

06

Структура и диэлектрические характеристики монокристаллов $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, выращенных в различных условиях

© А.В. Павленко^{1,2}, В.Г. Смотраков¹, Л.А. Шилкина¹,
С.П. Кубрин¹, В.В. Ерёмкин¹, Л.А. Резниченко¹

¹ Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

² Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону

E-mail: tolik_260686@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2016 г.

Проведены исследования структуры, диэлектрических и магнитных характеристик кристаллов феррониобата свинца, выращенных из раствора-расплава, содержащего фторид калия. Полученные кристаллы имеют кубическую форму, размер ребра 4 мм и при комнатной температуре обладают ромбоэдрической структурой. Ионы железа в образцах имеют валентное состояние Fe^{3+} . При изменении температуры отмечено изменение мессбауэровских спектров, свидетельствующее о сильном размытии магнитного фазового перехода в интервале от -130 до -230°C , усиливаемом за счет сопутствующего процессу синтеза встраивания атомов фтора в структуру базового соединения и ее кластеризации. С последними явлениями связано и снижение температуры перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу.

В последнее десятилетие уделяется большое внимание получению и исследованию свойств монокристаллов-мультиферроиков, предназначенных для использования в устройствах микроэлектроники и осуществляющих преобразование переменного магнитного поля в электрическое и наоборот (датчики магнитного поля, головки записи и считывания информации и пр.). Феррониобит свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN) — типичный представитель данной группы объектов, рассматриваемый и как „самостоятельный“ материал, и как компонент магнитоэлектрических композитов [1]. Несмотря на более чем полувекую

историю исследования PFN, получение крупных кристаллов, пригодных для проведения экспериментальных исследований и практических применений, является сложной задачей. В частности, монокристаллы PFN кубической формы, выращенные из раствора-расплава на основе PbO, имеют малый размер (до 0.8 mm) [2] либо кристаллизуются в виде друзы с максимальным размером ребра составляющих ее кристаллов до 3 mm [3]. Это связано с тем, что из-за различия плотности PFN и растворителя кристаллизуемый материал локализуется в узком приповерхностном слое расплава, в котором создается заметное пересыщение и формируется множество центров кристаллизации.

Наши исследования также показали, что, как и в [2,3], рост кристаллов из системы PFN–PbO происходит в приповерхностном слое раствора-расплава. Характер кристаллизации не меняется даже при создании зоны пониженной температуры в придонной части Pt-тигля. Поэтому для расширения зоны кристаллизации в раствор-расплав вводили фторид калия, обладающий значительно меньшей плотностью. При охлаждении со скоростью 4°C/h от 1050 до 800°C раствора-расплава 41 wt% PbO–27 wt% KF–32 wt% PFN получены кубические кристаллы с размером ребра до 4 mm (в дальнейшем PFNF). Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования структуры, диэлектрических и магнитных характеристик кристаллов PFN и PFNF, выращенных в различных условиях.

Рентгенографическое исследование измельченных кристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Длину волны модуляции Λ рассчитывали по формуле $\Lambda = |1/d_{hkl} - 1/d_c|^{-1}$, где d_{hkl} и d_c — межплоскостные расстояния, соответствующие основному отражению и сателлиту [4]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) D рассчитывали по формуле Шеррера $D = \lambda/(\beta \cos \theta)$ [4], где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — интегральная ширина рентгеновской линии (в данном случае — линия 100), θ — угол дифракции.

Мессбауэровский спектр измерялся на спектрометре MS1104Em, при этом в качестве источника гамма-квантов использовался ^{57}Co в матрице Sr. Для измерений использовалось 60 mg измельченных монокристаллов с добавлением в качестве разбавителя 120 mg оксида магния. Обработка спектров осуществлялась в программе UnivemMS, изомерные химические сдвиги приведены относительно металлического α -Fe. При низкотемпературных измерениях образец (измельченные

кристаллиты) помещался в камеру гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-850.

Температурные зависимости емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ образцов при $T = 20\text{--}200^\circ\text{C}$ и диапазоне частот $f = 10^3\text{--}10^6$ Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Для проведения диэлектрических измерений на грани 001 кристаллов наносилась серебрясодержащая паста auromal 38 (DODUCO GmbH).

Рентгенофазовый анализ (рис. 1, *a*) показал отсутствие примесных фаз в PFN и PFNF. На рис. 1, *b* представлены фрагменты рентгенограмм кристаллов, включающие рентгеновские линии $(111)_c$, $(200)_c$ и $(220)_c$. Расщепление линии $(220)_c$ указывает на ромбоэдрическую симметрию перовскитной ячейки как в PFN, так и в PFNF. Необычным кажется то, что расщепление мультиплета $(111)_c$ в кристаллах PFN более четкое по сравнению с мультиплетом $(220)_c$, тогда как разрешение дифракционных пиков уменьшается одновременно с уменьшением угла дифракции. Параметры ячейки PFNF — $a = 4.011 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.92^\circ$, $V = 64.55 \text{ \AA}^3$, размер ОКР в направлении $\langle 100 \rangle$, $D \approx 525 \text{ \AA}$. Параметры ячейки PFN — $a = 4.013 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.93^\circ$, $V = 64.65$, $D \approx 1020 \text{ \AA}$. Незначительное уменьшение объема ячейки в PFNF связано, по-видимому, с замещением некоторого количества атомов кислорода атомами фтора с меньшим ионным радиусом.

Профили рентгеновских линий PFNF и PFN сильно отличаются. Так, в PFNF они размытые, диффузное рассеяние в области крыльев линии (200) асимметрично, а в области крыльев линии $(111)_c$ сгруппировано в два максимума-сателлита одинаковой интенсивности, почти симметрично расположенных относительно основной линии. Учитывая, что ромбоэдрическое искажение перовскитовой ячейки очень мало, для расчета длины волны модуляции в качестве основного выбрано отражение $(11\bar{1})$. Длина волны модуляции, рассчитанная по положению сателлита s^- , $\Lambda(s^-) = 259 \text{ \AA}$, по положению сателлита s^+ — $\Lambda(s^+) = 315 \text{ \AA}$. Рентгеновские линии кристаллов PFN значительно уже, диффузное рассеяние явно выражено только рядом с линией $(111)_c$ со стороны меньших углов θ в виде двух сателлитов s_1 и s_2 , что свидетельствует об образовании в кристаллах двух сосуществующих волн модуляции вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Отсутствие симметричных сателлитов объясняется сильной корреляцией беспорядков смещения и замещения [4], которую могут усиливать ионы свинца. Рассчитанные

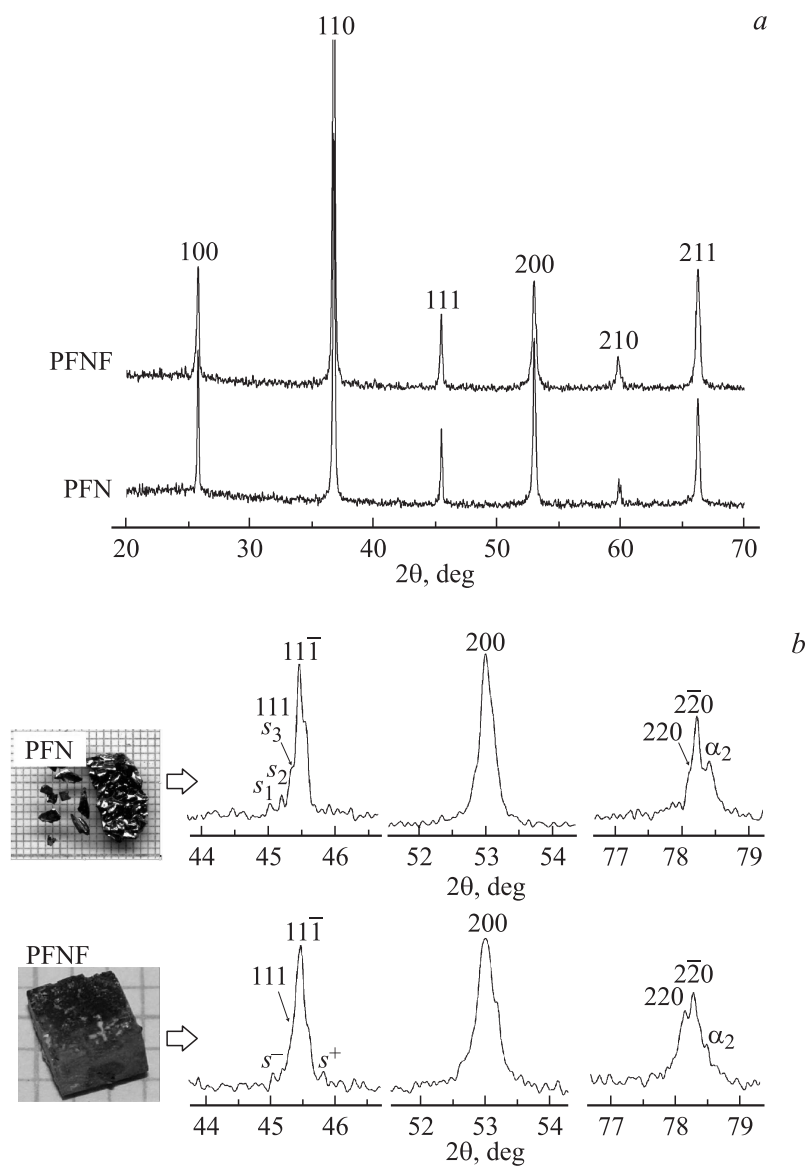


Рис. 1. *a* — рентгенограммы кристаллов PFNF и PFN, *b* — рентгеновские линии $(220)_c$, $(200)_c$, $(111)_c$ кристаллов PFNF и PFN.

Параметры мессбауэровского спектра кристалла PFN

Образец	Компонента	$\delta \pm 0.05, \text{mm/s}$	$\Delta \pm 0.05, \text{mm/s}$	$G \pm 0.05, \text{mm/s}$
PFNF	Дублет	0.42	0.42	0.37
PFN [8]	Дублет	0.42	0.40	0.36

δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, G — ширина линии.

по положению спутников относительно отражения $(11\bar{1})$ длины волн модуляции $\Lambda_1 = 258 \text{ \AA}$ и $\Lambda_2 = 440 \text{ \AA}$. Половина разности волновых векторов $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ дает волновой вектор \mathbf{k}_3 , которому соответствует спутник s_3 , точно совпадающий с отражением (111) мультиплета. Это объясняет четкое разрешение последнего в области малых углов θ . В [4] показано, что появление разностных волновых векторов в обратном пространстве однозначно указывает на то, что модуляция структуры в одном кристаллографическом направлении характеризуется суперпозицией сосуществующих волн. Такая ситуация имеет место, с нашей точки зрения, в кристаллах PFN. Отсутствие разностных волновых векторов, имеющее место в PFNF, говорит о том, что эти кристаллы состоят из чередующихся областей с различными волнами модуляции. Действительно, размеры ОКР кристаллов, выращенных в присутствии фтора, в два раза меньше, чем в кристаллах, выращенных без него. В обоих кристаллах есть модуляция в направлении $\langle 111 \rangle$ с $\Lambda \approx 260 \text{ \AA}$, которую по аналогии с [5] можно трактовать как стабилизационную волну плотности дефектов. В [6] мы предположили, что атомы ниобия и железа в кристаллической решетке PFN образуют области с большим содержанием одного или другого. Для областей, богатых ниобием, характерна блочная структура, для богатых железом — нет. Атомы фтора могут встраиваться как в те и другие области, так и отдавая предпочтение одной из них. Однозначно можно сказать только то, что фтор разрушает суперпозиционную модуляцию и разбивает структуру на области, отличающиеся характером модуляции. Такое изменение реальной структуры привело к изменению диэлектрических и магнитных свойств кристаллов.

Мессбауэровские спектры для обоих монокристаллов при комнатной температуре представляют собой парамагнитный дублет (рис. 2) с параметрами (см. таблицу), соответствующими ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, что характерно для перовскитоподоб-

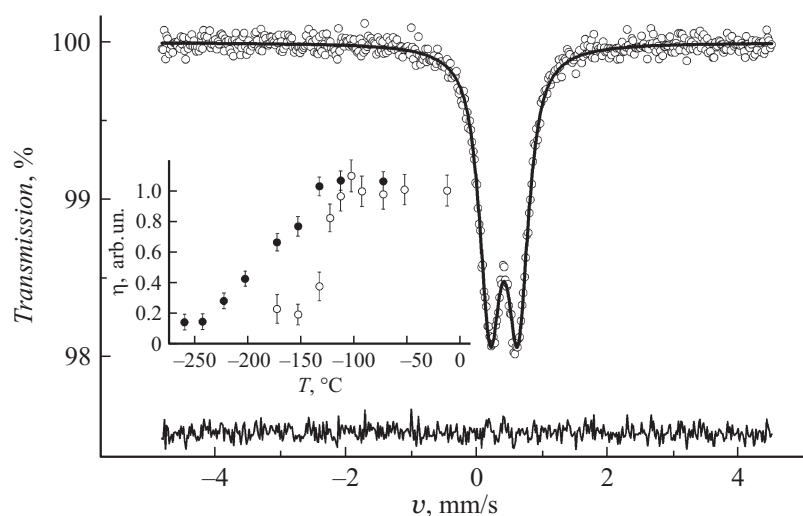


Рис. 2. Мессбауэровский спектр PFNF, измеренный при комнатной температуре. На вставке — температурная зависимость относительной интенсивности мессбауэровского спектра в кристаллах PFN (светлые маркеры, данные из [8]) и PFNF (темные маркеры).

ных соединений [7,8]. В PFN температурная зависимость интенсивности линий мессбауэровского спектра, позволяющая идентифицировать температурную область магнитного фазового перехода (из парамагнитной в антиферромагнитную фазу), убывает резко в окрестности -120°C , а в PFNF — практически линейно в диапазоне -130 – 230°C (рис. 2). Это говорит о том, что в PFNF температурная область магнитного фазового перехода, в сравнении с PFN, более сильно размыта, что может быть связано с наличием в этих материалах неоднородностей в распределении катионов в позициях структуры типа перовскита, обусловленных указанными обсужденными выше причинами. В областях с более высоким содержанием ионов Fe^{3+} магнитный фазовый переход происходит при температуре $\approx -130^{\circ}\text{C}$, а в областях с наименьшей концентрацией Fe^{3+} — при $\approx -230^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3 приведены результаты исследования диэлектрических характеристик кристаллов PFNF и PFN в указанном температурно-частот-

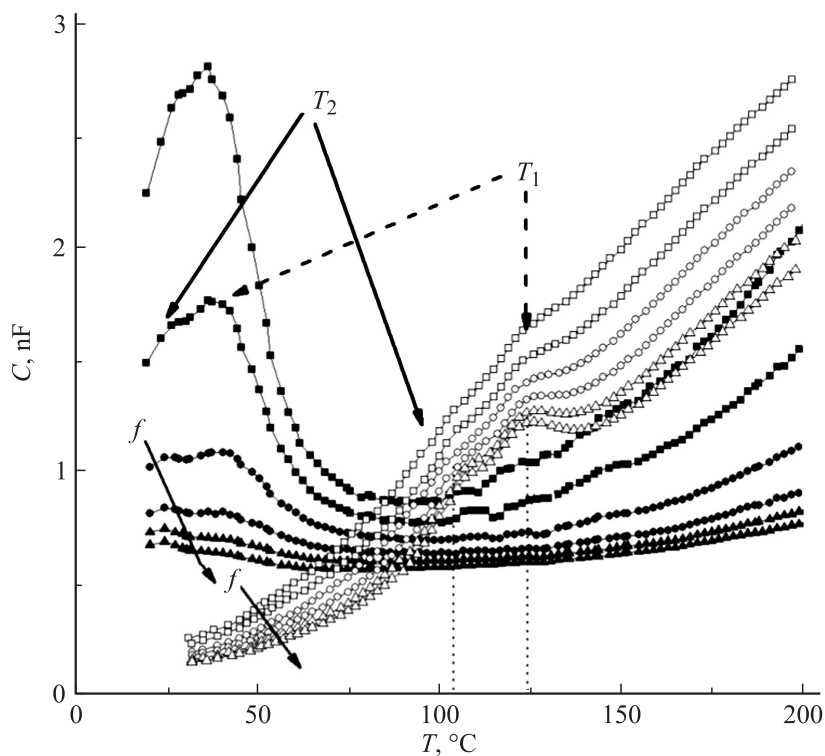


Рис. 3. Температурные зависимости C кристаллов PFN (светлые маркеры) и PFNF (черные маркеры) в температурном интервале 20–200°C и в диапазоне частот 10^3 – 10^6 Hz. Стрелкой указано направление роста f .

ном диапазоне. В обоих случаях образцы характеризовались высокой электропроводностью, что не позволило провести измерения при частотах электрического поля менее 10^3 Hz. В PFN повышение температуры привело к росту емкости и формированию максимумов при 80°C (T_1) и 110°C (T_2), которые, учитывая [6], связаны с сегнето-сегнетоэлектрическим и сегнетопараэлектрическим фазовыми переходами (ФП) соответственно. Внедрение атомов фтора в базовую структуру PFN приводит, как и в случае, например, встраивания катионов Li [9], к снижению T_1 и T_2 , увеличению дисперсии в области сегнетопараэлектрического ФП.

Это и обуславливает отмеченное при проведении рентгеноструктурных исследований размытие профилей рентгеновских линий и появление диффузного рассеяния в PFNF.

Таким образом, использование раствора-расплава с участием фторида калия при получении монокристаллов феррониобата свинца позволяет получать образцы кубической формы (размер ребра — до 4 mm) с ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой. Сопутствующее процессу синтеза встраивание атомов фтора в структуру базового соединения приводит к незначительному уменьшению объема ячейки, кластеризации структуры, уменьшению в два раза размеров ОКР и, как следствие, — к усилению размытия магнитного ФП, снижению температур сегнетосегнетоэлектрического и сегнетопараэлектрического ФП. Это позволяет ожидать в них более яркого проявления магнитоэлектрических взаимодействий при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-60095 мол_а_дк и МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания, проект № 1927, тема № 213.01-2014/012-ВГ и задание 3.1246.2014/К).

Список литературы

- [1] Pradhan D.K., Puli V.S., Kumari S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120 (3). P. 1936.
- [2] Астров Д.Н., Альшин Б.И., Зорин Р.В., Дробышев Л.А. // ЖЭТФ. 1969. Т. 55. № 6. С. 2122.
- [3] Дулькин Е.А., Раевский И.П., Емельянов С.М. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 2. С. 363.
- [4] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
- [5] Багаутдинов Б.Ш., Шмытько И.М. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 3. С. 171.
- [6] Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 125.
- [7] Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024 108.
- [8] Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Kuropatkina S.A. et al. // Ferroelectrics. 2006. V. 340. P. 155.
- [9] Болдырев Н.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А. и др. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 80.