ФИЗИКА

УДК 537.226.4

# ЗЁРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

# © 2016 г. А.В. Павленко<sup>1, 2</sup>, С.П. Кубрин<sup>2</sup>, А.В. Назаренко<sup>1</sup>, Л.А. Резниченко<sup>2</sup>

Аннотация. Проведены комплексные исследования зёренного строения, диэлектрических, пьезоэлектрических характеристик, структуры магнитной подсистемы и валентного состояния ионов железа в керамике  $PbFe_0 \le Nb_0 \le O_3$ , модифицированной на стадии синтеза 1 мас. % карбоната лития. Показано, что кристаллиты материала имеют форму неправильных многогранников размером 5-20 мкм с преимущественно плоскими гранями, при этом при комнатной температуре мёссбауэровский спектр керамики представляет собой парамагнитный дублет, параметры которого соответствуют высокоспиновым ионам Fe<sup>3+</sup> в октаздрическом окружении. Установлено отсутствие в материале примесных фаз, приводящих к фиксированию в керамике немодифицированного феррониобата свинца слабого ферромагнетизма и усилению магнитоэлектрического эффекта. Установлено, что в объекте при T = 75 °C происходит сегнето-сегнетоэлектрический фазовый переход, при  $T = 94 \, ^{\circ}\text{C}$  – сегнето-параэлектрический фазовый переход, при  $T \approx 120$  °C зарождаются кластеры сегнетоэлектрической фазы, а формирование на температурных зависимостях относительной диэлектрической проницаемости при T = от 150 до 250 °C максимумов релаксационного характера связано с проявлением эффектов межслоевой поляризации и релаксации на границах зерен. Высказано предположение о связи установленной последовательности фазовых превращений в керамике PFNL как с флуктуациями химического состава материала по объему, так и со спецификой его реальной (дефектной) кристаллической структуры.

**Ключевые слова:** феррониобат свинца, керамика, зёренное строение, диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектрические характеристики, эффект Мёссбауэра.

### GRAIN STRUCTURE, DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF LEAD FERRO NIOBATE MODIFIED CERAMICS

### A.V. Pavlenko<sup>1, 2</sup>, S.P. Kubrin<sup>2</sup>, A.V. Nazarenko<sup>1</sup>, L.A. Reznichenko<sup>2</sup>

**Abstract.** Complex researches of grain structure, dielectric, piezoelectric characteristics, magnetic subsystem structure and valence state of ferrous ions were carried out in PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> ceramics modified at synthesis step by 1 % of lithium carbonate. It is shown that the ceramic crystallites are in the form of incorrect polyhedra of 5–20 microns with predominantly flat faces, while the Mössbauer spectra of the ceramics represents a paramagnetic doublet with parameters corresponding to high-spin Fe<sup>3+</sup> ions in octahedral setting at room temperature. The lack of impurity phases which result in the appearance of non-modified lead ferro niobate and weak ferromagnetism and the increase of magnetoelectric effect in ceramics were established in the material. It is also ascertained that there are ferroelectric-ferroelectric phase transition at T = 75 °C, ferroelectric-paraelectric phase transition at T = 94 °C and nucleation of clusters of ferroelectric phase at  $T \approx 120$  °C in the object, while the formation of maximums of relaxation nature at  $T = (150 \div 250)$  °C on relative permittivity temperature

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: tolik\_260686@mail.ru

dependences is connected with the manifestation of the effects of interlayer polarization and relaxation at grain boundaries. It is suggested that there is a connection of established sequence of phase transformations in PFNL ceramics both with fluctuations in the chemical composition of the material by volume and with specificity of its real (defect) crystal structure.

Keywords: lead ferro niobate, ceramics, grain structure, permittivity, piezoelectric characteristics, Mössbauer effect.

### ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении большое внимание уделяется синтезу и исследованию характеристик мультиферроидных структур, сочетающих различные типы упорядочений в широком диапазоне температур [1]. Феррониобат свинца PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (PFN) – один из представителей данной группы объектов (при T < -130 °C материал находится в сегнетоэлектрической (СЭ) и антиферромагнитной (АФМ) фазах [2]), в последние годы часто рассматривается в качестве основного компонента магнитоэлектрических материалов [3; 4]. Критическая зависимость фазового состава, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик PFN от режима изготовления, обусловленная наличием в его составе элементов с переменной валентностью (Fe, Nb), высокая летучесть катионов Pb существенно усложняет как процесс его изготовления, так и применения. Нами ранее показано, что введение при синтезе керамики PFN карбоната лития Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приводит к снижению его оптимальной температуры спекания, увеличению среднего размера зерна, снижению электропроводности и возрастанию при комнатной температуре пьезоэлектрических характеристик, увеличению размытия сегнето-параэлектрического (СЭ-ПЭ) фазового перехода (ФП), при этом оптимальным явилось введение 1 мас. % PFNL. Данная работа является продолжением предпринятых в [5] исследований и посвящена установлению в керамике PFNL закономерностей формирования зёренной структуры, магнитной подсистемы, диэлектрических характеристик в более широком по сравнению с [5], диапазоне частот 1-106 Гц и пьезоэлектрических свойств в интервале температур 20-120 °С.

# ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектом исследования явилась керамика PFNL, обладающая при комнатной температуре ромбоэдрической (Рэ) структурой. Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций из PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах T1 = T2 = 850 °C и временем выдержки  $\tau_1 = \tau_2 = 4$  ч. Спекание керамических заготовок осуществляли по обычной керамической технологии при 1050 °C в течение  $\tau_{cn} = 2,5$  ч.

Исследование зёренного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D-микроскопа КЕУЕNCE VK-9700.

Мёссбауэровские спектры изучали с помощью спектрометра MC1104Eм (разработка НИИ физики ЮФУ) с источником гамма-излучения <sup>57</sup>Со в матрице Cr. Модельную расшифровку спектров осуществляли с использованием программы UnivemMS. Изомерные химические сдвиги спектров оценивали относительно металлического α-Fe.

Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) в диапазоне температур 20–160 °С на частоте 50 Гц получали на осциллографической установке Сойера – Тауэра. Это позволяло оценить полную поляризацию  $P_{\text{пол}}$ , остаточную поляризацию  $P_R$  и коэрцитивное поле  $E_C$  исследуемых образцов. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ при T = (30-300) °C на частотах  $f = (1-10^5)$  Гц изучали с помощью стенда на базе LCR-метра HIOKI 3522-50 и терморегулятора «Варта» ТП 703.

Поляризацию образцов осуществляли следующим образом: их загружали в камеру с полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 при T = 30 °C, затем в течение 0,5 ч плавно поднимали температуру до 120 °C и увеличивали постоянное электрическое поле от 0 до 3 кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали 0,5 ч и затем охлаждали под полем до комнатной температуры.

Измерения электрофизических параметров (относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов  $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_{0}$ , тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, пьезомодулей  $d_{ij}$ , коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний  $K_p$ , механической добротности  $Q_{\rm M}$ , скорости звука  $V^{e_1}$ ) исследуемых керамик проводили в интервале температур 20–120 °C в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В и изме-

# рителя YE2730A d33 METER. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены микроснимки поверхности керамики PFNL. Материалу свойственна плотноупакованная зёренная структура из кристаллитов, имеющих форму многогранников, размер которых изменяется в достаточно широких пределах – от 2 до 20 мкм. На стыках преимущественно крупных зерен, образующих конгломераты, видны «прослойки» (следы появления в объекте жидкой фазы, источником которой является Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с температурой плавления 618 °C), толщина которых не превышает 0,5 мкм.





Рис. 1. Фрагменты микроструктуры керамики PFNL: (*a*) плотноупакованная зёренная структура с широким разбросом размеров кристаллитов, увеличение ×3000 (*б*); «прослойки» – следы жидкой фазы (обозначены цифрами 1 и 2), увеличение ×6000

Fig. 1. Fragments of microstructure of PFNL ceramics: the densely packed grain structure with a wide range of crystallites' sizes, magnification  $\times 3000$  (*a*); the digits 1 and 2 indicate the example of "interlayers" – traces of the liquid phase, magnification  $\times 6000$  ( $\delta$ )

С целью исследования валентного состояния железа, фазового состава и структуры магнитной подсистемы материала были проведены исследования эффекта Мёссбауэра. При комнатной температуре мёссбауэровский спектр PFNL представляет собой парамагнитный дублет (рис. 2), параметры которого (табл. 1) соответствуют высокоспиновым ионам Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении, что характерно для моно- и поликристаллов PFN. Наличие же квадрупольного расщепления типично для данного класса соединений и связано с искажением кислородных полиздров.



**Рис. 2.** Мёссбауэровский спектр керамики PFNL при комнатной температуре

Fig. 2. Mössbauer spectra of PFNL ceramics at room temperature

**Таблица 1.** Параметры мёссбауэровского спектра керамики PFNL **Table 1.** Mössbauer spectra parameters of PFNL ceramics

Состав	*δ, мм/с	**Е <sub>ДQ</sub> , мм/с	***G, мм/с
PFNL	$0,\!41\pm0,\!02$	$0,\!41 \pm 0,\!02$	$0,\!38\pm0,\!02$

Примечания: \* – величина изомерного химического сдвига, \*\* – величина квадрупольного расщепления, \*\*\* – ширина линий спектра. *Note:* \* – the isomeric chemical shift value, \*\* – the quadrupolar splitting value, \*\*\* – the spectral line width.

Проведенные качественные исследования магнитной активности керамики PFNL при комнатной температуре (образец подвешивали между полюсами магнита и анализировали его реакцию на подачу постоянного магнитного поля индукцией 0,80 Тл) показали отсутствие в ней в отличие от керамики PFN слабого ферромагнетизма. С учетом данных рентгенофазового, прецизионного рентгеноструктурного и микроструктурного анализов это свидетельствует об отсутствии в материале примесных фаз ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и др.), существование которых предположено в [6] и обнаружено нами в [7]. Именно они и могли приводить к фиксированию в керамике PFN слабого ферромагнетизма и усилению магнитодиэлектрического и магнитоэлектрического эффектов [7].

На рисунке 3 приведены зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg $\delta(T)$  керамики в интервалах T = (30-300) °C и  $f = (1-10^5)$  Гц. При комнатной температуре образец обладал высоким удельным сопротивлением  $(2,6 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м})$ , а зависимости  $\epsilon/\epsilon_0$  и tgб от частоты практически отсутствовали. Повышение температуры до 110 °С приводило к формированию на кривых  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  при T = 94 °C (температура Кюри,  $T_{c}$ ) ярко выраженного на всех частотах максимума, а при  $T_1 = 75$  °С и  $T_2 = 120$  °С – размытых максимумов, особенно проявляющихся только в области низких частот. Дальнейшее возрастание температуры до 300 °С способствовало снижению  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и формированию при T = (150-250) °C максимумов релаксационного характера. Аналогичные закономерности прослеживались и в случае зависимости  $tg\delta(T)$ . При этом при температурах выше 140 °С наблюдался резкий рост tgδ, обусловленный увеличением вклада сквозной электропроводности объектов.



**Рис. 3.** Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon(T)$  и tg $\delta(T)$  керамики PFNL при T = (25-300) °C на частотах f = (1-105) Гц

**Fig. 3.** Dependencies of  $\varepsilon/\varepsilon(T)$  and  $tg\delta(T)$  of PFNL ceramics at T = (25-300) °C for frequencies f = (1-105) Hz

На рисунке 4 представлены результаты исследования петель ДГ объекта. При комнатной температуре зависимость P(E) имела форму, близкую к прямоугольной ( $P_{пол} \approx 0,225$  Кл/м<sup>2</sup>,  $P_R \approx 0,21$  Кл/м<sup>2</sup>,  $E_C \approx 600$  кВ/м), а повышение температуры приводило к ее наклону, сужению (как следствие – уменьшению  $P_{пол}$ ,  $P_R$  и  $E_C$ ) и исчезновению при  $T_2$ . На зависимости  $P_R(T)$  (рис. 4) в окрестности  $T_1$  формировался локальный максимум, а при  $T_C$  – точка перегиба.



**Рис. 4.** Петли диэлектрического гистерезиса керамик PFNL при T = (20-120) °C

Fig. 4. Dielectric hysteresis loops of PFNL ceramics at T = (20-120) °C

После поляризации в керамике были зафиксированы следующие характеристики:  $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 = 2200$ ,  $tg\delta = 0,012$ ,  $|d_{31}| = 81$  пКл/Н,  $d_{33}^{T} = 220$  пКл/Н,  $K_p = 0,30$ ,  $Q_M = 220$ . При  $T < T_1$  (рис. 5) повышение температуры приводило к росту  $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$  и  $|d_{31}|$ , снижению  $K_p$  и  $V_1^e$ ; в окрестности  $T_1$  формировались перегиб на кривых  $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(T)$  и  $K_p(T)$ , максимум – на зависимости  $|d_{31}|(T)$  и минимум – на зависимости  $V_1^e(T)$ . По мере приближения к  $T_C$  поляризованное состояние теряет устойчивость и исчезает, то есть происходит термическая деполяризация образца.



Рис. 5. Зависимости  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)(1)$ ,  $|d_{31}|(T)(2)$ ,  $K_p(T)(3)$  и  $V_1^e(T)(4)$  при  $T = (25 \div 110)$  °C Fig. 5. Dependencies of  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)(1)$ ,  $|d_{31}|(T)(2)$ ,  $K_p(T)(3)$  and  $V_1^e(T)(4)$  at  $T = (25 \div 110)$  °C

Полученные выше результаты, с учетом данных наших работ [8], позволяют связать аномалию при  $T_1$  в PFNL с СЭ—СЭ ФП (по-видимому, из Рэ фазы в псевдокубическую, фиксируемую в PFN), при  $T_C$  – с СЭ—ПЭ фазовым превращением, при  $T_2$  – с появлением кластеров СЭ-фазы. Поскольку формирование релаксационных максимумов при

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пятаков А.П., Звездин А.К. 2012. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. УФН. 182(6): 593–620.
- 2. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. 1982. *Сегнетомагнетики*. М., Наука: 224 с.
- Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic 0.8BiFeO<sub>3</sub> – 0.2Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Applied Physics*. 107(10): 104115\_1-104115\_7.
- Dhiren K. Pradhan, Venkata S. Puli, Shalini Kumari, Satyaprakash Sahoo, Proloy T. Das, Kallol Pradhan, Dillip K. Pradhan, Scott J.F. and Ram S. Katiyar. 2016. Studies of Phase Transitions and Magnetoelectric Coupling in PFN-CZFO Multiferroic Composites. J. Phys. Chem. C. 120: 1936–1945.
- Болдырев Н.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А. 2016. Влияние карбоната лития на сегнетоэлектрические характеристики керамики феррониобата свинца. *Неорганические материалы*. 52(1): 80–86.
- Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. 2008. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые превращения в твердых растворах BiFeO<sub>3</sub>-AFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb). ЖЭТФ. 134(2): 291–297.
- Павленко А.В., Шевцова С.И., Козаков А.Т., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Резниченко Л.А. 2012. Сегнетопьезоэлектрические характеристики и микроструктура керами-

T = (150-250) °С происходит в ПЭ-фазе и сопровождается резким ростом электропроводности материала, мы связываем их с проявлением эффектов межслоевой поляризации и релаксации на границах зерен. Наблюдаемая сложная последовательность фазовых превращений в керамике PFNL, так же как и в PFN, обусловлена, на наш взгляд, как с пространственно-неоднородными флуктуациями химического состава материала по объему, так и со спецификой его реальной (дефектной) кристаллической структуры за счет формирования доменных, межфазных и свойственных ниобатным материалам межблочных границ [9].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут быть использованы при разработке материалов на основе феррониобата свинца.

Исследования проведены на оборудовании Южного научного центра РАН и ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-60095 мол\_а\_дк, МОН РФ, темы № 1927, № 213.01-2014/012-ВГ и № 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания).

ки PbFe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>. Известия РАН. Серия физическая. 76(7): 872–875.

- Павленко А.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. 2011. Инварный эффект в керамике PFN. Кристаллография. 57(1): 125.
- 9. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. 1990. Новые направления в химии твердого тела. М., Наука: 520 с.

#### REFERENCES

- Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. 2012. Magnetoelectric and multiferroic media. *Phys. Usp.* 55: 557–581. DOI: 10.3367/ UFNr.0182.201206b.0593
- Venevtsev Yu.N., Gagulin V.V., Lyubimov V.N. 1982. Segnetomagnetiki. [Ferroelectromagnets]. Moscow, Nauka Publishers: 224 p. (In Russian).
- Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic 0.8BiFeO<sub>3</sub> – 0.2Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Applied Physics*. 107(10): 104115 1–104115 7.
- Dhiren K. Pradhan, Venkata S. Puli, Shalini Kumari, Satyaprakash Sahoo, Proloy T. Das, Kallol Pradhan, Dillip K. Pradhan, Scott J.F. and Ram S. Katiyar. 2016. Studies of Phase Transitions and Magnetoelectric Coupling in PFN-CZFO Multiferroic Composites. J. Phys. Chem. C. 120: 1936–1945.
- Boldyrev N.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. 2016. [The effect of lithium carbonate on ferroelectric characteristics of lead ferro niobate

ceramics]. *Neorganicheskie materialy.* (*Inorganic Materials*). 52(1): 80–86. (In Russian).

- Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Chobot A.N., Mantytskaya O.S., Pushkarev N.V., Szymczak R. 2008. Crystal-structure and magnetic phase transformations in solid solutions of BiFeO<sub>3</sub>-AFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb). Journal of Experimental and Theoretical Physics. 107(2): 245–250. DOI: 10.1134/S1063776108080086
- 7. Pavlenko A.V., Shevtsova S.I., Kozakov A.T., Shilkina L.A., Pavelko A.A., Reznichenko L.A. 2012. Ferropiezoelectric

properties and microstructure of PbFe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 76(7): 782–785.

- Pavlenko A.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A. 2012. Invar effect in PbFe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Crystallography Reports*. 57(1): 118–123. DOI: 10.1134/S1063774511040183
- Rao Ch.N.R., Gopalakrishnan Dzh. 1990. Novye napravleniya v khimii tverdogo tela. [New Directions in Solid State Chemistry]. Moscow, Nauka Publishers: 520 p. (In Russian).

Поступила 15.03.2016