



На правах рукописи

КАМЫНИН АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СТРУКТУРЫ
НА СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
 $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{MgFe}_2\text{O}_4$

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель

Гриднев Станислав Александрович,
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Сидоркин Александр Степанович
доктор физико-математических наук,
профессор ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»,
профессор;

Шуба Андрей Витальевич
кандидат физико-математических наук,
доцент ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная
академия имени профессора
Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»
(г. Воронеж)

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет»

Защита состоится «15» декабря 2020 года в 15⁰⁰ часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 212.037.06 ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» по адресу: 394026, г. Воронеж, Московский просп., 14.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте www.cchgeu.ru.

Автореферат разослан «08» октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Стогней Олег Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одной из актуальных задач в настоящее время является повышение быстродействия вычислительных систем, что может быть достигнуто, например, путем создания сверхминиатюрных логических спинтронных устройств. Суть данной проблемы заключается в том, что при работе полупроводниковых и магнитных логических элементов, которые используются и по сей день, необходимы большие плотности токов для их функционирования. Одним из возможных способов решения данной задачи является использование магнитоэлектрических (МЭ) материалов, где магнитное состояние можно изменять внешним электрическим полем.

Однако на сегодняшний день многие МЭ вещества обладают рядом недостатков: низким значением МЭ отклика, реализацией МЭ эффекта лишь при низких температурах, наличием антиферромагнитного упорядочения, приводящего к нулевому объёмному магнитному моменту и др.

Поэтому получение и исследование МЭ мультиферроиков с большими значениями коэффициента МЭ связи, в которых МЭ эффект реализуется при комнатных температурах, вызывает большой интерес и является актуальным.

С фундаментальной точки зрения особое внимание уделяется механизмам реализации МЭ взаимодействия в мультиферроиках разных классов и влиянию различных физических свойств вещества на величину МЭ эффекта.

Одним из мультиферроиков, представляющих интерес для научной общест-венности, является феррониобат свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, который относится к типу неупорядоченных мультиферроиков. В нем МЭ взаимодействие реализуется в состоянии спинового стекла при низких температурах. Магнитную фазу, состоящую из кластеров ионов Fe^{3+} , можно разделить на две подсистемы, одна из которых и определяет МЭ связь. Интересен этот мультиферроик тем, что в нем можно проследить влияние размытия фазового перехода (релаксороподобных свойств) на МЭ взаимодействие.

В наши дни наиболее изученным является мультиферроик феррит висмута BiFeO_3 (BF), примерно около трети работ по МЭ эффекту относятся к соединениям на основе BF. Феррит висмута – это мультиферроик первого рода, в нем сегнетоэлектрическое упорядочение не зависит от магнитного. Он обладает структурой перовскита и высокими температурами Кюри и Нееля ($T_C = 810^\circ\text{C}$, $T_N = 370^\circ\text{C}$), а также в нем проявляются все типы МЭ взаимодействий. Главным недостатком BF является отсутствие объемного магнитного момента, что обусловлено не простым упорядочением G-типа, т.е. чередованием направлений спинов, а пространственной модуляцией намагниченности с большим периодом. Этот недостаток пытаются устранить путем разрушения спиновой циклоиды различными способами, такими как воздействие большими магнитными полями (~200 кЭ), легирование феррита висмута редкоземельными и переходными металлами, получение твердых растворов на

основе ВФ. Но, к сожалению, результаты этих подходов по разным причинам далеки от практически осязаемых.

Поскольку свойства МЭ мультиферроиков в значительной степени зависят от неоднородностей структуры, температурного диапазона и частоты измерительного поля, то следует ожидать изменения величины эффективности МЭ преобразования с изменением этих параметров. К изменению свойств могут приводить такие неоднородности структуры, например, как локальные полярные области, возникающие вблизи температуры фазового перехода; заряженные дефекты, взаимодействующие с доменной границей; флуктуации состава; межфазные прослойки; зерна разного размера и формы; доменные границы; межфазные границы и др. Поэтому настоящая диссертация направлена на исследование диэлектрических, магнитных и транспортных свойств мультиферроиков $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ с разными неоднородностями структуры.

Тема данной диссертации соответствует «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 (направление Н1 - «Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта»). Данная работа является частью комплексных исследований, проводимых на кафедре физики твёрдого тела ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания (проект № № FZGM-2020-0007).

Целью работы являлось установление закономерностей влияния неоднородностей структуры, таких как локальных полярных областей и кислородных вакансий, на диэлектрические, электрические и магнитные свойства мультиферроиков $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.

Постановленная цель позволила определить следующие задачи:

1. Отработать и определить оптимальные режимы синтеза керамических образцов $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.
2. Исследовать диэлектрические, электрические и магнитные свойства полученных образцов в зависимости от состава, температурного диапазона и частоты измерительного поля. Установить влияние неоднородностей структуры на эти свойства.
3. Определить механизм возникновения поляризации и её влияние на $1/f$ шум в области размытого фазового перехода в $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.
4. Установить механизмы диэлектрической релаксации и электропроводности в смесевом композите $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.
5. Оценить роль фазы MgFe_2O_4 в антиферромагнитном упорядочении BiFeO_3 в смесевом композите $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.

Научная новизна работы:

1. На основе диэлектрических измерений получена температурная зависимость локального параметра порядка. Установлено, что в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода в мультиферроике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ локальные полярные области начинают зарождаться не при температуре максимума диэлектрической проницаемости, а при более высокой температуре (температуре Бернса).

2. Показано, что в области сосуществования полярной и неполярной фаз в мультиферроике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ реализуется низкочастотный диэлектрический шум типа $1/f^\alpha$, источником которого являются флуктуации спонтанной поляризации, связанные с процессами зародышеобразования полярных областей и движения межфазных и доменных границ в процессе термоактивированного преодоления энергетических барьеров, создаваемых динамически разупорядоченными ионами.

3. Выяснено, что диэлектрическая релаксация в смесовом магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ на частотах 10 кГц – 1 МГц вызвана электростатическим взаимодействием кислородных вакансий с сегнетоэлектрическими доменными границами.

4. На температурных зависимостях электрического сопротивления образцов смесового магнитоэлектрического композита $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ существенно ниже точки Кюри наблюдается позисторная аномалия. Установлено, что возникновение области положительного температурного коэффициента сопротивления обусловлено термически стимулированным заполнением ловушек на границах зерен керамики, связанных с кислородными вакансиями.

5. Установлено влияние магнитной подсистемы феррита магния на феррит висмута, приводящее к частичному подавлению спин-модулированного упорядочения магнитного момента BiFeO_3 и возникновению вклада намагниченности феррита висмута в магнитный отклик композита $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.

6. Обнаружено повышение температуры магнитного фазового перехода в BiFeO_3 в зависимости от содержания фазы MgFe_2O_4 в смесовых магнитоэлектрических композитах $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{MgFe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ и 0,2, что может быть объяснено эффектом близости магнитных фаз.

Практическая значимость:

Максимальное значение положительного температурного коэффициента сопротивления, полученное для смесового магнитоэлектрического композита $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$, составляет $\alpha \sim 7,5 \text{ \% / } ^\circ\text{C}$, что сопоставимо с широко используемыми позисторами на основе BaTiO_3 и серийно выпускаемых промышленностью термисторами, что делает данный материал привлекательным для практики.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Источником низкочастотного диэлектрического шума типа $1/f^\alpha$ в мультиферроике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в области сосуществования полярной и неполярной фаз являются флуктуации спонтанной поляризации, связанные со случайными процессами образования зародышей полярных областей и движения межфазных и доменных границ в процессе термически активированного преодоления энергетических барьеров, создаваемых динамически разупорядоченными ионами.

2. В смесовом магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ диэлектрическая релаксация в области температур $(50 - 200)^\circ\text{C}$ может быть объяснена в рамках модели электростатического взаимодействия кислородных вакансий и заряженных сегнетоэлектрических доменных границ.

3. Позисторная аномалия на температурной зависимости электрического сопротивления ниже точки Кюри в смесовом магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ обусловлена термически стимулированным заполнением ловушек на границах зерен керамики, где в роли ловушек выступают кислородные вакансии.

4. Магнитная подсистема феррита магния в смесовом магнитоэлектрическом композите $\text{BiFeO}_3\text{--MgFe}_2\text{O}_4$ приводит к частичному подавлению спин-модулированного упорядочения магнитного момента BiFeO_3 и возникновению вклада намагниченности феррита висмута в магнитный отклик композита.

Апробация работы. Результаты диссертации представлялись на следующих Международных и Российских конференциях: XII Международная конференция по физике диэлектриков (Санкт-Петербург, 2011); XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Москва, 2011); European Meeting on Ferroelectricity (France, Bordeaux, 2011); VII International Seminar on Ferroelastic Physics (Воронеж, 2012); XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Красноярск, 2014); XXIII Международная научная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2015); Eighth international seminar on ferroelastic physics (Воронеж, 2015); International Workshop PTNSO17 (Казань, 2017); 19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2017); 9(14) Международный семинар по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2018).

Публикации и личный вклад автора. По теме диссертации опубликовано 24 научных работы, в том числе 8 работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии заслуженного деятеля науки РФ, доктора физико-математических наук, профессора Гриднева Станислава Александровича. Автор принимал непосредственное участие в синтезе образцов, при анализе, систематизации, обсуждении результатов, подготовке статей к публикации и

докладов на конференции. Все экспериментальные данные получены автором лично.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 118 наименований. Основная часть работы изложена на 112 страницах, содержит 43 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты исследований; показана научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость; представлены основные положения, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации работы, публикациях, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В первой главе выполнен литературный обзор основных проблем по тематике магнитоэлектрических мультиферроиков, рассмотрены основные механизмы, приводящие к магнитоэлектрической связи. Особое внимание уделено освещению основных результатов научных исследований одного из самых изучаемых мультиферроиков – BiFeO_3 .

Во второй главе описан способ получения керамических образцов, изучаемых систем. Рассмотрены методики измерения физических свойств изучаемых мультиферроиков.

Исходные компоненты системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ и образцы $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ были получены по керамической технологии из простых оксидов PbO , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO (99,5 %), предварительно высушенных, а затем смешанных в стехиометрическом соотношении. Полученную шихту прессовали в таблетки диаметром 11 мм и высотой 1-4 мм.

Феррониобат свинца синтезировался в два этапа с промежуточным помолом: 1-й этап при температуре 1000°C в течение 2,5 ч; 2-й этап при температуре 1150°C в течение 3,5 ч.

Синтез BiFeO_3 осуществлялся в две стадии с промежуточным помолом. Первая стадия включала в себя отжиг при температуре 800°C в течение 10 часов. После этого образец перемалывался и заново прессовался для более полного прохождения синтеза. Вторая стадия синтеза проходила при температуре 800°C в течение 5 часов. MgFe_2O_4 был синтезирован при 1100°C в течение 48 ч. Готовые образцы исходных компонентов двухфазной системы (BiFeO_3 , MgFe_2O_4) были подвергнуты дроблению и помолу, после чего их порошки смешивались в процентном соотношении, рассчитанном по мольной доле $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ и $1,0$ и прессовались в форме таблеток тех же размеров. Состав $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ спекался при температуре 850°C в течение 4-х часов.

На полученные образцы были нанесены серебряные электроды путем жигания серебряной пасты.

Для аттестации структуры и фазового состава полученных образцов применялся метод рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), который проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базой данных ICDD PDF Release 2012.

Микрофотографии образцов исследуемого магнитоэлектрического композита были получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки «Jeol 6510 4V».

Для изучения диэлектрических свойств, применялась методика, где использовался измеритель иммитанса E7-20.

Измерение сопротивления на постоянном токе выполнялось терраомметром E6-13A, а на переменном измерителем иммитанса E7-20.

Для изучения вольтамперных характеристик в измерительной схеме терраомметр заменялся на источник постоянного напряжения Gwinstek GPS – 3303, позволяющий изменять напряжение с шагом 0,1 В в интервале (0 – 30) В. Для измерения тока, протекающего через образец, последовательно с образцом включался мультиметр Agilent 34401 в режиме амперметра постоянного тока, позволяющий измерять ток с точностью 0,1 мкА.

Полевые зависимости намагниченности образцов композита получены с использованием вибрационного магнитометра.

Магнитная проницаемость изучалась с помощью катушки индуктивности, сердечником которой, служил изучаемый материал. Индуктивность катушки с помещенными внутрь образцами измерялась E7-20.

Третья глава посвящена результатам исследования особенностей поведения диэлектрических свойств и поляризации в мультиферроике $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

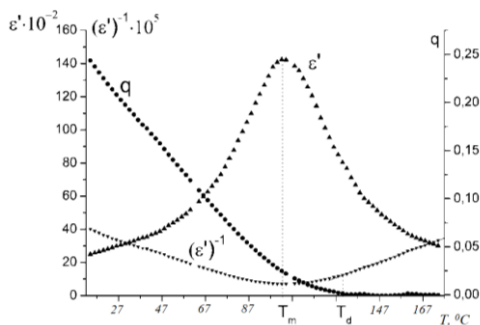


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , её обратной величины $1/\epsilon$ и локального параметра порядка q на частоте 25 Гц.

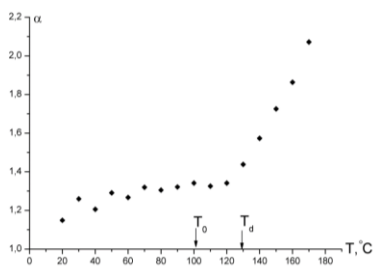


Рис. 2. Зависимость степени гетерогенности образцов $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от температуры.

В мультиферроике $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом на частотах 20 Гц – 10 кГц изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, связанная с релаксацией поляризации в локальных полярных областях, а также с кинетикой межфазных и доменных границ. Из экспериментально полученных температурных зависимостей, действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, на различных частотах видно, что в окрестности температуры фазового перехода имеются широкие максимумы ϵ' и ϵ'' , занимающие интервал температур около (70 - 100) °С, то есть фазовый переход является размытым. Более того, в области размытого фазового перехода наблюдается явно выраженная частотная дисперсия величин ϵ' и ϵ'' . Такое поведение диэлектрических характеристик является характерным для релаксоров, но в отличие от них в $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ наблюдается уменьшение высоты пика ϵ'' на температурной зависимости при повышении частоты измерительного поля вместо его роста с частотой, как это происходит, например, в релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Диэлектрические исследования $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ в области размытого фазового перехода позволили определить температурную зависимость локального параметра порядка (Рис. 1), свидетельствующую о том, что локальные полярные области начинают зарождаться не при температуре максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 106$ °С, а при более высокой температуре $T_d \approx 130$ °С (температуре Бернса), при которой перестает выполняться линейный закон Кюри–Вейсса.

Из диэлектрических измерений установлено, что в области сосуществования полярной и неполярной фаз реализуется диэлектрический шум типа $1/f^\alpha$. Определена температурная зависимость параметра α (Рис. 2), которая имеет особенность при температуре возникновения локального параметра порядка.

Анализ полученных результатов позволил заключить, что источником низкочастотного диэлектрического шума являются флуктуации спонтанной поляризации, связанные со случайными процессами зародышеобразования полярных областей и движения межфазных и доменных границ в процессе термически активированного преодоления энергетических барьеров, создаваемых динамически разупорядоченными ионами.

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния неоднородностей структуры на физические свойства керамического композита $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{MgFe}_2\text{O}_4$.

В диапазоне частот 10 кГц – 1,0 МГц для смесового магнитоэлектрического композита $0,85\text{BiFeO}_3-0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ обнаружена диэлектрическая релаксация (Рис. 3) при температурах в области (20-230) °С.

В дебаевском приближении оценены энергия активации релаксационного процесса и обратная частота попыток преодоления потенциального барьера, которые составили соответственно 0,54 эВ и 10^{-12} с.

Влияние отжига образцов в восстановительной среде водорода на высоту и положение пика $\text{tg}\delta$ (Рис. 3) подтвердило предположение об определяющей роли кислородных вакансий в обнаруженном релаксационном процессе. Полученные экспериментальные результаты достаточно хорошо объясняются в рамках модели электростатического взаимодействия заряженных точечных дефектов кристаллической решетки (кислородных вакансий) с 90° -ными сегнетоэлектрическими доменными границами.

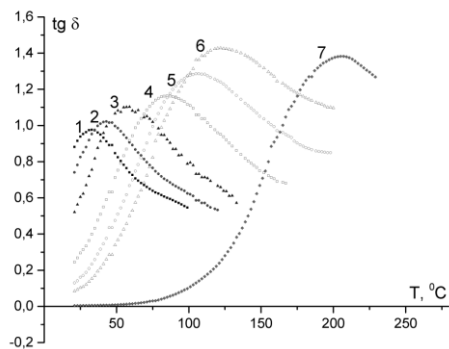


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для композита $0,85\text{BiFeO}_3-0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ на различных частотах: 1 – 10 кГц, 2 – 20 кГц, 3 – 50 кГц, 4 – 200 кГц, 5 – 500 кГц, 6 – 1 МГц, 7 – 1 МГц после отжига в водороде.

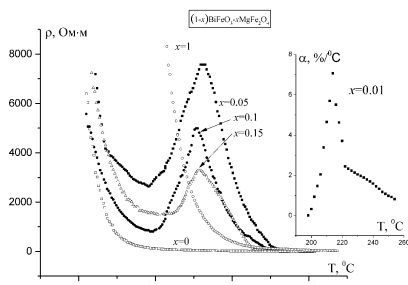


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов разного состава. На вставке: зависимость температурного коэффициента сопротивления от температуры.

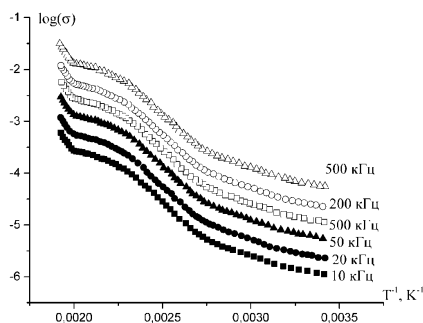


Рис. 5. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры при разных частотах для образца $0,85\text{BiFeO}_3-0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$

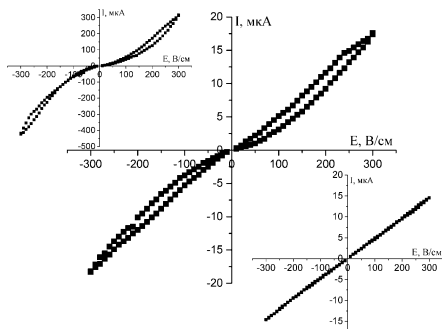


Рис. 6. Вольтамперные характеристики для образцов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{MgFe}_2\text{O}_4$: при температуре 100°C . $x = 0; 0,15$ и 1 .

Температурные измерения сопротивления на постоянном токе образцов композита $0,85\text{BiFeO}_3\text{--}0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ выявили необычный (характерный для позисторных материалов) вид терморезистивной кривой вдали от температуры фазового перехода (Рис. 4), который наблюдается лишь при первом нагреве и отсутствует при последующем охлаждении и нагреве. Позисторная аномалия сопровождается пиком на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и резким уменьшением диэлектрической проницаемости. Отжиг образцов в восстановительной среде водорода приводит к росту позисторной аномалии на несколько порядков величины и ее сдвигу в область более низких температур. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что позисторный эффект в изученных композитах обусловлен термически стимулированным заполнением ловушек на границах зерен керамики, связанным с кислородными вакансиями.

Изучение сопротивления на переменном токе (Рис. 5) позволило установить, что механизм проводимости обусловлен преодолением носителями заряда коррелированного потенциального барьера, создаваемого заряженными дефектами. В качестве заряженных дефектов, которые определяют механизм проводимости, могут выступать ионы с «оборванными» кислородными связями.

Поведение вольтамперных характеристик в полях до 300 В/см (Рис. 6) для образцов композита разного состава позволят судить о реализации различных процессов проводимости в сильных полях, характеризующихся высвобождением носителей заряда из разных ловушек.

Исследован магнитный отклик в смесевых магнитоэлектрических композитах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ и $0,2$. Сравнение концентрационных зависимостей магнитной проницаемости композитов, измеренных экспериментально и рассчитанных по формулам усреднения Лунга: $\mu_{eff}^{1/3} = (1-x)\mu_{BF}^{1/3} + x\mu_{Mg}^{1/3}$ или Лихтенеккера: $\mu_{eff} = \mu_{BF}^{1-x} \cdot \mu_{Mg}^x$, где μ_{eff} , μ_{BF} и μ_{Mg} – магнитные проницаемости композита, BiFeO_3 и MgFe_2O_4 соответственно (Рис. 7), выявило влияние магнитной подсистемы феррита магния на феррит висмута, приводящее, по-видимому, к частичному подавлению спин-модулированного упорядочения магнитного момента в BiFeO_3 и возникновению вклада намагниченности феррита висмута в магнитный отклик композита. Это происходит потому, что Спины антиферромагнетика, расположенного рядом с ферримангнетиком, на границе их раздела связываются с ферримангнетиком через прямое обменное взаимодействие.

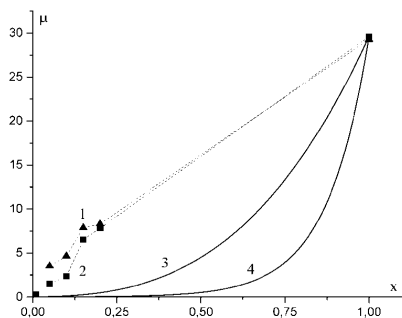


Рис. 7. Зависимости магнитной проницаемости композита $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ от x : 1 и 2 – экспериментальные точки по измерениям индуктивности и магнитных петель; 3 и 4 – рассчитанные по формулам Луэнга и Лихтенеккера, соответственно.

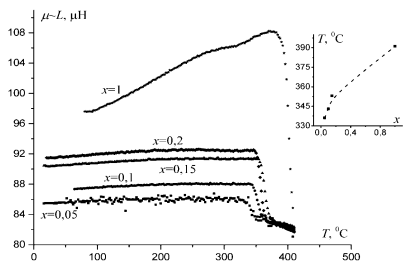


Рис. 8. Температурная зависимость индуктивности композита при различном содержании фазы MgFe_2O_4 . На вставке: Зависимость температуры магнитного перехода в BiFeO_3 от x .

Обнаружено повышение температуры магнитного фазового перехода в BiFeO_3 в зависимости от содержания фазы MgFe_2O_4 в смесевых магнитоэлектрических композитах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ и $0,2$ (Рис. 8). Этот результат дает явное доказательство эффекта магнитной близости, в котором ферромагнитная гранула MgFe_2O_4 смесового композита существенно влияет на магнитное упорядочение в соседней антиферромагнитной грануле BiFeO_3 .

В **заключении** приведены основные результаты работы.

1. Для мультиферроика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в области размытого фазового перехода 1-го рода определена температурная зависимость локального параметра порядка, свидетельствующая о том, что локальные полярные области начинают зарождаться не при температуре максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 106^\circ\text{C}$, а при более высокой температуре $T_d \approx 130^\circ\text{C}$ (температуре Бёрнса), при которой перестает выполняться линейный закон Кюри–Вейсса.

2. В мультиферроике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом из диэлектрических измерений установлено, что в области сосуществования полярной и неполярной фаз реализуется диэлектрический шум типа $1/f^\alpha$. Анализ температурной зависимости параметра α , имеющей особенность при температуре Бёрнса, позволил заключить, что источником низкочастотного диэлектрического шума являются флуктуации спонтанной поляризации, связанные со случайными процессами зародышеобразования полярных областей и движения доменных границ в процессе термически активированного преодоления энергетических барьеров, создаваемых динамически разупорядоченными ионами.

3. Для смесового магнитоэлектрического композита $0.85\text{BiFeO}_3-0.15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ обнаружена диэлектрическая релаксация при температурах в области 20-230 °С. В дебаевском приближении оценены энергия активации релаксационного процесса и обратная частота попыток преодоления потенциального барьера, которые составили соответственно 0,54 эВ и 10^{-12} с. Влияние отжига образцов в восстановительной среде водорода на высоту и положение пика $\text{tg}\delta$ подтвердило предположение об определяющей роли кислородных вакансий в обнаруженном релаксационном процессе. Полученные экспериментальные результаты достаточно хорошо объясняются в рамках модели электростатического взаимодействия заряженных точечных дефектов кристаллической решетки (кислородных вакансий) с 90° -ными сегнетоэлектрическими доменными границами.

4. Температурные измерения сопротивления на постоянном токе образцов композита $0.85\text{BiFeO}_3-0.15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ выявили необычный (позисторно-подобный) вид терморезистивной кривой вдали от температуры фазового перехода, который наблюдается лишь при первом нагреве и отсутствует при последующем охлаждении и нагреве. Позисторная аномалия сопровождается пиком на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и резким спадом диэлектрической проницаемости. Отжиг образцов в восстановительной среде водорода приводит к росту позисторной аномалии на несколько порядков величины и ее сдвигу в область более низких температур. Сделан вывод о том, что позисторный эффект в изученных композитах обусловлен термически стимулированным заполнением ловушек на границах зерен керамики, связанным с кислородными вакансиями.

5. Исследован магнитный отклик в смесовых магнитоэлектрических композитах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ и $0,2$. Сравнение концентрационных зависимостей магнитной проницаемости композитов, измеренных экспериментально и рассчитанных по формулам усреднения Лунга или Лихтенеккера, выявило влияние магнитной подсистемы феррита магния на феррит висмута, приводящее к частичному подавлению спин-модулированного упорядочения магнитного момента в BiFeO_3 и возникновению вклада намагниченности феррита висмута в магнитный отклик композита. Это происходит в результате того, что спины антиферромагнитной гранулы композита, расположенной по соседству с ферримангнитной гранулой, на границе раздела связываются с ферримангнетиком через прямое обменное взаимодействие.

6. Обнаружено повышение температуры магнитного фазового перехода в BiFeO_3 в зависимости от содержания фазы MgFe_2O_4 в смесовых магнитоэлектрических композитах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$ и $0,2$. Повышение температуры Нееля объясняется тем, что спины антиферромагнетика, расположенного рядом с ферримангнетиком, на границе их раздела связываются с ферримангнетиком через прямое обменное взаимодействие, т.е.

имеет место так называемый эффект близости ферромагнитной и антиферромагнитной фаз.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Kamynin, A. A. The ac conductivity of magnetoelectric composite $0.85\text{BiFeO}_3 - 0.15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / A. A. Kamynin, S. A. Gridnev, and M. V. Khakhlenkov // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 561. – P. 44-50.

2. Kamynin, A. A. MgFe_2O_4 phase effect on magnetic properties of BiFeO_3 in ceramic composites $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / A. A. Kamynin, M. V. Khakhlenkov, N. A. Tolstykh, A. I. Bocharov and S. A. Gridnev // *J. Phys.* – 2018. – Vol. 993. – P. 012003(6).

3. Гриднев, С. А. Диэлектрическая релаксация в магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3-0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / С. А. Гриднев, А. А. Камынин, А. С. Шпортенко, П. В. Кулаков, М. В. Хахленков, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, С. Е. Кичанов, Е. В. Лукин // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2016. – Т. 80. – № 9. – С. 1191-1195.

4. Kamynin, A. A. Features of electrical resistance in the magnetoelectric ceramics $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / A. A. Kamynin, S. A. Gridnev, D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, and B. N. Savenko // *Ferroelectrics*, 2016. V. 501. P. 114-121.

5. Камынин, А. А. Увеличение магнитного отклика в BiFeO_3 / А. А. Камынин, С. А. Гриднев. // *Альт. энергет. и эколог.* – 2014. – № 18. – Т. 158. – С. 77 - 90.

6. Камынин, А. А. Особенности поведения поляризации в сегнетоэлектрике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / С. А. Гриднев, А. А. Камынин // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54. – № 5. – С. 956-958.

7. Камынин, А. А. Особенности размытого фазового перехода в мультиферроике $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ / А. А. Камынин, С. А. Гриднев, И. В. Суджанская // *Альт. энергет. и эколог.* – 2012. – №11. – Т. 115. – С. 10-13.

8. Гриднев, С. А. Поляризационный шум типа $1/f$ в области размытого фазового перехода в сегнетоэлектрике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / С. А. Гриднев, А. А. Камынин // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2011. – Т. 75. – № 10. – С. 1456-1459.

Статьи и материалы конференций

9. Kozlenko, D. P. Pressure-induced polar phases in relaxor multiferroic $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ / D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, N. T. Dang, L. S. Dubrovinsky, H. -P. Liermann, W. Morgenroth, A. A. Kamynin, S. A. Gridnev, and B. N. Savenko // *Phys. Rev. B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 174107(1-7).

10. Камынин, А. А. Температурная зависимость локального параметра порядка в релаксоре $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А. А. Камынин, С. А. Гриднев // Материалы XII Международ. конф. по физике диэлектриков (Диэлектрики - 2011), С.-Петербург: ЛЭТИ. – 2011. - С. 25-28.

11. Камынин, А. А. Термически активированный шум типа $1/f$ в релаксороподобном сегнетоэлектрике $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ / А. А. Камынин, Н. В. Геращенко // Тезисы докладов 51-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела», Воронеж: ВГТУ. - 2011. - С.17-18.

12. Камынин, А. А. Особенности поведения поляризации в релаксороподобном сегнетоэлектрике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / С. А. Гриднев, А. А. Камынин // Материалы XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков [тез. докл.] / Москва. - 2011. - С. 155.

13. Gridnev, S. A. Nature of $1/f$ noise in multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / S. A. Gridnev, A. A. Kamynin, N. A. Tolstykh. // Abstracts of the European Meeting on Ferroelectricity [EMF-2011] / June 26 – July 2, France, Bordeaux. - 2011.

14. Kamynin, A. A. Dielectric Relaxation in Ferroelectrics $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ / A. A. Kamynin, S. A. Gridnev, and N. V. Gerashchenko. // Abstract book of the VII Intern. Seminar on Ferroelastic Physics, September 10-13, 2012, Voronezh, Russia. – 2012. P. 75.

15. Геращенко, Н. В. Магнитный момент в BiFeO_3 , легированном Са и Nb / Н. В. Геращенко, А. А. Камынин, С. А. Гриднев // Тезисы докладов 54-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела», Воронеж: ВГТУ. - 2014. - С.15.

16. Гриднев, С. А. Магнитный отклик и магнитодиэлектрический эффект в твердом растворе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ ($x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) / С. А. Гриднев, А. А. Камынин, В. А. Леонов // Сб. трудов XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX), Красноярск: ИФ СО РАН, 18-22 августа. - 2014. - С. 283-284.

17. Gridnev, S. A. Dielectric relaxation in magnetoelectric ceramic system $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / S. A. Gridnev, A. A. Kamynin, D. V. Likhovaya, B. N. Savenko, D. P. Kozlenko // Тезисы докладов XXIII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах». – Воронеж: ВГТУ, 2015, С. 108-109.

18. Гриднев, С. А. Позисторный эффект в магнитоэлектрической системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / С. А. Гриднев, А. А. Камынин, Б. Н. Савенко. // Abstract book of the Eighth international seminar on ferroelastic physics. – Voronezh: OOO “Impri”. – 2015. - P. 82.

19. Кулаков, П. В. Диэлектрическая релаксация в магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3 - 0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / П. В. Кулаков, А. С. Шпортенко, М. В. Хахленков, С. А. Гриднев, А. А. Камынин // Тезисы докладов 56-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела», Воронеж: ВГТУ. - 2016. - С. 8.

20. Хахленков, М. В. Позисторный эффект в магнитоэлектрической керамике $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / М. В. Хахленков, П. В. Кулаков, А. С. Шпортенко, А. А. Камынин, С. А. Гриднев. // Тезисы докладов 56-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела», Воронеж: ВГТУ. - 2016. - С. 5.

21. Шпортенко, А. С. Особенности диэлектрической проницаемости в магнитоэлектрическом композите $0,85\text{BiFeO}_3-0,15\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / А. С. Шпортенко, П. В. Кулаков, М. В. Хахленков, С. А. Гриднев, А. А. Камынин. // Тезисы докладов 56-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела», Воронеж: ВГТУ. - 2016. - С. 15.

22. Шпортенко, А. С. Концентрационная зависимость магнитной проницаемости керамического композита $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / А. С. Шпортенко, А. А. Камынин, М. В. Хахленков, С. А. Гриднев. // Тезисы докладов 57-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». - Воронеж: ВГТУ. - 2017. - С.16.

23. Gridnev, S. A. Magnetic properties of the two-phase composite system $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / S. A. Gridnev, A. A. Kamynin, and M. V. Khakhlenkov // Abstracts of the International Workshop PTNSO17. – Kazan: Изд-во Казан. ун-та. - 2017.

24. Камынин, А. А. Влияние фазы MgFe_2O_4 на магнитные свойства BiFeO_3 в керамическом композите $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ / А. А. Камынин, М. В. Хахленков, П. В. Кулаков, С. А. Гриднев // Тезисы докладов 19 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – Санкт-Петербург: Изд-во политех. ун-та. 2017. – С. 13.

Подписано в печать 06.10.2020
Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 80 экз. Заказ № 87

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14