УДК 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-14–21

С.А. Садыков¹, Н.М.-Р. Алиханов^{1,2}, С.Н. Каллаев², М.Х. Рабаданов¹, Ф.Ф. Оруджев¹

Диэлектрические свойства и теплоемкость наноструктурированной керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; alihanov.nariman@mail.ru;

² Институт физики ДНЦ РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

Исследованы диэлектрические свойства и теплоемкость наноструктурированной керамики мультиферроиков системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, полученных методом холодного прессования нанопорошка. Обнаружены сильная дисперсия и острая аномалия диэлектрической проницаемости при 300 °С, а также поддерживаемая магнитоэлектрической связью аномалия вблизи температуры Нееля. Показано, что замещение висмута самарием приводит к росту диэлектрической проницаемости, заметному смещению и размытию температуры антиферромагнитного фазового перехода, увеличению теплоемкости в широкой области температур.

Ключевые слова: BiFeO_3 , наноструктурированная керамика, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Мультиферроики продолжают оставаться в сфере интересов исследователей в связи с широкими перспективами создания на их основе различных технологических устройств, таких, как элементы памяти, преобразователи солнечной энергии, элементы микроэлектроники и спинтроники [1, 2]. Наибольший интерес представляет феррит висмута BiFeO_3 (BFO), один из немногих известных многофункциональных мультиферроиков, в котором сегнетоэлектричество и антиферромагнетизм сосуществуют в одной фазе с экстремально высокими температурами упорядочений (температура Кюри $T_C = 830$ °С и температура Нееля $T_N = 370$ °С [3]). Уникальные природные особенности BFO позволяют создавать на его основе магнитоэлектрические устройства, работающие при комнатной температуре. Однако функциональные возможности BFO ограничиваются присутствием примесных фаз и различного рода дефектов структуры, возникающих при его получении и порождающих диэлектрические потери и высокие токи утечки.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, проблема влияния легирования на диэлектрические свойства BFO не решена. Следует отметить, что диэлектрический отклик BFO большинством авторов изучен в частотном диапазоне до 1 МГц и связывается, как правило, с максвелл–вагнеровской релаксацией и конечной проводимостью образца.

Интерес к наноструктурированным мультиферроикам обусловлен потенциальными возможностями их практического применения. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время являются предметом обсуждения. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования ок-

сидных керамических материалов с наноразмерными структурами как в научном, так и в прикладном плане.

В статье рассматривается влияние замещения Sm на диэлектрические свойства и теплоемкость нанокристаллической керамики BFO в широкой области температур и частот.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись керамические образцы и нанопорошок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0 - 0,2$), синтезированный методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Исходные реактивы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (чистота $> 98\%$), взятые в стехиометрическом молярном отношении, растворялись в дистиллированной воде. К смеси добавляли глицин в соответствующей пропорции. Раствор перемешивали с одновременным выпариванием, в результате вспышки синтезировался нанопорошок, содержащий нанокристаллы BFO. Дифракционный анализ и оценка дисперсности нанопорошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 с использованием излучения Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Уточнение структуры проводилось методом Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF. Изображения SEM образцов BSFO получены на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450. Частотные зависимости диэлектрических свойств в диапазоне 1 кГц – 10 МГц проводились с использованием измерителя LCR-78110G фирмы «Good Will Instrument C^o» в интервале температур 25–400 °C. Образцы для исследования изготавливались в форме плоского конденсатора с толщиной ~ 1 мм и диаметром ~ 6 мм с контактами из серебряносодержащей пасты.

Рис. 1. Результаты дифракционного анализа образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$)

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что исходный нанопорошок BFO содержит небольшое количество примесных фаз ($\sim 1\%$), таких, как $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. У легированных составов BSFO в диапазоне концентраций $0,05 \leq x \leq 0,2$ наблюдается смещение дифракционных пиков в сторону более высоких значений углов, что указывает на искажения решетки из-за меньшего ионного радиуса самария (рис. 1).

Составы BSFO ($x = 0; 0,05$) кристаллизуются в ромбоэдрической структуре с пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$. При увеличении концентрации самария до 10 % кристаллическая структура BSFO описывается двухфазной моделью: наряду с ромбоэдрической фазой $R\bar{3}c$ формируется антиполярная орторомбическая $Pbam$ фаза в соотношении $\sim 1:1$. Для составов с концентрациями $x = 0,15$ и $0,2$ кристаллическая структура BSFO успешно описывается однофазной моделью орторомбической структуры, предполагающей антиполярный характер смещения ионов в А- и В-позициях перовскита [4, 5].

Рис. 2. СЭМ-изображения образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ с (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$ и (c) $x = 0.2$

На рисунке 2 показаны типичные изображения SEM образцов BSFO. Видно, что образцы BSFO состоят из зерен преимущественно нерегулярной формы с четко определенными границами, средние размеры которых составляют $\sim 200\text{--}300$ нм. При этом наблюдается тенденция к уменьшению размера зерен с ростом концентрации самария.

На рисунке 3 представлены результаты измерений частотных зависимостей реальной части ϵ' комплексной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) BFO и BSFO составов, выполненных при комнатной температуре. У всех образцов наблюдается значительная дисперсия диэлектрических свойств в исследованном диапазоне частот. Наибольшая дисперсия проявляется у BSFO20. Как и ожидалось, ϵ' и $\text{tg}\delta$ монотонно уменьшаются с увеличением частоты и остаются почти неизменными на высоких частотах (свыше 10 kHz). В значения ϵ' могут вносить вклады различные поляризационные механизмы с различными временами релаксации. Образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) имеют мелкозернистую структуру с большим количеством межзеренных границ. В таких составах наибольший вклад в высокие значения ϵ' в области низких частот вносит межфазная поляризация объемного заряда. Вследствие блокировки на границах зерен и дефектах структуры эти заряды, подобно диполям во внешнем электрическом поле, создают локальную поляризацию, известную как поляризация пространственного заряда [6]. Поляризация заряда на границах зерен может индуцировать в ферритах частотные изменения диэлектрической проницаемости, которые можно объяснить моделью Максвелла–Вагнера. По мере увеличения частоты вследствие инерционности релаксационных процессов с участием носителей вблизи структурных неоднородностей вклад миграционной поляризации так же, как и процес-

сов сегнетоэлектрических доменных переключений [7], постепенно будет снижаться. В результате межфазная и ориентационная поляризации для диэлектрической проницаемости эффективны на низких частотах, а электронная и ионная поляризации эффективны на более высоких частотах.

Как видно из рис. 3, Sm^{3+} -модифицированные образцы показывают улучшенные диэлектрические свойства во всем частотном диапазоне. С увеличением процентного содержания самария ϵ' возрастает. При комнатной температуре на частоте 1 kHz диэлектрическая проницаемость у BSFO20 ($\epsilon' \sim 150$) почти в два раза выше, чем у BFO ($\epsilon' \sim 80$). Такое поведение ϵ' явно указывает на активную роль, которую играет Sm в изменении диэлектрических свойств. Отметим тот факт, что диэлектрические проницаемости составов BFO, BSFO5 и BSFO10 на частотах > 10 kHz практически совпадают ($\epsilon' \sim 60$), тогда как у BSFO15 и BSFO20 она существенно выше. Это означает, что легированный феррит висмута в орторомбической Pbam фазе проявляет повышенные диэлектрические свойства, чем в ромбоэдрической R3c фазе. Возможно, по этой причине при частотах < 10 kHz наблюдаем близкие значения ϵ' состава BSFO10 (частично содержащего орторомбическую Pbam фазу) и BSFO15.

Температурные зависимости ϵ' , измеренные в диапазоне 25–400 °C на разных частотах для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2), представлены на рисунке 3. На зависимостях $\epsilon'(T)$ для всех образцов выделяются три ясно выраженные аномалии, приходящиеся на различные температурные участки. Первая, достаточно широкая, аномалия наблюдается в окрестности $T_1 \sim 240$ °C, за которой после небольшого снижения следует резкое увеличение ϵ' с пиком при $T_2 \sim 300$ °C. Третий пик $\epsilon'(T)$ обнаруживается вблизи $T_3 \sim 350$ °C, в окрестности температуры Нееля T_N . При этом $\epsilon'(T)$ проявляет характерную для релаксоров частотную зависимость. Следует отметить, что аномалии диэлектрических параметров более заметны при низких частотах и подавляются в области высоких частот.

Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости а) и диэлектрических потерь б) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2) при 25 °C

Еще одна аномалия диэлектрических свойств у мультиферроиков обнаруживается в области относительно низких температур $T^* \sim 140$ – 240 °C (410–500 K), о чем сообщается многими авторами [6, 8, 9]. У исследованных нами образцов T^* приходится на интервал температур ~ 160 – 180 °C (см. рис. 3). Впервые диэлектрическая аномалия для BFO была обнаружена Поломской [10] при температуре 458 K (185 °C). В [11] обнару-

жили аномальное затухание спиновых волн около 450 К в тонкой пленке BFO, и оно совпало с аномалией Полумской. Вслед за [12] мы придерживаемся мнения, что переход Полумской в BFO по своей природе является магнитным, следствием антиферромагнитного упорядочения, стартующего при относительно низкой температуре (значительно ниже T_N). С увеличением содержания Sm в диэлектрических свойствах BSFO все больше может проявляться след эффектов спин-фононной связи и магнитострикции, что отчасти находит подтверждение в измерениях диэлектрических свойств, представленных на рисунке 6. Диэлектрическая аномалия вблизи температуры Нееля, являющаяся следствием диэлектрического отклика сегнетоэлектрической подсистемы на антиферромагнитный фазовый переход, также имеет магнитную природу. Протяженность температурной аномалии $\epsilon'(T)$ указывает на то, что магнитоэлектрические связи в BSFO являются сильными и имеют диффузный характер. Эта аномалия обусловлена переходом из спин-упорядоченного антиферромагнитного к спин-неупорядоченному состоянию, влияет на сегнетоэластическое доменное состояние и в конечном итоге воздействует на упорядочение диэлектрических диполей [13].

Следует отметить, что наблюдаемые на рис. 5 аномалии $\epsilon'(T)$ вблизи температуры Нееля не привязаны строго к значениям T_N конкретных составов BSFO, что еще раз подтверждает диффузный характер магнитоэлектрических связей в этой области. Из фазовой диаграммы T_N - x , построенной по результатам исследований теплоемкости C_p в области температур 20–500 °C (вставка на рис. 6), видно, что температура Нееля, определенная по положению пиков C_p , изменяется в пределах от 362 до 376 °C с изменением концентрации Sm, т. е. более 10 °C. При этом с увеличением концентрации x от 0 до 0,10 температура T_N смещается в область высоких температур, а для составов с $x = 0,15$ и 0,20 T_N начинает смещаться в обратную сторону (в область низких температур).

Рис. 4. Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для BSFO5

Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (вставка) BFO и BSFO на частоте 1kHz (b)

Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$). На вставке фазовая диаграмма T_N - x

Заключение

Исследованы структура и диэлектрические свойства керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$), полученной методом холодного прессования нанопорошка и последующим спеканием при температуре 600 °C. Рентгеноструктурный анализ показал формирование в составе с $x = 0.1$ наряду с ромбоэдрической R3c фазой орторомби-

ческой Pbam фазы. Увеличение концентрации Sm при замещении привело к структурным искажениям наряду с ростом диэлектрической проницаемости и уменьшением $\text{tg}\delta$. Все образцы демонстрируют сильную дисперсию и большую диэлектрическую аномалию при 300 °С. Установлено, что с увеличением концентрации Sm до 10 % T_N смещается в область высоких температур, а при $10 \leq x \leq 20$ % – в область низких температур.

Литература

1. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. Multiferroic and Magnetoelectric materials // *Nature*. – 2006. – № 442. – P. 759–765.
2. Catalan G., Scott J.F. Physics and applications of bismuth ferrite // *Adv. Mater.* – 2009. – № 21. – P. 2463–2485.
3. Carranza-Celis D., Cardona-Rodríguez A., Narváez J., Moscoso-Londono O., Muraca D., Knobel M., Ornelas-Soto N., Reiber A., Ramírez J.G. Control of Multiferroic properties in BiFeO_3 nanoparticles // *Scientific Reports*. – 2019. – № 9. – P. 3182.
4. Hussain A., Xu X., Yuan G., Wang Y., Yang Y., Yin J., Liu J., Liu Z. Chin. The development of BiFeO_3 -based ceramics // *Sci. Bull.* – 2014. – № 59 (36). – P. 5161.
5. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Trukhanov A.V., Willinger M., Khomchenko V.A., Kholkin A.L., Sikolenko V., Maniecki T., Maniukiewicz W., Dubkov S.V., Silibin M.V. Structure and piezoelectric properties of Sm -doped BiFeO_3 ceramics near the T morphotropic phase boundary // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – № 112. – P. 420–425.
6. Deka B., Ravi S., Pamu D. Evolution of structural transition, grain growth inhibition and collinear antiferromagnetism in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0$ to 0.3) and their effects on dielectric and magnetic properties // *Ceramics International*. – 2017. – № 43 (18). – P. 16580–16592.
7. Palaimiene E., Macutkevicius J., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Banys J. Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – № 106. – P. 012906
8. Ahmed M.A., Mansour S.F., El-Dek S.I., Karamany M.M. Hybridization between microstructure and magnetization improvement in lead and RE co-doped BiFeO_3 // *J. Rare Earths*. – 2016. – 34(5). – P. 495–506.
9. Min Zhong, Pavan Kumar N., Sagar E., Zhu Jian, Yemin Hu, Venugopal Reddy P. Materials Structural, magnetic and dielectric properties of Y doped BiFeO_3 // *Chemistry and Physics*. – 2016. – № 173. – P. 126–131
10. Polomska M., Kaczmarek W. and Pajak Z. Electric and magnetic properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ solid solutions // *Phys. Stat. Sol.* – 1974. – № (a) 23. – P. 567.
11. Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Magnon Raman spectroscopy and in-plane dielectric response in BiFeO_3 : relation to the Polomska transition // *Phys. Rev.* – 2012. – B85. – P. 224410.
12. Chaturvedi S., Shyam P., Apte A., Kumar J., Bhattacharyya A., Awasthi A.M., Kulkarni S. Dynamics of electron density, spin-phonon coupling, and dielectric properties of SmFeO_3 nanoparticles at the spin-reorientation temperature: Role of exchange striction // *Physical Review*. – 2016. – B 93. – P. 174117.
13. Cheng Z.X., Li A.H., Wang X.L., Dou S.X., Ozawa K., Kimura H., Zhang S.J., Shrout T.R. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite // *J. Appl. Phys.* – 2008. – № 103. – P. 07E507.

Поступила в редакцию 1 июля 2019 г.

UDC 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-14–21

Dielectric properties and heat capacity of nanostructured ceramics $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

S.A. Sadykov¹, N.M.-R. Alikhanov^{1, 2}, S.N. Kallaev², M.Kh. Rabadanov¹, F.F. Orudzhev¹

¹ Dagestan State University; 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; alikhanov.nariman@mail.ru

² Institute of Physics, DagSC of RAS; 367003, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94;

The dielectric properties and heat capacity of nanostructured ceramics of multiferroics of the $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ system, obtained by the method of cold pressing of a nanopowder are investigated. A strong dispersion and sharp anomaly of the dielectric constant at 300 °C were found, as well as the anomaly maintained by the magneto-dielectric coupling near the Néel temperature. It is shown that the replacement of bismuth with samarium leads to the increase in the dielectric constant, a noticeable shift and blurring of the temperature of the antiferromagnetic phase transition and increase in the heat capacity in a wide temperature range.

Keywords: *BiFeO_3 , nanostructured ceramics, heat capacity, dielectric constant.*

Received 1 July, 2019