06,13

Структура, диэлектрические и магнитодиэлектрические свойства керамики мультиферроика 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃

© А.В. Павленко^{1,2}, К.М. Жидель¹, Л.А. Шилкина¹

 ¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2020 г. В окончательной редакции 22 мая 2020 г. Принята к публикации 28 мая 2020 г.

Проведены исследования структуры, диэлектрических характеристик и магнитоэлектрического эффекта керамики мультиферроика 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. Установлено, что керамика является беспримесной, при комнатной температуре имеет близкую к кубической структуру с a = 3.999(5) Å, сохраняющуюся в температурном интервале 20–600°С. Показано, что твердый раствор 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ при T < 200°C сочетает одновременно сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства. При комнатной температуре в постоянном магнитном поле 0.86 T в материале магнитодиэлектрический коэффициент и магнитодиэлектрический коэффициент диэлектрических потерь составляют -0.4 и -0.5% соответственно.

Ключевые слова: мультиферроик, диэлектрические характеристики, сегнетоэлектрик-релаксор, магнитодиэлекрический эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49918.117

1. Введение

Мультиферроики, сочетающие в широком диапазоне температур одновременно сегнетоэлектрические (СЭ) и ферро(антиферро-)магнитные свойства, в настоящее время представляют огромный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Это связано с потенциальными возможностями их использования в технике благодаря связи между сегнетоэлектрическим и магнитным доменами. Мультиферроидные материалы в виде наноразмерных пленок рассматриваются для применения в многоступенчатых устройствах хранения информации, таких как FeRAM, MRAM и т.д. [1]. Феррониобат свинца PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (PFN) — хорошо известный представитель мультиферроиков со структурой типа перовскита с общей химической формулой $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ (впервые синтезирован и изучен в 1958 г. группой под руководством Г.А. Смоленского). В PFN размытый фазовый переход из параэлектрической (ПЭ) в СЭ-фазу происходит при $T_C \sim 370 \,\mathrm{K}$ [2,3] (T_C температура Кюри). Несмотря на то, что в PFN СЭ и антиферромагнитное (АФМ) упорядочения сосуществуют только ниже $T_N \sim 120 - 150 \,\mathrm{K} \,(T_N - \mathrm{температуры}$ Нееля) [2,3], слабый магнитоэлектрический (МЭ) и магнитодиэлекрический (МДЭ) эффекты в нем проявляются при превышающей комнатную температуре [4,5]. Феррит висмута BiFeO₃ (BFO) так же является мультиферроиком — величина СЭ-поляризации достигает $100 \,\mu\text{C/cm}^2$, $T_C \sim 1103 \,\text{K}$, $T_N \sim 643 \,\text{K}$ (антиферромагнетизм (АФМ) G-типа с несоразмерным циклоидальным магнитным упорядочением в направлении [110]) [2,6].

Однако высокие значения токов утечки, обусловленные наличием кислородных вакансий, а также примесных фаз в BFO, накладывают ограничения на использование ВFO для изготовления многофункциональных устройств. Решение этих проблем возможно, например, за счет создания многокомпонентных материалов на основе феррита висмута с улучшенными магнитными, электрическими и МЭ-свойствами. В частности, в [7] в твердом растворе (TP) системы $(1-x)BiFeO_{3-x}PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ с *x* = 0.2 авторы наблюдали стабилизацию магнитных и электрических свойств, а в ТР с x = 0.3 и x = 0.4 усиление магнитоэлектрического эффекта (величина магнитоэлектрического коэфициента (α_{ME}) достигала 2.5 mV/(ст · Oe) [8]. Впервые диаграмма фазовых переходов (ФД) данной системы ТР была построена в 1965 г. [9] и при комнатной температуре уточнена нами в работе [10]. Были установлены концентрационные диапазоны существования однофазных и морфотропных областей, областей сосуществования различных фазовых состояний. В настоящей работе мы представили результаты исследований структуры, диэлектрических характеристик и МДЭ-эффекта в широком интервале температур и частот в керамике состава 0.5BFO-0.5PFN, расположенного в малоизученной области ФД-ТР с псевдокубической структурой.

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектом исследования стал ТР стехиометрического состава 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. Регламенты синтеза материала представлены в [10], соответствие элементного состава ТР заданной стехиометрии установлено методом рентгенофлуоресцентного анализа [11]. Высокотемпературные рентгеновские исследования выполнялись методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП (фокусировка по Брэггу–Брентано) с использованием Со K_{α} излучения. Точность стабилизации температуры составляла ±1 К, скорость подъема температуры произвольная, изотермическая выдержка 10 min.

Петли диэлектрического гистерезиса в диапазоне температур 20–150°С на частоте 50 Hz получали с помощью осциллографической установки Сойера–Тауэра. Это позволяло оценить остаточную поляризацию P_R и коэрцитивное поле E_C исследуемых образцов.

Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ (ε' и ε'' действительная и мнимая части ε^* соответственно, *ε*₀ — диэлектрическая постоянная) производили в диапазоне частот $f = 20 - 2 \cdot 10^6$ Hz в интервале температур 20-600°C на автоматическом измерительном стенде на базе LCR-метра Agilent E4980A и терморегулятора Варта ТП703 соответственно. Исследование характера изменения $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ на частотах $f = 20 - 2 \cdot 10^{6} \, \text{Hz}$ при комнатной температуре в магнитном поле $B = 0 - 0.86 \,\mathrm{T}$ проводилось с помощью LCR-метра Agilent E4980A при E = 1 V/mm. По экспериментальным данным были рассчитаны магнитодиэлектрический (MD) коэффициент и магнитодиэлектрический (ML) коэффициент диэлектрических потерь

$$MD(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%,$$

$$ML(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%,$$
 (1)

где $\varepsilon(B)$, $\varepsilon(0)$ — диэлектрические проницаемости, измеренные в переменном электрическом поле частоты fс напряженностью E в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля с индукцией B.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенографически установлено образование беспримесных керамик 0.5BFO–0.5PFN. При комнатной температуре TP имеют структуру близкую к кубической, с параметром ячейки (a = 3.999(5) Å), расщепление дифракционных пиков отсутствует, но все они немного уширены. Это может говорить о локальных очень малых отклонениях от кубической симметрии, но изза кооперативного эффекта рентгеновского излучения они не идентифицируются. Кубическая симметрия TP в температурном интервале 20–600°C сохраняется, при этом на зависимости V(T) (рис. 1) выделяются аномалии (изменение наклона, точки перегиба, области постоянства), большая часть которых расположена в интервале



Рис. 1. Зависимость объема кубической ячейки твердого раствора 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ от температуры.

100-400°С. Следует отметить, что уже в крайних компонентах квазибинарной системы (BFO и PFN) изменения реальной (дефектной) структуры приводит к появлению инварного эффекта [12,13] и высоким значениям диэлектрических проницаемостей вследствие проявления максвелл-вагнеровской поляризации [14].

На рис. 2 показаны зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамики. Особенностью кривой $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ является наличие двух релаксирующих максимумов при T_{m1} и T_{m2} , температурное взаиморасположение которых сильно зависит от f. Первый максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и предшествующий ему максимум $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ являются типичными для релаксоров, а именно, высота релаксирующих максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ с увеличением частоты и температуры уменьшается, а максимумов $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ растет. Максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ при T_{m2} является более размытым, чем T_{m1}, а соответствующий ему максимум $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ не виден (на высоких частотах видны "горбы") из-за увеличения в этом диапазоне температур сквозной электропроводности керамики, увеличивающей вклад в диэлектрический отклик. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что при $T > T_{m2}$ после резкого спада $\varepsilon'/\varepsilon_0$ стремительно растет, начиная с температур тем больших, чем выше f, и это сопровождается усиливающейся по мере увеличения T дисперсией $\varepsilon'/\varepsilon_0$. На диаграммах Коула–Коула (рис. 2, c-f) мы наблюдали сначала одну дугу полуокружности ($T = 25^{\circ}$ C), при 70°С до 200°С (рис. 2, *с*-*e*) — две разделенные по частоте дуги полуокружностей (граничная f возрастает при увеличении T), а при $T > 200^{\circ}$ C (рис. 2, f) – опять одну. Это свидетельствует о наличие двух релаксационных процессов, дающих вклад в диэлектрический отклик керамики 0.5BFO-0.5PFN. Первый превалирует при $T < 150^{\circ}$ С, а второй — $300 < T < 600^{\circ}$ С.

Зависимость P(U) керамики 0.5BFO-0.5PFN (рис. 3) при $T = 20^{\circ}$ С имеет форму вытянутой петли с малым гистерезисом: $P_R = 0.1 \text{ C/m}^2$, $P_P = 0.1 \text{ C/m}^2$,



0 0 200 0 100 300 400 500 600 2000 400 6000 8000 10000 0 ϵ'/ϵ_0 T, °C Рис. 2. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (*a*) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ (*b*) керамики 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ в интервале температур 20-700°С на

Рис. 2. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (*a*) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ (*b*) керамики 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ в интервале температур 20-700°С на частотах 12, 120 и 1.2 MHz. c-f — диаграммы Коула–Коула для температур 70, 120, 160, 200 и 260°С в интервале частот $10-10^6$ Hz.

 $E_C = 5 \cdot 10^5$ V/m. С ростом температуры петли сужаются, а P_R и E_C монотонно снижаются до значений 0.02 C/m² и $9 \cdot 10^4$ V/m при $T = 110 - 120^{\circ}$ C соответственно. При температурах выше 120° C из-за увеличения проводимости образцов нам не удалось провести корректные измерения P_R и E_C керамики 0.5BFO-0.5PFN, так как при увеличении амплитуды внешнего поля происходило, сначала, скругление петель, а затем электрический пробой образца.

Полученные экспериментальные результаты, с учетом результатов дилатометрических [15] и диэлектрических (на частоте 58 MHz) [9] измерений керамики 0.5BFO-0.5PFN, позволяют связать аномалии $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ при T = 100-250°C с ФП сегнетоэлектрик-релаксор (СЭР) — параэлектрик (ПЭ). В пользу этого свидетельствует анализ зависимости $T_{m1}(f)$ — при аппроксимации наилучшие результаты достигнуты в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера (рис. 4)

$$f = f_0 \exp\left(E_{\text{act}}/\left(k(T_m - T_f)\right)\right),\tag{2}$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k — постоянная Больцмана, T_f — температура Фогеля—Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла).



Рис. 3. a — петли диэлектрического гистерезиса керамики TP состава 0.5BiFeO₃ – 0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ при температурах 20, 60 и 100°С на частоте 50 Hz; b — зависимости P_R , P_P и E_C от температуры.



Рис. 4. Зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$ для керамики 0.5ВiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля-Фулчера.

Рассчитанные значения $E_{\rm act} = 0.006 \, {\rm eV}$, $f_0 = 5 \cdot 10^7 \, {\rm Hz}$ и $T_f = 187^{\circ}{\rm C}$ характерны для СЭР. Величина температуры Бернса, оцененная по зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ $(T, f = 1.2 \, {\rm MHz})$, составила $T_d \sim 280^{\circ}{\rm C}$.

В настоящее время существуют различные направления в описании природы СЭР. Одни авторы представляют их как объекты с локальными температурами

фазового перехода в областях, отличающихся химическим составом, вторые развивают подходы, связанные с действием случайных полей, третьи — двухмодовую модель для мягкой оптической моды. При этом проблема релаксорного поведения в сегнетоэлектриках со структурами перовскита, тетрагональной вольфрамовой бронзы и других групп материалов, изготовленных в различных твердотельных состояниях (керамика, монокристаллы, тонкие пленки) не нашла окончательного решения [16-18]. С нашей точки зрения, в ТР 0.5BFO-0.5PFN релаксорные свойства обусловлены как разупорядочением их структуры, так и спецификой дефектной подсистемы. При рентгендифракционных исследованиях керамики анализируемого состава признаков упорядочения структуры в В-позициях не выявлено. Известно, что в PFN как в керамике, так и в монокристаллах упорядочение катионов в В-позиции по типу 1:1 не происходит [19], а фиксируется наличие областей богатых Fe или Nb [13,20].

Аномальное поведение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в керамике 0.5ВFO-0.5PFN при $T = 250-600^{\circ}$ С в ПЭ фазе обусловлено, как и в керамике PFN [13], проявлением эффектов максвелл-вагнеровской (межслоевой) поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации. Предварительные расчеты показали, что хорошее согласование экспериментальных и теоретических зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ в этом температурном диапазоне удается достичь при использовании модели линейного диэлектрика с функцией распределения времен релаксации Коула-Коула (т.е. релаксация недебаев-



Рис. 5. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, MD(f) и ML(f) керамики 0.5BiFeO₃-0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ при T = 300 К в диапазонах $f = 10^3 - 2 \cdot 10^6$ Hz и B = 0 - 0.846 Т.

ского типа), при этом зависимость $T_{m2}(f)$ описывается соотношением Аррениуса $f = f_0 \exp(E_{act}/(kT))$.

Таким образом, вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что исследуемый объект при $T < 200^{\circ}$ С является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком (магнитный ФП в ТР 0.5BFO-0.5PFN из парамагнитной в антиферромагнитную фазу происходит при $T_N \sim 200^{\circ}$ С [9]).

На рис. 5 приведены результаты исследования МДЭ в керамике 0.5BFO-0.5PFN при $T = 25^{\circ}$ С в диапазонах $f = 10^2 - 10^6$ Hz при B = 0 T и 0.86 T. В отсутствие магнитного поля с увеличением f величина $\varepsilon'/\varepsilon_0$ монотонно убывает от 1150 до 750, а $\varepsilon''/\varepsilon_0$ — увеличивается с 40 до 104. Приложение к образцу постоянного магнитного поля приводит к снижению $\varepsilon'/\varepsilon_0$ на всех частотах измерительного электрического поля и, как следствие, к отрицательным значениям $MD \sim -0.4\%$. Более сложное поведение наблюдается для $\varepsilon''/\varepsilon_0$: при $f = 10^3$ Hz величина $ML \sim 0$ %, а по мере увеличения f величина MLпо модулю возрастает и достигает -0.5%. Изменение полярности магнитного поля не приводило к изменению наблюдаемой экспериментальной картины. В керамике PFN в аналогичных экспериментальных условиях магнитодиэлектрический эффект нами не выявлен, в монокристаллах PFN близкие по модулю величины MD наблюдались только в больших магнитных полях $\sim 14\,\mathrm{T}$ (при B = 0.86 Т $MD \sim -0.025\%$) [21]. В керамике BFO по данным [22] магнитодиэлектрический эффект составляет ~ 0.2%. Это свидетельствует об усилении МДЭ в ТР 0.5BFO-0.5PFN по сравнению с крайними компонентами квазибинарной системы. Полученные экспериментальные данные не позволяют судить о зависимости MD(H) и ML(H) и однозначно интерпретировать природу выявленного МДЭ. Вероятнее всего данная связь является квадратичной и обусловлена реализацией в мультиферроиках в магнитоупорядоченной фазе взаимодействия *P*²*M*² [22], допускаемого симметрией.

4. Заключение

Рентгендифракционные исследования показали, что TP 0.5BFO-0.5PFN в температурном интервале $20-600^{\circ}$ С характеризуется кубической симметрией, при этом на зависимости V(T) обнаружены аномалии, которые, как правило, появляются при изменении реальной (дефектной) структуры объектов исследования.

При анализе диэлектрических характеристик керамики 0.5BFO–0.5PFN установлено наличие двух релаксационных процессов, дающих вклад в диэлектрический отклик керамики. Аномалии на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon 0(T, f)$ при T = 100-250°C обусловлены фазовым переходом сегнетоэлектрик–релаксор — параэлектрик ($T_d \sim 280$ °C, $T_f = 187$ °C), при T = 250-600°C проявлением максвелл—вагнеровской поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации. При T < 200°C твердый раствор сочетает в себе СЭ- и АФМ-свойства.

Исследование МДЭ в керамике 0.5ВFO-0.5PFN показало, что при комнатной температуре в магнитном поле B = 0-0.846 Т коэффициент *MD* практически не зависит от *f* и составляет ~ -0.4%, а *ML* ~ 0% при f = 200 Hz. По мере увеличения *f ML* возрастает по модулю и достигает при $f = 2 \cdot 10^6$ Hz значения -0.5%.

Представленные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных мультиферроидных материалов на основе твердых растворов системы (1-x)BiFeO_{3-x}PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности проект № БАЗ0110/20-3-07ИФ, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН 182, 593 (2012).
- [2] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. Сегнетомагнетики. Наука, М. (1982). 224 с.
- [3] A.V. Pavlenko, A.T. Kozakov, S.P. Kubrin, A.A. Pavelko, K.A. Guglev, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, D.A. Sarichev, L.A. Reznichenko. Ceram. Int. 38, 6157 (2012).
- [4] А.В. Турик, А.В. Павленко, К.П. Андрюшин, С.И. Шевцова, Л.А. Резниченко, А.И. Чернобабов. ФТТ 54, 891 (2012).
- [5] O. Raymond, R. Font, J. Portelles, J.M. Siqueiros. J. Appl. Phys. 10, 094106 (2011).
- [6] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. Phase Trans. 79, 1019 (2006).
- [7] J.P. Patel, A. Singh, D. Pandey. J. Appl. Phys. 107, 104115 (2010).
- [8] D. Bochenek, P. Niemiec, P. Guzdek, M. Wzorek. Mater. Chem. Phys. **195**, 199 (2017).
- [9] Н.Н. Крайник, Н.П. Хучуа, А.А. Бережной, А.Г. Тутов. ФТТ 7, 132 (1965).
- [10] Л.А. Шилкина, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. Кристаллография 61, 262 (2016).
- [11] А.С. Голофастова, Н.М. Новиковский, В.М. Разномазов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.В. Махиборода. УПФ 4, 24 (2016).
- [12] А.И. Миллер, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко. Тр. симпозиума LFFC-2012, 399 (2012).
- [13] А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Кристаллография 57, 125 (2012).
- [14] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов. ФТТ **53**, 1773 (2011).
- [15] В.В. Жданова. ФТТ 7, 143 (1965).
- [16] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. J. Mater. Sci. 41, 31 (2006).
- [17] Р.Ф. Мамин, Т.С. Шапошников. Письма в ЖЭТФ 101, 29 (2015).
- [18] С.Б. Вахрушев, Р.Г. Бурковский, S. Shapiro, A. Ivanov. ФТТ 52, 838 (2010).
- [19] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian. Acta Cryst. B74, 264 (2018).
- [20] Y. Yang, S.T. Zhang, H.B. Huang, Y.F. Chen, G. Liu, J.-M. Liu. Mater. Lett. 59, 1767 (2005).
- [21] J.T. Wang, C. Zhang, Z.X. Shen, Y. Feng. Ceram. Int. 30, 1627 (2004).
- [22] B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, MSR. Rao. J. Am. Ceram. Soc. 101, 782 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская