УДК 537.9

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА $BiFeO_3$/Tb

Хасбулатов С.В.[1], Гаджиев Г.Г.[2], Павелко А.А.[1], Шилкина Л.А.[1], Резниченко Л.А.[1], Омаров З.М.[2], Бакмаев А.Г.[2], Магомедов М.-Р. М.[2], Алешин В.А.[1]

[1]*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 14.575.21.0007.

АННОТАЦИЯ

Исследованы фазовая и поликристаллическая (зеренная) структуры, а также диэлектрические и теплофизические свойства магнитоэлектрических твердых растворов (ТР) вида $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ (где x = 0.05–0.20, Δx = 0.05). Установлены закономерности формирования фазовой и зеренной структур, электрических и диэлектрических свойств объектов при комнатной температуре. Выявлены две температурные области (500–600 К и 640–700 К), в которых зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, l, χ, C_p и α всех исследованных ТР от температуры испытывают аномалии разных типов. На основе полученных данных было установлено, что T_N в ТР системы $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ не проявляет значительного смещения при изменении x. Сделано заключение о возможности использования полученных результатов при создании нового поколения мультифункциональных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута является одним из наиболее известных сегнетомагнетиков – материалов, одновременно сочетающих магнитные и сегнетоэлектрические свойства [1, 2]. Соединения на основе феррита висмута привлекательны не только в прикладном плане благодаря высоким значениям электрического (T_c ~ 1083 К) и магнитного (T_N ~ 643 К) упорядочений, но и с фундаментальной точки зрения, ввиду того, что в них наблюдается сильная взаимосвязь структуры и микроструктуры с магнитными и электрическими свойствами. Однако, как известно, эта взаимосвязь возможна лишь при условии подавления пространственно-модулированной магнитной структуры, чего, в свою очередь, можно добиться путем замещения Bi редкоземельными элементами (РЗЭ). Введение РЗЭ также позволяет стабилизировать структуру феррита висмута и оптимизировать его свойства. В настоящей работе ставится цель выявить закономерности формирования фазовой и поликристаллической (зеренной) структур, тепло- и электрофизических свойств керамических образцов ТР феррита висмута, замещенного Tb различной концентрации.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом выступили керамики состава $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ (где x = 0.05–0.20, Δx = 0.05). Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, Tb_2O_3 высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах T_1 = 1073 К, 10 ч; T_2 = 1073–1123 К, 5 ч (в зависимости от состава), и последующее спекание без приложения давления при температурах $T_{сп}$ = 1163–1203 К, 5 ч (в зависимости от состава) [3].

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с исполь-

© Хасбулатов С.В., Гаджиев Г.Г., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Магомедов М.-Р. М., Алешин В.А.

зованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{k\alpha}$- излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Расчет структурных параметров (линейных параметров ячейки; экспериментального, $V_{эксп}$, и теоретического, $V_{теор}$, объемов) осуществляли по стандартной методике [4]. Экспериментальную ($\rho_{эксп.}$) плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в октане; расчет рентгеновской плотности ($\rho_{рентг.}$) производили по формуле: $\rho_{рентг.}=1.66*M/V_{эксп.}$, где M - вес формульной единицы в граммах; относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп./}\rho_{рентг.}$)*100%. Исследование поликристаллического (зёренного) строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21 и инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M. Теплопроводность (λ) измерялась компенсационным методом [5], температуропроводность (χ) – на установке LFA-457 "MicroFlash" немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (C_p) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, коэффициент теплового расширения КТР (α) – с помощью емкостного дилатометра, разработанного в ИФ ДНЦ РАН [6]. Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon/\varepsilon_0$) и тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) при частотах 20–$2\cdot10^6$ Гц исследовались на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервале температур 300–900 К. Измерение удельного сопротивления постоянному току (ρ_v) проводили при комнатной температуре с помощью измерителя больших сопротивлений Agilent 4339B.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что ТР $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы, характерной для феррита висмута, в морфотропную область (МО), содержащую смесь Рэ и ромбической (Р) с моноклинной (М) подъячейкой фаз (последняя – типа $GdFeO_3$ [7], реализуемой в соединениях $LnFeO_3$).

На рис. 1 представлены зависимости $V_{эксп.}$, $V_{теор.}$, ρ_v, $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ всех изученных ТР от x, при комнатной температуре. Из рисунка видно, что для изученных ТР характерно симбатное изменение $V_{теор.}$ и $V_{эксп}$ в зависимости от x (рис. 1, кривые 1, 2), что говорит о достаточно полном растворении Tb в структуре феррита висмута. Несмотря на это, все исследованные ТР содержат небольшое количество примесных фаз, среди которых $Bi_{25}FeO_{40}$ (симметрия кубическая), $Bi_2Fe_4O_9$ (симметрия ромбическая), обычно сопутствующие образованию $BiFeO_3$ [8], и фазы со структурой типа граната ($Ln_3Fe_5O_{12}$) (симметрия кубическая) [9]. По мере увеличения концентрации Tb в системе, относительная интенсивность сильной линии примесной фазы ($I_{прим}/I_{пер}$), в целом, уменьшается (рис. 1, кривая 3). При этом абсолютный минимум содержания примесей, равный 5 %, соответствует МО исследованных составов, что и понятно, ведь сосуществование различных фаз внутри МО является источником вакансий, точечных и протяженных дефектов, которые оказывают положительное влияние на кинетику твердофазных реакций синтеза и последующего спекания.

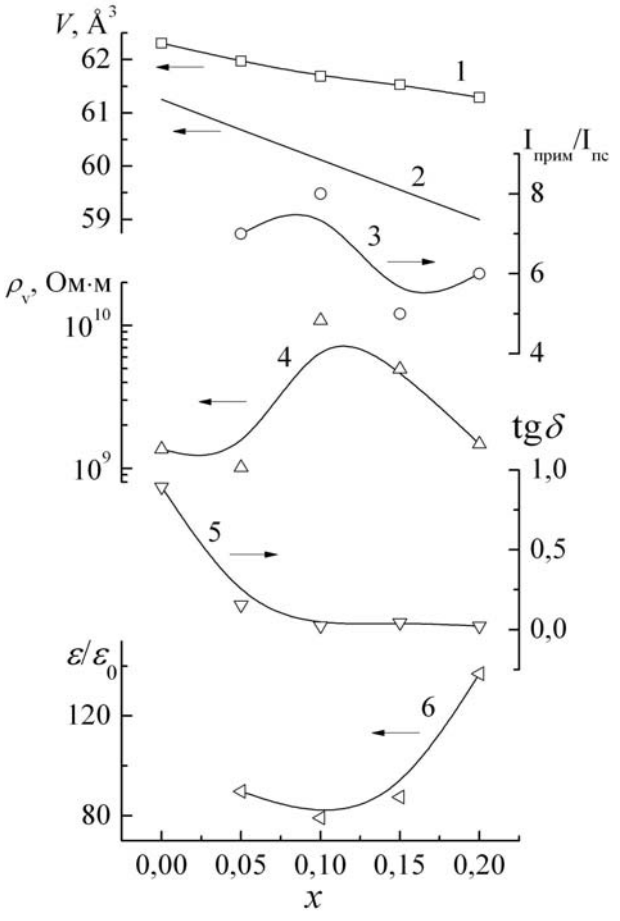

Рис.1 Зависимости $V_{эксп}$ (1), $V_{теор}$ (2), $I_{прим}/I_{пс}$ (3), ρ_v (4), tgδ (5) и $\varepsilon/\varepsilon_0$ (6) ТР $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ от x при комнатной температуре.

Уменьшение содержания примесных фаз приводит к улучшению керамических и электрических характеристик объекта: более однородной микроструктуре с зернами правильной формы и более прочными межзеренными границами, увеличению $\rho_{отн.}$ и ρ_v, о чем будет сказано далее.

Электрофизические параметры исследованных ТР коррелируют с изменением зависимости $I_{прим}/I_{пер}$ от x.

Кривая $\rho_v(x)$ испытывает максимум при x = 0.10, что соответствует границе МО. Вслед за увеличением ρ_v, вклад в диэлектрический отклик объектов потерь на сквозную электропроводность уменьшается, что выражается в уменьшении $\varepsilon/\varepsilon_0$ в данной концентрационной области. На спад $\rho_v(x)$ в МО ТР $BiFeO_3$ с Tb, вероятно, оказывают влияние дефекты и мезоскопические неоднородности, сопутствующие обычно областям сосуществования различных фаз. Присутствие последних увеличивает внутренние электромеханические потери и уменьшает ρ_v керамик данного состава.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры изученных объектов. Черные области округлой и неправильной формы – поры. Они распределены по поверхности неоднородно. Травлением выявлены границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Из фотографий видно, что поликристаллические структуры исследованных керамик представлены многофазными микроструктурами, включающими в себя основную связную «светлую» и не основную локальную «серую» фазы. Основная фаза представлена кристаллитами, размер и форма которых изменяются в широких пределах. С ростом x средний размер кристаллитов основной фазы уменьшается, а «серой» – увеличивается. Во всех случаях зерна основной светлой фазы имеют несколько искривленные границы. «Серая» фаза представлена кристаллитами более правильной формы, имеющими больший размер в сравнении с зернами основной. В ряде случаев кристаллиты «серой» фазы захватываются зернами основной фазы (помимо этого может происходить и захват пор). С ростом x происходит уменьшение процентного соотношения «серых» фаз. Обычно это приводит к усилению диэлектрических свойств за счет уменьшения внутренних электромеханических потерь, выравнивания электрических свойств на границах раздела микро- и мезоскопических областей. Данное утверждение коррелирует с представленными выше результатами исследований (рис. 1, кривые 4-6).

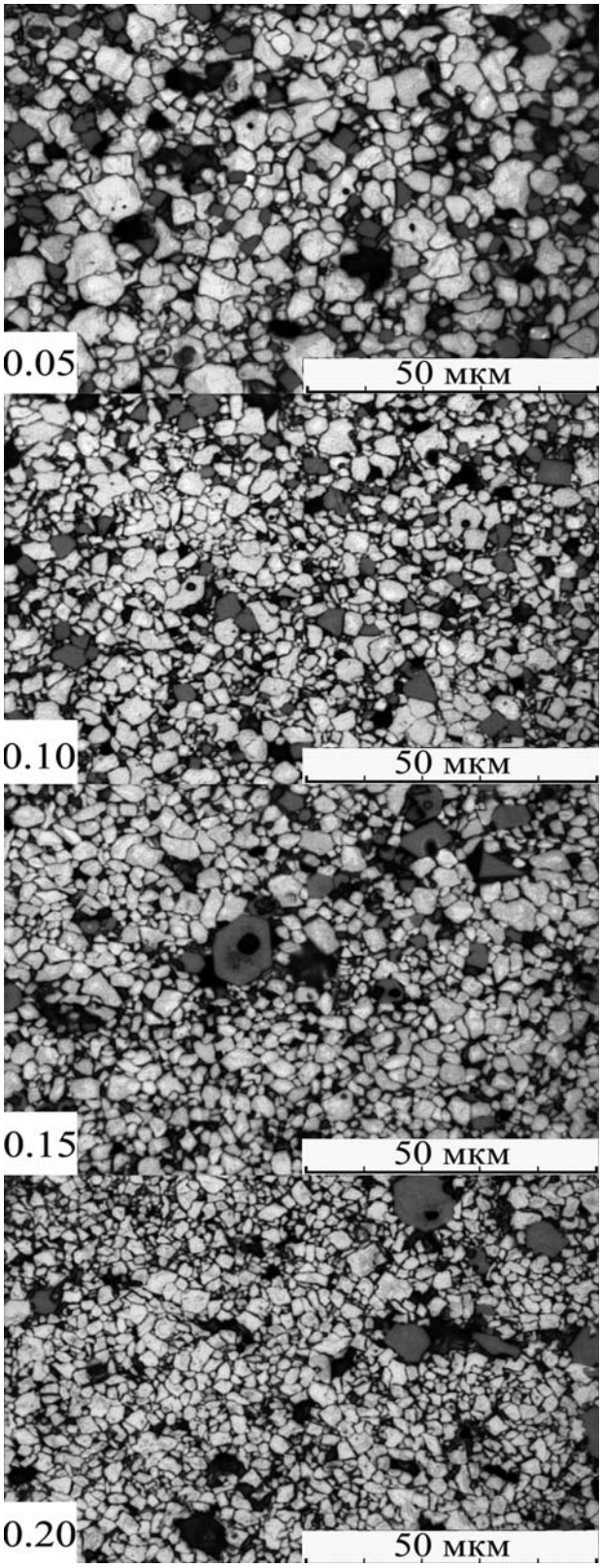

Рис.2 Микроструктуры образцов керамики $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$. Концентрация x указана в левом нижнем углу фотографий.

© Хасбулатов С.В., Гаджиев Г.Г., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Магомедов М.-Р. М., Алешин В.А.

На рис. 3 представлены диэлектрические спектры образцов ТР, измеренные в режиме охлаждения. Как видно из рисунков, в области 500–600 К формируются сильно дисперсионные максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$, имеющие релаксационный характер, подробнее о которых будет сказано ниже.

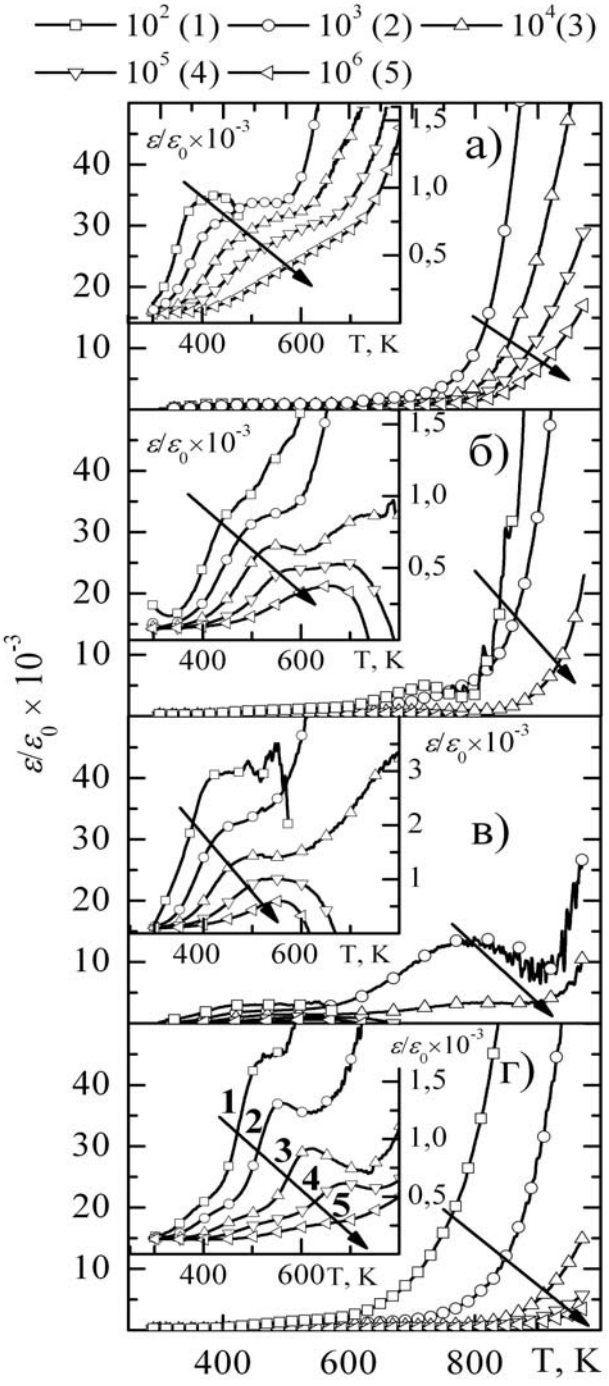

Рис.3 Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ от температуры (режим охлаждения), x = 0.05 (а), 0.10 (б), 0.15 (в) и 0.20 (г).

На рис. 4 представлены температурные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, l, χ, C_p и α всех исследованных ТР.

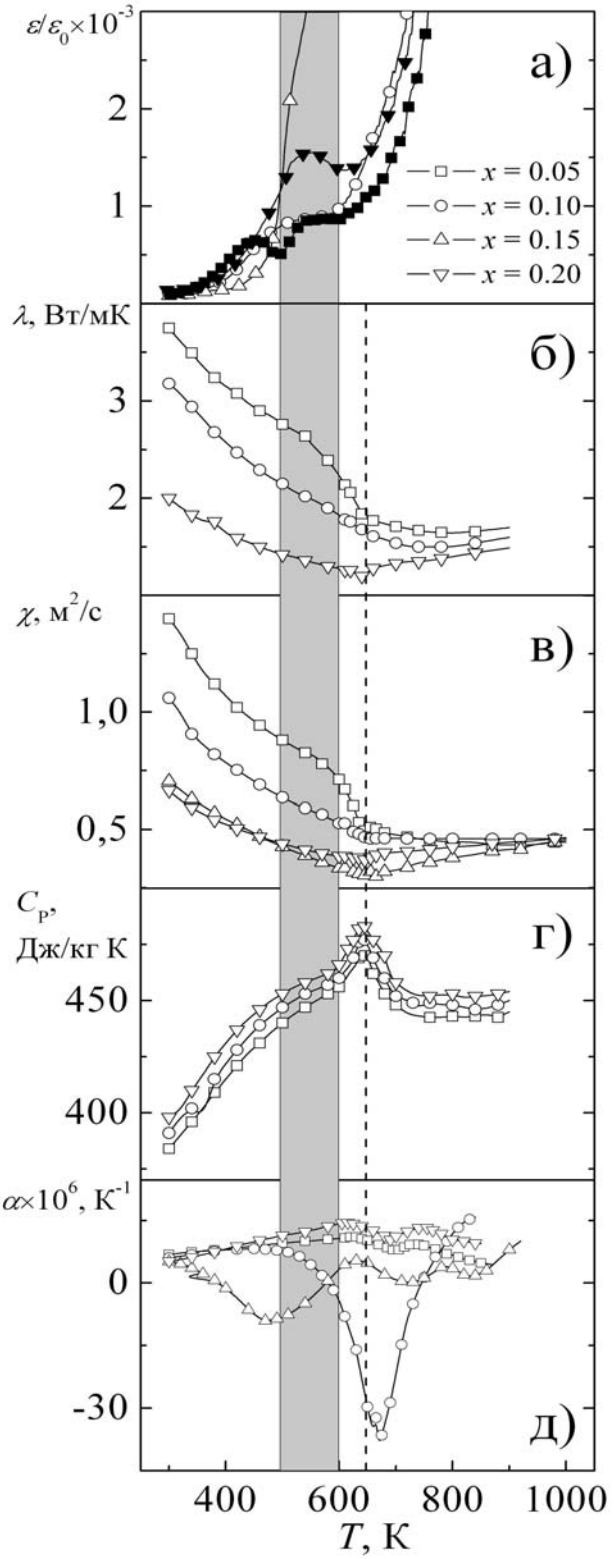

Рис.4 Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (а), l (б), χ (в), C_p (г) и α (д) керамик $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ от температуры.

Рис. 4а демонстрирует зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, соответствующие всем четырем рассматриваемым концентрациям Tb, измеренные на частоте 1 кГц в режиме нагрева. Сопоставление полученных данных позволило выявить две температурные области, в которых рассматриваемые зависимости испытывают аномалии разных типов. В первой области (500–600 К), как уже отмечалось ранее, формируются максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты.

Подобные явления, известные под названием максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [10] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек.

В этой же температурной области обращает на себя внимание излом кривых зависимостей l(T) образцов ТР с x = 0.05 и x = 0.10, а также минимум $\alpha(T)$ ТР с x = 0.10, о котором будет сказано далее.

В окрестностях второго температурного интервала, соответствующего области антиферромагнитного перехода, «поведение» всех теплофизических характеристик экстремально (минимумы либо перегибы λ, χ, α и максимум Cp в интервале температур 640–700 К). Стоит отметить факт отсутствия в данной температурной области отклика на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ всех исследованных ТР.

Ниже 640К λ изменяется как $\lambda \sim T^{b}$, где b = -0.60 (x = 0.05), -0.80 (x = 0.10) и -0.64 (x = 0.20), что несколько отличается от известной для идеальных полупроводников и диэлектриков формулы $\lambda \sim T^{-1}$. Такое несоответствие обусловлено появлением дополнительного рассеяния фононов, связанного с изменением массы и упругих параметров реальных объектов. Этими же факторами объясняется и уменьшение λ при комнатной температуре этой модифицированной керамики по сравнению с чистым $BiFeO_3$ со значения 3,5 Вт/м*К ($BiFeO_3$) до ~3,18 Вт/м*К (x = 0.10) и ~2,0 Вт/м*К (x = 0.20). Еще одной причиной снижения λ может быть появление дополнительного рассеяния на парамагнитных заряженных ионах диспрозия.

Теплоемкость всех ТР с температурой растет, и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассчитанными по формуле Меера-Келли: $C_p(T)=a+вT-cT^{-2}$, где a, b и c – постоянные, которые определяются из температурной зависимости теплоемкости при температурах 290–320 К. В области температур (610–640) К наблюдается интенсивный рост параметра C_p, после чего при переходе в более упорядоченное состояние характер его изменений свойственен именно таким системам.

Особый интерес представляет исследование температурной зависимости КТР. Зависимости $\alpha(T)$ ТР с x = 0.05 и x = 0.20 демонстрируют плавный рост вплоть до 600 К. Выше на указанных зависимостях формируются седловидные аномалии с минимумами при $T \approx 690$ К. КТР образцов с x = 0.10 и x = 0.15 с ростом температуры монотонно уменьшается до нуля, далее интенсивно принимает отрицательные значения и проходит через глубокий минимум при T = 480 К и T = 675 К, соответственно. При дальнейшем увеличении T $\alpha(T)$ обоих составов испытывает рост, переходит через ноль, после чего на соответствующей зависимости образца с x = 0.10 формируется седловидная аномалия с минимумом при $T \approx 730$ К, тогда как $\alpha(T)$ ТР с x = 0.15 продолжает монотонно расти вплоть до конца температурного исследовательского интервала.

Представленные на рис. 4 данные позволяют сделать вывод о том, что T_N не испытывает значительного смещения при изменении x. В дальнейшем предполагается проведение детальных рентгенографических исследований рассматриваемых мультиферроиков, что позволит более корректно провести анализ полученных экспериментальных данных и сопоставить их с изменениями кристаллической структуры объекта. Но уже сейчас, основываясь на результатах наших высокотемпературных рентгенографических исследований других составов $BiFeO_3$/РЗЭ [11], можно предположить существование в области температур аномального «поведения" теплофизических характеристик и неких структурных неустойчивостей, оказывающих, помимо магнитного упорядочения, влияние на наблюдаемые эффекты.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании фазовой и зеренной структур, электрических и диэлектрических свойств мультиферроиков вида $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ при комнатной температуре были установлены закономерности их формирования, указаны условия усиления диэлектрических свойств

© Хасбулатов С.В., Гаджиев Г.Г., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Магомедов М.-Р. М., Алешин В.А.

изученных объектов. Высокотемпературные исследования $\varepsilon/\varepsilon_0$, l, χ, C_p и α позволили выявить две температурные области, в которых рассматриваемые зависимости испытывают аномалии разных типов. В первой области (500–600 К) наблюдаются сильно дисперсионные и размытые максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$, имеющие релаксационный характер, а также минимум $\alpha(T)$ ТР с $x = 0.10$ и излом кривых зависимостей l(T) образцов ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.10$.

В окрестностях второй температурной области, включающей T_N, «поведение» всех теплофизических характеристик экстремально при полном отсутствии отклика на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ всех исследованных ТР. Было установлено, что T_N в ТР системы $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ не испытывает значительного смещения при изменении x. Сделано предположение о существовании в области температур аномального "поведения" теплофизических характеристик неких структурных неустойчивостей, оказывающих, помимо магнитного упорядочения, влияние на наблюдаемые эффекты.

Полученные в данной работе результаты необходимо учитывать при создании нового поколения мультифункциональных (сочетающих в себе сегнетоэлектрические, магнитные и сегнетоэластические свойства) материалов, способных найти перспективные приложения в таких областях, как сенсорная техника, диагностика, обработка и хранение информации и многих других.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // Sov. Phys. Usp. – 1982. – V. 25. – P. 475–493.
2. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics // Sov. Phys. Usp. – 2004. – V. 47. – P. 416–421.
3. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2009. – Т. 9. – N 1. – С. 126 – 131.

   Razumovskaya O.N., Verbenko I.A., Andryushin K.P., Pavelko A.A., Reznichenko L.A. Optimizacija processov sinteza i spekanija ferrita vismuta i ego tvjordyh rastvorov s ferritami redkozemel'nyh jelementov aramagnetizm segodnja: magnity-karliki na puti v mir kvantov [Optimization of processes of synthesis and sintering of bismuth ferrite and its solid solutions with rare earth elements] // Fundamental'nye problemy radiojelektronnogo priborostroenija. – 2009. – V. 9. – N 1. – P. 126–131.
4. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество // М.: Атомиздат, 1972. – 248 С.

   Fesenko E.G. Semejstvo perovskita i segnetojelektrichestvo [Perovskite family and ferroelectricity] // M.: Atomizdat, 1972. – 248 p.
5. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов // ТВТ. – 1990. – Т. 28. – С. 185 – 186.

   Magomedov Ya.B., Hajiyev G.G. Pribor dlja izmerenija vysokotemperaturnoj teploprovodnosti tverdyh tel i ih rasplavov [Instrument for measuring high-temperature thermal conductivity of solids and their melts] // TVT. – 1990. – V. 28. – P. 185–186.
6. Магомедов М.-Р.М., Камилов И.К., Омаров З.М. и др. Автоматизированная установка для измерения коэффициента теплового расширения твердых тел // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – N. 4. – С. 165.

   Magomedov M.-R.M, Kamilov I.K., Omarov Z.M. et al Avtomatizirovannaja ustanovka dlja izmerenija kojefficienta teplovogo rasshirenija tverdyh tel [Automated system for measuring the coefficient of thermal expansion of solids] // Instruments and experimental techniques. – 2007. – N 4. – P. 165.
7. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 47. card 67. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. 1948.
8. Denisov V.M., Belousov N.V., Zhereb V.P., Denisov L.T., Skorikov V.M. Oxide Compounds of Bi2O3 − Fe2O3 System.

I. The Obtaining and Phase Equilibriums // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2012. – V. 5. – N 2. – P. 146 – 167.

9. Смит Я., Вейн Х. Ферриты // М.: Иностранная литература, 1962. – 504 С.
Smith J., Wayne H. Ferrity [Ferrites] // M.: Foreign Literature, 1962. – 504 p.

10. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А. и др. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры сегнетомагнетика BiFeO3 // Экология промышленного производства. – 2012. – N 2. – С. 65 – 74.
Miller A.I., Gusev A.A., Verbenko I.A. et al Vlijanie mehanoaktivacii na dijelektricheskie spektry segnetomagnetika BiFeO3 [Influence of mechanical activation on the dielectric spectra of ferroelectromagnet BiFeO3] // Ecology of industrial production. – 2012. – N 2. – P. 65–74.

11. Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Дудкина С.И., Вербенко И.А., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А. Рентгенографические исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, немодифицированного и модифицированного редкоземельными элементами // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – N 3. – С. 57 – 71.

© Хасбулатов С.В., Гаджиев Г.Г., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Магомедов М.-Р. М., Алешин В.А.