

06,05

Особенности диэлектрических и магнитных свойств смесевых композитов $(x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ в окрестности структурных фазовых переходов

© А.В. Калгин¹, С.А. Гриднев¹, А.А. Амиров²

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2017 г.)

Исследованы диэлектрические и магнитные свойства смесевых магнитоэлектрических композитов $(x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.8) в области температур вблизи сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов. Выявлено влияние состава композитов на термодинамические параметры исходных фаз композитов. Установлено, что причиной такого влияния является взаимное легирование фаз композитов, происходящее во время высокотемпературного спекания порошков феррита $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-72-20105).

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.46005.360

1. Введение

В современной физике твердого тела особое место занимают разные по природе системы со структурными фазовыми переходами (ФП). Это связано с тем, что в таких системах в окрестностях температур фазовых переходов T_C наблюдаются явления, проявляющиеся в виде аномалий ряда физических величин (теплоемкости, диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и пр.), что позволяет прогнозировать их внедрение в современную электронную технику [1]. Аномалии, наблюдаемые в окрестностях T_C , обычно обсуждаются в рамках термодинамической теории Ландау и различных микроскопических моделей.

В большинстве случаев при температурах $T \rightarrow T_C$ теории предсказывают простую степенную зависимость физических величин от температуры $A(T - T_C)^m$, где A — предстепенной показатель и m — термодинамический параметр, полученный из тепловых, диэлектрических, магнитных и других измерений. Главная задача теоретических и экспериментальных исследований состоит в определении величин термодинамических параметров, их температурного хода и выявлении закономерностей и причин их изменения в различных по природе системах. Решение этой задачи позволяет установить границы применимости тех или иных теоретических подходов, а также прогнозировать общие особенности изменения физических параметров в системах при температурах $T \rightarrow T_C$.

Однако до сих пор влияние структуры и состава на термодинамические параметры в основном изучалось на простых системах (жидкостях, ферромагнетиках, сегнетоэлектрических кристаллах, сверхтекучем ⁴He и т.д.) [2–4], тогда как изучению этого влияния в

сложных системах (например, в композитах) [5], имеющих большой потенциал для применения в современной электронике, не уделялось должного внимания.

Поэтому целью работы являлось определение влияния состава магнитоэлектрических (МЭ) композитов на термодинамические параметры отдельных фаз, составляющих смесевые композиты.

Для этого были проведены измерения диэлектрических и магнитных свойств композитов $(x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ [далее $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$] в окрестности температур ФП соответствующих фаз, и изучено влияние состава композитов на температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и магнитной восприимчивости χ , которые аппроксимировались степенными функциями. При этом основной задачей было не определение абсолютных значений показателей степени, а их изменение в зависимости от объемных долей фаз композитов и выявление причин такого изменения. Выбор для измерений ϵ и χ обусловлен тем, что они вблизи T_C проходят через явно выраженные максимумы, облегчающие проведение измерений с довольно высокой точностью.

2. Методика измерений и образцы

Образцы смесевых МЭ-композитов $(x)\text{MZF} - (1-x)\text{PZT}$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.8 , были получены по обычной керамической технологии спеканием порошков феррита $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MZF) с $T_C = 473$ К и сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT) с $T_C = 593$ К, смешанных в заданном массовом соотношении, в атмосфере воздуха в течение 5 h при температуре, которая изменялась от 1373 до

1463 К, когда содержание порошка феррита в смеси x увеличивалось от 0 до 0.8 mass fraction.

Рентгенограммы, полученные на дифрактометре ДРОН-3 с использованием FeK_α -излучения и Ni-фильтра, и микрофотографии в растровом электронном микроскопе Quanta 2003D свидетельствуют о том, что композиты $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ не имеют каких-либо других фаз, кроме исходных — ферритовой со структурой шпинели и сегнетоэлектрической со структурой перовскита [6].

В работе использовались образцы в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами $8 \times 4.5 \times 1.5$ mm для измерений ε или в форме тонкого цилиндра с размерами 20×2 mm для измерений χ . Образцы для диэлектрических измерений на наибольших поверхностях имели электроды, которые наносились вжиганием серебряной пасты при 873 К в течение 30 min.

Температурные измерения ε проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20, а температурные измерения χ — с помощью автоматизированной установки на основе модуляционного метода при частоте модуляции 80 kHz и амплитуде модуляции магнитного поля 0.5 Oe. Температура образца измерялась посредством хромель-алюмелевой термопары с погрешностью не более ± 0.5 К.

3. Результаты и обсуждение

Чтобы выявить влияние состава композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ на термодинамические параметры сегнетоэлектрической фазы, были проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости композитов в окрестности температуры структурного сегнетоэлектрического ФП (рис. 1).

На зависимостях $\varepsilon(T)$ наблюдается максимум в T_C , который с увеличением массовой доли MZF в композите становится более размытым и смещается к низким температурам. Максимум объясняется тем, что в критической области температур вблизи T_C структура PZT лабильная, неустойчивая, связи между атомами ослаблены, поэтому даже небольшое измерительное электрическое поле вызывает значительную индуцированную поляризацию и, следовательно, большую по величине ε . При удалении от точки Кюри вправо и влево структура стабилизируется, индуцированная поляризация становится меньше, и диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Смещение пика, как показал элементный рентгеновский анализ, связывается с замещением атомов Ti (с ионным радиусом $R_{\text{Ti}} = 0.064$ nm) большими по размеру атомами Fe (с $R_{\text{Fe}} = 0.067$ nm $> R_{\text{Ti}}$) [7]. При этом в результате уменьшения „химического давления“ внутреннее поле, действующее на сегнетоактивные ионы в элементарной ячейке PZT, уменьшается, и, следовательно, требуется более низкая температура для разупорядочения полярного состояния PZT.

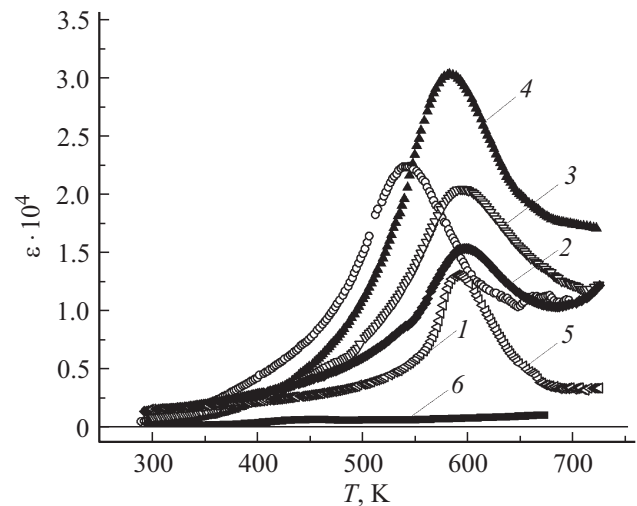


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon(T)$ при частоте 2 kHz и скорости нагревания 2 K/min для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с разными x , mass fraction: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4 и 6 — 0.8.

Атомы Fe можно рассматривать как точечные дефекты, приводящие к флуктуациям состава PZT. Поскольку из-за флуктуаций состава локальная точка Кюри зависит от состава, то ФП в различных микрообластях PZT происходит при разных температурах, вследствие чего максимум $\varepsilon(T)$ размывается тем больше, чем больше x в композите.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в окрестности размытого сегнетоэлектрического ФП обычно аппроксимируются полученным на основе термодинамической теории модифицированным законом Кюри–Вейсса [5]:

$$\frac{1}{\varepsilon(f, T)} = \frac{1}{\varepsilon_m(f)} \left\{ 1 + \frac{[T - T_m(f)]^\gamma}{2\sigma^2} \right\}, \quad (1)$$

где ε_m — диэлектрическая проницаемость при T_m ; γ — показатель степени, равный 1 для обычных сегнетоэлектриков и равный 2 для релаксорных сегнетоэлектриков с сильно размытым ФП; σ — параметр размытия ФП.

В соответствии с формулой (1) зависимости $\varepsilon(T)$ на рис. 1 были перестроены в координатах $\lg[(\varepsilon_m/\varepsilon - 1)/(\varepsilon_m/\varepsilon_0 - 1)]$ от $\lg[(T - T_m)/(T_0 - T_m)]$ (рис. 2), из которых по углам наклона прямых линий были определены значения параметра γ . Выявлено, что показатель γ увеличивается от 0.96 до 1.93, когда x в композите растет от 0 до 0.8 (рис. 3, a), то есть когда происходит постепенный переход от обычного сегнетоэлектрика к релаксорному сегнетоэлектрику.

Об этом же говорит увеличение параметра размытия σ фазового перехода в PZT от 4 до 52 К с увеличением содержания MZF в $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ [8]. Установлено, что параметр γ изменяется пропорционально σ (рис. 3, b).

Значения параметра γ для композитов с различным содержанием x лежат в пределах от 1 до 2, которые предсказывает термодинамическая теория. Поэтому

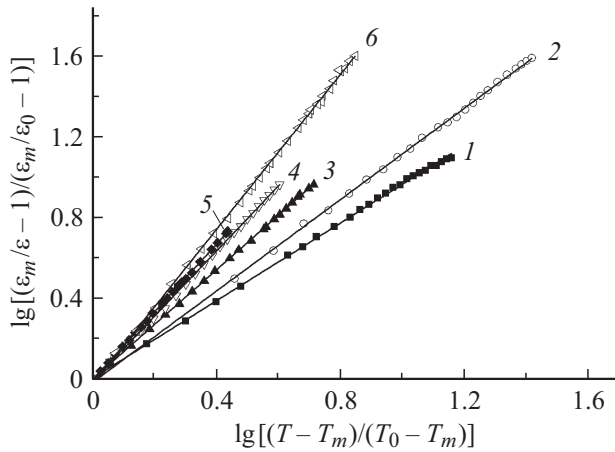


Рис. 2. Зависимости $\lg[(\epsilon_m/\epsilon - 1)/(\epsilon_m/\epsilon_0 - 1)]$ от $\lg[(T - T_m)/(T_0 - T_m)]$ для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с разными x , mass fraction: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4 и 6 — 0.8. ϵ_0 — величина ϵ при температуре T_0 , где T_0 — температура, при которой зависимости сводятся в одну точку.

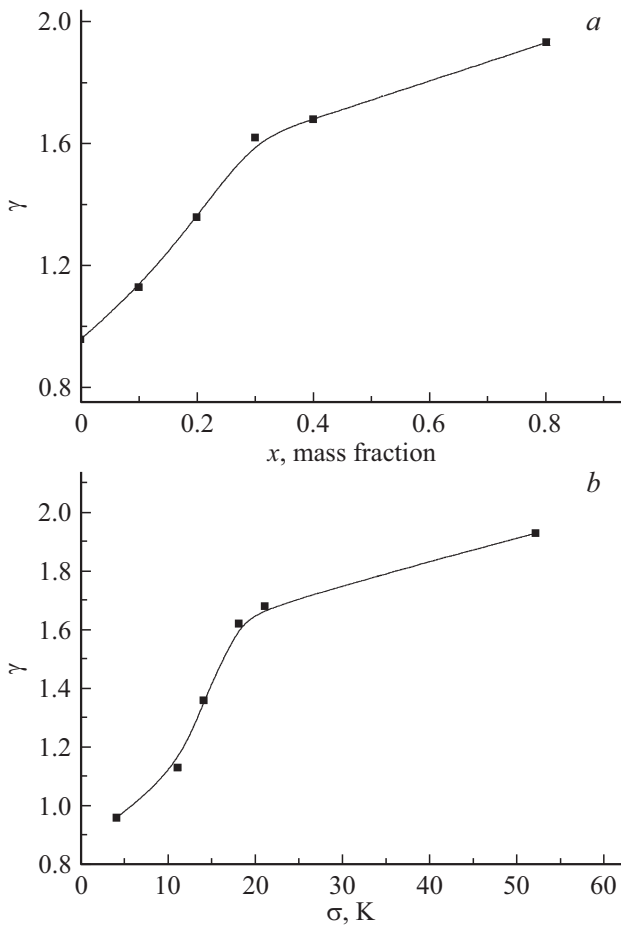


Рис. 3. Зависимости $\gamma(x)$ — *a* и $\gamma(\sigma)$ — *b* для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$.

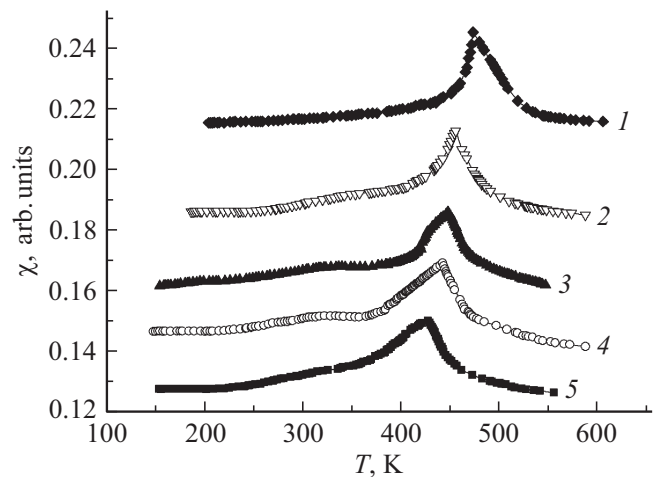


Рис. 4. Зависимости $\chi(T)$ при частоте 80 kHz и скорости нагрева 2 K/min для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с разными x , mass fraction: 1 — 1, 2 — 0.8, 3 — 0.6, 4 — 0.4 и 5 — 0.2.

термодинамическая теория может быть применена в условиях данного эксперимента.

Поскольку параметр γ отражает степень размытия сегнетоэлектрического ФП, а степень размытия сегнетоэлектрического ФП обусловлена содержанием атомов магнитной фазы, продифундировавших в сегнетоэлектрическую фазу в процессе высокотемпературного спекания образцов композитов, то причиной увеличения γ с ростом x является возрастание содержания легирующих атомов магнитной фазы в сегнетоэлектрической фазе композитов.

Обнаружено также, что состав композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ влияет и на термодинамические параметры магнитной фазы, которые определялись из температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ в окрестности температуры структурного магнитного ФП (рис. 4).

Можно видеть, что высота максимума χ уменьшается, ширина увеличивается, а положение смещается в сторону низких температур, когда x в композите уменьшается. По-видимому, максимум χ обусловлен тем, что вблизи температуры ферромагнитного ФП в MZF кристалл становится необычайно „податливым“ к внешнему измерительному магнитному полю, сопряженному со спонтанной намагниченностью магнитных подрешеток.

Смещение максимума на температурной шкале объясняется изменением „химического давления“, связанным с замещением атомов Mn, Zn и Fe магнитной фазы атомами Pb и Zr сегнетоэлектрической фазы, имеющими больший ионный радиус [7].

Атомы Pb и Zr в магнитной фазе представляют собой точечные дефекты, число которых, как показал элементный рентгеновский анализ, возрастает с уменьшением x в композите. Чем больше точечных дефектов, прикалывающих доменные стенки в MZF, тем меньше

подвижность доменных границ и, соответственно, тем меньше χ .

Увеличение числа точечных дефектов ведет к большим флуктуациям состава MZF в композите, к более широкому распределению локальной температуры Кюри по объему MZF и, как следствие, к уширению пика χ .

Поскольку выше температуры T_C обратная магнитная восприимчивость ферромагнетиков подчиняется закону Нееля [9], полученному в рамках термодинамической теории, то для описания обратной магнитной восприимчивости композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ при $T > T_C$ использовалась формула

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T^\beta}{C} + \frac{\sigma_0}{T - \theta}, \quad (2)$$

которая в случае высоких температур принимает вид

$$\frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\chi_0} + \frac{T^\beta}{C}. \quad (3)$$

Здесь χ_0 , σ_0 и θ — параметры, зависящие от коэффициентов молекулярного поля, характеризующего межподрешеточное обменное взаимодействие, и от коэффициентов, характеризующих внутримолекулярные обменные взаимодействия; C — постоянная Кюри; β — термодинамический параметр, который для чистых ферромагнетиков равняется единице.

С использованием формулы (3) находился параметр β , который в эксперименте соответствовал тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\lg(\chi_1/\chi)$ от $\lg(T/T_1)$ (рис. 5), построенной по данным рис. 4.

Оценка β для композита с $x = 1$ дает величину 1.08. Полученное значение β близко к 1, которое следует из закона Нееля. Следовательно, в параэлектрической фазе композита вблизи T_C термодинамическая теория достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Параметр β был оценен и для других составов композитов (рис. 6, а).

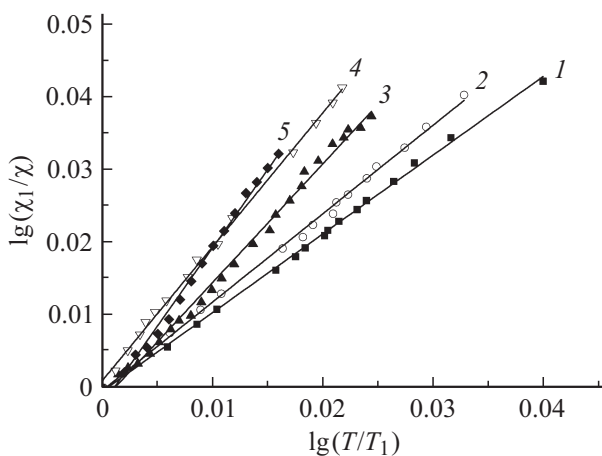


Рис. 5. Зависимости $\lg(\chi_1/\chi)$ от $\lg(T/T_1)$ для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с разными x , масс. доля: 1 — 1, 2 — 0.8, 3 — 0.6, 4 — 0.4 и 5 — 0.2. χ_1 — величина χ при температуре T_1 , где T_1 — температура, при которой зависимости сводятся в одну точку.

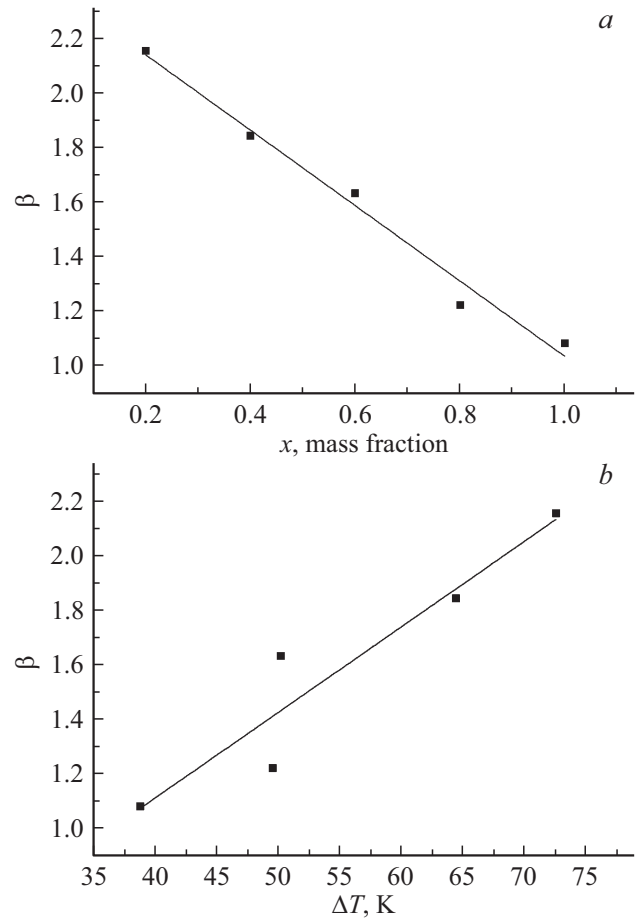


Рис. 6. Зависимости $\beta(x)$ — а и $\beta(\Delta T)$ — б для образцов композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$.

По мере уменьшения x в композите происходит уменьшение температурной области, описываемой формулой (3), и увеличение β от 1.08 до 2.15 свидетельствует о том, что магнитный ФП происходит не в T_C , а занимает некоторую область температур. Это же подтверждает оценка ширины максимумов $\chi(T)$ на их полувысоте ΔT для различных образцов композитов. Согласно этой оценке, ΔT увеличивается от 38.89 до 72.62 К, когда x уменьшается от 1 до 0.2. Как следует из эксперимента, зависимость между β и ΔT является пропорциональной (рис. 6, б).

Вполне естественно представляется идея связать увеличение параметра β при уменьшении x с возрастанием содержания легирующих атомов сегнетоэлектрической фазы в магнитной фазе композитов, так как параметр β характеризует степень размытия магнитного ФП, которая, в свою очередь, определяется содержанием легирующих атомов сегнетоэлектрической фазы в магнитной фазе, возникших во время высокотемпературного спекания образцов композитов.

Таким образом, изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости композитов $(x)\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ в

окрестности температур сегнетоэлектрического и магнитного ФП обнаружило изменение термодинамических параметров фаз композитов в зависимости от относительного содержания фаз. Обнаруженное изменение объясняется взаимным легированием фаз образцов композитов в процессе их высокотемпературного спекания и позволяет сделать вывод о том, что термодинамические параметры фаз являются чувствительными параметрами к дефектам кристаллических структур MZF и PZT, составляющих композиты.

Список литературы

- [1] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер. Изв. РАН. Сер. физ. **79**, 864 (2015).
- [2] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1973). 419 с.
- [3] С.А. Гриднев, С.П. Бобров, В.В. Бондаренко, А.К. Верховец, В.И. Кудряш. Вопросы физики твердого тела **7** Воронежский политехн. институт. Воронеж, (1977).
- [4] В.М. Яковлев, М.А. Яковлев, А.М. Штеренберг. Феноменологическое описание фазовых переходов и критических явлений. Самарский гос. техн. ун-т, Самара (2008). 166 с.
- [5] W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, C.Y. Lo, S.W. Or, W. Zhou, A. Hauser, F.Y. Yang, R. Sooryakumar. J. Phys. D **41**, 125402 (2008).
- [6] S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, A.A. Amirov, I.K. Kamilov. Ferroelectrics **397**, 142 (2010).
- [7] S.A. Gridnev, A.V. Kalgin. Phys. Status Solidi B **247**, 1769 (2010).
- [8] С.А. Гриднев, А.В. Калгин. ФТГ **51**, 1378 (2009).
- [9] К.П. Белов. УФН **169**, 797 (1999).