

## Магнитоэлектричество в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

© А.В. Турик<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>1</sup>, К.П. Андрияшин<sup>1</sup>, С.И. Шёвцова<sup>1</sup>, Л.А. Резниченко<sup>1</sup>, А.И. Чернобабов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Пятигорский государственный технологический университет, Пятигорск, Россия

E-mail: turik@sfedu.ru

Исследованы магнитодиэлектрический эффект (влияние магнитного поля  $H$  на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ ) и магнитоэлектрический эффект (влияние электрического поля  $E$  на магнитоэлектрическую проницаемость  $\alpha$ ) керамики  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  в интервале температур  $T$  от 50 до 200°C, включающем точку Кюри  $T_C \cong 98^\circ\text{C}$ . Показана связь этих эффектов со сдвигом в магнитном поле температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода.

### 1. Введение

Феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) — мультиферроик с сосуществующими электрическим и магнитным параметрами порядка [1,2]. Магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) определяется как  $\Delta\epsilon/\epsilon^0 = (\epsilon^H - \epsilon^0)/\epsilon^0$  и является мерой относительного изменения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  под действием магнитного поля ( $\epsilon^0$  и  $\epsilon^H$  — диэлектрические проницаемости в отсутствие и в присутствии  $H$  соответственно; обычно интересуются только изменением действительных частей  $\epsilon$ ). Величина МДЭ монокристаллов PFN очень мала ( $\Delta\epsilon/\epsilon^0 \cong +0.2\%$  при 77°C и напряженности магнитного поля 1Т на частоте 10<sup>5</sup> Hz [3]). Большая величина МДЭ ( $\Delta\epsilon/\epsilon^0 \cong -2.2\%$  при комнатной температуре и напряженности магнитного поля 0.76Т) обнаружена во всем диапазоне частот от 20 до 10<sup>6</sup> Hz в керамических образцах PFN [4]. Измерения МДЭ PFN вблизи температуры Кюри не проводились. В настоящей работе исследовано влияние  $H$  как на диэлектрическую ( $\epsilon$ ), так и на магнитоэлектрическую ( $\alpha = \partial D/\partial H$ ,  $D$  — электрическая индукция) проницаемости керамики PFN в широком интервале температур  $T$  от 50 до 200°C, включающем точку Кюри  $T_C \cong 98^\circ\text{C}$ .

### 2. Методы получения и исследования образцов

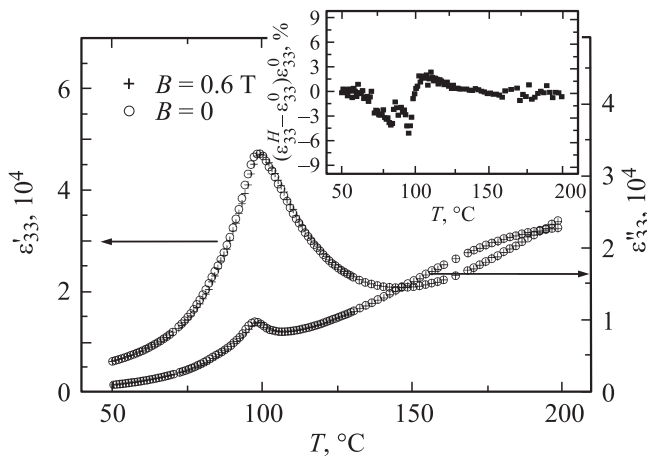
Синтез образцов керамики PFN осуществлялся методом твердофазных реакций с использованием оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии при температурах  $T_1 = T_2 = 850^\circ\text{C}$  и временах выдержки  $t_1 = t_2 = 4$  h с промежуточным помолом. Спекание керамических заготовок проводилось при 1100°C в течение 2 h. По данным рентгенофазового и микроструктурного анализов, были получены однофазные беспримесные и практически не имеющие пор мелкозернистые (средний размер зерна 4–5 μm) образцы PFN, имевшие при комнатной температуре ромбоэдрическую симметрию. Электронно-зондовый микроскопический анализ спеченной керамики проводился на растровом

электронном микроскопе–микроанализаторе Camebax-микро на основе статистических оценок интенсивности характеристического рентгеновского излучения  $\text{Fe}_{K\alpha}$  в случайных локальных точках.

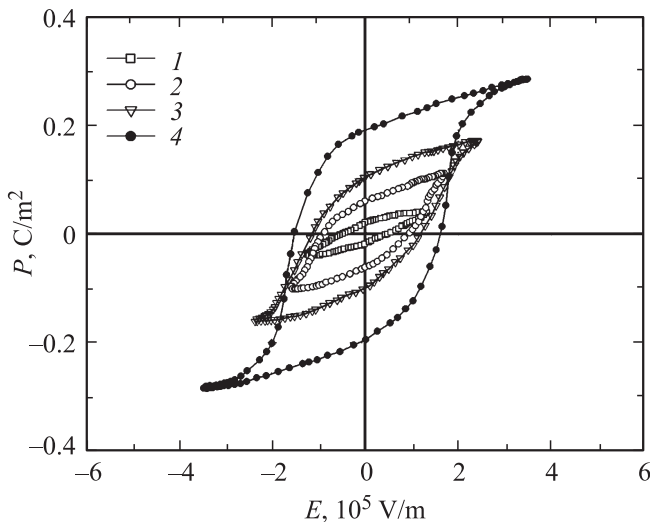
Измерения действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в отсутствие ( $\epsilon^0$ ) и в присутствии ( $\epsilon^H$ ) постоянной магнитной индукции  $B = \mu H = 0.6\text{Т}$  ( $\mu \cong \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\text{Н/м}$  — магнитная проницаемость керамики PFN,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума) проводились на механически свободных образцах PFN  $\varnothing 10 \times 1\text{мм}$  при напряженности электрического поля  $E = 1\text{В/мм}$  в диапазоне частот  $f$  от 0.5 до 500 kHz. Использовался специально сконструированный автоматический измерительный стенд, включавший прецизионный LCR-метр Agilent 4980A, катушку индуктивности, создающую постоянное магнитное поле, и специально разработанный программный комплекс „Kalipso v.2.0.0.27“, позволяющий снимать магнитодиэлектрические спектры в автоматическом режиме.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости  $\epsilon'_{33}$  и  $\epsilon''_{33}$  измерялись при параллельной ( $\epsilon'_{\parallel}$ ,  $\epsilon''_{\parallel}$ ,  $E_3 \parallel H_3$ ) и взаимно перпендикулярной ( $\epsilon'_{\perp}$ ,  $\epsilon''_{\perp}$  для  $E_3 \perp H_1$ ) ориентациях электрического и магнитного полей. Качественный вид полученных кривых мало зависит от взаимной ориентации  $E$  и  $H$ , однако МДЭ более четко выражен для  $\epsilon'_{\perp}$ ,  $\epsilon''_{\perp}$  (рис. 1). Максимумы  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при температуре  $T = T_C$  связаны с переходом из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу [5] (в керамиках PFN, исследованных в [4,5],  $T_C \approx 110^\circ\text{C}$ ). Сегнетоэлектрические свойства нашей керамики при комнатной температуре четко проявлялись при исследовании петель диэлектрического гистерезиса (рис. 2), насыщение которых достигалось при значительно меньших напряженностях электрических полей, чем для керамики PFN, полученной и исследованной в [4]. Остаточная поляризация насыщенных петель  $P_R \geq 0.2\text{С/м}^2$  также значительно больше, чем  $P_R \cong 0.04\text{С/м}^2$  для керамики [4].



**Рис. 1.** Температурные зависимости действительных и мнимых частей  $\epsilon_{33}^0$  и  $\epsilon_{33}^H$  керамики PFN на частоте 1 kHz при взаимно перпендикулярной ориентации измерительного электрического и постоянного магнитного полей. На вставке показаны температурные изменения МДЭ для действительных частей  $\epsilon_{33}$ .



**Рис. 2.** Семейство петель гистерезиса керамики PFN на частоте 50 Hz при комнатной температуре при различных амплитудах напряжения  $U$ . Размеры образца  $\varnothing 11.7 \times 1.2$  mm.  $U$ , V: 1 — 100, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 300.

При  $T > T_C$  на температурных зависимостях  $\epsilon^0(T)$  и  $\epsilon^H(T)$  формируются релаксационные экстремумы. Приложение к образцу магнитного поля  $H_3$  или  $H_1$  приводит к уменьшению  $\epsilon_{33}^0$  по сравнению с  $\epsilon_{33}^0$  при температурах ниже  $T_C$  (отрицательный МДЭ,  $\Delta\epsilon/\epsilon^0 < 0$ ) и к увеличению  $\epsilon_{33}^H$  при температурах выше  $T_C$  (положительный МДЭ,  $\Delta\epsilon/\epsilon^0 > 0$ ). В отличие от [4], при  $T < 70^\circ\text{C}$  МДЭ практически отсутствовал как в неполяризованных, так и в поляризованных образцах нашей керамики, что может быть связано с различной концентрацией ферромагнитных микропримесей. Отметим, что для кристаллов PFN при  $T < T_C$  наблюдался только положительный МДЭ [3]; в керамиках PFN при  $T = 27^\circ\text{C}$  и  $T = 77^\circ\text{C}$  МДЭ был только отрицательным [4].

Для объяснения МДЭ предложен ряд моделей. Можно упомянуть модели антиферромагнитных спиновых флуктуаций [6], спин-зависимой поляризации вследствие накопления пространственного заряда [7], комбинацию эффектов магнитосопротивления и максвелл-вагнеровской релаксации [8], магнитострикции и электрострикции [9], возникновение эффекта Холла на шероховатых поверхностях металл-диэлектрик [10], изменение поляризации кислородных октаэдров вследствие взаимодействия магнитного поля с магнитными моментами ионов Fe [4]. Для керамики PFN нам представляется наиболее вероятной не рассматривавшаяся ранее модель, в которой МДЭ связывается со сдвигом  $\Delta T_C$  в магнитном поле температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода.

Для  $\text{BaTiO}_3$   $\Delta T_C = 0.1\text{--}0.3^\circ\text{C}$  при  $B = 10\text{--}20$  T [11,12]. В полупроводниковых сегнетоэлектриках смещение температуры Кюри в магнитном поле на один-два порядка больше, чем в  $\text{BaTiO}_3$  (например, в  $(\text{PbGe})\text{Te}$   $\Delta T_C \cong 1^\circ\text{C}$  в поле  $B = 3$  T [12]). В кристаллах  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  при  $E \parallel b$  и  $H \parallel a$   $\Delta T_C \cong -1^\circ\text{C}$ , а при  $E \parallel b$  и  $H \parallel b$   $\Delta T_C \cong +1^\circ\text{C}$  [13] ( $a$  и  $b$  — кристаллографические оси). Смещение  $\Delta T_C$  связано с магнитоэлектрическим вкладом  $-1/2\lambda_{ij}P_i^2M_j^2$  [14,15] в свободную энергию ( $\lambda_{ij} = 2C_{ki}Q_{e,ki}Q_{m,lj}$  — коэффициенты связи,  $C$  — модули упругости,  $Q_e$  и  $Q_m$  — электрострикционные и магнитострикционные коэффициенты,  $P_i$  и  $M_j$  — электрическая поляризация и намагниченность).

Этот вклад в мультиферроиках может быть значительно больше, чем в  $\text{BaTiO}_3$ . Усиление МДЭ в керамике PFN связано с обнаруженной при  $T > 300$  K спонтанной намагниченностью  $M_s$ , которую объясняют присутствием слабого ферромагнетизма [16], возможно, вследствие микропримесей обладающего очень большой  $M_s$  гексаферрита свинца  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  [17]. В исследованной нами керамике методом электронно-зондового микроанализа обнаружено наличие ферромагнитных включений магнетита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размером в несколько  $\mu\text{m}$ , локализованных между зёрнами основной фазы. Объемная доля включений, определенная по сколу и шлифу образца, составляла менее 0.2%. Знак  $\lambda$  определяется знаками  $Q_e$  и  $Q_m$ : при  $\lambda_{ij} > 0$  знак МДЭ  $\Delta\epsilon/\epsilon^0 < 0$ , при  $\lambda_{ij} < 0$   $\Delta\epsilon/\epsilon^0 > 0$ . Особенно сильный МДЭ можно ожидать в поляризованных образцах вблизи частот пьезоэлектрических резонансов [7].

Для исследования влияния электрического поля  $E$  на магнитоэлектрическую проницаемость  $\alpha = \partial D/\partial H$  использовались формулы [18]. Для взаимно перпендикулярной и параллельной ориентации электрического и магнитного полей

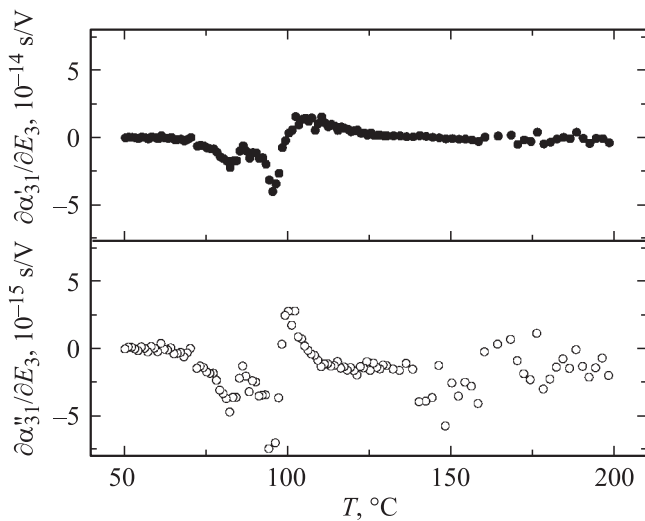
$$D_3 = \epsilon_{33}^0 E_3 + \alpha_{31} H_1,$$

$$\partial D_3/\partial E_3 = \epsilon_{33}^H = \epsilon_{33}^0 + H_1 \partial \alpha_{31}/\partial E_3, \quad (1)$$

$$D_3 = \epsilon_{33}^0 E_3 + \alpha_{33} H_3,$$

$$\partial D_3/\partial E_3 = \epsilon_{33}^H = \epsilon_{33}^0 + H_3 \partial \alpha_{33}/\partial E_3. \quad (2)$$

Из (1) и (2) видно, что МДЭ обуславливает зависимость  $\alpha_{31}$  и  $\alpha_{33}$  от  $E_3$ . Так как  $\partial\epsilon/\partial E = \partial^2 D/\partial E \partial H = \partial\epsilon/\partial H$ ,



**Рис. 3.** Температурные зависимости действительной и мнимой частей  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3$  керамики PFN на частоте 1 kHz при взаимно перпендикулярной ориентации измерительного электрического и постоянного магнитного полей.

знак  $\partial\alpha/\partial E$  определяется знаком МДЭ, то есть знаком  $\partial\epsilon/\partial H$ . Величина и знак  $\partial\epsilon/\partial H$  вблизи  $T_C$  сильно зависят от температуры, причем  $\partial\epsilon/\partial H(T_C) \cong 0$ .

Расчитанные из (1) немонотонные температурные зависимости действительной и мнимой частей  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3$  на частоте 1 kHz показаны на рис. 3. В керамике PFN  $\Delta T_C$  при  $E \perp H$  больше  $\Delta T_C$  при  $E \parallel H$ ; поэтому МДЭ и особенности поведения  $\Delta\epsilon/\epsilon^0$  и  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3(T)$  становятся более выраженными. Экстремальные значения МДЭ ( $\Delta\epsilon/\epsilon_{\min}^0 = -(5.1 \pm 0.4)\%$  и  $\Delta\epsilon/\epsilon_{\max}^0 = +(2.0 \pm 0.4)\%$  на частоте 1 kHz) для действительных частей  $\epsilon_{33}$  достигаются при температурах  $T \cong 95^\circ\text{C}$  и  $T \cong 107^\circ\text{C}$ . Соответствующие экстремальные значения  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3 \min \cong -4.3 \cdot 10^{-14}$  s/V и  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3 \max \cong +1.5 \cdot 10^{-14}$  s/V. Качественный вид зависимостей  $\Delta\epsilon/\epsilon^0(T)$  и  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3(T)$  мало изменяется при изменении частоты электрического поля. При  $T \cong T_C$   $\Delta\epsilon/\epsilon^0$  и  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3$  керамики PFN проходят через нуль и изменяют знак. В параэлектрической фазе вдали от  $T_C$  (при  $T \gg T_C$ ) МДЭ отрицателен.

Небольшой сдвиг  $T_C$  в сторону высоких температур можно наблюдать и на кривых  $\epsilon''(T)$ . Поведение  $\epsilon''(H)$  качественно не отличается от поведения  $\epsilon'(H)$ , причем в отличие от [4], знаки МДЭ для действительных и мнимых частей  $\epsilon_{33}$  и  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3$  в нашей керамике были одинаковы. Температурная зависимость  $\partial\alpha_{33}/\partial E_3$  качественно подобна показанной на рис. 3 температурной зависимости  $\partial\alpha_{31}/\partial E_3$ . Порядок величины магнитоэлектрической проницаемости  $\alpha_{31} \cong \alpha_{33} \sim 10^{-9}$  s/m можно оценить из данных [19] для магнитоэлектрических коэффициентов  $\alpha_{31E} \cong \alpha_{33E} = \partial E/\partial H \cong 1 \text{ V}/(\text{Oe} \cdot \text{m})$  на частоте 1 kHz и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33} \cong 10^4$  керамики PFN.

Для точного определения смещения температуры Кюри керамики PFN в магнитном поле использовавшаяся

нами напряженность  $H = 0.6 \text{ T}$  недостаточна. Поэтому  $\epsilon_{33}^0$  и  $\epsilon_{33}^H$  близки по величине и погрешность определения  $\partial\alpha/\partial E$  больше погрешности  $\Delta\epsilon/\epsilon^0$ . Однако на рис. 3 мы хотели показать область температур вблизи  $T_C$ , где зависимость  $\alpha$  от  $E$  немонотонна и достаточно четко выражена. Выполненные расчеты показали, что количественное описание показанных на рис. 1 и 2 зависимостей возможно в предположении, что  $\Delta T_C = 0.5\text{--}0.6^\circ\text{C}$  при  $H = 0.6 \text{ T}$ .

#### 4. Заключение

Экспериментально исследованы МДЭ и магнитоэлектрический эффект в керамике PFN в интервале температур от 50 до  $200^\circ\text{C}$ , включающем точку Кюри  $T_C \cong 98^\circ\text{C}$ , и в диапазоне частот от 0.5 до 500 kHz. Предложено объяснение этих эффектов сдвигом  $\Delta T_C$  в магнитном поле температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода. Сдвиг  $\Delta T_C$  связан с увеличением магнитоэлектрического вклада в свободную энергию благодаря наличию ферромагнитных включений магнетита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] H. Schmid. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 434 201 (2008).
- [3] J.T. Wang, C. Zhang, Z.X. Shen, Y. Feng. Ceramics International **30**, 1627 (2004).
- [4] O. Raymond, R. Font, J. Portelles, J.M. Siqueiros. J. Appl. Phys. **109**, 094 106 (2011).
- [5] O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros. J. Appl. Phys. **97**, 084 108 (2005).
- [6] N. Imamura, K. Singh, D. Pelloquin, Ch. Simon, T. Sasagawa, M. Karppinen, H. Yamauchi, A. Maignan. Appl. Phys. Lett. **88**, 102 902 (2006).
- [7] Y. Chen, X-Y. Zhang, C. Vittoria, V.G. Harris. Appl. Phys. Lett. **94**, 102 906 (2009).
- [8] G. Catalan. Appl. Phys. Lett. **98**, 102 902 (2006).
- [9] H.Y. Hwang, S-W. Cheong, N. Ong, B. Batlogg. Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [10] R. Pirc, R. Blinc, J.F. Scott. Phys. Rev. B **79**, 214 114 (2009).
- [11] D. Wagner, D. Bäuerle. Phys. Lett. A **83**, 347 (1981).
- [12] И.Е. Чупис. ФТТ **45**, 1225 (2003).
- [13] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, S-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **93**, 107 907 (2004).
- [14] A. Kumar, G.L. Sharma, R.S. Katiyar, R. Pirc, R. Blinc, J.F. Scott. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 382 204 (2009).
- [15] S.J. Gong, Q. Jiang. Phys. Lett. A **333**, 124 (2004).
- [16] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec. J. Appl. Phys. **101**, 033 901 (2007).
- [17] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мانتыцкая, Н.В. Пушкарев, Р. Шимчак. ЖЭТФ **134**, 291 (2008).
- [18] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, М.Ю. Родинин. ФТТ **51**, 1580 (2009).
- [19] D. Bochenek, P. Guzdek. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 369 (2011).