

铁电磁体 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的磁电性能研究*

杨 颖^{1,2)} 李启昌¹⁾ 刘俊明^{1)†} 刘治国¹⁾

¹⁾ (南京大学固体微结构物理实验室, 南京 210093)

²⁾ (南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2004 年 9 月 22 日收到, 2005 年 1 月 31 日收到修改稿)

对铁电磁体 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 单晶样品中的介电和磁性能进行了研究. 认为在其反铁磁相变点观察到的介电常数和损耗的异常来自于自发极化序和自旋序的相互作用引起的磁电耦合. 磁矩与温度的关系曲线在 Neel 点以下的低温段呈上升趋势, 测得的磁滞回线证明有弱铁磁性出现. 对铁电磁体磁电相互作用的 Monte Carlo 模拟得到与实验类似的结果.

关键词: 铁电磁体, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, 磁电耦合, Monte Carlo 模拟

PACC: 5225M, 7550E, 7145G

1. 引 言

铁电磁体是在一定温度下同时存在铁磁性(反铁磁性)和铁电(反铁电性)的一类化合物^[1]. 两种有序子系统的同时存在引起的磁电相互作用使铁电磁体的某些物理现象具有特殊的性质, 并引发了若干新的、有趣的效果. 内禀的自发磁电效应使得通过电场改变铁电磁体的磁性能或通过磁场改变其电性能成为可能. 在双钙钛矿结构 $A_2(B'B'')\text{O}_6$ 中, $B'-O-B''$ 键的夹角接近 180° , B 与 B' 之间通过 O 相互关联, 有利于形成铁磁性或反铁磁性. 铁电体形成的最佳条件是 A 位置具有空间结构未成对的 6S 电子层的离子(如 Pb^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} 等), B 位置是一些丢掉最外层电子后形成惰性离子结构的离子. 如果钙钛矿结构 B 位的离子部分具有磁矩, 部分有利于铁电性形成, 那么预测中的铁电磁体就有可能诞生. 本文研究的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 是较早合成的一种铁电磁体^[1,2].

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 不仅具有高介电常数、压电性和热释电性, 而且在 143K 以下同时具有铁电性和反铁磁性^[1,2], 因此是很具研究价值和潜在应用前景的铁电磁体之一, 人们对它一直保持着浓厚的研究兴趣. 1960 年代初, 前苏联科学家合成了

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ^[2], 他们生长的单晶最大只有 0.8mm, 由于尺寸不是足够大, 因而限制了对许多性质的进一步研究. 许多研究组试图制备陶瓷样品继续对它的研究, 但在其晶体结构对称性、介电常数的大小以及相变点等问题上所得结论因人而异, 问题的根源在样品的均质程度上^[3]. 只有研究单晶样品, 才能得出有说服力的结果. 但生长尺寸足够大的单晶并非易事, 到 1982 年, Schmid 课题组成功制备尺寸足够大的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 单晶. 此后的研究工作有的是用 Schmid 的方法制备的, 有的研究样品索性就是 Schmid 提供的^[3]. 单晶样品的制备困难不仅严重阻碍了应用研究, 也极大地制约了对 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 之所以成为铁电磁体的理论方面的研究. 我们用高温溶液法制备了尺寸足够大的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 单晶, 用穆斯堡尔谱判断了钙钛矿结构中 B 位 Fe 离子和 Nb 离子的分布情况, 铁离子的自旋态和价态^[4], 并在 Ginzburg-Landau 理论框架下研究了其磁电耦合作用^[5]. 本文对其介电性能和磁性能进行表征和分析以揭示磁电耦合效应对这些性能的影响.

2. 实验方法

本文所用的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 单晶采用高温溶

* 国家自然科学基金(批准号 50332020, 10021001, 10374048), 国家重点基础研究项目(批准号 2002CB613303)资助的课题.

† E-mail: liujm@nju.edu.cn

液法生长,选择 PbO 为助熔剂,以缓慢冷却获得过饱和度并施以温度振荡,制备出尺寸足够大的深灰黑色立方晶体, x 射线衍射结果证明其为纯相的、结晶良好的单晶,单晶生长及结构表征见文献[4].

介电常数(ϵ)和损耗($\tan\delta$)的测量在 HP4194 阻抗分析仪上进行,单晶样品被切割、抛光成沿(100)取向的薄片,上下表面镀上银电极,温度从室温变到 80K,在 10^2 — 10^6 Hz 间的不同频率下测得.磁矩与温度关系曲线在 Lakeshore Cryotronic LS7307-9309 振动样品磁强计(VSM)上测得.

3. 实验结果和讨论

因为报道的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的铁电序和反铁磁序共存温度在 143K 左右,因此在该温度附近研究其磁电性能对了解铁电磁体的磁电耦合效应是很有意义的.首先,我们用 HP4194 阻抗分析仪从室温到 80K,在 10^2 Hz 到 10^6 Hz 之间,测得其介电常数(ϵ)和损耗($\tan\delta$)结果如图 1 所示.为了澄清 143K 左右的磁电性能,该测量在几个不同样品上反复进行,以排除结果的偶然性.图 1(a) 是不同频率下介电常数随温度的变化,图 1(b) 是不同频率下介电损耗随温度的变化.在图 1(a) 中,我们发现, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的介电常数从 10^4 到 10^6 Hz 各频率在其 Néel 点 143K 附近发生一明显跃变,且跃变的强度随频率增加.在较低频率,介电常数没有明显跳跃,而是光滑、连续的增长.图 1(b) 中的介电损耗呈类似的变化规律.我们认为这一随频率的变化可能说明自发极化晶格和自旋晶格的共振频率处于 10^3 和 10^4 Hz 之间^[5].事实上,含铅钙钛矿氧化物的介电常数和损耗在相变点的奇异变化已经有人注意到. Ye 等在研究另一种含铅的钙钛矿型铁电磁体 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 时发现在其 Néel 点附近,在他们的实验频率范围内,存在介电常数和损耗的跃变,且不随外加电场的变化而变化^[6].我们认为 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的介电常数和介电损耗在相变点的异常跃变来自的铁电序和磁有序的耦合相互作用.当温度降到 Néel 点, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 开始形成反铁磁序,用穆斯堡尔谱学方法测得的伴随磁有序超交换作用产生的铁原子处的有效磁场已达到相当大的数值^[5],由该磁场导致的 Zeeman 分裂,使部分离子的外层电子的电子云分布发生改变,从而改变了电极化,使介电常数和损耗发生跃变,这种效应在相变点附近最为明显.

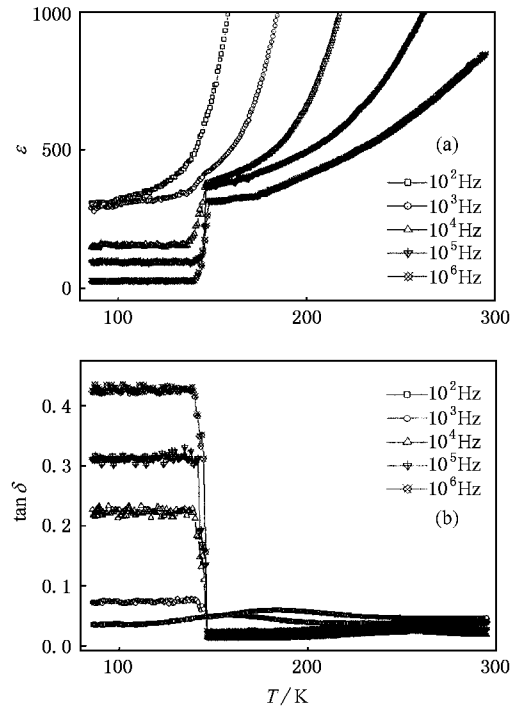


图 1 (a) 不同频率下介电常数(ϵ)随温度(T)的变化;(b) 不同频率下介电损耗($\tan\delta$)随温度(T)的变化

磁电耦合是相互的.在反铁磁序对铁电序产生影响的同时,铁电序也对磁有序产生影响.图 2 是 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 在 Néel 点附近的磁矩与温度关系曲线.我们注意到,随着温度降低,在 143K 左右,曲线先像通常的反铁磁性的磁矩与温度关系曲线一样,磁矩在其 Néel 点达到最大,从其最大值开始下降,在 20—30K 之后并未随温度降低持续下降,反而开始上升.文献[2]中得到类似的曲线,但该曲线与通常的反铁磁相变的磁矩与温度关系曲线的不同之处并未引起其重视.我们猜想,磁矩的温度依赖关系曲线的异常与介电常数和损耗在 Néel 点的异常一样,也来自 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 中铁电序与反铁磁序的相互作用,且磁矩随温度的变化在低温段的上升可能说明磁电相互作用产生了弱磁性.

我们对铁电磁体磁电耦合性能的 Monte Carlo 模拟结果证实了上述猜测^[7].在模拟中,磁电序参量被引入磁电耦合系统,当施加一个非零耦合之后,系统产生相应的磁化响应.图 3 给出的是不同磁电耦合参数的模拟结果.其中, $g = 10$ 的曲线与图 2 测得的磁矩-温度曲线相似.模拟结果还证明,磁电耦合的结果使铁电磁体在距 Néel 点较远的低温段出现弱磁性,这也与图 2 中磁矩-温度曲线在低温段呈

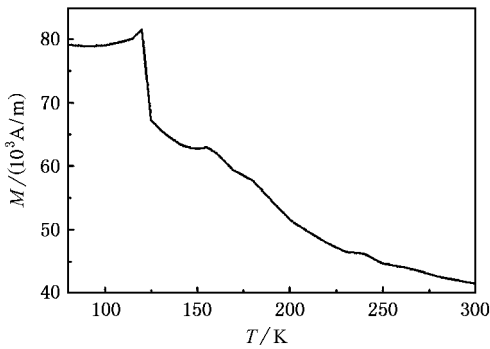


图2 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的磁矩随温度的变化

上升趋势相关联。

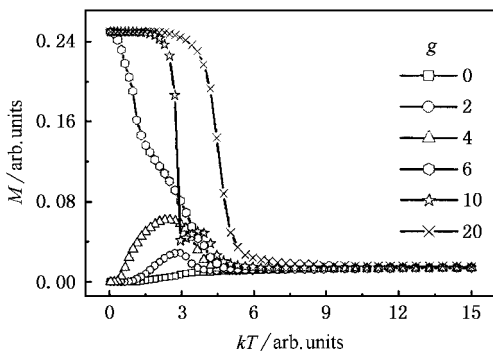


图3 对铁电磁体磁电耦合效应的 Monte Carlo 模拟结果

磁滞回线的存在与否是证明铁磁性的有力证据。我们保持样品温度在 80K,沿(100)方向外加 +558m/A到 -558m/A 的磁场,得到如图 4 所示的磁滞回线,磁滞回线的存在说明关于弱铁磁性的猜测是正确的。以上实验和模拟结果的符合证实了磁电耦合在 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 中的存在,也证实了 Smolenskii 等关于铁电磁体中磁电两个子系统的相互作用会诱导出额外的转变的理论预测^[1]。Smolenskii 在铁电磁体中引入磁电耦合率

(magnetolectric susceptibility) 来表征在外磁场作用下自发极化的变化和在外电场作用下自发磁化的变化,并将系统对外场的响应用磁电耦合率张量表示。朱经武课题组将此概念用于解释铁电磁体 YMnO_3 中的介电常数-温度曲线在没有外场时的反常现象,证实了 Smolenskii 的理论^[8]。本文对 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 磁电性质的研究,也与该理论预测一致。

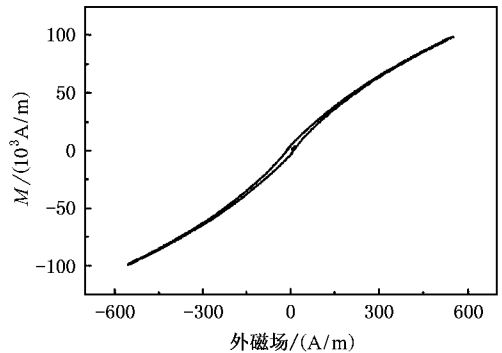


图4 80K 时测得的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的磁滞回线

4. 结 论

我们研究了铁电磁体 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的介电性能和磁性能,介电常数和介电损耗在 Néel 温度附近发生跃变,该行为可用铁电磁体中存在的铁电和反铁磁两套子系统的磁电耦合来解释。磁矩-温度曲线在 Néel 点附近也出现有异于通常的反铁磁磁矩-温度曲线的低温区向上升的变化,磁滞回线的存在证明在低温区出现了弱铁磁性。对铁电磁体磁电耦合现象的 Monte Carlo 模拟证明由于磁电耦合引起的磁矩的温度依赖关系曲线可能发生类似变化,以及磁电相互作用会引起弱铁磁性的结果。本文的结果支持 Smolenskii 等关于铁电磁体中磁电两个子系统的相互作用会诱导出额外转变的理论预测。

- [1] Smolenskii G A and Chupis I E 1982 *Sov. Phys. Usp.* **24** 475
 [2] Bokov V A, Mylnikova I E and Smolenskii G A 1962 *Sov. Phys. JETP* **15** 447
 [3] Bonny V, Bonin M and Sciau P, Schenk K J and Chapuis G 1997 *Solid State Commun.* **102** 347
 [4] Yang Y, Huang H B, Liu J M and Liu Z G 2002 *Ferroelectrics* **280** 241

- [5] Yang Y, Liu J M, Huang H B, Bao P, Zou W Q and Liu Z G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 132101
 [6] Ye Z G and Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 119
 [7] Liu J M, Li Q C, Gao X S, Yang Y, Zhou X H, Chen X Y and Liu Z G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054416
 [8] Huang Z J, Cao Y, Sun Y Y, Xue Y Y and Chu C W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2623



Magnetic and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ *

Yang Ying^{1,2)} Li Qi-Chang¹⁾ Liu Jun-Ming¹⁾ Liu Zhi-Guo¹⁾

¹⁾ *Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

²⁾ *College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*

(Received 22 September 2004 ; revised manuscript received 31 January 2005)

Abstract

The magnetic and dielectric properties of the ferroelectromagnet (FEM) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) single crystals have been investigated. Anomalies in the dielectric constant as a function of temperature have been observed near its Néel temperature of $\sim 143\text{K}$, which are indicative of the so-called magnetoelectric coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in this compound. It is demonstrated that a weak magnetic transition appeared at the temperature a little below the Néel temperature, which confirms the earlier prediction from the Monte Carlo simulation in a qualitative sense. The magnetic hysteresis measurement proves that there does exist a weak magnetic order in PFN crystal below its Néel temperature.

Keywords : ferroelectromagnet, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, magnetoelectric interaction, Monte Carlo simulation

PACC : 5225M, 7550E, 7145G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50332020, 10021001 and 10374048) and the National Key Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613303).