) of samples of solid solutions system (1-x)BFO-xRMO (R =Sc or Y) at H = 2.5 kOe.

ТАБЛИЦЯ 1. Діелектричні параметри зразків (1 - x)ВіFеO₃-xYMnO₃, виміряні на частотах 1 кГц (Е7-8) і 1 МГц (Е7-11).

x	$\mathbf{tg}\delta_x$	G_x , мкСм	C_x , п Φ	C_{π} , п Φ	$\varepsilon_x \pm \Delta \varepsilon$			
1 кГц (Е7-8)								
0	0,26	0,05	15,2	0,90	$\textbf{16,9} \pm \textbf{0,2}$			
0,05	0,40	2,0	21,2	0,90	$\textbf{23,6} \pm \textbf{0,3}$			
0,10	0,20	1,28	50,4	0,98	$\textbf{51,4} \pm \textbf{0,5}$			
0,15	0,10	> 10	57,24	0,96	$\textbf{59,6} \pm \textbf{0,5}$			
0,20	0,15	1,25	135,6	0,90	$\textbf{150,7} \pm \textbf{1,5}$			
0,25	0,18	3,44	37,5	0,93	$\textbf{40,3} \pm \textbf{0,5}$			
0,30	0,81	2,4	296,5	1,0	$\textbf{296,5} \pm \textbf{3,0}$			
0,35	0,08	2,5	179,4	0,90	$\textbf{199,3} \pm \textbf{2,0}$			
0,40	0,20	2,1	112,5	0,90	$125,0\pm1,5$			
1 МГц (Е7-12)								
0	0,16	1,84	6,39	0,90	$7,1\pm0,1$			
0,05	0,18	1,75	15,5	0,85	$\textbf{18,2}\pm\textbf{0,2}$			
0,10	0,09	9,45	18,8	0,85	$\textbf{22,1} \pm \textbf{0,2}$			
0,15	0,42	15,5	17,23	0,84	$\textbf{20,5} \pm \textbf{0,2}$			
0,20	0,25	43,6	20,0	0,80	$\textbf{25,0} \pm \textbf{0,2}$			
0,25	0,13	0,66	8,53	0,93	$\textbf{9,2}\pm\textbf{0,1}$			
0,30	0,20	39,14	20,1	0,91	$\textbf{22,1} \pm \textbf{0,2}$			
0,35	0,27	33,5	19,25	0,90	$\textbf{21,4} \pm \textbf{0,2}$			
0,40	0,32	46,7	20,9	0,90	$\textbf{23,2}\pm\textbf{0,2}$			

TABLE 1. Dielectric parameters of samples $(1 - x)BiFeO_3 - xYMnO_3$, measured at frequencies of 1 kHz (E7-8) and 1 MHz (E7-11).

заміщенням йонів Fe (у магнетному полі ~ 20-60 kE) [7].

Концентраційні залежності намагнетованости M(x) (рис. 3), одержані з кривих магнетування за кімнатної температури в зовнішньому магнетному полі H = 2,5 кЕ, мають немонотонний характер: максимального значення M(x) досягають склади з концентрацією x = 0,15. Причини такої поведінки намагнетованости M(x) в системах твердих розчинів (1 - x)ВFO-xRМО (R =Sc або Y) наступні. У сполуках Ві_{1-x} R_x Fe_{1-x}Mn $_x$ O₃ спостерігається співіснування двох кристалографічних фаз: R3c і Pbnm, кожна з цих фаз має різні за величиною намагнетованості M; при цьому M(R3c) > M(Pbnm).

Зі зростанням вмісту ітрію, скандію та марганцю відбувається перерозподіл обсягів цих фаз: V(R3c) зменшується, а V(Pbnm) збі-

ТАБЛИЦЯ 2. Діелектричні параметри зразків (1 - x)ВіFеO₃-xScMnO₃, виміряні на частотах 1 кГц (Е7-8) і 1 МГц (Е7-11).

x	$\mathrm{tg}\delta_x$	G_x , мкСм	C_x , п Φ	C_{π} , п Φ	$\varepsilon_x \pm \Delta \varepsilon$			
1 кГц (Е7-8)								
0,10	0,07	32,5 нСм	39,5	0,97	$\textbf{40,7} \pm \textbf{0,5}$			
0,20	0,03	1,47	72,4	0,99	$\textbf{73,1}\pm\textbf{0,7}$			
0,25	0,02	2,7	96,3	0,99	$\textbf{97,3} \pm \textbf{1,0}$			
0,30	0,04	$1,\!45$	42,6	0,98	$\textbf{43,5} \pm \textbf{0,5}$			
0,35	0,06	5,8 нСм	20,9	0,99	$\textbf{21,1} \pm \textbf{0,3}$			
0,40	0,08	8,2 нСм	16,6	0,99	$\textbf{16,8} \pm \textbf{0,3}$			
1 МГц (Е7-12)								
0,10	0,06	6,0 нСм	15,13	0,80	$\textbf{18,9}\pm\textbf{0,3}$			
0,20	0,07	2,92	7,0	0,81	$\textbf{8,6} \pm \textbf{0,3}$			
0,25	0,64	33,2	8,21	0,80	$\textbf{10,3}\pm\textbf{0,3}$			
0,30	0,26	10,9	8,3	0,83	$\textbf{10,0} \pm \textbf{0,3}$			
0,35	0,57	23,7	7,65	0,90	$\textbf{8,5} \pm \textbf{0,3}$			
0,40	0,25	11,33	7,05	0,90	$\textbf{7,8} \pm \textbf{0,3}$			

TABLE 2. Dielectric parameters of samples $(1 - x)BiFeO_3 - xScMnO_3$, measured at frequencies of 1 kHz (E7-8) and 1 MHz (E7-11).

льшується. Тому сумарний магнетний момент при деякій концентрації спільного заміщення (x_c) досягає максимуму, а при подальшому збільшенні x починає зменшуватися. Аналізуючи концентраційні залежності намагнетованости M(x) (рис. 3) і беручи до уваги (враховуючи) величини йонних радіюсів А-катіонів, Å: 1,03 для Ві³⁺ та йонів заміщення, 0,90 — для Y³⁺, 0,745 — для Sc³⁺ можна зробити важливий висновок. Величина намагнетованости та деформації кристалічної ґратниці при малих концентраціях x більше для йонів заміщення з великим йонним радіюсом (Y³⁺), а при великих концентраціях x навпаки, намагнетованість і деформації більше для йонів заміщення з меншим йонним радіюсом (Sc³⁺).

Діелектричні властивості зразків складів (1-x)ВFО-xScMO $(0,1 \le x \le 0,4)$ і (1-x)ВFО-xYMO $(0,05 \le x \le 0,35)$ вимірювались за кімнатної температури в конденсаторному осередку з обкладинками у вигляді дисків діяметром 8 мм за допомогою *RLC*-метрів E7-8 (частота 1 кГц) і E7-12 (1 МГц). Діелектрична проникність ε_x визначалася як відношення ємности осередку зі зразком C_x до ємности осередку з повітрям C_{π} :

$$\varepsilon_x = C_x/C_{\pi}.$$

Тут $C_x = \varepsilon_x \varepsilon_0 S/d$, $C_n = \varepsilon_n \varepsilon_0 S/d$, де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/m$, S — площа обкладинок і d — відстань між обкладинками конденсатора. Ця формула справедлива, оскільки діелектрична проникність повітря $\varepsilon_n = 1$ з достатньою точністю. Крім діелектричної проникности ε , прилади дають змогу виміряти танґенс кута діелектричних втрат tgδ і адмітанс G — аналог провідности. Результати вимірювань наведено в табл. 1 і 2.

4. ВИСНОВКИ

У системі твердих розчинів (1 - x)ВіFеO₃-xRMnO₃, де R = Sc або Y $(0,05 \le x \le 0,4)$, виявлено феромагнетне впорядкування за кімнатної температури. Руйнування або придушення гармонічности спінової циклоїди приводить до росту намагнетованости і збільшення діелектричної проникности.

За характером петель магнетної гістерези можна зробити висновок, що сполуки (1 - x)ВFO-xRMO (R =Sc або Y) — феромагнетики, чутливі до слабкого магнетного поля. Ця властивість робить їх перспективними для використання в пристроях перемикання електричної поляризації магнетним полем і, навпаки, перемикання намагнетованости електричним полем. Величина коерцитивної сили H_c для цих сполук змінюється в межах від ~ 5 Е до 90 Е.

Несиметричність петель магнетної гістерези щодо H = 0 свідчить про те що, крім феромагнетної фази, в системах твердих розчинів (1-x)ВіFеO₃-xRMnO₃ (R =Sc або Y) присутнє і антиферомагнетне впорядкування.

Встановлено, що концентраційні залежності намагнетованости M(x) мають максимуми для обох систем при x = 0,15. Величина намагнетованости при малих концентраціях x більше для йонів заміщення з великим йонним радіюсом (Y^{3+}), а при великих концентраціях x навпаки, намагнетованість більше для йонів заміщення з меншим йонним радіюсом (Sc^{3+}).

Виявлено, що діелектрична проникність зразків (1-x)ВіFеO₃xRMnO₃ (R = Sc або Y) змінювалася в межах ~17-297 на частоті 1 кГц і на частоті 1 МГц — ~7-25.

Отже, одночасне заміщення в BiFeO₃ йонів Bi³⁺ на Sc³⁺ або Y³⁺, а також йонів Fe³⁺ на Mn³⁺ відіграє важливу роль в поліпшенні магнетних і магнетоелектричних властивостей мультифероїків, що може представляти практичний інтерес для використання цих систем твердих розчинів у різних багатофункціональних пристроях.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, Успехи физических наук, 182, № 6: 593

(2012).

- S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Zh. Ren, Adv. Phys., 60, Nos. 5–6: 519 (2015).
- 3. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys., 38: R123 (2005).
- 4. А. В. Назаренко, А. Г. Разумная, М. Ф. Куприянов, Ю. В. Кабиров,
- А. Г. Рудская, П. Ю. Тесленко, Н. Б. Кофанова, *Физика твёрдого тела*, 53, № 8: 1523 (2011).
- 5. S. N. Tripathy, K. K. Mishra, S. Sen, B. G. Mishra, D. K. Pradhan, R. Palai, and D. K. Pradhan, *J. Appl. Phys.*, **114**: 144104 (2013).
- 6. R. Pandey, L. K. Pradhan, P. Kumar, and M. Kar, *Ceram. Int.*, 44, No. 15: 18609 (2018).
- L. Chen, L. Zheng, Y. He, J. Zhang, Z. Mao, and X. Chen, J. Alloys Comp., 633: 216 (2015).

REFERENCES

- 1. A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 182, No. 6: 593 (2012) (in Russian).
- S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Zh. Ren, Adv. Phys., 60, Nos. 5–6: 519 (2015).
- 3. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys., 38: R123 (2005).
- A. V. Nazarenko, A. G. Razumnaya, M. F. Kupriyanov, Yu. V. Kabirov, A. G. Rudskaya, P. Yu. Teslenko, and N. B. Kofanova, *Fizika Tverdogo Tela*, 53, No. 8: 1523 (2011) (in Russian).
- 5. S. N. Tripathy, K. K. Mishra, S. Sen, B. G. Mishra, D. K. Pradhan, R. Palai, and D. K. Pradhan, *J. Appl. Phys.*, **114**: 144104 (2013).
- 6. R. Pandey, L. K. Pradhan, P. Kumar, and M. Kar, *Ceram. Int.*, 44, No. 15: 18609 (2018).
- L. Chen, L. Zheng, Y. He, J. Zhang, Z. Mao, and X. Chen, J. Alloys Comp., 633: 216 (2015).