

УДК 532.61:546.442

Фазовый состав, микроструктура, теплофизические и диэлектрические свойства мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ *

С.В. Хасбулатов¹, А.А. Павелко¹, Л.А. Шилкина¹, Л.А. Резниченко¹,
Г.Г. Гаджиев², А.Г. Бакмаев², М.-Р.М. Магомедов², З.М. Омаров²,
В.А. Алёшин¹

¹Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского
научного центра РАН, Махачкала

E-mail: said_vahaevich@mail.ru

Проведены комплексные исследования и установлены корреляционные связи между кристаллической структурой, зерненным строением, диэлектрическими и теплофизическими свойствами высокотемпературных мультиферроиков вида $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05-0,20$). Показано, что при $x = 0,10$ в объектах достигается оптимальное соотношение макрооткликов, что позволяет их рекомендовать для практического использования.

Ключевые слова: мультиферроики, редкоземельные элементы, феррит висмута, керамика, структура, микроструктура, диэлектрические и теплофизические свойства.

Введение

Мультиферроики, представляющие собой обширный класс материалов, сочетающих в себе сегнетоэлектрические, ферромагнитные и сегнетоэластические свойства, в настоящее время подробно изучаются в связи с потенциальной возможностью их применения в новых устройствах, основанных на взаимном контроле магнитного и электрического полей [1, 2]. Феррит висмута BiFeO_3 и его твердые растворы являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур электрического (температура Кюри, $T_c \sim 1083$ К) и магнитного (температура Нееля, $T_N \sim 643$ К) упорядочений [2]. С фундаментальной точки зрения эти соединения привлекательны тем, что в них наблюдается сильная взаимосвязь структуры с магнитными и электрическими свойствами [3]. Было показано, что эта взаимосвязь возможна лишь при условии подавления пространственно модулированной магнитной структуры, чего, в свою очередь, можно добиться путем деформации кристаллической решетки за счет замещения Bi редкоземельными элементами [4]. Указанные деформации решетки помимо влияния на макроскопические свойства объектов могут найти отражение и

* Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К (базовая и проектная части госзадания)), грант Президента РФ № МК-3232-2015-2.

на их мезоскопическом, зеренном строении. Как известно, методами теплофизического эксперимента в мультиферроидных материалах возможно достаточно точно указать локализацию областей протекания фазовых переходов, сопровождающихся экстремумами физических свойств. Учитывая практически полное отсутствие в научной литературе данных о теплофизических характеристиках подобных материалов, тем более в сочетании с другими эксплуатационными макрооткликами, а также с формирующими их особенностями кристаллической структуры и микроструктуры, актуальным представляется восполнение этого пробела на примере Ду-модифицированного BiFeO_3 .

Объекты изучения. Методы получения и исследования образцов

Объектом выступили керамики состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0,05-0,20$, $\Delta x = 0,05$). Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Dy_2O_3 высокой степени чистоты (чистый для анализа, особый чистый) при температурах $T_1 = 1073$ К в течении 10 ч и $T_2 = (1073-1123)$ К в течении 5 ч (в зависимости от состава) и последующее спекание без приложения давления при температурах $T_{\text{спекания}} = (1163-1203)$ К в течении 5 ч (в зависимости от состава) [5].

Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре методом порошковой дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием отфильтрованного $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучения и схемы фокусировки по Брэггу–Брентано. Высокотемпературные исследования проводилось в интервале 300–1000 К на автоматическом дифрактометре АДП-1 с гониометром фирмы VEB Freiburger Präzisionsmechanik с фокусировкой по Брэггу–Брентано и с использованием $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -излучения. Шаг по температуре был переменным и лежал в промежутке 10–20 град., изотермическая выдержка равнялась 10 минутам, точность стабилизации температуры в камере составляла ± 1 К. Изменение фазового состава образца и поведение структурных параметров с температурой контролировалось по дифракционным отражениям $(111)_{\text{к}}$, $(200)_{\text{к}}$ и $(220)_{\text{к}}^1$, расположенным в интервалах углов 2θ 45°–48°, 55°–58°, 77°–81° соответственно. Линейные, угловые параметры и объем перовскитной ячейки рассчитывались по стандартной методике [6]², концентрация ромбической (Р) фазы вычислялась по формуле:

$$m_{\text{P}} = I_{200}^{\text{P}} / (I_{200}^{\text{P}} + I_{200}^{\text{P}\beta}) \cdot 100,$$

где I_{200}^{P} , $I_{200}^{\text{P}\beta}$ — интенсивности в максимуме рентгеновских линий $(200)_{\text{к}}$ ромбической и ромбоэдрической (Р β) фаз. Погрешности измерений имели следующие величины: для линейных параметров ячейки — $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm (0,003-0,004)$ Å, для угловых — $\Delta \alpha = \Delta \beta = 0,05^\circ$, для объема — $\Delta V = \pm 0,05$ Å³.

Зеренное строение объектов изучалось на оптических микроскопах Neophot 21, Leica DMI 5000M в отраженном свете при комнатной температуре.

Теплопроводность λ измерялась абсолютным компенсационным методом в стационарном режиме [7], погрешность измерений при 300 К составляла ± 3 %, при 1000 К — ± 6 %; температуропроводность χ измерялась на установке LFA-457 "MicroFlash" с погрешностью ± 5 %; образцы имели следующие размеры: диаметр — 26 мм, высота — 3 мм. Измерения теплоемкости (C_{P}) проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSK-204, погрешность измерений составляла ± 3 %. Коэффициент теплового расширения α определялся с помощью емкостного dilatометра, разработанного в ИФ ДНЦ РАН [8], во всем интервале температур погрешность составляла $\pm (3-5)$ %.

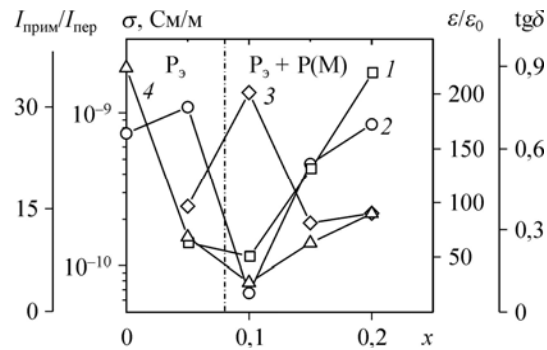
Относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в диапазоне частот 20–2·10⁶ Гц и удельная электропроводность (σ) исследовались на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра

¹ Индексы линий относятся к перовскитным осям.

² Для удобства сравнения в фазах с различной симметрией рассчитывались параметры перовскитных ячеек.

Рис. 1. Зависимости $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$ (1), σ (2), $\varepsilon/\varepsilon_0$ (3) и $\text{tg}\delta$ (4) керамики состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ от концентрации Dy, измеренные при комнатной температуре.

Agilent E4980A в интервалах температур 300–900 К в условиях равномерного нагрева и охлаждения со скоростью 5 К/мин. Измерение σ проводилось при комнатной температуре с помощью измерителя больших сопротивлений Agilent 4339B. Погрешность измерений вышеуказанных параметров не превышала $\pm 3\%$. Перед проведением высокотемпературных исследований образцы подвергались отжигу при температуре 700 К в течение 30 мин.



Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что все исследованные керамики (с плотностью выше 90 % от теоретической) содержат примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (симметрия кубическая), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (симметрия ромбическая), обычно сопутствующие образованию BiFeO_3 , и фазы со структурой типа граната — $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (симметрия кубическая) [9], концентрация которых минимальна при $x = 0,10$ и увеличивается при $x > 0,10$ (рис. 1). При $x = 0,10$ в изучаемых твердых растворах происходит переход из ромбоэдрической фазы, свойственной ферриту висмута [2], в область морфотропного перехода, содержащую смесь ромбоэдрической (Рэ) и ромбической (Р) с моноклинной подъячейкой (М) фаз (последняя имеет структуру типа GdFeO_3 [10], реализуемую в соединениях LnFeO_3). Эти результаты в определенной степени согласуются с данными, приведенными в работе [11].

Микроструктура исследованных керамик включает в себя основную связную «светлую» фазу и одну или несколько неосновных локальных «серых» фаз (примеси), характеризующихся увеличением среднего размера кристаллитов при возрастании x и накоплении примесей (рис. 2). Это приводит к ослаблению диэлектрических свойств за счет увеличения внутренних электромеханических потерь, накопления пространственного заряда на границах раздела микро- и мезоскопических областей, обладающих различными электрическими свойствами, что коррелирует с результатами исследований электропроводности (σ), относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) (рис. 1). Как видно из рис. 1, при $x = 0,10$ достигается оптимальное соотношение макрооткликов: минимумы $I_{\text{прим}}/I_{\text{пер}}$ ($I_{\text{прим}}$ — интенсивность сильной линии, $I_{\text{пер}}$ — интенсивность сильной линии фазы перовскита), σ , $\text{tg}\delta$ и максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$.

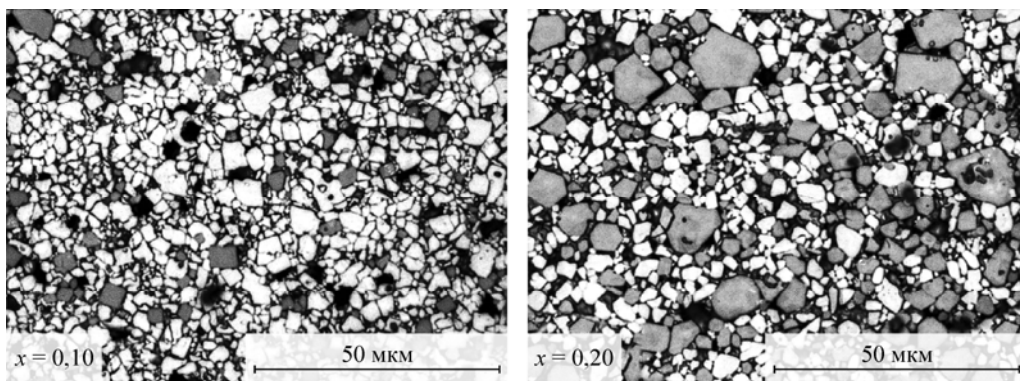


Рис. 2. Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$.

На рис. 3 представлены зависимости σ , $\varepsilon/\varepsilon_0$, λ , χ , C_p , α и m_p (здесь m_p — количество Р-фазы в %) керамики состава $\text{Bi}_{0,90}\text{Du}_{0,10}\text{FeO}_3$ от температуры. Видно, что в области наиболее резкого изменения σ (460–510) К, влекущего за собой формирование сильно

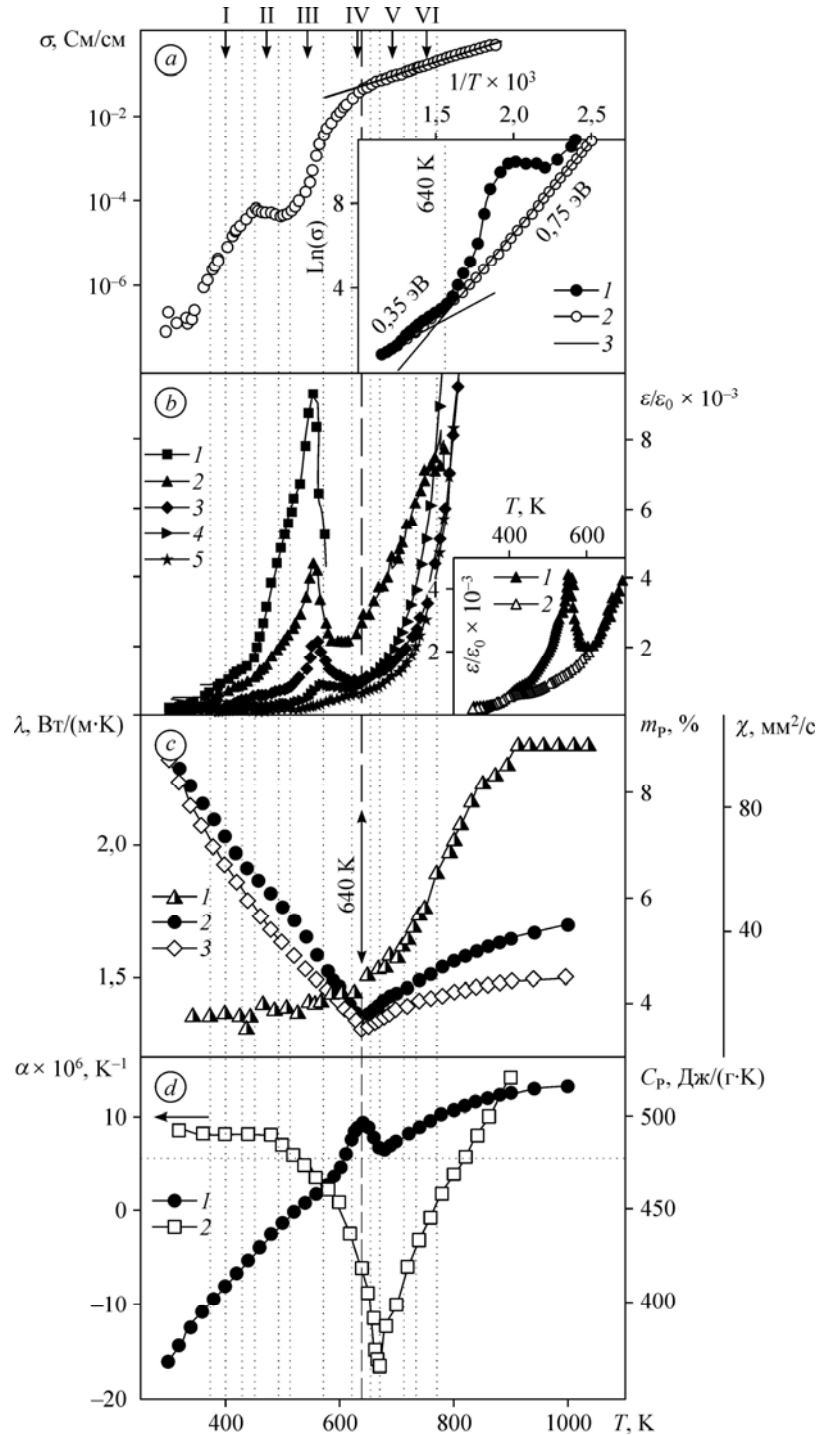


Рис. 3. Зависимости σ (a), $\varepsilon/\varepsilon_0$ (b), λ , χ , m_p (c), C_p и α (d) керамики $\text{Bi}_{0,90}\text{Du}_{0,10}\text{FeO}_3$ от температуры. a — нагрев (1), охлаждение (2), аппроксимация (3); b — частоты 10^2 (1), 10^3 (2), 10^4 (3), 10^5 (4), 10^6 (5) Гц, нагрев (6), охлаждение (7); c — $m_p(T)$ (1), $\lambda(T)$ (2), $\chi(T)$ (3); d — $C_p(T)$ (1), $\alpha(T)$ (2).

релаксационных максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, обусловленных Максвелл–Вагнеровскими процессами и связанных с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела фаз на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек, наблюдается излом кривых зависимостей $\lambda(T)$ и $\chi(T)$ при ~ 510 К. Ниже этой температуры λ изменяется как $\lambda \sim T^{-0,58}$, что отличается от известной для идеальных полупроводников и диэлектриков формулы: $\lambda \sim T^{-1}$. Такое несоответствие может быть связано с появлением дополнительного рассеяния фононов, обусловленного изменением массы и упругих параметров реальных объектов. Этими же факторами объясняется и уменьшение λ при комнатной температуре представленной модифицированной керамики по сравнению с чистым BiFeO_3 от значения λ , равного $3,5$ Вт/(м·К) (BiFeO_3), до $\sim 2,4$ Вт/(м·К) ($\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$). Еще одной причиной снижения λ может быть появление дополнительного рассеяния на парамагнитных заряженных ионах Dy. Теплоемкость керамики $\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$ с температурой растет, и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с данными, рассчитанными по формуле Меера–Келли: $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$, где a , b и c — постоянные, которые определяются из температурной зависимости C_p при температурах (290 – 320) К. В области температур (610 – 640) К наблюдается интенсивный рост C_p , после чего при переходе в более упорядоченное (однофазное) состояние характер его изменений приобретает вид, свойственный данным системам. В интервале (640 – 670) К, охватывающем область антиферромагнитного перехода, «поведение» теплофизических характеристик становится экстремальным (минимумы λ , χ и максимум C_p). Особый интерес представляет температурная зависимость коэффициента теплового расширения. В указанной температурной области $\alpha(T)$ проходит через ноль, далее принимает отрицательные значения, проходя через глубокий минимум при 750 К. При дальнейшем увеличении температуры $\alpha(T)$ резко, но монотонно растет, принимая положительные значения выше 820 К. Следует отметить, что широкий минимум α расположен в температурной области интенсивного увеличения концентрации Р-фазы вплоть до исчезновения Рэ-фазы (563 – 853) К (рис. 3). Наименьшее значение $\alpha = (-30 \cdot 10^{-6}) \text{ К}^{-1}$ соответствует содержанию Р-фазы на уровне 74% .

Заключение

Установленные корреляционные связи позволяют на стадии теплофизических исследований довольно точно определять области структурных неустойчивостей различной природы, что может быть использовано при разработке устройств спинтроники.

Список литературы

1. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
2. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137, № 3. С. 415–448.
3. Звездин А.К., Звездин К.А. Суперпарамагнетизм сегодня: магниты–карлики на пути в мир квантов // Природа. 2001. № 9. С. 9–18.
4. Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным ЯМР на ядрах ^{57}Fe // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 1. С. 134–138.
5. Разумовская О.Н., Вербенко И.А. и др. Фазовые превращения и магнитоэлектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титана свинца // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9, № 2. С. 126–131.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 348 с.

7. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. С. 185–186.
8. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 4. С. 142–245.
9. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Изд-во иностр. литература, 1962. 504 с.
10. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 47, card 67. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948.
11. Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A., Kakazei G.N., Araujo J.P., Troyanchuk I.O., Costa V.F.O., Páixao J.A. Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dysubstituted BiFeO₃ // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108, No.7. P. 074109-1–074909-5.

*Статья поступила в редакцию 24 декабря 2014 г.,
после доработки — 28 апреля 2015 г.*