

04,05

## Получение, структура, диэлектрические и магнитные свойства керамики $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, А.В. Турик<sup>1</sup>, Л.А. Шилкина<sup>1</sup>, С.П. Кубрин<sup>1</sup>, Ю.В. Русалев<sup>3</sup>,  
Л.А. Резниченко<sup>1</sup>, И.Н. Андрияшина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики ЮФУ,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> International Research Center „Smart materials“, Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, Russia

E-mail: AntVPR@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 сентября 2017 г.)

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены поликристаллические образцы керамики  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (SFWO). Рентгеноструктурный анализ показал, что при комнатной температуре керамика SFWO однофазна и обладает структурой типа перовскита с тетрагональной симметрией и параметрами:  $a = 3.941(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.955(6) \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.0035$ . При исследовании магнитных характеристик и эффекта Мессбауэра в керамике SFWO установлено, что материал является ферримагнетиком, а ионы железа находятся только в валентном состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Высказано предположение, что в SFWO в интервале температур  $T = 150\text{--}210^\circ\text{C}$  при понижении температуры происходит размытый фазовый переход из кубической (параэлектрической) в тетрагональную (сегнетоэлектрическую) фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Минобрнауки России (проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, 3.5346.2017/8.9) и гранта РФФИ № 16-32-60095 мол\_а\_дк.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45554.263

### 1. Введение

Мультиферроикам, в которых магнитное и электрическое упорядочения сосуществуют в широком интервале температур, уделяется все большее внимание, что обусловлено как возможностью их использования в современных устройствах [1], так и наличием в них ряда новых свойств, отсутствующих в сегнетоэлектриках и магнетиках [2]. Двойные железосодержащие перовскиты с общей химической формулой  $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) являются типичными представителями данного класса веществ. Впервые эти соединения были синтезированы в середине 1960-х годов [2–4], однако интенсивно начали исследоваться лишь в последние десятилетия, когда появилась необходимость создания мультиферроиков с достаточно высокими температурами магнитных и сегнетоэлектрических (СЭ) фазовых переходов (ФП) [5–8]. Как показывает анализ литературы, к настоящему времени хорошо изучены свойства лишь  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , а характеристики остальных соединений изучены фрагментарно. Более того, сведения о температурах СЭ ( $T_C$ ) и магнитного ( $T_M$ ) ФП, магнитоэлектрическом и магнитодиэлектрическом эффектах, валентностях катионов Fe и W зачастую неоднозначны, либо вообще отсутствуют. Так, например, согласно [5,8]  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (SFWO) в интервале температур  $-263\text{--}150^\circ\text{C}$  обладает тетрагональной структурой с пространственной группой  $I4/m$  и при  $T < 100^\circ\text{C}$  характеризуется сосуществованием

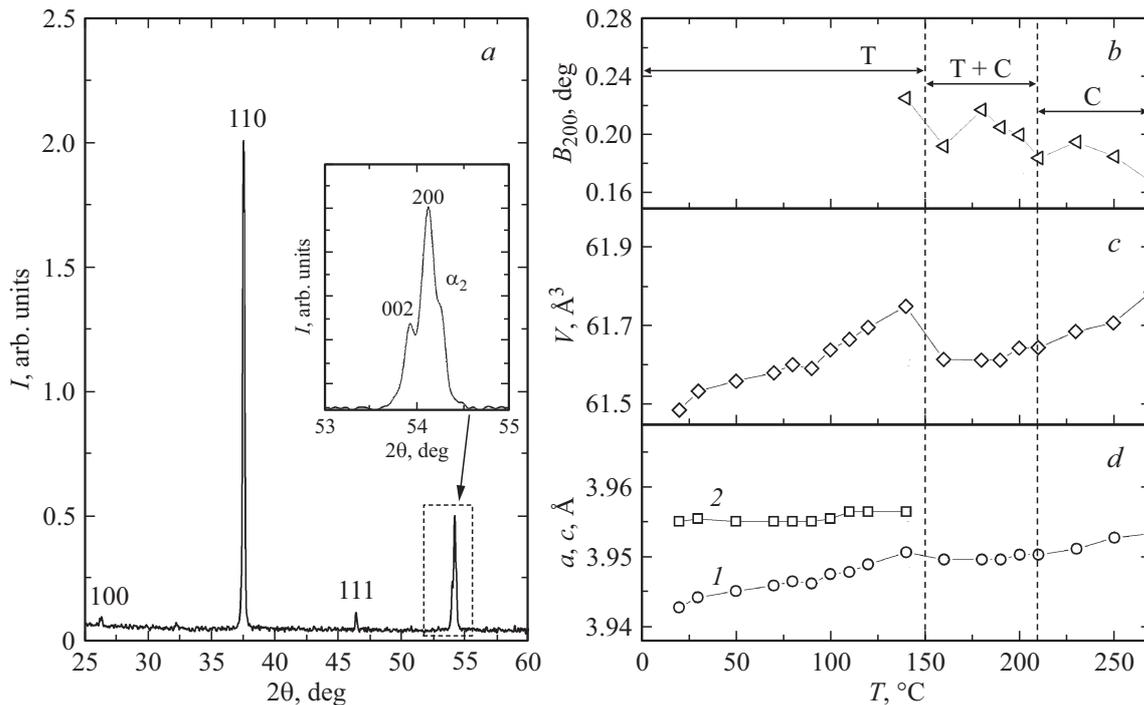
ферримагнитных и антисегнетоэлектрических свойств. Однако экспериментальное подтверждение антисегнетоэлектрического состояния в SFWO электрофизическими измерениями в настоящее время отсутствует.

Учитывая, что SFWO является ферримагнетиком с высокими значениями  $T_M$  и  $T_C$ , благоприятствующими для использования этого соединения в качестве компонента новых мультиферроиков, представляются актуальными исследования, направленные на установление закономерностей формирования его структуры и диэлектрических характеристик в области температур  $20\text{--}300^\circ\text{C}$ , чему и посвящена настоящая работа.

### 2. Методы получения и исследования образцов

Керамика SFWO была изготовлена методом твердофазных реакций из  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах  $T_1 = 1000^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 1200^\circ\text{C}$  и временах обжига  $\tau_1 = 4 \text{ h}$  и  $\tau_2 = 2 \text{ h}$ . Режим спекания керамических заготовок SFWO составил  $T_{\text{сп}} = 1400^\circ\text{C}$  и  $\tau_{\text{сп}} = 2.5 \text{ h}$ .

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. Расчет параметров ячейки выполнен по стандартной методике [3]. Мессбауэровские спектры измерялись с помощью спектрометра



**Рис. 1.** *a* — рентгенограмма керамики SWFO. *b–d* — температурные зависимости: полуширины линии 200,  $B_{200}$ , объема,  $V$ , и параметров ячейки  $a$  (1),  $c$  (2) соединения SWFO соответственно. Для  $T = 140^\circ\text{C}$  приведена полуширина мультиплета 002, 200, аппроксимированного функцией Лоренца для одиночной линии, соответствующей неразрешенному дублету.

MS1104Em. Источником гамма-квантов служил  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Модельную расшифровку спектров проводили в программе SpectrRelax. Изомерные химические сдвиги определяли относительно металлического  $\alpha\text{-Fe}$ .

Магнитные измерения были проведены на магнитометре Lakeshore VSM 7404. Измерения относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) в диапазоне частот  $f = 10^2\text{--}10^5$  Hz и удельного сопротивления  $\rho$  при  $T = 30\text{--}300^\circ\text{C}$  проводили с помощью LRC-метра НЮКИ3522. Петли диэлектрического гистерезиса (зависимости поляризованности  $P$  от электрического напряжения  $U$ ) при  $T \sim 30^\circ\text{C}$  на частоте 500 Hz получали с помощью анализатора TFAalyzer 2000.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведена рентгенограмма керамики SFWO, снятая при комнатной температуре. Установлено, что объекту свойственна структура типа перовскита с тетрагональной (Т) симметрией и параметрами:  $a = 3.941(9)$  Å,  $c = 3.955(6)$  Å,  $c/a = 1.0035$ . При угле  $2\theta = 32.3^\circ$  идентифицирована слабая сверхструктурная линия, указывающая на удвоение параметров перовскитной ячейки, что свидетельствует о частичной локальной упорядоченности в расположении катионов Fe и W.

Рентгенографическое исследование в интервале температур  $20 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$  показало, что кристаллическая решетка SFWO сохраняет Т симметрию в интервале  $20 \leq T < 150^\circ\text{C}$ , имеет кубическую симметрию (С) при  $T > 225^\circ\text{C}$ , а в области температур  $150 < T \leq 225^\circ\text{C}$  фазы Т и С сосуществуют.

На рис. 1, *b–c* представлены зависимости от температуры параметров  $a$ ,  $c$ , объема ( $V$ ) и полуширины рентгеновской линии  $(200)_k$ ,  $B_{200}$ . Видно, что эти зависимости носят немонотонный характер. При  $T = 90\text{--}100^\circ\text{C}$  изменяются наклоны  $a(T)$  и  $V(T)$ , связанные по-видимому, с магнитным фазовым переходом [5]. При  $T = 140\text{--}150^\circ\text{C}$  обнаруживаются скачки объема  $\Delta V = -0.14 \text{ \AA}^3$  и  $B_{200}$ , а в интервале  $T = 160\text{--}200^\circ\text{C}$  имеет место постоянство параметра и объема ячейки (инвариантный эффект), обусловленное размытым ФП из Т в С фазу (т.е. в этой области Т в С фазы сосуществуют, а увеличение температуры приводит к изменению соотношения фаз), аналогично тому, как это имело место в керамике  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [9]. В С-фазе  $B_{200}$  продолжает медленно убывать, а  $a$  и  $V$ , вследствие теплового расширения, увеличиваются.

Результаты исследования эффекта Мессбауэра в керамике SWFO приведены на рис. 2 и в таблице. Мессбауэровский спектр представляют собой суперпозицию трех Зеемановских секстетов (рис. 2), соответствующих трем неэквивалентным магнитным состояниям ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Параметры секстетов приведены в таблице. Величины изомерных сдвигов секстетов спектра образца SFWO

Параметры мессбауэровского спектра комнатной температуры образца SrFe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>

Компонента	$\delta \pm 0.02, \text{ mm/s}$	$\epsilon \pm 0.02, \text{ mm/s}$	$H \pm 1, \text{ kOe}$	$A \pm 1, \%$	$G \pm 0.02, \text{ mm/s}$
Секстет 1	0.38	-0.02	380	25	0.79
Секстет 2	0.39	-0.01	348	58	1.24
Секстет 3	0.39	-0.01	300	17	0.83

Примечание.  $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\epsilon$  — квадрупольное смещение,  $H$  — сверхтонкое магнитное поле на ядрах <sup>57</sup>Fe,  $A$  — площадь компонент спектра,  $G$  — ширина линий спектра.

примерно равны друг другу и соответствуют ионам Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом кислородном окружении [10].

На рис. 3 приведены петли магнитного гистерезиса  $M(H)$  керамики SWFO, измеренные при  $T = 30^\circ\text{C}$ . Зависимость  $M(H)$  образца SWFO имеет свойственную ферритам вытянутую форму, а величины остаточной намагниченности и коэрцитивного поля составили 0.052 emu/g и 598 Oe соответственно. Появление ферритмагнитных свойств в SWFO, согласно [5,7], может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, существованием в его структуре двух или более типов позиций для атомов железа и частичным упорядочением катионов Fe<sup>3+</sup> и W<sup>6+</sup>, во-вторых, появлением катионов Fe<sup>2+</sup>. Результаты PCA и эффекта МБ свидетель-

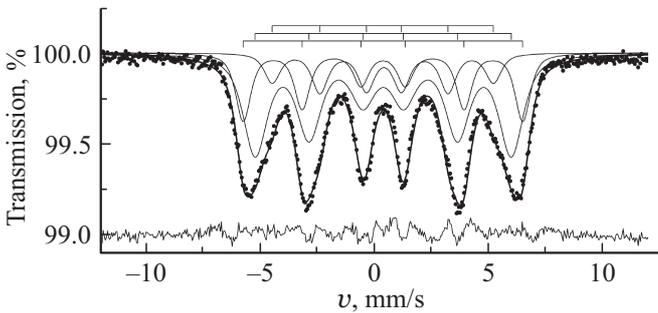


Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца SWFO, измеренный при комнатной температуре.

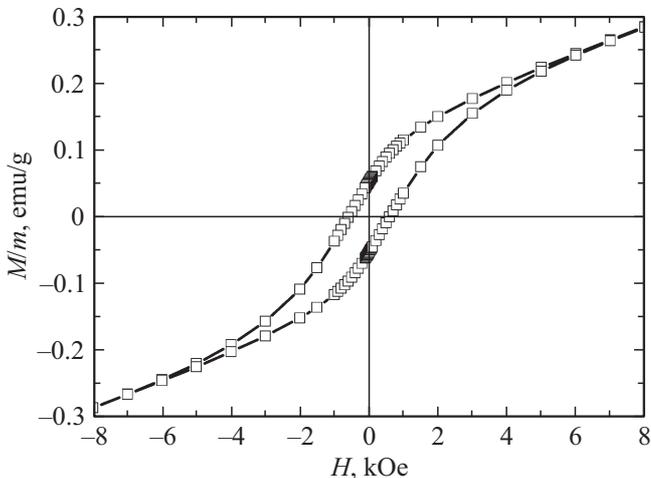


Рис. 3. Зависимости  $M(H)$  керамики SWFO при  $T = 30^\circ\text{C}$ .

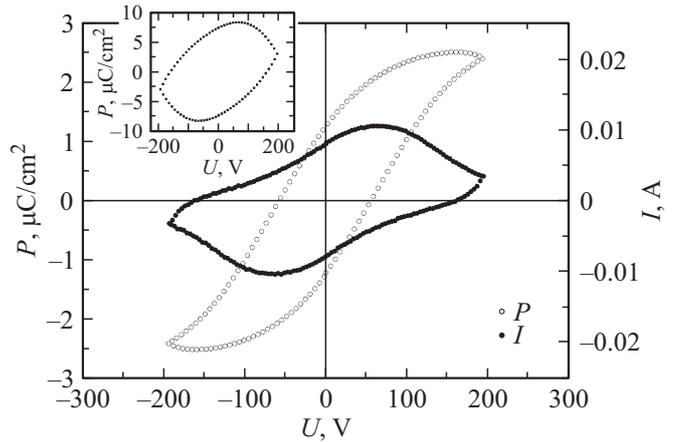
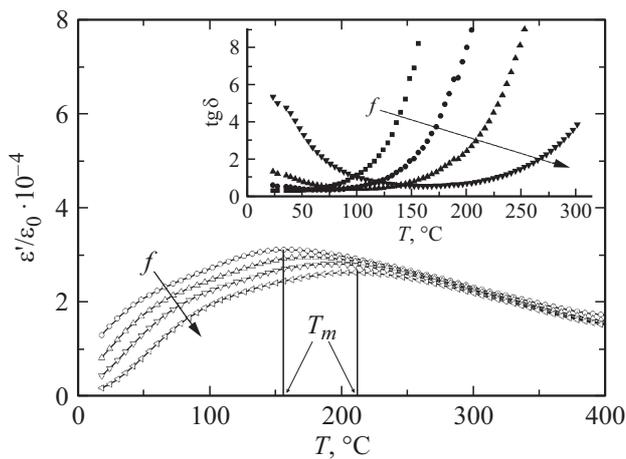


Рис. 4. Зависимости  $P(U)$  и  $I(U)$  керамики SWFO при  $T = 30^\circ\text{C}$ , измеренные в режиме учета компенсации токов утечки. На вставке — зависимость  $P(U)$  без учета компенсации токов утечки.

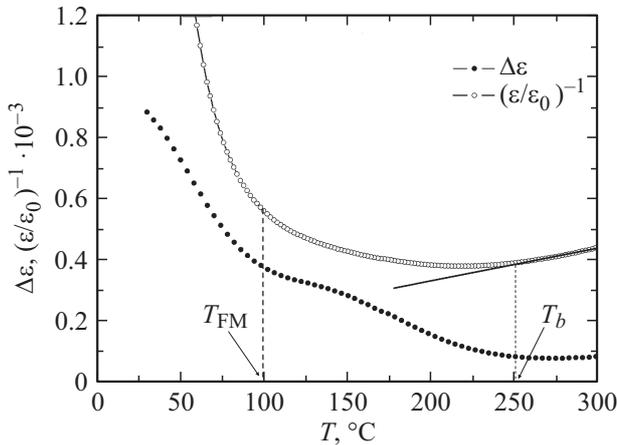
ствуют в пользу того, что в нашем случае реализуется первая ситуация.

В SWFO зависимость  $P(U)$  (рис. 4, вставка), имела эллипсоидальную форму, что обусловлено низким сопротивлением керамики ( $\rho = 5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ ). С целью исключения при измерении петель диэлектрического гистерезиса вкладов токов утечки был использован режим измерения анализатора TFA analyzer 2000. Это позволило фиксировать характерные для СЭ кривые  $P(U)$  и  $I(U)$ .

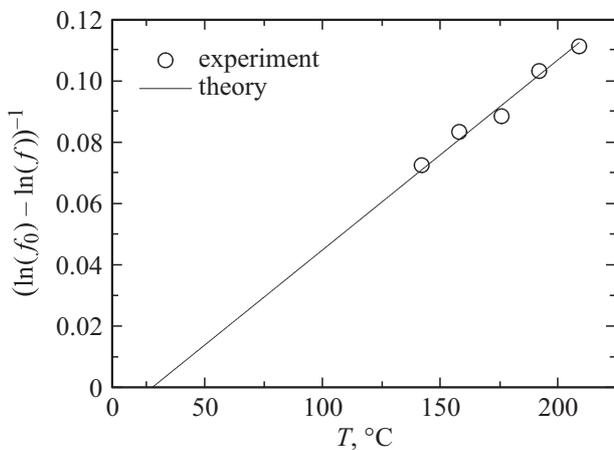
На рис. 5 приведены зависимости  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  ( $\epsilon_0$  — электрическая постоянная) керамики SWFO. При  $T = 30^\circ\text{C}$  в SWFO имеет место максимальная для исследованного диапазона температур дисперсия диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon = (\epsilon(f = 10^2 \text{ Hz}) - \epsilon(f = 10^5 \text{ Hz}))/\epsilon(f = 10^2 \text{ Hz})$  (рис. 6). С повышением температуры наблюдается уменьшение  $\Delta\epsilon$  и формирование в области магнитного ФП, согласно [5], слабо выраженных максимумов  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$ , связанных с проявлением магнитоэлектрического взаимодействия. Дальнейший рост температуры сопровождается увеличением  $\epsilon/\epsilon_0$  и  $\text{tg } \delta$  и формированием при  $T = 150\text{--}220^\circ\text{C}$  частотно-зависимых размытых максимумов  $\epsilon/\epsilon_0(T = T_m)$ , связанных, согласно данным PCA, с размытым ФП из тетрагональной в кубическую фазу. Зависимость  $T_m(f)$  аппроксимирована соотношением



**Рис. 5.** Зависимости  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  керамики и SWFO при  $T = 30\text{--}300^\circ\text{C}$  и  $f = 10^3\text{--}10^5$  Hz, снятые в режиме охлаждения.



**Рис. 6.** Зависимости  $(\epsilon/\epsilon_0)^{-1}(T)$  и  $\Delta\epsilon(T)$  керамики SWFO.  $T_{FM}$  — температура магнитного фазового перехода согласно [5].



**Рис. 7.** Зависимость  $(\ln(f_0) - \ln(f))^{-1}$  от  $T_m$  в керамике SWFO, иллюстрирующая выполнение законы Фогеля–Фулчера. Светлые маркеры — эксперимент, сплошная линия — расчет.

Фогеля–Фулчера (рис. 7)

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_{act}}{k(T_m - T_f)}\right), \quad (1)$$

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. Рассчитанное значение  $E_{act} \approx 0.16$  eV характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров, значение  $T_f \approx 10^\circ\text{C}$ .

Рассчитанное значение температуры Бернса ( $T_b$ ) в керамике SWFO (рис. 6) составило  $\sim 250^\circ\text{C}$  и более чем на  $70^\circ\text{C}$  превышало  $T_m$ . Последнее говорит о том, что кластеры тетрагональной фазы исчезают лишь при  $T \sim 250^\circ\text{C}$ , что и обуславливает фиксируемое именно в этой области температур уменьшение  $B_{200}$  (рис. 2) и минимальные значения  $\Delta\epsilon$  (рис. 6). В интервале  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  формируется практически бездисперсный участок  $\epsilon/\epsilon_0(T)$ .

Таким образом, результаты исследований зависимостей  $P(U)$ ,  $\epsilon/\epsilon_0(T, f)$  и  $\text{tg } \delta(T, f)$  в керамике SWFO, так же как и в  $PbF_{2/3}W_{1/3}O_3$  [11], свидетельствуют о том, что при понижении температуры происходит размытый ФП из параэлектрической (C) фазы в сегнетоэлектрическую (T), что противоречит результатам работы [5], в которой предположено, что SFWO в тетрагональной фазе является антисегнетоэлектриком. Так как диэлектрических измерений в [5] не проводилось, достаточно сложно провести сопоставление результатов диэлектрических измерений. Скорее всего, наблюдаемые расхождения связаны с различными технологиями получения объектов, свойства которых, как это показано на примере керамики  $BaF_{2/3}W_{1/3}O_3$  [7], могут сильно зависеть от термодинамической предыстории (условий приготовления) образцов.

#### 4. Выводы

Установлено, что керамика SFWO при комнатной температуре является однофазной (тетрагональная симметрия), с признаками локальной упорядоченности в расположении катионов Fe и W, и обладает сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Ионы железа в объекте, согласно данным мессбауэровской спектроскопии, находятся только в валентном состоянии  $Fe^{3+}$  в трех неэквивалентных магнитных состояниях.

Рентгенографическое исследование керамики SWFO показало, что кристаллическая решетка SFWO в интервале температур  $20 \leq T < 150^\circ\text{C}$  имеет тетрагональную симметрию, при  $T > 225^\circ\text{C}$  — кубическую, а в области температур  $150 < T \leq 225^\circ\text{C}$  эти фазы сосуществуют.

При исследовании диэлектрических характеристик предположено, что SFWO можно отнести к сегнетоэлектрикам-релаксорам, в которых при  $150\text{--}220^\circ\text{C}$  протекает размытый фазовый переход из сегнетоэлектрического (T-фаза) в параэлектрическое (C-фаза) состояние.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке мультиферроидных структур на базе двойных железо-содержащих перовскитов.

## Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 6, 593 (2012).
- [3] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с
- [4] G. Blasse. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
- [5] S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2585 (2001).
- [6] S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof. *Mater. Res. Bull.* **39**, 615 (2004).
- [7] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof, P. Nordblad, J. Eriksen. *J. Solid State Chem.* **179**, 2645 (2006).
- [8] M. del C. Viola, M.S. Augsburger, R.M. Pinacca, J.C. Pedregosa, R.E. Carbonio, R.C. Mercaderc. *J. Solid State Chem.* **175**, 252 (2003).
- [9] А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *Кристаллография* **56**, 4, 729 (2011).
- [10] F. Menil. *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 7, 763 (1985).
- [11] Z.G. Ye, H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 119 (1994).