

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$ С. С. Аплеснин<sup>1</sup>, В. В. Кретинин<sup>1</sup>, А. А. Остапенко<sup>1</sup>, А. И. Галяс<sup>2</sup>, К. И. Янушкевич<sup>2</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева  
Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: apl@iph.krasn.ru<sup>2</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси  
Беларусь, 220072, Минск, ул. П. Бровки, 19

*Исследуются мультиферроики на основе  $BiFeO_3$  с пространственно-модулированной антиферромагнитной структурой. Цель работы: определить возможность ориентационных фазовых переходов в магнитной и электрической системах путем замещения висмута 4f-ионом Nd в зависимости от температуры под действием внешнего магнитного поля. На пленках  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$  проведены измерения диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь в интервале частот  $100 \text{ Hz} < \omega < 10^5 \text{ Hz}$  в области температур  $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$  без магнитного поля и в магнитном поле  $B = 0,8 \text{ Тл}$ . Обнаружен скачок в температурной зависимости диэлектрической проницаемости в магнитном поле. Магнитоэлектрические свойства объясняются в рамках модели изменения магнитной структуры в магнитном поле в результате взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами.*

*Ключевые слова: мультиферроики, магнетоемкость, релаксация, диэлектрическая проницаемость.*

MAGNETOELECTRIC PROPERTIES OF  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$  MULTIFERROICSS. S. Aplesnin<sup>1</sup>, V. V. Kretinin<sup>1</sup>, A. A. Ostapenko<sup>1</sup>, A. I. Galyas<sup>2</sup>, K. I. Yanushkevich<sup>2</sup><sup>1</sup>Siberian State Aerospace University named after Academician M. F. Reshetnev  
31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prosp., Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail: apl@iph.krasn.ru<sup>2</sup>United Institute of Solid State Physics and Semiconductors of the National Academy of Sciences of Belarus  
19 Brovki st., Minsk, 220072, Belarus

*Multiferroics based on  $BiFeO_3$  with spatially-modulated antiferromagnetic structure are investigated. The goal of this work is to define the possibility of orientation phase transitions in magnetic and electric system by replacing Bi with 4f ion of Nd depending on temperature in external magnetic field. On  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$  films the measurements of permittivity, loss tangent at frequency shift  $100 \text{ Hz} < \omega < 10^5 \text{ Hz}$  and at temperatures  $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$  without magnetic field and in magnetic field with  $H = 0.8 \text{ T}$  were made. A drop in temperature dependence of permittivity in magnetic field was revealed. Magnetoelectric properties are explained in the frames of model of changing of magnetic structure in magnetic field as a result of interaction of electric and magnetic subsystems.*

*Keywords: multiferroics, magnetic capacity, relaxation, permittivity.*

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию материалов с сильной взаимосвязью между электрическими и магнитными свойствами в связи с практическим интересом создания элементной базы микроэлектроники [1; 2]. Мультиферроики на основе  $BiFeO_3$  широко и интенсивно исследуются как модельные объекты при изучении механизма взаимодействия между электрической и магнитной подсистем, так и для возможного использования их в спиновой электронике. В  $BiFeO_3$  существует пространственно модулированная антиферромагнитная структура с периодом 62 нм [3], которая исчезает при температуре Нееля  $T_N = 643 \text{ K}$  [4], а электрическая поляризация при  $T_C = 1045 \text{ K}$  [5]. Взаимосвязь спиновой циклоиды и поляризации осуществляется за счет антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория. Смещение ионов в  $BiFeO_3$  вдоль оси [111] описывается полярным параметром порядка и характеризуется вектором электрической поляризации. При смещении

ионов кислорода в  $\pi$ -модуле кислородный октаэдр становится асимметричным вдоль оси [111], сжатым с одной стороны и расширенным с другой, что приводит к неустойчивым фононным модам. Существуют и другие неустойчивые моды перовскитной ячейки, в которых поляризация направлена вдоль диагоналей граней или ребер куба [6]. В эпитаксиальных пленках с тетрагональной кристаллической структурой электрическая поляризация направлена вдоль оси [001], а в орторомбической – вдоль [110]. Магнитная структура, период спиновой циклоиды и, соответственно, вектор поляризации зависит от температуры, анизотропии и внешних электрических и магнитных полей. Замещение ионов висмута 4f-элементами приведет к изменению кристаллической и магнитной структур, а небольшие концентрации замещения вызовут изменение поля анизотропии, параметра антисимметричного обмена. В результате возможен спин-переориентационный переход. Замещение ионов висмута магнитными

ионами неодима меняет магнитное поле анизотропии и величину обмена. Эти характеристики можно менять также под действием лазерного облучения, что дает дополнительный канал регулирования магнитоэлектрического эффекта.

Цель данной работы – определить возможность ориентационных фазовых переходов в магнитной и электрической системах путем замещения висмута 4f ионом Nd в зависимости от температуры под действием внешнего магнитного поля.

**Диэлектрические свойства.** На пленках  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  толщиной 160 нм проведены измерения диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь в интервале частот  $100 \text{ Hz} < \omega < 10^5 \text{ Hz}$  в области температур  $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$  без магнитного поля и в магнитном поле  $H = 0,8 \text{ Тл}$ . Температурное поведение диэлектрической проницаемости, нормированной на величину проницаемости при  $T = 300 \text{ K}$ , и тангенса угла потерь для  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  для состава с  $x = 0,1$  изображены на рис. 1. Производная  $d\epsilon/dT$  обнаруживает несколько максимумов при температурах  $T_N = 600 \text{ K}$  и  $T_1 = 751 \text{ K}$  и  $T_2 = 890 \text{ K}$ .

Замещение ионов висмута неодимом приводит к понижению температуры Нееля и к максимуму диэлектрических потерь в области магнитного фазового перехода. Температурная зависимость тангенса угла потерь хорошо аппроксимируется двумя функциями: Лоренцевской (сплошная линия) и Гауссовской (пунктирная рис. 1, б) функциями распределения с критическими температурами  $T_N = 600 \text{ K}$  и  $T_C = 1000 \text{ K}$ . Релаксация в диэлектрической системе происходит в результате передачи энергии в магнитную подсистему за счет магнитоупругого взаимодействия при  $T_N$ . Релаксация при  $T_C$  реализуется в результате электрон-фононного взаимодействия. При температурах  $T_1 = 751 \text{ K}$  и  $T_2 = 890 \text{ K}$ , возможно, происходят изменения в кристаллической структуре.

Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  без поля и в магнитном поле приведены на рис. 2. Диэлектрическая проницаемость претерпевает скачок при  $T = 394 \text{ K}$  в магнитном поле и магнетоемкость  $(\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$  увеличивается на порядок по абсолютной величине. Этот эффект, возможно, обусловлен спин-переориентационным переходом и поворотом вектора поляризации с направления  $[111]$  к  $[110]$  в плоскость пленки.

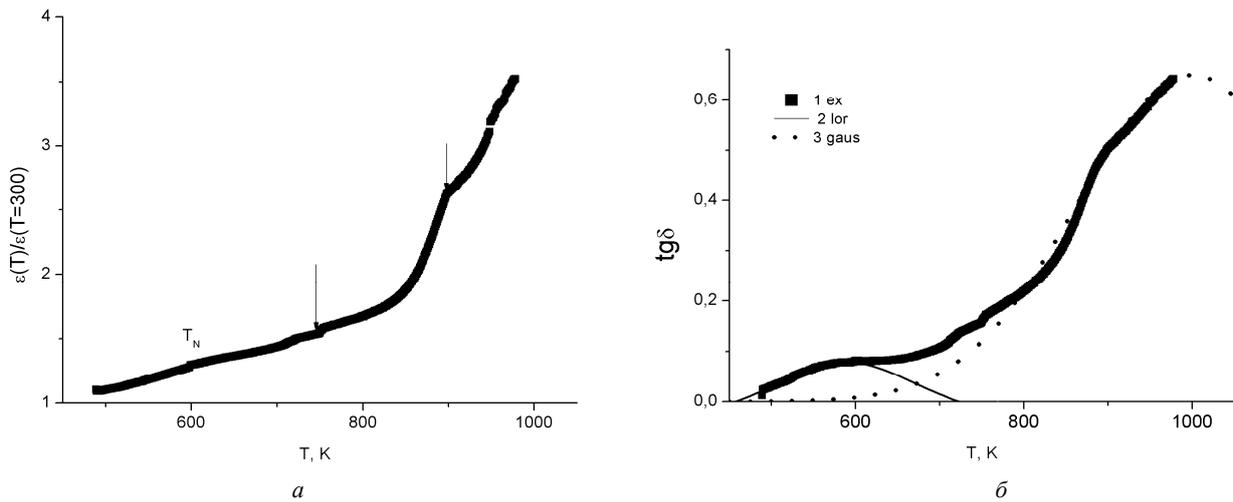


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость, нормированная на величину проницаемости при  $T = 300 \text{ K}$  (а), и тангенс угла потерь (б) для  $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  для состава с  $x = 0,1$  на частоте  $10^4 \text{ Hz}$  от температуры. Аппроксимация  $\text{tg } \delta$  суммой функции Лоренца (2) и Гаусса (3)

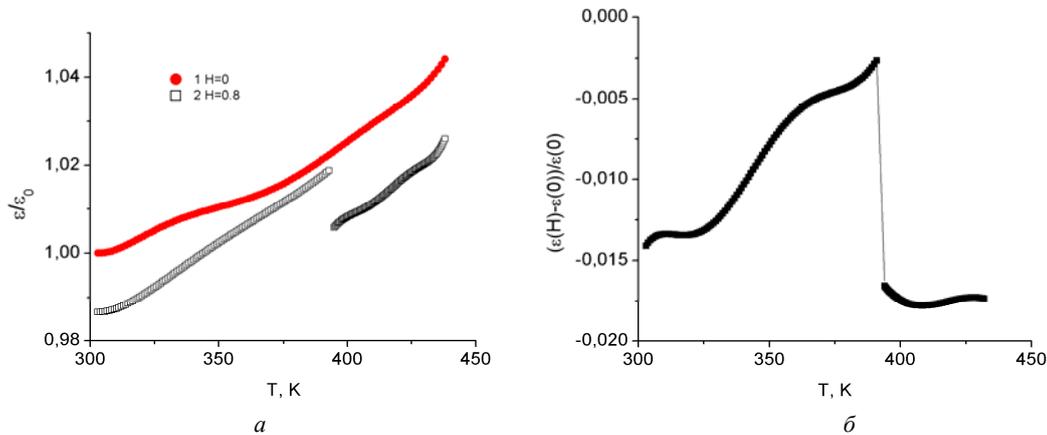


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon(T)/\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0 = \epsilon(T = 300 \text{ K})$  (а) без поля (1) и в магнитном поле (2). Магнетоемкость  $(\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$  (б) для  $X = 0,1$  на частоте  $\omega = 10^5 \text{ Hz}$  от температуры

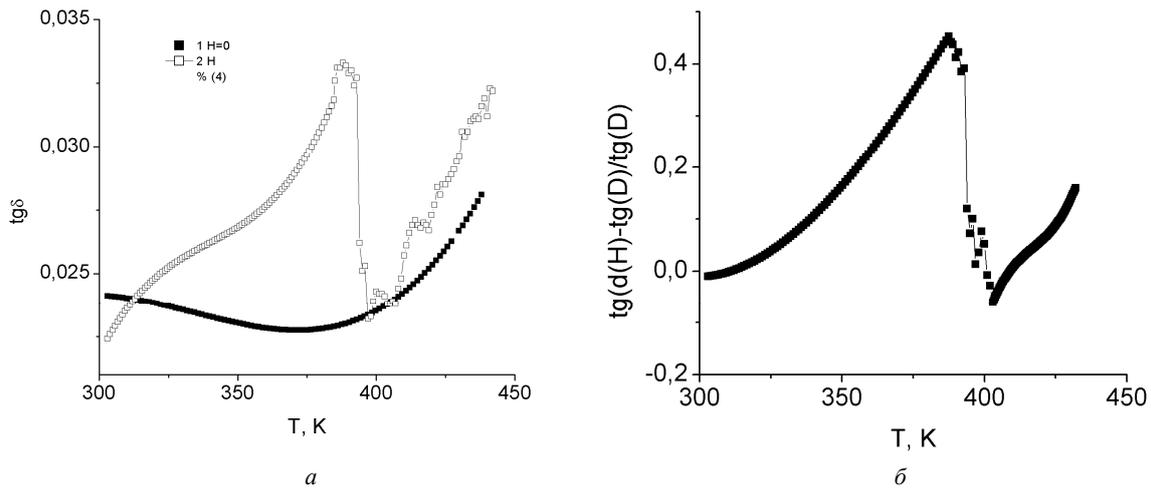


Рис. 3. Тангенс угла диэлектрических потерь от температуры в поле (2) и без поля (1) (а). Относительное изменение диэлектрических потерь в магнитном поле от температуры (б)

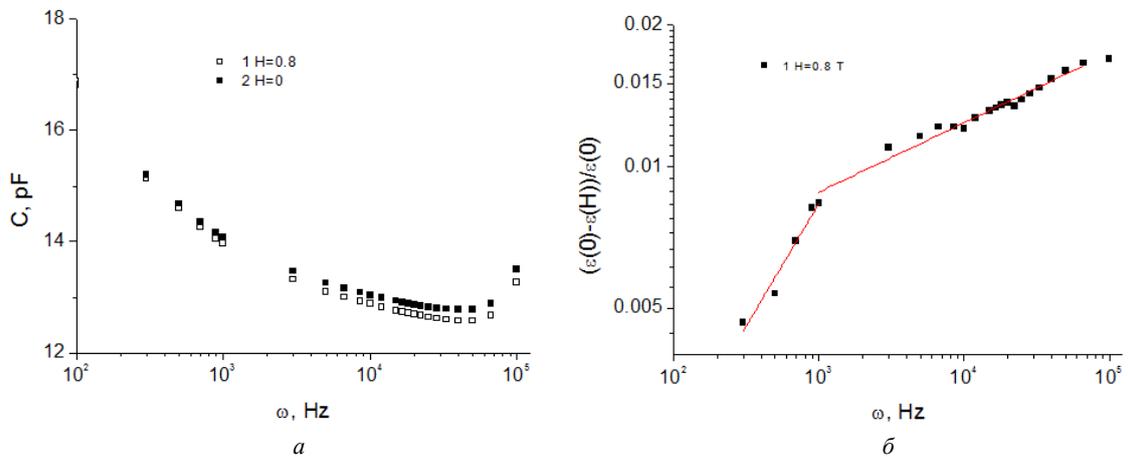


Рис. 4. Электроемкость  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$  с  $x = 0,1$  в поле (1) и без магнитного поля (2) (а) и магнитоёмкость  $\delta_C = (\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(0)$  от частоты при температуре  $T = 300$  К (б)

Это предположение подкрепляется качественно разной зависимостью тангенса угла потерь от температуры в поле и без поля (рис. 3). Во внешнем магнитном поле диэлектрическая релаксация резко растет с температурой, увеличивается в 1,5 раза и достигает максимума в области  $T = 390$  К. Понижение энергии в магнитной системе в магнитном поле в результате спин-фононного взаимодействия приводит к конденсации (к «замораживанию») новой фононной моды колебаний, которая ранее была метастабильна.

На пленках  $Nd_xBi_{1-x}FeO_3$  проведены измерения диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь в зависимости от частоты при температуре  $T = 300$  К без магнитного поля и в магнитном поле  $H = 0,8$  Тл (рис. 4). Диэлектрическая проницаемость монотонно уменьшается с ростом частоты на 50 %, а отрицательный магнитоёмкостный эффект  $\delta_C = \epsilon(H) - \epsilon(0)/\epsilon(0)$  возрастает по модулю в три раза с 0,5 до 1,7 % при температуре  $T = 300$  К. Частотная зависимость  $\delta_C(\omega) = A\omega^{-1/n}$  обнаруживает кроссовер по частоте от  $n = 2$  при  $\omega < 10^3$  Гц до  $n = 7$ . Тангенс угла диэлектрических потерь и его зависимость от магнитного поля уменьшаются с ростом частоты.

Итак, замещение висмута неодимом приводит к понижению температуры антиферромагнитного и ферроэлектрического фазовых переходов по отношению к  $BiFeO_3$ . В области высоких температур возможны структурные переходы, связанные с изменением кристаллической структуры. Найден рост магнитоёмкостного эффекта с ростом частоты по степенному закону. Установлен скачок в диэлектрической проницаемости и максимум диэлектрических потерь в окрестности температуры  $T = 394$  К в магнитном поле  $H = 0,8$  Тл. Этот эффект объясняется в модели спин-переориентационного перехода изменением направления вектора поляризации в результате взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами.

#### Библиографические ссылки

1. Аплеснин С. С. Основы спинтроники. СПб. : Лань, 2010.
2. Волков Н. В. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов // УФН. 2012. Т. 182, № 3. С. 263–285.

3. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182, № 6 (11). С. 583–620.

4. Fisher P., Polomska M., Sosnowska S., Szymanski S. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub> // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. Vol. 1/3.

5. Teague J. R., Gerson R., James W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO<sub>3</sub> // Solid State Communications. 1970. Vol. 8. P. 1073–1074.

6. Мухортов В. М., Головки Ю. И., Юзюк Ю. И. Гетероэпитаксиальные пленки мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом // УФН. 2009. Т. 179, № 8. С. 909–913.

## References

1. Aplesnin S. S. *Osnovy spintroniki* (Basis of spintronics). Saint-Petersburg, Lan', 2010, 283 p.

2. Volkov N. V. *Phys. Usp* (Advances in Physical Sciences). 2012, vol. 182, no. 3, pp. 263–285.

3. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. *Phys. Usp.* (Advances in Physical Sciences). 2012, vol. 182, no. 6 (11), pp. 583–620.

4. Fischer P., Polomska M. J. *Phys. C Solid State*. 1980, vol. 1/3, 1931 p.

5. Teague J. R., Gerson R., James W. J. *Solid State Commun.* 1970, vol. 8, pp. 1073–1074.

6. Mukhortov V. M., Golovko Yu. I., Yuzyuk Yu. I. *Phys. Usp.* 2009, vol. 179, no. 8, pp. 909–913.

© Аплеснин С. С., Кретинин В. В., Остапенко А. А., Галяс А. И., Янушкевич К. И., 2013

УДК 678.077

**ЦИАНАТ-ЭФИРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ В АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ.  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ  
И СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ  
В ОТВЕРЖДЕНИИ ЦИАНАТ-ЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

В. Ф. Аристов<sup>1</sup>, В. И. Халиманович<sup>2</sup>, В. В. Миронович<sup>2</sup>,  
Т. А. Ислентьева<sup>2</sup>, Д. А. Гуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт космических и авиационных материалов  
Россия, 152025, Переславль-Залесский, ул. Менделеева, 2р. E-mail: labniikam@gmail.com

<sup>2</sup>ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева  
Россия, 662972, Железнодорожск Красноярского края, ул. Ленина, 52

*Цианат-эфирный пластик (ЦЭП) является современным и перспективным материалом. Термостойкость, низкая газо- и влагопоглощаемость, высокие диэлектрические свойства, низкое газовыделение, хорошая сопротивляемость к ионизирующему излучению и радиопрозрачность с учетом размеростабильных свойств делает ЦЭП лучшим кандидатом для применения в космическом аппаратостроении и спутникостроении. Во время экспериментов с импрегнированием цианат-эфирным преполимером высокомолекулярных углеволокон на пропиточной машине PLS-250-2F (Mikrosat, Македония) было выявлено преждевременное отверждение преполимера на нагреваемых металлических валах узла наноса. В связи с этим было исследовано влияние комплексов, содержащих ионы переходных металлов на кинетику полимеризации ЦЭП методами ДМА и вискозиметрии. Показано, что использование стальных валов пропиточной машины приводит к существенному снижению жизнестойкости расплава преполимера. На основании полученных данных рекомендуется использовать керамические поливочные валы, изготовленные, например, на основе нитрида бора. В качестве нового типа катализатора реакции полимеризации для получения ЦЭП с возможностью встраивания в полимерную сетку были впервые исследованы комплексные соли диазосоединений. Полученные данные позволяют отнести новый класс катализаторов реакции отверждения цианат-эфиров в разряд перспективных.*

*Ключевые слова:* цианат-эфирные связующие, пластики, композит, препрег, эпоксида, смолы, влагопоглощаемость, термостойкость, радиопрозрачность, аэрокосмическая отрасль, космические аппараты, рефлектор, катализатор, ионы металлов, соли диазона.