

**МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА**

© Глазунова Екатерина Викторовна (а), Вербенко Илья Александрович (б), Хасбулатов Сидек Вахаевич (с), Резниченко Лариса Андреевна (д)

- (а) Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета, кандидат физико-математических наук, kate93g@mail.ru, Ростов-на-Дону
- (б) Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета, доктор физико-математических наук, ilich001@yandex.ru, Ростов-на-Дону
- (с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел физико-математических исследований, Грозный  
Институт математики, физики и информационных технологий, Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, кафедра физическая электроника, доцент, Грозный  
кандидат физико-математических наук, sidek80@bk.ru, Грозный
- (д) Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону; доктор физико-математических наук, lareznichenko@sfnu.ru, Ростов-на-Дону

**Аннотация.** Изучены диэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  на частоте 1кГц. Проведена оценка диэлектрических характеристик при воздействии магнитного поля величиной 0.85 Тл на частоте 1кГц. Показано, что максимальное значение магнитодиэлектрического коэффициента равно 16.9 % получено в твердом растворе с  $x=0.15$  при температуре 348 К. Выявлено, что при низких температурах 300-330 К в некоторых твердых растворах значения магнитоэлектрического коэффициента диэлектрических потерь достигают 20-24 %. Обсуждаются причины влияния магнитного поля на диэлектрическую проницаемость твердых растворов исследуемой системы.

**Ключевые слова:** Феррит висмута, твердый раствор, диэлектрические свойства, магнитодиэлектрический коэффициент.

**MAGNETODIELECTRIC EFFECT IN SOLID SOLUTIONS OF BISMUTH FERRITE-BASED MULTICOMPONENT SYSTEM**

© Glazunova Ekaterina Viktorovna (a), Verbenko Ilya Alexandrovich (b), Khasbulatov Sidek Vakhaevich (c), Reznichenko Larisa Andreevna (d)

- (a) Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don; Candidate of Physical and Mathematical Sciences, kate93g@mail.ru
- (b) Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don; Doctor of P.-M.Sc., ilich001@yandex.ru
- (c) Kh.I. Ibragimov Integrated Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, Russian Federation.  
Institute of Mathematics, Physics and Information Technology,  
A.A. Kadyrov Chechen State University,  
Russian Federation, Grozny, Department of Physical Electronics, Associate Professor,  
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, sidek80@bk.ru.
- (d) Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don; Doctor of Physical and Mathematical Sciences, lareznichenko@sfnu.ru

**Annotation.** Dielectric properties of multicomponent solid solutions of the system  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  with  $x=0.05-0.25$  at 1kHz have been studied. The dielectric characteristics under the influence of a magnetic field of 0.85 T at 1kHz has been evaluated. It is shown that the maximum value of magnetodielectric coefficient equal to 16.9 % is obtained in solid solution with  $x=0.15$  at temperature 348 K. It is revealed that at low temperatures 300-330 K in some solid solutions the values of magnetoelectric coefficient of dielectric losses reach 20-24 %. The reasons for the influence of the magnetic field on the dielectric permittivity of solid solutions of the system under study are discussed.

**Key words:** Bismuth ferrite, solid solution, dielectric properties, magnetodielectric coefficient.

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы, в которых сосуществуют сегнетоэлектричество и ферромагнетизм (антиферромагнетизм), называются мультиферроиками и активно исследуются в настоящее время. Связь между различными параметрами порядка мультиферроика приводит к проявлению магнитоэлектрической (МЭ) связи с широким технологическим применением [1,2]. Эти материалы потенциально могут быть использованы в различных многофункциональных устройствах, таких как датчики магнитного поля, цифровые запоминающие устройства и др. [3-5]. Однако есть несколько проблем. Для экспериментального обнаружения МЭ связи необходимы прямые и косвенные измерения. Непосредственное измерение МЭ связи является довольно сложным процессом. Косвенные измерения проще и заключаются в определении магнитоёмкостного и магнитоэлектрического (МД) эффектов. МД эффект можно исследовать, отслеживая любые заметные изменения температурно-зависимых диэлектрических характеристик вблизи температуры магнитного перехода, а также систематические изменения диэлектрической проницаемости в присутствии внешнего магнитного поля [6]. Проблемой является то, что МЭ-связь в известных однофазных материалах очень слаба, что затрудняет их практическое использование в устройствах. В связи с этим поиск новых классов МЭ-материалов, которые могли бы обладать МЭ-связью в условиях окружающей среды для выполнения требований практического применения [7,8], является актуальной задачей [7-11]. В данной работе рассмотрены твердые растворы (ТР) системы на основе высокотемпературного мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  (Тс

$\approx 1100$  К и  $T_N \approx 643$  К), и ТР системы  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , имеющих близкие температуры разнохарактерных переходов ( $T_C$  и  $T_N$ ) [12, 13].

Таким образом, целью данной работы является установление закономерностей формирования МД откликов ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ .

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выступили ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$ . Изготовление ТР осуществляли методом двухстадийного твердофазного синтеза при температурах  $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 850^\circ\text{C}$ ;  $\tau_1 = \tau_2=10$  часов; и спекания по обычной керамической технологии,  $T_{\text{сп.}} = 870^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{сп.}} = 2$  часа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН 3.0 (СоК $\alpha$  – излучение, фокусировка по Брэггу – Brentano). Комплексную относительную диэлектрическую проницаемость измеряли на изготовленном в НИИ физики ЮФУ Лабораторном стенде "Kalipso" с использованием измерителей импеданса Agilent E 4980A в интервале температур от 300 К до 600 К на частоте  $10^3$  Гц. МД коэффициент и МЭ коэффициент диэлектрических потерь, ML, рассчитывали по формулам:

$$\text{MD}(H) = \frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)}, \quad (1)$$

$$\text{ML}(H) = \frac{\varepsilon''(H) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon'(H)$  и  $\varepsilon'(0)$  – действительные,  $\varepsilon''(H)$  и  $\varepsilon''(0)$  – мнимые части диэлектрической проницаемости материала в постоянном магнитном поле  $H$  и в отсутствие поля).

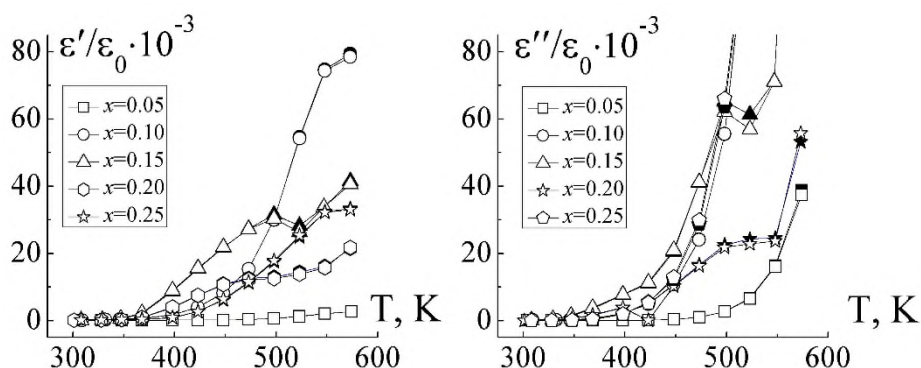
Измерения диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon(0)$  в отсутствие и  $\varepsilon(H)$  в присутствии постоянной магнитной индукции  $B_3 = \mu H_3 = 0.85$  Т ( $\mu \cong \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Н/м – магнитная проницаемость керамики,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума) проводились на механически свободных образцах  $\varnothing 10 \times 1$  мм на частоте  $10^3$  Гц и в интервале температур от 300 до 600 К с помощью LCR-метра Agilent E4980A при напряженности электрического поля  $E_3 = 1$  В/мм, на специально сконструированном в НИИ физики автоматическом стенде (автор Андрушин К.П.), а также специально разработанном программном комплексе «Kalipso v.2.0.0.27».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ рентгенографических данных ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  был показан нами в работе [14], согласно полученным данным все ТР являются беспримесными, за исключением ТР с  $x=0.05$  (в нем обнаружено 5-7% примесных фаз  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  [PDF set42, карта -181] и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [PDF set20, карта -836]). ТР с  $x=0.05-0.25$  имеют ромбоэдрическую симметрию при комнатной температуре, при  $x>0.25$  симметрия ТР изменяется на кубическую.

На рис. 1 приведены зависимости действительной  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и мнимой  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  на частоте 1кГц, измеренные в отсутствие и присутствии магнитного поля. С увеличением  $x$  в области температур до 500 К сначала

наблюдается рост  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  в интервале  $x=0.05-0.15$ , а при дальнейшем увеличении  $x$   $\varepsilon'/\varepsilon_0$  уменьшается. Выше 500 К наблюдается резкий рост  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  при  $x=0.10$ , а затем немонотонное снижение при дальнейшем увеличении  $x$ . Это может быть связано с Максвелл-Вагнеровской (МВ) поляризацией, возникающей в указанной области температур из-за окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью В-катионов.

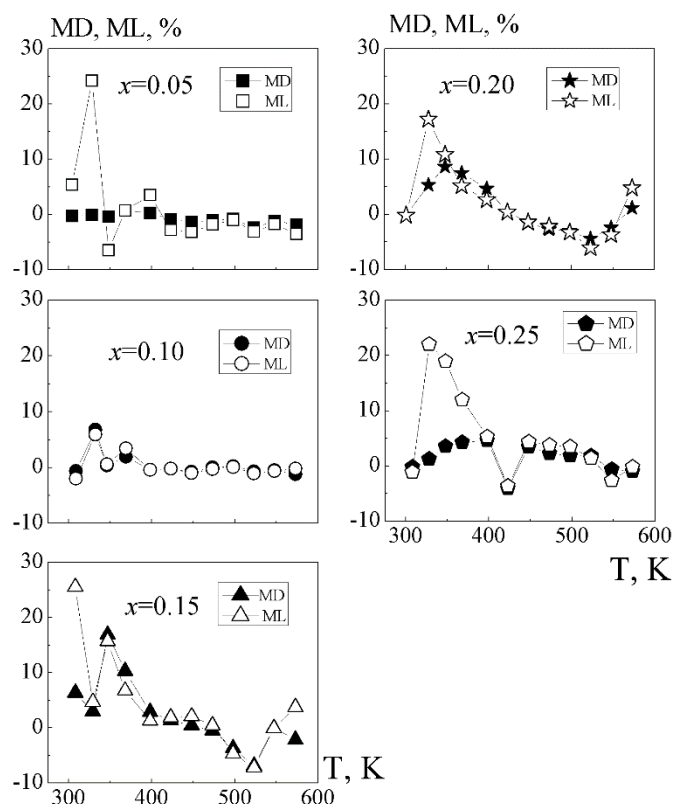


**Рис.1** Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и  $\varepsilon''/\varepsilon_0$  ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  на частоте 1кГц, измеренные в отсутствии (закрашенные значки) и присутствии (открытые значки) магнитного поля величиной 0.85 Тл от температуры

На зависимостях  $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$  в высокотемпературной области (выше 450 К) наблюдается увеличение значений по сравнению с  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ , что свидетельствует о росте электропроводности объектов.

На рис.2 представлены зависимости MD и ML ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  на частоте 1кГц от температуры.

При  $x=0.05$  значения MD в основном незначительны ( $\leq 1\%$ ) до температуры 448 К, при увеличении температуры до 523 К MD достигает -2.4 %, при этом, значения ML достигает максимума 24 % при 328 К, а при температурах 398 К и 574 К равны 3.5 % и -3.5 % соответственно. При  $x=0.10$  зависимости MD(T) и ML(T) схожи и имеют близкие значения. Наблюдается два максимума MD и ML при 332 К 6.8 % и 6.0 % соответственно и при 369 К 1.9 % и 3.4 % соответственно. Зависимости MD(T) и ML(T) при  $x=0.15$  также близки, за исключением значений при температурах 300 К и 573 К, при которых ML значительно превышает MD. Также при  $x=0.15$  на зависимостях видны две аномалии при температурах 348 К – MD=16.9 % и ML=15.7 % и 523 К – MD=-6.9 % и ML=-7.2 %. Похожим образом ведет себя ТР с  $x=0.20$ , в нем наблюдаются аномалии на зависимостях MD(T) и ML(T) при этих же температурах со значениями MD=8.6 % и ML=10.8 % при 348 К, MD=-4.4 % и ML=-6.1 % при 523 К. В ТР с  $x=0.25$  ML резко увеличивается при температуре 328 К до 22 %, а затем плавно уменьшается до -3.6 % при 423 К, при этой же температуре на зависимости MD(T) также формируется аномалия, значение MD=-4.1 % и в окрестности этой точки MD два раза проходит через ноль.



**Рис.2** Зависимости MD и ML, полученные для ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  на частоте 1 кГц

Максимумы на зависимостях  $ML(T)$ , наблюдаемые при низких температурах во всех исследуемых ТР могут быть обусловлены МВ поляризацией, связанной с прыжковой проводимостью из-за переменной валентности Fe [14]. Большие значения ML по сравнению с MD обусловлены увеличением магнитопроводимости образцов.

Таким образом, анализ зависимостей  $MD(T)$  и  $ML(T)$  от температуры в системе  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  показал, что MD отклик в ТР исследуемой системы, вероятно, обусловлен сочетанием магнитосопротивления и Максвелл-Вагнеровской поляризации [15], вызванной структурными перестройками, возникающими релаксационными процессами, а также разницей сопротивлений на границах зерен и в их объеме.

## ВЫВОДЫ

ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x=0.05-0.25$  были получены твердофазным синтезом и спеканием по традиционной керамической технологии. Проведены измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz без магнитного поля и в магнитном поле 0.85 Тл в интервале температур 300–600К в ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ . Обнаружен рост MD и ML в области низких температур. Максимальный MD коэффициент 16.9 % получен в ТР с  $x=0.15$  при температуре 348 К. Выявлено согласие результатов магнитодиэлектрических откликов с релаксационными процессами, происходящими в исследуемой системе.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ) при использовании оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Spaldin N.A., Ramesh R., Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nature Materials*, 2019. 18(3), P. 203
2. Rasmita Jena, Chandrakanta K., Pal P., et al. Observation of magnetodielectric properties in BTFO-LSMO composites synthesized via sol-gel precursor hybrid technique, *Materials Today: Proceedings*, 2022. 50. PP. 837–841
3. Grigalaitis R., Vijatovi'c Petrovi'c M.M., Bobi'c J.D., et al. Dielectric and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites, *Ceram. Int.*, 2014. 40 (4), PP. 6165–6170.
4. Gao L. P., Zou H., Qin B., et al. Large magnetoelectric effect in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> particulate composite, *Adv. Powder Mater.*, 2022. 1(3), Art. 100022.
5. Spaldin N.A., Cheong S.W., Ramesh R., Multiferroics: Past, present, and future *Physics Today*, 2010. 63 (10), PP. 38–43.
6. Rath A., Mohapatra S.R., Singh A.K., et al. Substantial enhancement in magnetic and magnetodielectric properties of 0.7(Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)-0.3(La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>) composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2023. 578, Art. 170813.
7. Bibes M., Barthelemy A., Towards a magnetoelectric memory, *Nat. Mater.*, 2008, 7, P. 425.
8. Kimura T., Goto T., Shintani H., et al. Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, 2003. 426, P.55.
9. Nan Ce-Wen, Bichurin M. I., Dong Shuxiang, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions *J. Appl. Phys.*, 2008.103, Art. 031101.
10. Gupta Rekha, Kotnala R.K., A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications, *Journal of Materials Science*, 2022. 57, PP. 12710–12737.
11. Wang K.F., Liu J.-M. and Ren Z.F. Multiferroicity: The Coupling between Magnetic and Polarization Orders. *Advances in Physics*, 2009. 58, PP. 321-448.
12. Glazunova E.V., Kubrin S.P., Shilkina L.A., et al. Crystalline, magnetic and microscopic structure of ceramics of system (1-x)PbFe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>-xPbFe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. 930(3), Article 167441.
13. Matteppenevar Sh., Rayaprol S., Angadi B., Sahoo B. Composition dependent room temperature structure, electric and magnetic properties in magnetoelectric Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> solid-solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 677, PP. 27-37.
14. Glazunova E. V., Shilkina L. A., Nagaenko A. V., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Structure and properties of solid solutions in BiFeO<sub>3</sub>-based system, *Ferroelectrics*, 2022, 590, PP.123–134.

15. Catalan G., Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling, *Appl. Phys. Lett.*, 2006. 88 (10), Art.102902.

## REFERENCES

1. Spaldin N.A., Ramesh R., Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nature Materials*, 2019. 18(3), P. 203
2. Rasmita Jena, Chandrakanta K., Pal P., et al. Observation of magnetodielectric properties in BTFO-LSMO composites synthesized via sol-gel precursor hybrid technique, *Materials Today: Proceedings*, 2022. 50. PP. 837–841
3. Grigalaitis R., Vijatovi'c Petrovi'c M.M., Bobi'c J.D., et al. Dielectric and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites, *Ceram. Int.*, 2014. 40 (4), PP. 6165–6170.
4. Gao L. P., Zou H., Qin B., et al. Large magnetoelectric effect in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> particulate composite, *Adv. Powder Mater.*, 2022. 1(3), Art. 100022.
5. Spaldin N.A., Cheong S.W., Ramesh R., Multiferroics: Past, present, and future *Physics Today*, 2010. 63 (10), PP. 38–43.
6. Rath A., Mohapatra S.R., Singh A.K., et al. Substantial enhancement in magnetic and magnetodielectric properties of 0.7(Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)-0.3(La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>) composite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2023. 578, Art. 170813.
7. Bibes M., Barthelemy A., Towards a magnetoelectric memory, *Nat. Mater.*, 2008, 7, P. 425.
8. Kimura T., Goto T., Shintani H., et al. Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, 2003. 426, P.55.
9. Nan Ce-Wen, Bichurin M. I., Dong Shuxiang, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions *J. Appl. Phys.*, 2008.103, Art. 031101.
10. Gupta Rekha, Kotnala R.K., A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications, *Journal of Materials Science*, 2022. 57, PP. 12710–12737.
11. Wang K.F., Liu J.-M. and Ren Z.F. Multiferroicity: The Coupling between Magnetic and Polarization Orders. *Advances in Physics*, 2009. 58, PP. 321-448.
12. Glazunova E.V., Kubrin S.P., Shilkina L.A., et al. Crystalline, magnetic and microscopic structure of ceramics of system (1-x)PbFe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>-xPbFe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. 930(3), Article 167441.
13. Matteppenevar Sh., Rayaprol S., Angadi B., Sahoo B. Composition dependent room temperature structure, electric and magnetic properties in magnetoelectric Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> solid-solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 677, PP. 27-37.
14. Glazunova E. V., Shilkina L. A., Nagaenko A. V., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Structure and properties of solid solutions in BiFeO<sub>3</sub>-based system, *Ferroelectrics*, 2022, 590, PP.123–134.