

19,06

## Термодинамические свойства и фазовые переходы мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© С.Н. Каллаев<sup>1</sup>, З.М. Омаров<sup>1</sup>, А.Р. Билалов<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФНЦ РАН, Махачкала, Россия<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 11 января 2022 г.

В окончательной редакции 11 января 2022 г.

Принята к публикации 13 января 2022 г.

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрических свойств керамических мультиферроиков  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  в области температур 300–800 К. На основании исследований температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости и диэлектрической проницаемости определены температуры фазовых переходов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  с различными концентрациями  $x$ . Показано, что с увеличением компоненты  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  температуры сегнетоэлектрического и антиферромагнитного переходов  $\text{BiFeO}_3$  смещаются в область низких температур. С учетом структурных исследований построена фазовая диаграмма „температура–концентрация“.

**Ключевые слова:** теплоемкость, диэлектрические свойства, ферромагнетик, антиферромагнетик, мультиферроики.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52342.271

### 1. Введение

Мультиферроики, в которых в широком диапазоне температур одновременно реализуются сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочение, 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. Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  и феррониобат свинца  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  — два наиболее хорошо изученных мультиферроика, в которых сегнетоэлектрический и антиферромагнитный порядки могут сосуществовать. Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN) — хорошо известный представитель мультиферроиков со структурой типа перовскита с общей химической формулой  $A(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$  (впервые синтезирован и изучен в 1958 г. группой под руководством Г.А. Смоленского). В PFN размытый фазовый переход из параэлектрической (ПЭ) в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу происходит при температуре Кюри  $T_C = 370$  К [1,2]. Несмотря на то, что СЭ- и антиферромагнитное (АФМ) упорядочения в PFN сосуществуют только ниже температуры Нееля  $T_N = 120–150$  К [1,2], слабый магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты в нем могут проявляться и при температурах выше комнатной [3,4]. Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) является мультиферроиком, в котором реализуются высокотемпературные СЭ- (величина сегнетополяризации достигает  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) и АФМ- (антиферромагнетизм G-типа с несоразмерным

циклоидальным магнитным упорядочением в направлении [1–10]) фазовые переходы, соответственно, при температурах  $T_C = 1103$  К и  $T_N = 643$  К [1,5]. Однако высокие значения токов утечки, обусловленные наличием кислородных вакансий, а также примесных фаз в BFO, накладывают ограничения на использование BFO для изготовления многофункциональных устройств. Решение этих проблем возможно, например, за счет создания многокомпонентных материалов на основе феррита висмута с улучшенными магнитоэлектрическими свойствами. В частности, в работе [6] в бинарном твердом растворе (ТР) системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  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 [7]. Впервые диаграмма фазовых переходов данной системы ТР была построена в 1965 г. [8] и при комнатной температуре уточнена в работе [9]. Были установлены концентрационные диапазоны существования однофазных и морфотропных областей, областей сосуществования различных фазовых состояний. Однако все известные результаты исследований свидетельствуют о том, что система твердых растворов  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  к настоящему времени изучена не в полной мере, а сведения достаточно часто противоречивы, что связано со сложностью изготовления качественных экспериментальных образцов. Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным. Все это стимулирует дальнейшие детальные исследования

их структурных особенностей и различных физических свойств. В частности, калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах. Насколько нам известно, исследования теплоемкости твердых растворов  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  вообще не проводились.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости и диэлектрических свойств ряда составов керамики  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  в широком интервале температур.

## 2. Объекты исследования и эксперимент

Объектом исследования являются ТР стехиометрического состава  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , где  $x = 0.0, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$ . Регламенты синтеза материала представлены в [9], соответствие элементного состава ТР заданной стехиометрии установлено методом рентгенофлуоресцентного анализа [10]. Высокотемпературные рентгеновские исследования выполнялись методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП (фокусировка по Брэггу–Брентано) с использованием  $\text{CoK}$ -излучения. Точность стабилизации температуры составляла  $\pm 1$  К, скорость подъема температуры произвольная, изотермическая выдержка 10 min. Рентгенографически установлено образование беспримесных керамик  $0.5\text{BFO}-0.5\text{PFN}$  [11]. При комнатной температуре ТР с концентрациями  $0.40 \leq x \leq 0.85$  имеют структуру, близкую к кубической, расщепление дифракционных пиков отсутствует, но все они немного уширены [9,12]. Это может говорить о локальных очень малых отклонениях от кубической симметрии, но из-за кооперативного эффекта рентгеновского излучения они не идентифицируются.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 mm и толщиной 1 mm. Скорость изменения температуры 5 K/min. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Для определения диэлектрической проницаемости использовался измеритель LCR-78110G. Образцы имели форму плоских конденсаторов с электродами из серебряной пасты.

## 3. Результаты исследований

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$ , где  $x = 0, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$ . Как видно из рисунка, для фазовых переходов аномалии теплоемкости  $C_p$  бинарной системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  наблюда-

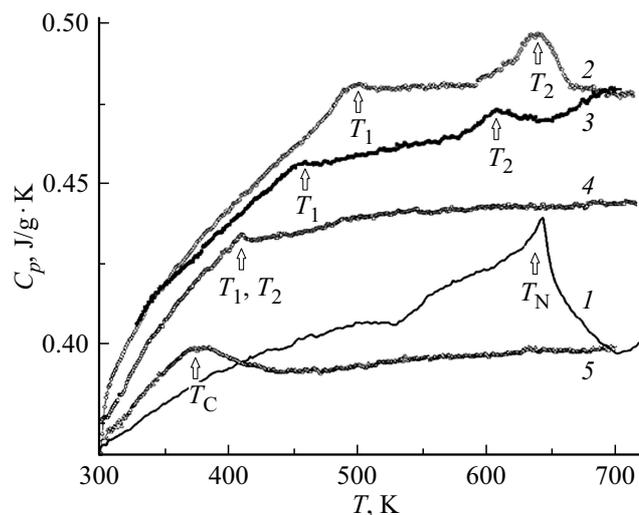


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  мультиферроиков системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$ :  $x = 0$  (кривая 1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 1.0 (5).

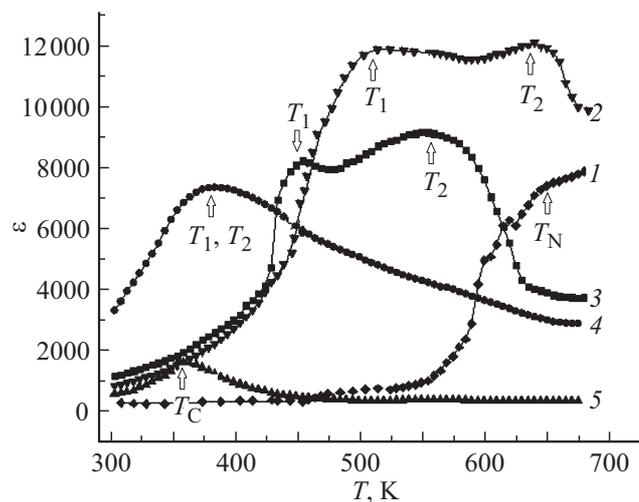


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  (на частотах 10 kHz):  $x = 0$  (кривая 1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 1.0 (5).

ются при температурах (определенных по максимуму на зависимости  $C_p(T)$ )  $T_1 = 502$  К и  $T_2 = 640$  К для состава с  $x = 0.4$ ,  $T_1 = 460$  К и  $T_2 = 609$  К с  $x = 0.5$ ,  $T_1 = 410$  К с  $x = 0.6$ . Причем отмеченные фазовые переходы имеют размытый характер. На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$ , где  $x = 0, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$ .

По рис. 2 можно отметить температурные аномалии при температурах  $T_1 \approx 500$  К и  $T_2 \approx 640$  К для состава с  $x = 0.4$ ,  $T_1 \approx 450$  К и  $T_2 \approx 600$  К с  $x = 0.5$ ,  $T_1 \approx 400$  К с  $x = 0.6$ . Причем все обнаруженные фазовые переходы имеют размытый по температуре характер, поэтому определение температур фазовых переходов по данным  $\epsilon(T)$  может иметь небольшие расхождения с данными, полученными из исследований теплоемкости.

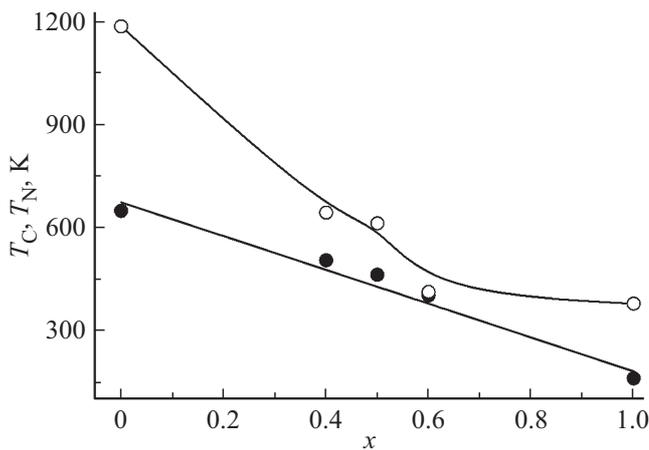


Рис. 3. Фазовая диаграмма „температура–концентрация“.

Для мультиферроиков ВФО температуры АФМ фазового и PFN СЭ перехода, определенные из зависимостей  $C_p(T)$  и  $\varepsilon(T)$ , почти совпадают и равны, соответственно,  $T_N = 645$  К и  $T_C = 370$  К.

Особенностью кривых  $C_p(T)$  и  $\varepsilon(T)$  является наличие двух максимумов при  $T_1$  и  $T_2$ , температурное взаиморасположение которых сильно зависит от  $x$ . В работе [12] с использованием Мессбауэровской спектроскопии были установлены температуры магнитных фазовых переходов  $T_N$  в этих же составах системы  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$  с  $x = 0.4, 0.5, 0.6$ , которые в нашем случае совпадают с температурами  $T_1$  аномального поведения теплоемкости и диэлектрической проницаемости на рис. 1 и 2. В [11–13] по данным рентгеноструктурных и электрических исследований показано, что температуры  $T_2$  являются температурами СЭ фазового перехода. Таким образом, вышеприведенные результаты и данные структурных исследований свидетельствуют о том, что исследуемый объект при температурах  $T < T_1$  является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком. На рис. 3 приведена фазовая диаграмма „температура–концентрация“,  $T_N(x)$  и  $T_C(x)$ , которая построена по результатам исследований  $C_p(T)$  и  $\varepsilon(T)$ .

Согласно [12], для составов  $0.8 \geq x \geq 0.40$  реализуется псевдокубическая фаза и релаксорное поведение керамики  $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFN}$ . В нашем случае на релаксорное поведение указывают уширение пиков на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости (см. рис. 1 и 2).

Из рис. 1 и 2 видно, что с ростом концентрации PFN температуры  $T_1$  и  $T_2$  смещаются в область низких температур и сближаются, причем высота максимумов с увеличением  $x$  и температуры уменьшается, а для состава  $x = 0.6$  они почти совпадают. Следует отметить, что изменения структуры за счет  $x$  приводит к высоким значениям диэлектрической проницаемости и теплоемкости в широкой области температур. Высокие значения релаксорной керамики возникают вследствие проявления максвелл-вагнеровской поляризации [14], а

увеличение теплоемкости обусловлено возникновением нанополярной структуры в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами, как показано в [15].

#### 4. Заключение

Таким образом, на основе исследований температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости и диэлектрической проницаемости определены температуры сегнетоэлектрического и антиферромагнитного переходов фазовых переходов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  с различными концентрациями  $x$ , и с учетом структурных исследований построена фазовая диаграмма „температура–концентрация“. Представленные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных мультиферроидных материалов на основе твердых растворов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ .

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. Сегнетомагнетики. Наука, М. (1982). 224 с.
- [2] 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**, 8, 6157 (2012).
- [3] А.В. Турик, А.В. Павленко, К.П. Андрушин, С.И. Шевцова, Л.А. Резниченко, А.И. Чернобабов. *ФТТ* **54**, 5, 891 (2012).
- [4] O. Raymond, R. Font, J. Portelles, J.M. Siqueiros. *J. Appl. Phys.* **109**, 9, 094106 (2011).
- [5] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. *Phase Trans.* **79**, 12, 1019 (2006).
- [6] J.P. Patel, A. Singh, D. Pandey. *J. Appl. Phys.* **107**, 10, 104115 (2010).
- [7] D. Bochenek, P. Niemiec, P. Guzdek, M. Wzorek. *Mater. Chem. Phys.* **195**, C, 199 (2017).
- [8] Н.Н. Крайник, Н.П. Хучуа, А.А. Бережной, А.Г. Тутов. *ФТТ* **7**, 1, 132 (1965).
- [9] Л.А. Шилкина, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко. *Кристаллография* **61**, 2, 262 (2016).
- [10] 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**, 1, 24 (2016).
- [11] А.В. Павленко, К.М. Жидель, Л.А. Шилкина. *ФТТ* **62**, 10, 1677 (2020).
- [12] А.В. Павленко. Автореф. дис. д.ф.-м.н., НИИ физики Южного федерального университета, Ростов н/Д. (2019).
- [13] A.V. Pavlenko, K.M. Zhidel, S.P. Kubrin, T.A. Kolesnikova. *Ceram. Int.* **47**, 15, 21167 (2021).
- [14] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов. *ФТТ* **53**, 9, 1773 (2011).
- [15] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис, С.А. Садыков. *ЖЭТФ* **138**, 3, 475 (2010).

Редактор Е.В. Толстякова