

Ho_{0.5}Pr_{0.5}FeO₃ 的磁性与巨磁介电效应

谢 慧¹, 袁淑娟¹, 康保娟¹, 鲁 波², 曹世勋¹, 张金仓¹

(上海大学 1. 物理系; 2. 微结构实验室, 上海 200444)

摘 要: 采用固相反应法制备了 Ho_{0.5}Pr_{0.5}FeO₃ 多晶样品, 对其磁性和磁介电特性进行了系统研究。在 $T=4.5$ K 附近存在 Ho 离子的反铁磁相变, 在 $T=59\sim 80$ K 可观测到 Fe 离子的自旋重取向转变, 磁滞回线表明样品呈现弱铁磁性。在 $T=270$ K, 介电常数可达 $\sim 10^3$, 研究表明该介电常数与 270 K 附近的电阻变化相关联, 该处电阻变小, 介质损耗减小, 导致介电值变大。尤其重要的是, 该样品在室温下表现出磁场诱导的巨磁介电效应, 在频率 $f=1$ kHz、外加磁场为 1.6×10^6 A/m 下, 其值可达 5500%, 该巨磁介电效应可能来源于磁电阻效应。

关 键 词: 磁介电效应; 介电常数; 固相反应; 自旋重取向

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Giant Magnetodielectric Effect and Magnetic Properties of Ho_{0.5}Pr_{0.5}FeO₃ Ceramics

XIE Hui¹, YUAN Shu-Juan¹, KANG Bao-Juan¹, LU Bo², CAO Shi-Xun¹, ZHANG Jin-Cang¹

(1. Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Polycrystalline sample Ho_{0.5}Pr_{0.5}FeO₃ was prepared by a solid state reaction method. The magnetic properties and magnetodielectric effect of the sample were investigated. The results show that the Ho³⁺ antiferromagnetoly orders at $T=4.5$ K and the Fe³⁺ spin reorientation transition occurs at 59–80 K. The sample exhibits a colossal dielectric constant value of $\sim 10^3$ around 270 K, which is correlated with a resistance transition at 270 K. The decrease of the resistance and the dielectric loss lead to the increase of the dielectric constant. Most importantly, a magnetic field of 1.6×10^6 A/m can induce a giant magnetodielectric response of 5500% under $f=1$ kHz at room temperature. The giant magnetodielectric effect might come from the magnetoresistance effect.

Key words: magnetodielectric effect; dielectric constant; solid state reaction; spin reorientation

磁介电效应(magnetodielectric, MD)指在外磁场作用下引起材料电容或介电常数的变化, 利用磁介电效应制成的磁电容传感器在磁场探测、智能滤波、磁存储等方面有着广泛的应用前景^[1]。近年来人们对多铁性材料进行了广泛研究^[2-3], 磁场影响磁有序, 间接影响磁电多铁材料的介电常数, 因此早前人们认为具有磁介电效应的材料一定是多铁材料^[2, 4], 但之

后在一些材料中发现了巨磁介电效应, 研究表明并不是磁电耦合导致的磁介电效应^[5]。2006 年 Catalan^[6]总结了前人的研究, 认为巨磁介电效应可以用磁电阻(magnetoresistance, MR)和 Maxwell-Wager 效应相结合来很好地解释。目前已经广泛研究了在复相材料、层状结构和多晶陶瓷中的巨磁介电效应^[7-9], 谐振频率 7 MHz, 室温磁电容可达 1800%^[7]。

收稿日期: 2012-12-04; 收到修改稿日期: 2013-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(11274221, 50932003, 11074163); 上海市教育委员会科技创新项目(12YZ018) National Natural Science Foundation of China (11274221, 50932003, 11074163); Research Innovation Fund of the Shanghai Education Committee (12YZ018)

作者简介: 谢 慧(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: xiehui19870620@163.com

通讯作者: 袁淑娟, 副教授. E-mail: shujuanyuan@shu.edu.cn

钙钛矿结构的稀土正铁氧体 HoFeO_3 具有丰富独特的磁性质, 近年来备受关注^[10-12], 磁性研究表明单晶 HoFeO_3 在温度为 2~5 K 时 Ho 离子出现反铁磁有序, 而 Fe 离子的自旋重取向温度 T_{SR} 在 50~58 K^[12]。另有报道表明, HoFeO_3 在室温下就有很大的介电常数, 其值为 $\sim 10^{3[13]}$ 。 PrFeO_3 在室温下的介电常数巨大, 值约为 $\sim 10^{4[14]}$ 。本工作采用固相反应法制备了 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多晶陶瓷, 对其磁性质及磁介电性质进行了系统研究。

1 实验

以高纯度的 Ho_2O_3 (99.99%)、 Pr_6O_{11} (99.9%)和 Fe_2O_3 (99.99%)粉末为原料, 采用传统的固相反应法制备了 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多晶样品。原料经过混合, 研磨, 第一次烧结温度为 1200℃, 保温 12 h, 然后经二次研磨, 在 12 MPa 的压强下压成直径为 13 mm 的圆片, 烧结温度为 1400℃, 保温 12 h, 最后一次经研磨、压片后烧结温度为 1400℃, 保温 24 h。烧结好的试样经抛光清洗后, 表面涂上银浆, 在 800℃下保温 10 min, 制成电极用于介电性能测试。

采用美国 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统 (PPMS) 对磁性进行测试。利用 Agilent E4980A 型 LCR 测量仪, 测试样品的介电性能。利用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 给出了室温下 HoFeO_3 和 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多晶样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, HoFeO_3 和 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 多晶样品的衍射峰位与 PDF 卡中的峰位相对应, 表明样品为单相的正交钙钛矿结构, 并且实验发现 Pr 离子的掺杂使衍射峰向低角度移动。

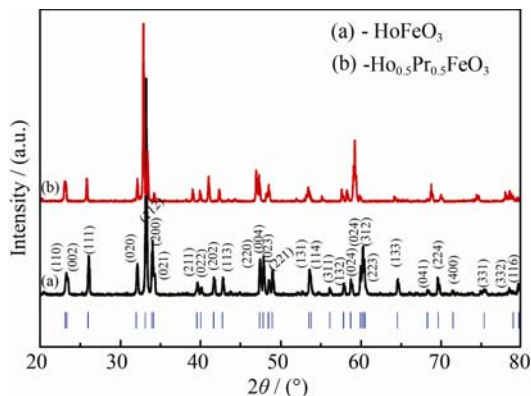


图 1 室温下 HoFeO_3 (a)和 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ (b)样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of HoFeO_3 (a) and $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ (b) at room temperature

根据 X 射线衍射原理: $2d \sin \theta = n\lambda$ (式中 λ 为 X 射线的波长, d 为点阵平面间距, n 为任何正整数, 又称衍射级数)。对于 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品, 由于 Pr 离子的半径要比 Ho 离子的大, 随着 Pr 离子的掺入, 晶胞体积发生膨胀, 导致点阵间距 d 增加, 在入射光不变的情况下, 由上式可以得到 θ 角变小, 导致衍射峰向低角度移动。利用 Jade 6.0 计算得到 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的晶格参数分别为 $a=0.5338$ nm, $b=0.5567$ nm, $c=0.7724$ nm; 与标准卡 PDF#46-0115 中的晶格常数 $a=0.5282$ nm, $b=0.5592$ nm, $c=0.7608$ nm 相比 a 和 c 增大, b 略有减小, 表明 Pr 离子的掺杂使得晶胞体积发生膨胀。

2.2 磁性分析

图 2 为 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品在零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 下磁化强度随温度的变化关系。其中, 零场冷和场冷分别在 0、 2.0×10^4 和 4.0×10^4 A/m 的磁场下从 300 K 降到 3 K, 然后在 2.0×10^4 A/m 和 4.0×10^4 A/m 的磁场下进行升温测量。从图 2 中可以看出, 当外加磁场为 2.0×10^4 A/m 时, ZFC 和 FC 的磁化强度曲线在温度为 80 K 附近开始发生劈裂, 当外加磁场为 4.0×10^4 A/m 时, ZFC 和 FC 曲线完全重合。劈裂是由于 Fe 离子在 80 K 附近开始发生自旋重取向转变, 而当磁场增加时会抑制自旋重取向相变。图 2(a)插图给出了测量场为 2.0×10^4 A/m 时零场冷下的磁化强度随温度的变化曲线。在 4.5 K 附近可观察到 Ho 离子的反铁磁相变, 随着温度的升高, 在 59~80 K 温区可观察到 Fe 离子的自旋重取向相变^[12]。

图 3 给出了 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 在不同温度下的磁滞回线, 从图中可以看出, 在整个温度区间内 (3~350 K), 回线都比较倾斜, 反映了 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的反铁磁特性。由于 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, Fe

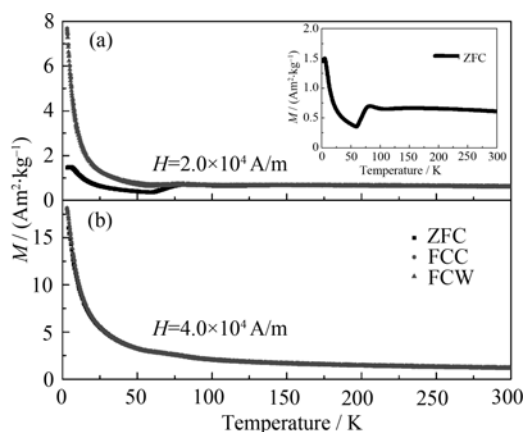


图 2 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品在零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 下的磁化强度随温度变化的曲线

Fig. 2 Temperature dependence of zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization for $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$
The inset in (a) is the enlarged ZFC magnetization vs on temperature curve

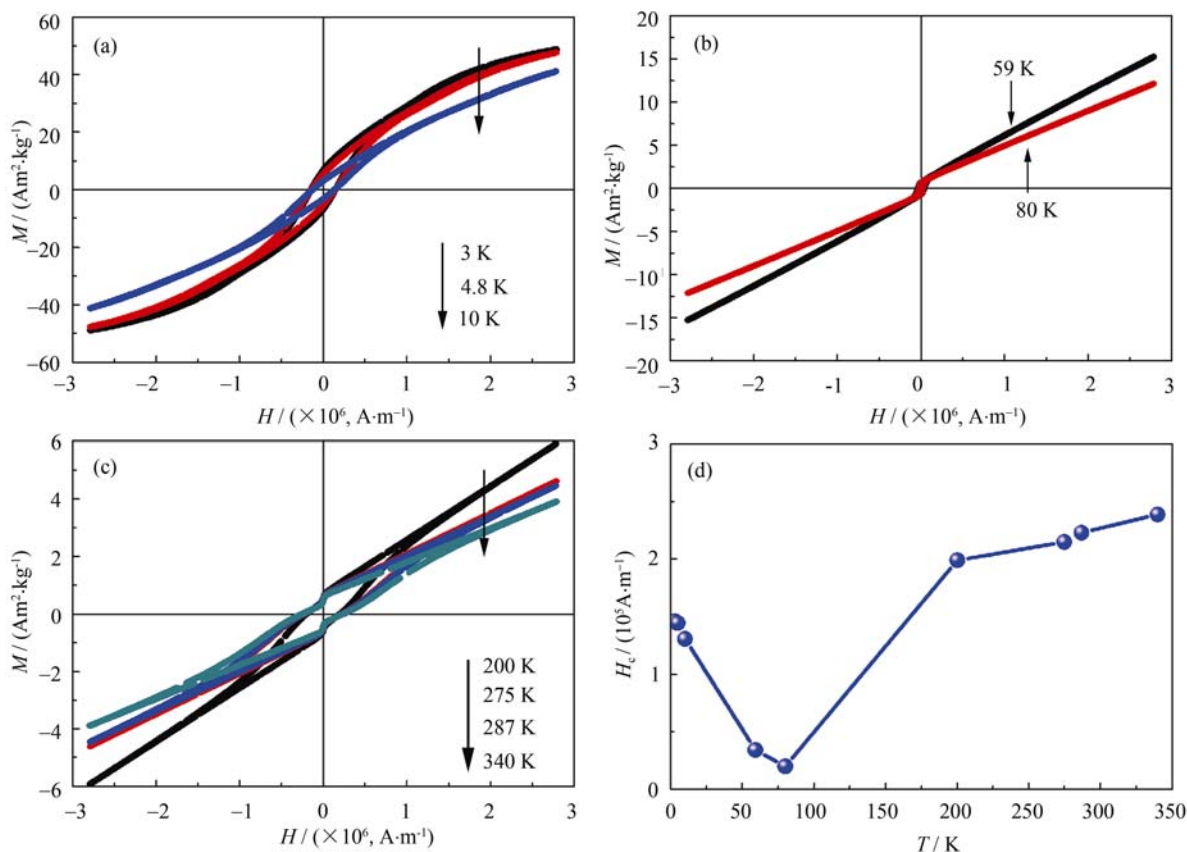


图 3 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品在不同温度下的磁滞回线(a、b、c)以及矫顽力随温度的变化(d)

Fig. 3 Magnetic hysteresis loops of $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ at different temperatures (a, b and c) and temperature dependence of the coercivity (d)

离子自旋结构为倾角反铁磁结构, 自旋之间存在一定的夹角, 磁矩不能完全抵消, 会产生一定的弱铁磁磁矩^[10]。与 HoFeO_3 相比较, Pr 离子掺杂后, 由于 Pr 离子的磁矩比 Ho 离子小很多, 而且 Pr 离子比 Ho 离子的半径大很多, 减弱了 Fe^{3+} - Fe^{3+} 和 Fe^{3+} - $\text{Ho}^{3+}(\text{Pr}^{3+})$ 的交换作用, 从而导致铁磁性减弱。图 3(d)给出了 $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 矫顽力随温度的变化关系, 随着温度的升高, 矫顽力先减小后增大, 矫顽力的减小是由于 Fe 离子的自旋重取向转变导致的^[12]。

2.3 介电性分析

相对介电常数可以根据公式 $\varepsilon = \frac{(C - C_0)t}{\varepsilon_0 A}$ (其中

C 为实验测量得到的电容值, C_0 为仪器的电容, t 为样品厚度, A 为样品电容面积, ε_0 为真空中的介电常数)(计算得到)。

图 4(a)给出了在频率 $f = 1$ kHz 时, 不同磁场下介电常数随温度的变化情况, 从图中可以看到, 当外加磁场为零时, 在 $T = 270$ K 附近, 介电常数达到了 $\sim 10^3$, 随着温度的进一步升高, 介电常数逐渐降低。图 4(b)中可以看出在 270 K 时, 随着温度的升高, 样品电阻出现了一个最小值, 介电的异常与电阻的变化相一致, 这是由于电阻增大, 介质损耗会增加, 进而介电值减

小所造成的。在外加磁场为 0.8×10^6 A/m 时, 同样也观察到了介电常数的异常, 但其最大值要小于没有外加磁场的情况; 随着磁场的进一步增大, 介电常数最大值随着外场的增大而增大, 直到磁场为 4.8×10^6 A/m

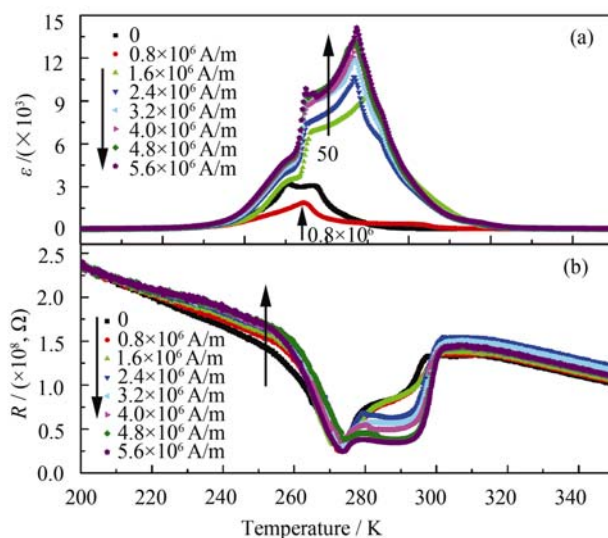


图 4 在不同磁场下, $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品介电常数(a)电阻(b)随温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant (a) and resistance (b) for $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ at 1 kHz under different magnetic fields

时, 达到饱和, 磁场进一步增大, 介电常数不再增加。

介电常数对外加磁场的响应被称为磁介电效应, 其定义为^[6]: $MD = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100\%$, 根据定义式,

可以得到如图 5(a)所示曲线。在室温下磁场诱导的巨磁介电效应, 在 $f = 1$ kHz 时, 外加磁场为 1.6×10^6 A/m 下, 其值达 5500%。实验还测量了电阻随着磁场的变化, 并计算了磁电阻值 $MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%$ 。图 5(b)

给出了不同磁场下样品的磁电阻效应。当磁场为 5.6×10^6 A/m、温度为 294 K 左右时, 磁电阻 $MR = -6.3\%$, 说明 MD 与 MR 有着密切的关系。

多晶可以看成是由一个个小的晶粒组成, 其晶粒间存在着晶界, 因此其电容可以用 Maxwell-Wanger 电容模型来描述^[6], 通常, 介电常数由实部和虚部两部分组成, 由于实验采用的频率为 $f = 1$ kHz, 在低频范围内, 介电常数值取决于虚部:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \text{ 其中 } \sigma \text{ 为体系的电导率, } \omega \text{ 为测量时所加}$$

的频率, ε_0 为真空电导率。从上式中可以看出, 当频率一定时, 介电常数随着电导率 σ 发生变化^[15]。从图 4(b) 数据可以看出, 电阻变小, 即电阻率变小, 介质损耗变小, 介电常数增大, 电阻的变化直接影响介电常数的变化。由于发生磁介电效应的温度范围内没有发生磁相变, 排除了磁电耦合引起磁介电效应的可能性, 间接地说明了巨磁介电效应来源于磁场诱导的 MR 效应。在外磁场的作用下, 大部分磁场能量消耗在晶界间的电子隧穿上, 导致体系的电阻率降低, 会诱发负

的 MR 效应, 同时由于电子隧穿极化增加, 介电损耗减小, 导致介电值随磁场增大产生正的磁介电效应。

3 结论

1) $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品在低温下具有丰富的磁性: Ho 离子在 $T = 4.5$ K 具有反铁磁相, Fe 离子在 59~80 K 发生自旋重取向相变; 不同温度下的磁滞回线反映了该体系的弱铁磁特性。

2) $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品在 270 K 左右出现了很大的介电常数值 $\varepsilon \sim 10^3$, 该介电异常与 270 K 左右发生的电阻转变相关联; 更为重要的是, 发现室温下存在磁场诱导的巨磁介电响应, 在频率 $f = 1$ kHz 时, 外加磁场为 1.6×10^6 A/m 下, 其值达 5500%。该巨磁介电效应可能来源于磁场诱导的 MR 效应。

参考文献:

- [1] Scott J F. Data Storage: Multiferroic memories. *Nature Materials*, 2007, **6**(4): 256–257.
- [2] Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 . *Physical Review B*, 2003, **67**(18): 180401–1–4.
- [3] Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Colossal magnetodielectric effects in DyMn_2O_5 . *Physical Review Letters*, 2004, **93**(10): 107207–1–4.
- [4] Katsufuji T, Mori S, Masaki M, et al. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Yb, and Lu}$). *Physical Review B*, 2001, **64**(10): 104419–1–6.
- [5] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, 2002, **80**(12): 2153–2155.
- [6] Catalan G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. *Physical Review Letters*, 2006, **88**(10): 102902–1–3.
- [7] Chen Yajie, Zhang Xiao-Yu, Vittoria Carmine, et al. Giant magnetodielectric effect and magnetic field tunable dielectric resonance in spinel MnZn ferrite. *Physical Review Letters*, 2009, **94**(10): 102906–1–3.
- [8] Huang Ji-Quan, Hong Lan-Xiu, Han Gao-Rong, et al. Dielectric properties of a three phase Fe-Ni-BaTiO_3 composite. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(7): 3664–3669.
- [9] Chen Ying, Wang Genshui, Zhang Shuai, et al. Magnetocapacitance effects of $\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film on Si substrate. *Physical Review Letters*, 2011, **98**(5): 052910–1–3.
- [10] Bujkof S, Georgiev D, Krezhov K, et al. Induced antiferromagnetism in HoFeO_3 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, **7**(42): 8099–8107.
- [11] Bhattacharjee Ashis, Saito Kazuya, Sorai Michio. Heat capacity and magnetic phase transitions of rare-earth orthoferrite HoFeO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, **63**(4): 569–574.
- [12] Shao Mingjie, Cao Shixun, Wang Yabin, et al. Single crystal growth, magnetic properties and Schottky anomaly of HoFeO_3 orthoferrite. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318**(1): 947–950.
- [13] Bhat Monita, Kaur Balwinder, Kumar Ravi, et al. Dielectric characteristics of HoFeO_3 crystals and their modification on SHI irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **245**(2): 480–490.
- [14] Prasad B V, Rao G N, Chen J W, et al. Colossal dielectric constant in PrFeO_3 semiconductor ceramics. *Solid State Sciences*, 2012, **14**(2): 225–228.
- [15] Zhu Yun, Ju Sheng. Colossal magnetocapacitance induced by magnetoresistance effect in magnetic particle composite systems. *Journal of Suzhou University*, 2006, **22**(4): 57–60.

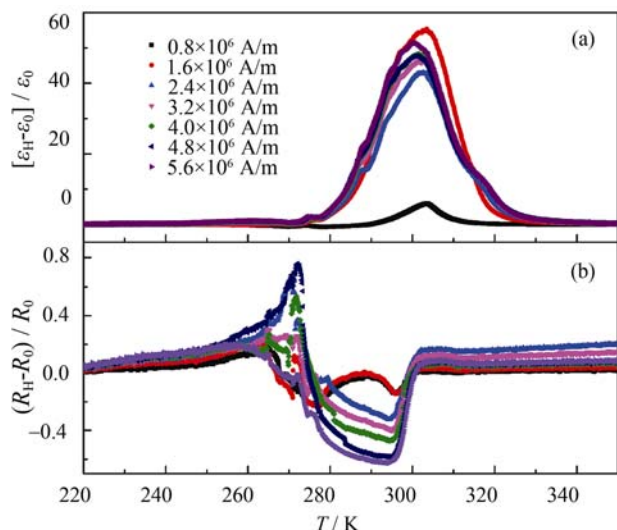


图 5 在不同磁场下, $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 样品(a)磁介电效应(b)磁电阻随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of magnetodielectric effect (a) and magnetoresistance effect (b) at different magnetic field on the $\text{Ho}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ samples