

05.1

Температурные зависимости упругих модулей мультиферроика $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н. Schmidt, М. Weihnacht

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

IFW Dresden, 01069, Dresden, Germany

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 ноября 2012 г.

Приводятся результаты исследования упругих свойств мультиферроика $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в широком диапазоне температур от 4.2 до 400 К, который охватывает области существования сегнетоэлектрической релаксорной и антиферромагнитной фаз. Впервые определены продольный, сдвиговый и объемный модули упругости, а также модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Обнаружены области температурной стабильности упругих свойств, достигающих нескольких десятков градусов.

Упругие постоянные являются важными характеристиками материалов, их абсолютные величины, а также поведение в зависимости от внешних условий (температуры, давления, электрического и магнитного полей и т.д.) представляют как академический, так и практический интерес с точки зрения возможных применений в различных технических устройствах. При фазовых переходах наблюдаются значительные изменения величин упругих постоянных, причем аномалии могут распространяться на десятки и даже сотни градусов относительно температуры перехода. В последнее время вновь возник интерес к сегнетоэлектрикам с магнитным упорядочением — материалам, открытым и впервые изученным в России, где они получили название сегнетомагнетики [1]. В настоящее время их относят к классу мультиферроиков, который включает в себя составы, обладающие по крайней мере фазовыми переходами из следующего набора: сегнето-(антисегнето)электрические, ферро-(антиферро)магнитные и антиферродисторсионные переходы. Интерес вызван как необычными физическими свойствами, обусловленными сосуществованием сегнетоэлектрической и магнитной подсистем в таких средах [2], так и перспек-

тивами применения мультиферроиков в устройствах, электрическими характеристиками которых можно управлять с помощью магнитного поля и (или) магнитными характеристиками — с помощью поля электрического. Рассматриваемый в данной работе сегнетоэлектрик-релаксор с магнитным упорядочением $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW) демонстрирует типичное для релаксоров поведение с сильной частотной зависимостью диэлектрической проницаемости и температурой максимума диэлектрической проницаемости $T_m \approx 190$ К, а также обладает антиферромагнитным переходом (АФМ) с температурой Нееля $T_N \approx 382$ К и геликоидальной магнитной структурой G -типа [1]. Упругие свойства PFW, как и других сегнетоэлектриков-релаксоров с магнитным упорядочением, изучались фрагментарно: измерялся модуль сдвига на частоте 10 Hz в весьма узком температурном диапазоне [3]. Детальное исследование упругих свойств, предпринятое в данной работе, позволяет расширить представления о существующих в PFW фазовых переходах и впервые определить упругие характеристики материала в широком температурном диапазоне.

Образцы PFW синтезировались по обычной керамической технологии. Соединение Fe_2WO_6 использовалось в качестве промежуточной компоненты при реакции в твердой фазе для того, чтобы предотвратить образование фазы пироклора в структуре перовскита. В результате были получены однофазные образцы со структурой перовскита, плотность которых составляла 90–93% от теоретической величины.

Скорости продольных V_L и поперечных V_S упругих волн в керамике PFW в температурном диапазоне от 4.2 до 400 К, который охватывает области температур фазовых переходов, определялись акустическим эхо-импульсным методом с помощью ультразвуковой измерительной системы RAM-5000 фирмы RITEC на частоте 10 MHz с точностью не хуже 0.05%. Все температурные измерения проводились с использованием проточного криостата Oxford Instruments в области температур 4.2–350 К и печи Carbolite в температурном диапазоне от 350 до 400 К. Точность измерения и стабилизации температуры составляла 0.1 К при $4.2 \text{ К} < T < 350 \text{ К}$ и 0.2 К при $T > 350 \text{ К}$. На основании экспериментальных значений скоростей V_L и V_S были рассчитаны продольный модуль C_L и модуль сдвига G :

$$C_L = \rho V_L^2, \quad (1)$$

$$G = \rho V_S^2, \quad (2)$$

где ρ — плотность образца ($\rho = 8.56 \text{ g/m}^3$).

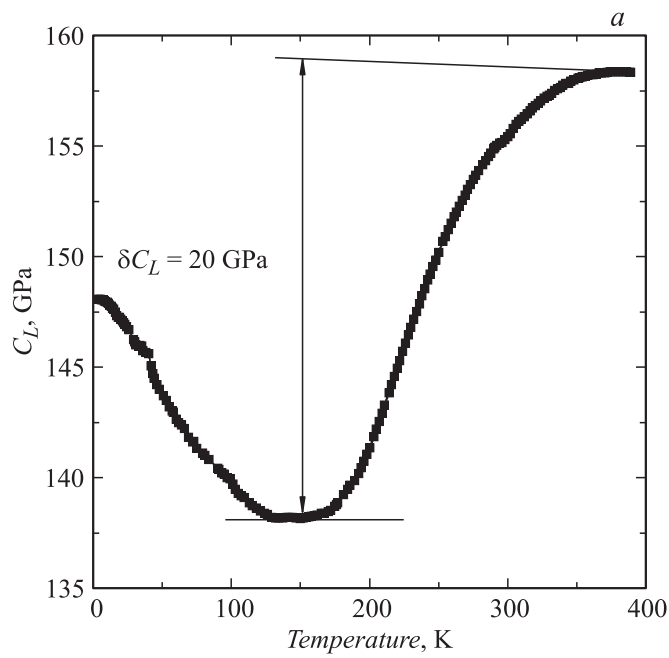


Рис. 1. Температурная зависимость продольного упругого модуля C_L (a) и модуля сдвига G (b) для $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

Значения объемного упругого модуля K , модуля Юнга Y и коэффициента Пуассона ν определялись по известным формулам для изотропного тела:

$$K = C_L - \frac{4}{3}G, \quad (3)$$

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{3G} + \frac{1}{9K}, \quad (4)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G}{3K + G} \right). \quad (5)$$

Температурные зависимости упругих модулей C_L и G представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что для упругих модулей наблюдается уменьшение величины в области перехода в

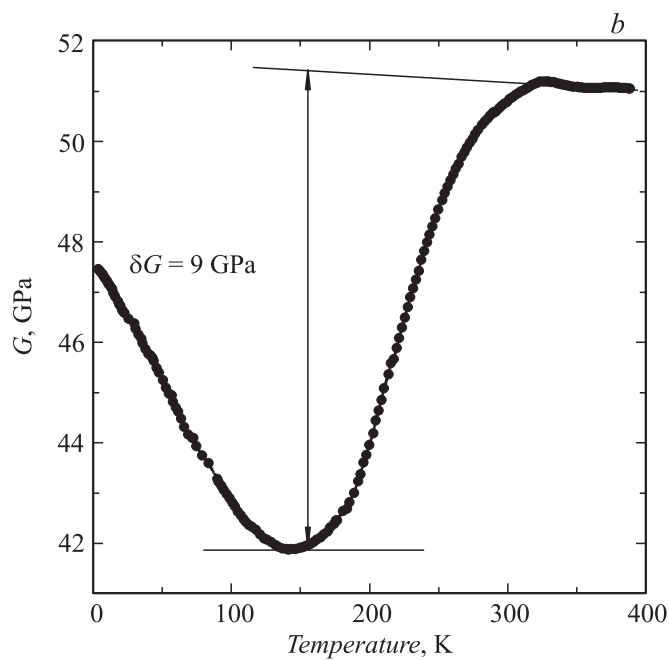


Рис. 1 (продолжение).

релаксорное состояние с минимумом вблизи температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m . Как видно из рис. 1, изменения δC_L и δG составляют ≈ 20 GPa (13%) и ≈ 9 GPa (18%) соответственно, что в целом совпадает с изменениями соответствующих модулей, например монокристалла магнониобата свинца [4] и керамики PLZT [5] в области релаксорного состояния. PFW существенно отличается от других релаксоров с магнитным упорядочением, таких как $\text{PbF}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT) и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), тем, что у последних антиферромагнитный переход ($T_N < T_m$) происходит глубоко в сегнетоэлектрической релаксорной фазе [1]. В работах [6,7] представлены результаты измерения температурных зависимостей скорости и затухания продольной упругой волны для мультиферроиков PFT и PFN. Вид зависимости $V_L(T)$ у этих составов качественно соответствует аналогичной зависимости для PFW. Рассчитанные нами из скорости значения δC_L составляют для PFT и

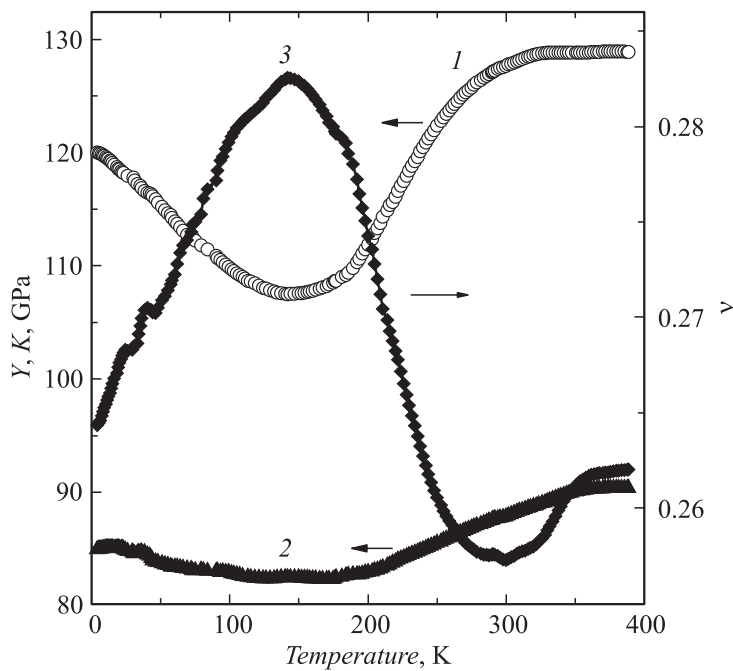


Рис. 2. Зависимости от температуры модуля Юнга Y (1), объемного упругого модуля K (2) и коэффициента Пуассона ν (3) для $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

PFN 27.6 GPa (16.5%) и 51.4 GPa (29.7%) соответственно, что превышает полученную для PFW величину δC_L . Предполагается, что увеличение относительного изменения продольного модуля упругости в релаксорах, в которых антиферромагнитная фаза возникает в области релаксорного состояния, обусловлено взаимодействием сегнетоэлектрической и магнитной подсистем.

На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля Юнга Y , коэффициента Пуассона ν и объемного модуля K . Наблюдаемое уменьшение модуля K вблизи T_m ($\delta K \approx 8$ GPa) отличает PFW от классического сегнетоэлектрика-релаксора магнониобата свинца, у которого при наличии минимумов продольного упругого модуля C_L и модуля сдвига G температурная зависимость модуля K не имеет минимума [8]. Вместе с тем заметим, что отчетливый минимум модуля K в области T_m

наблюдается также и в других релаксорных системах, например в измеренных нами твердых растворах магнониобата-скандониобата свинца.

Изменения упругих модулей в зависимости от температуры при электрострикционной связи деформации и квадрата локальной поляризации определяются как [4]:

$$C(T) = C_p - q^2 \langle P_{loc}^2 \rangle \chi^{-1}, \quad (6)$$

где q — электрострикционная постоянная, χ — диэлектрическая восприимчивость, C_p — величина упругого модуля C в параэлектрической матрице, P_{loc} — локальная поляризация полярной области. Согласно существующим представлениям, особенности релаксорного состояния определяются возникновением нанообластей с локальной поляризацией P_{loc} в параэлектрической матрице с понижением температуры. В таких областях упругий модуль C меньше, чем в параэлектрической матрице. По мере уменьшения температуры происходит рост числа и размеров полярных областей, а также величины спонтанной поляризации в них и, как следствие, уменьшение величины C . Этот процесс происходит предположительно до тех пор, пока соотношение объемов параэлектрической и полярной фазы становится таким, что $C(T)$ достигает минимума. При дальнейшем понижении температуры наблюдается рост упругого модуля, очевидно, связанный с ангармонизмом решетки.

Следует заметить, что в окрестности температуры минимума на температурных зависимостях упругих постоянных наблюдается плато, в пределах которого соответствующий упругий модуль практически не зависит от температуры (рис. 1, 2). Температурный интервал плато минимален для модуля сдвига G и составляет $\approx 20^\circ\text{C}$, увеличивается у $C_L (\approx 40^\circ\text{C})$ и $Y (\approx 60^\circ\text{C})$, достигая максимума у объемного упругого модуля $K (\approx 100^\circ\text{C})$. Наличие такой области температурной стабильности упругих свойств может представлять практический интерес.

Обращает на себя внимание тот факт, что антиферромагнитный переход проявляется в виде слабой аномалии только модуля сдвига (рис. 1, *b*), а на температурных зависимостях остальных упругих постоянных практически незаметен. Подобная зависимость модуля сдвига в области АФМ наблюдалась на частоте 10 Hz и в работе [3].

Коэффициент Пуассона ν имеет выраженный максимум в области релаксорного состояния, величина которого достигает 0.28, а изменение от минимальной до максимальной величины составляет 10%, что качественно (вид зависимости $\nu(T)$) и количественно соответствует

коэффициенту Пуассона, полученному для других сегнетоэлектриков-релаксоров, в частности: $\nu = 0.27-0.31$ для керамики PLZT [5], $\nu = 0.26-0.28$ и $0.29-0.3$ для измеренной нами керамики магнониобата свинца и магнониобата-скандониобата свинца соответственно. Изменение ν в этих составах составляет также около 9–10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов DFG (SCHM 2365/9-1), РФФИ (11-02-00635) и РФФИ-ННИО (12-02-91334/12).

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. // Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. С. 398.
- [2] Mostovoy M., Cheong S.W. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 13.
- [3] Иванов О.Н., Скрипченко Е.А., Пряхина М.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. С. 1186.
- [4] Смоленский Г.А., Юшин Н.К., Смирнов С.Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 801.
- [5] Shabbir G., Ko J.-H., Kojima S. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 4696.
- [6] Smirnova E., Sotnikov A., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. P. 4256.
- [7] Smirnova E., Sotnikov A., Ktitorov S., Schmidt H., Weihnacht M. // Proceedings. 2012. 21st IEEE Int. Symp. ISAF/ECAPD/PFM. 2012. P. #6297789.
- [8] Wu A.Y., Sladek R.I. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2089.