05,07

Микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические характеристики керамики мультиферроика 0.1BiFeO₃-0.9PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ при температурах 10-850 K

© А.В. Павленко^{1,2}, К.М. Жидель¹

 ¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: karinagidele@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 декабря 2024 г. В окончательной редакции 27 марта 2025 г. Принята к публикации 28 марта 2025 г.

> Проведены исследования микроструктуры, диэлектрических, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик керамики мультиферроика 0.1BiFeO₃-0.9PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. Показано, что керамика является беспримесной и имеет однородную зеренную структуру. При анализе зависимостей $\varepsilon'(T, f)$ и $\varepsilon''(T, f)$ образца при T = (10-850) К установлено, что 0.1BiFeO₃-0.9PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ является сегнетоэлектрикомрелаксором, при магнитном фазовом переходе проявляется магнитодиэлектрический эффект, а при T > 450 К — значительный вклад в диэлектрический отклик начинает вносить поляризация Максвелла– Вагнера и соответствующая ей диэлектрическая релаксация. Выявлено, что при комнатной температуре керамика 0.1BiFeO₃-0.9PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, в отличие от BiFeO₃ и PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, характеризуется высокими значениями действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' \approx 9000$, диэлектрической управляемостью $K \approx 40\%$ и пьезоэлектрическим коэффициентом $d_{33} \approx 340$ pm/V.

> Ключевые слова: твердые растворы, диэлектрическая управляемость, сегнетоэлектрик-релаксор, поляризация Максвелла–Вагнера.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60551.352

1. Введение

Нелинейные диэлектрические материалы, сочетающие при определенных условиях (температура, давление и др.) сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства, в последние два десятилетия привлекают к себе внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. Это связано не только с потенциальными возможностями их использования в функциональной электронике и сенсорике благодаря связи между сегнетоэлектрической и магнитной подсистемами, но и реализации в них новых эффектов [2]. Существуют разные подходы в создании таких материалов (синтез моносоединений, создание композитов и т.д.), но одним из наиболее удобных и простых с точки зрения технологии является получение твердых растворов (ТР) на основе электрически- и магнитоактивных соединений, таких как феррониобат свинца (PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, PFN) и феррит висмута (BiFeO₃, BFO) [3].

РFN — это представитель семейства мультиферроиков со структурой типа перовскита, общая химическая формула которых выглядит как $A(B'_{0.5}B''_{0.5})$ О3. При температуре Кюри T_C , которая составляет ~ 370 K [3, 4], происходит фазовый переход из параэлектрической (ПЭ) в СЭ-фазу. В PFN СЭ- и антиферромагнитное (АФМ) упорядочения сосуществуют только ниже температуры Нееля T_N , в интервале от 120 до 150 К [4]; однако, несмотря на это, магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) в нем проявляется и при T > 300 K [5,6]. ВFО также представляет собой мультиферроик, характеризующийся $T_C \approx 1103$ К и $T_N \approx 643$ К. К тому же, ВFO свойственен антиферромагнетизм G-типа с несоразмерным циклоидальным магнитным упорядочением в направлении [110] [3,7]. Тем не менее, высокие значения токов утечки и большая сложность получения беспримесных образцов накладывают ограничения на исследования и использование ВFO. Первая фазовая диаграмма (ФД) для системы ТР (1 - x) BFO-x PFN [8] была разработана в 1965 г. В нашей работе [9] мы уточнили эту диаграмму для комнатной температуры, определив концентрационные интервалы, в которых существуют однофазные и морфотропные области, а также области сосуществования различных фазовых состояний. В ряде исследований было отмечено, что именно в ТР наблюдаются более перспективные характеристики, в частности, согласно данным [10], в TP с x = 0.3 и 0.4 происходит усиление магнитоэлектрического эффекта, при этом величина магнитоэлектрического коэффициента α_{ME} достигала 2.5 mV/(cm·Oe) [11]. Как показал анализ литературных источников, наибольшее внимание в системе ТР (1-x)BFO-xPFN уделяется составам вблизи BFO, однако, с нашей точки зрения, составы в окрестности PFN могут представлять не меньший интерес.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик керамики состава 0.1BFO-0.9PFN, расположенного в малоизученной области ФД (1-x)ВіFeO₃-xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ — TP в окрестности морфотропной области сосуществования псевдокубической и ромбоэдрической структур.

2. Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектом исследования стал ТР стехиометрического состава 0.1BiFeO₃-0.9PbFe₀ 5Nb₀ 5O₃. Регламенты синтеза материала представлены в работе [9], соответствие элементного состава ТР заданной стехиометрии было подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа [12]. Для проведения диэлектрических и сегнетоэлектрических измерений на предварительно отполированную поверхность керамического диска диаметром 10 mm и толщиной 1 mm наносилась серебросодержащая паста. Исследование зеренного строения образцов осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi ТМ-1000. Петли диэлектрического и механического гистерезиса в диапазоне температур 293.15-363.15 К на частоте $f = 10 \,\text{Hz}$ (форма сигнала — треугольная) при величинах внешнего электрического напряжения $U = 0 \pm 2 \,\mathrm{kV}$ получали с помощью измерительного комплекса на основе анализатора сегнетоэлектриков DX-FE2000, термокамеры и лазерного виброметра. Расчет величин остаточной и максимальной поляризаций (Р_r и P_{max}) и коэрцитивного поля (E_c) исследуемых образцов проводился с использованием программного обеспечения анализатора. Для реализации процесса измерений образец помещался в специализированную ячейку камеры, заполненную диэлектрическим маслом. Непосредственно перед измерением производилась калибровка системы в автоматическом режиме.

Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (ε' и ε'' — действительная и мнимая части ε^* соответственно) в диапазоне частот $f = 200-2 \cdot 10^6$ Нz выполняли с использованием двух автоматизированных измерительных комплексов. При T = (10-300) К измерения проводились с использованием стенда на основе прецизионного анализатора импеданса WK 6500B, а при T = (300-850) К — стенда на базе LCR-метра Agilent E4980A и терморегулятора Варта ТП703.

Диэлектрическую управляемость K рассчитывали на основе экспериментальных данных, полученных с помощью анализатора сегнетоэлектриков DX-FE2000 при ступенчатом изменении внешнего напряжения $U = 0 \pm 1 \, \text{kV}$ (шаг — 50 V, длительность импульса — 10 s) на частоте $f = 10^3 \, \text{Hz}$ и при комнатной температуре, по формуле

$$K, \ \% = (\varepsilon'(0) - \varepsilon'(U))/\varepsilon'(0) \cdot 100, \tag{1}$$

где $\varepsilon'(0)$ и $\varepsilon'(U)$ — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости при U = 0 и при $U \neq 0$ соответственно.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

рентгенодифракционного По данным анализа установлено образование беспримесных керамик 0.1BFO-0.9PFN, которые при комнатной температуре имели ромбоэдрическую структуру и относительную плотность ~ 90% [9]. Результаты электронно-микроскопического исследования, полученные при изучении приготовленного механического скола и поверхности спеченного керамического блока, представлены на рис. 1 и свидетельствуют в пользу отсутствия в экспериментальном образце таких примесных фаз, как Fe₂O₃, Bi₂O₃ и Bi₂Fe₄O₉, которые ранее были обнаружены в BFO и PFN. Микроструктура керамики 0.1BFO-0.9PFN является достаточно плотной, однородной и формируется из имеющих форму неправильных многоугольников кристаллитов со скругленными границами и размером от 2 до 14 µm. Разрушение при механическом скалывании прошло главным образом по самим зернам (рис. 1, c-d), что говорит о большей



Рис. 1. Фрагмент микроструктуры поверхности спеченной керамики (a, b) и механического скола (c, d) состава 0.1BFO-0.9PFN.

ке — кривая диэлектрической дисперсии $\Delta \varepsilon(T)$.

0.1BFO-0.9PFN в интервале температур 10-300 К. На встав-

прочности межзеренных границ по сравнению с самим зерном, в отличие от PFN и BFO, и позволяет судить о высокой внутренней однородности самих кристаллитов.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости $\varepsilon'(T, f)$ и $\varepsilon''(T, f)$ керамики 0.1BFO-0.9PFN в интервалах температур 10-300 и 300-850 К соответственно. При T = (10-300) К на зависимостях $\varepsilon'(T)$ керамики 0.1BFO-0.9PFN по мере увеличения температуры наблюдается резкий рост є' на всех частотах с величин ~ 400 до ~ 9000 на фоне роста диэлектрической дисперсии $\Delta \varepsilon' = (\varepsilon'(f = 1 \text{ kHz}) - \varepsilon')$ $\varepsilon'(f = 1 \text{ MHz}))/\varepsilon'(f = 1 \text{ MHz})$. При этом в окрестности 220 К (вставка на рис. 2, b) наблюдается аномальное поведение, проявляющееся в точках перегиба на кривой $\Delta \varepsilon'$ и зависимостях $\varepsilon''(T)$, где точки перегиба на высоких частотах трансформируются в максимумы по мере понижения f. Согласно представленной в работе [13] магнитной ФД, в ТР 0.1BFO-0.9PFN фазовый переход из парамагнитной (ПМ) фазы в АФМ-фазу происходит в окрестности температур 210-220 К. Учитывая последнее, выявленное аномальное поведение диэлектрических параметров при T = 220 К обусловлено МДЭ, который проявляется в мультиферроиках данного типа при магнитном фазовом переходе [14]. Отметим, что в отличие от BFO и PFN, в керамике 0.1BFO-0.9PFN при T = (10-300) К с увеличением f значения ε'' увеличиваются, объяснение чему дано далее.

Отличительной особенностью зависимостей $\varepsilon'(T, f)$ керамики 0.1BFO-0.9PFN в интервале T = (300-850) K, в отличие от PFN и BFO, является наличие двух релаксирующих максимумов при T_{m1} и T_{m2}, температурная разница между которыми сильно зависит от измерительной частоты. Для сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР), как правило, характерны два максимума: $\varepsilon'(T, f)$ и $\varepsilon''(T, f)$. Первый из них, $\varepsilon'(T, f)$, обычно имеет тенденцию к уменьшению высоты релаксирующего максимума с увеличением частоты и температуры. Предшествующий последнему второй максимум, $\varepsilon''(T, f)$, часто демонстрирует обратную тенденцию, а именно: высота релаксирующих максимумов увеличивается с ростом частоты и температуры. Максимум $\varepsilon'(T, f)$ при T_{m2} характеризуется большей степенью размытости по сравнению с T_{m1} , тогда как соответствующий ему максимум $\varepsilon''(T, f)$ становится неразличимым на высоких частотах. Это обусловлено увеличением сквозной электропроводности керамики в данном диапазоне температур, что приводит к появлению "горбов" в диэлектрическом отклике. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что при $T > T_{m2}$ после резкого спада ε' стремительно растет, начиная с температур тем бо́льших, чем выше f, и это сопровождается усиливающейся по мере увеличения Т дисперсией. Это часто наблюдается в керамических материалах после перехода из СЭ- в ПЭ-фазу, и обусловлено нижеследующим. Пока материал находится в СЭ-фазе и разбит на домены, имеющиеся в нем из-за дефектности заряды участвуют в экранировке поляризации и могут закрепляться на ловушках и доменных стенках. При переходе в ПЭ-фазу спонтанная поляризация исчезает, доменная структура разрушается и, как следствие, исчезают соответствующие энергетические барьеры, что и приводит к росту электропроводности материала.

На диаграммах Коула–Коула (рис. 3, c-j) уже при комнатной температуре мы наблюдали две разделенные по частоте дуги полуокружностей (граничная f возрастает при увеличении T), при T > 450 К — только одну. Эти результаты свидетельствуют о протекании в керамике 0.1BFO–0.9PFN при T = (10-850) К двух релаксационных процессов, дающих основной вклад в регистрируемый диэлектрический отклик и превалирующих в различных диапазонах температур.

Первый превалирует при T < 400 К и обусловлен возникновением в исследуемом материале СЭ-поляризации, а второй — при T > 400 К и обусловлен реальной (дефектной) структурой материала. С учетом результатов [13,15], можно утверждать, что изменения ε' и ε'' при T = (10-400) К связаны с фазовым переходом





Рис. 3. Зависимости $\varepsilon'(T, f)$ (*a*) и $\varepsilon''(T, f)$ (*b*) керамики 0.1ВFO-0.9PFN в интервале температур 310-800 К и частот 300-10⁶ Hz. Диаграммы Коула-Коула для температур *c* — 300,*d* — 400, *e* — 450, *f* — 475, *g* — 500, *h* — 525, *i* — 550 и *j* — 600 К.



Рис. 4. Иллюстрация выполнения соотношения Фогеля-Фулчера в керамике 0.1BFO-0.9PFN.

СЭР — ПЭ. В пользу этого свидетельствует анализ зависимости $T_{m1}(f)$ — при аппроксимации наилучшие результаты достигнуты в случае использования соотношения Фогеля-Фулчера (рис. 4):

$$f = f_0 \exp\left(E_{\rm act}/(k_{\rm B}(T_m - T_{\rm VF}))\right),\tag{2}$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k_B — постоянная Больцмана, T_{VF} — температура Фогеля–Фулчера. Рассчитанные значения $E_{act} = 0.004 \text{ eV}$, $f_0 = 8 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ и $T_{VF} = 310 \text{ K}$ характерны для СЭР.

Величина температуры Бернса ($T_{\rm B}$ — температура, при которой в СЭР появляются полярные области), оцененная по зависимости (ε')⁻¹ (T, f = 1 MHz), составила $T_{\rm B} \approx 450 \text{ K}$ (рис. 5). Несмотря на то, что при сопоставлении зависимостей $\varepsilon'(T, f)$ для керамики PFN и 0.1BFO-0.9PFN наблюдается смещение максимумов

10



Рис. 5. Зависимость $(\varepsilon')^{-1}$ (T, f = 1 MHz) для керамики 0.1ВFO-0.9PFN в температурном интервале 300-580 К. Сплошная линия — иллюстрация выполнения закона Кюри-Вейсса.

в области более низких температур, непосредственно полярные области в нашем образце возникают при более высоких температурах. Возникновение в керамике 0.1BFO-0.9PFN релаксорных свойств обусловлено как разупорядочением их структуры (по *A*- и *B*-позициям), так и спецификой дефектной подсистемы, наследуемой от феррониобата свинца и феррита висмута [2,16].

При рентгенодифракционных исследованиях керамики признаков упорядочения структуры в В-позициях не выявлено. Известно, что в феррониобате свинца упорядочение катионов в В-позиции по типу 1:1 не происходит [17], а фиксируется наличие областей, богатых Fe или Nb [18]. В нашем случае ситуация еще более усложняется и приводит, как будет показано ниже, к проявлению перспективного набора свойств. Аномальное поведение ε' и ε'' в керамике 0.1ВFO-0.9PFN при T > 400 K, по сути, наследуется от керамики PFN [4] и обусловлено проявлением эффектов максвелл-вагнеровской (межслоевой) поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации. Расчеты показали, что хорошего согласования экспериментальных и теоретических зависимостей $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon''(f)$ в этом температурном диапазоне удается достичь при использовании модели диэлектрика с функцией распределения времен релаксации Коула-Коула (т.е. релаксация недебаевского типа), а зависимость $T_{m2}(f)$ описывается классическим соотношением Аррениуса.

Зависимости P(U), I(U) и D(U) керамики 0.1ВFO-0.9PFN при различных температурах представлены на рис. 6. В отличие от PFN [4], петли P(U)в 0.1BFO-0.9PFN имеют вытянутую форму с малым



Рис. 6. Зависимости *P*(*U*), *I*(*U*) и *D*(*U*) керамики ТР состава 0.1ВFO-0.9PFN для температур *a* — 298, *b* — 313, *c* — 333, *d* — 353 K.



Рис. 7. Зависимости $\varepsilon'(U)$ и $\varepsilon''(U)$ керамики TP состава 0.1BFO-0.9PFN при комнатной температуре на частоте f = 100 kHz. На вставке — зависимость диэлектрической управляемости K(U) от напряжения внешнего электрического поля.

гистерезисом: $P_r = 3.16 \,\mu\text{C/cm}^2$, $P_{\text{max}} = 20.1 \,\mu\text{C/cm}^2$, $E_c = 1.96 \, \text{kV/cm}$. Наличие гистерезиса также отразилось и на зависимостях деформации материала D(U), "бабочки", а величина которые имели форму пьезоэлектрического коэффициента достигала высоких величин — $d_{33} \approx 340 \text{ pm/V}$. С ростом температуры при переходе в ПЭ-состояние, как и ожидалось, петли P(U), I(U) и D(U) сужаются, величины P_r , E_c и P_{max} снижаются, а при температурах выше 370 К из-за увеличения проводимости керамики петли P(U)расширяются и округляются. Все это подтверждает, что фазовый переход СЭР — ПЭ протекает в указанном диапазоне температур.

Как следует из рис. 7, для керамики 0.1BFO-0.9PFN свойственно практически безгистерезисное изменение $\varepsilon'(U)$ и $\varepsilon''(U)$, причем обе характеристики при приложении внешнего электрического поля имеют симметричную куполообразную форму с максимумами при 0 V. Это подтверждает малые величины коэрцитивных полей в материале.

Величина диэлектрической управляемости при напряженности внешнего электрического поля, равной 1 kV/mm, достигает 40% и не зависит от полярности прикладываемого напряжения. Это обусловлено близостью к комнатной температуре области СЭР \rightarrow ПЭ фазового перехода, а также высокими значениями ε' , низкими значениями ε'' и практически безгистерезисным характером их изменений во внешнем электрическом поле. Все это указывает на перспективность использования данного материала в конденсаторах с переменной емкостью.

4. Выводы и заключение

В результате анализа микроструктуры керамики 0.1BFO-0.9PFN установлено, что она является доста-

точно плотной, а кристаллиты, размер которых варьируется в пределах от 2 до $14\,\mu m$, имеют форму неправильных многогранников с преимущественно скругленными границами. Примесных фаз в образце не обнаружено. Комплексный анализ диэлектрических, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик изготовленных образцов показал, что введение в феррониобат свинца 10% BiFeO3 приводит, с одной стороны, к значительным изменениям характеристик: материал становится СЭР, увеличивается значение диэлектрической проницаемости ε' , возрастают диэлектрическая управляемость *K* и пьезоэлектрический коэффициент d_{33} , а с другой сохранению закономерностей изменения зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$, связанных со спецификой реальной структуры, в ПЭ-фазе. Возникновение релаксорных свойств 0.1BFO-0.9PFN и увеличение температуры Нееля (в ее окрестности на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ фиксировались аномалии, связанные с МДЭ) говорит о том, что как в А-подрешетке, так и в Вподрешетке в сравнении с PFN происходит усиление кристаллохимического беспорядка. Представленные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных мультиферроидных материалов на основе ТР системы (1 - x)BiFeO₃ – xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ).

Благодарности

Использовано оборудование ЦКП "Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)".

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.A. Spaldin, R. Ramesh. Nat. Mater. 18, 3, 203 (2019).
- [2] N. Spaldin. Proc. Math. Phys. Eng. Sci. 476, 2233, 20190542 (2020).
- [3] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. Сегнетомагнетики. Наука, М. (1982). 224 с.
- [4] 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).
- [5] А.В. Турик, А.В. Павленко, К.П. Андрюшин, С.И. Шевцова, Л.А. Резниченко, А.И. Чернобабов. ФТТ 54, 5, 891 (2012). [A.V. Turik, A.V. Pavlenko, К.Р. Andryushin, S.I. Shevtsova, L.A. Reznichenko, A.I. Chernobabov. Phys. Solid State 54, 5, 947 (2012).]
- [6] O. Raymond, R. Font, J. Portelles, J.M. Siqueiros. J. Appl. Phys. 109, 9, 094106 (2011).

- [7] A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. Phase Transit. 79, 12, 1019 (2006).
- [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). [L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko. Crystallogr. Reps 61, 2, 263 (2016).]
- [10] J.P. Patel, A. Singh, D. Pandey. J. Appl. Phys. 107, 10, 104115 (2010).
- [11] D. Bochenek, P. Niemiec, P. Guzdek, M. Wzorek. Mater. Chem. Phys. 195, 199 (2017).
- [12] 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, 32 (2016).
- [13] Е.Г. Фесенко. Сегнетоэлектрики. Изд-во Ростовского университета, Ростов-на-Дону (1968). 274 с.
- [14] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, Z. Ren. Adv. Phys. 64, 5–6, 519 (2015).
- [15] В.В. Жданова. ФТТ 7, 1, 143 (1965).
- [16] А.В. Павленко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. Кристаллография 57, 1, 125 (2012). [А.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko. Crystallogr. Reps 57, 1, 118 (2012).]
- [17] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian. Acta Crystallografica B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 74, Part 3, 264 (2018).
- [18] Y. Yang, S.T. Zhang, H.B. Huang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, J.-M. Liu. Mater. Lett. 59, 14–15, 1767 (2005).

Редактор Е.В. Толстякова