

06,19

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

© С.Н. Каллаев^{1,2}, С.А. Садыков², З.М. Омаров¹, А.Я. Курбайтаев¹,
Л.А. Резниченко³, С.В. Хасбулатов³

¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.30$) в области температур 300–800 К. Установлено, что незначительное замещение висмута самарием приводит к заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода и увеличению теплоемкости в широкой области температур. Обнаружены дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с $x = 0.10$ и 0.15 при $T \approx 735$ и $T \approx 495$ К соответственно. Результаты изучения теплоемкости обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданий № 16.1103.2014/К, 2560 и РФФИ.

В последние годы проявляется повышенный интерес к соединениям на основе феррита висмута BiFeO_3 , ввиду того, что эти материалы являются перспективными для создания различных магнитоэлектрических устройств и обладают сильной взаимосвязью структуры с магнитными и электрическими свойствами. Одним из достоинств BiFeO_3 являются экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического ($T_c \approx 1083$ К) и антиферромагнитного ($T_N \approx 643$ К) фазовых переходов [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу $R3c$. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. При $T_c \approx 1083$ К имеет место фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую фазу $Pbnm$ [1]. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Одним из методов разрушения пространственно-модулированной спиновой структуры феррита висмута, приводящим к появлению магнитоэлектрического эффекта, является допирование его редкоземельными элементами.

Исследованиям керамических составов BiFeO_3 , допированных редкоземельными элементами, с помощью структурных, электрических и магнитных методов посвящено большое число работ, анализ которых представлен в обзорах [2,3]. Однако природа высокотемпературных фазовых переходов в таких неоднородных системах является сложной и до сих пор недостаточно ясной. Калориметрические исследования в широкой области температур позволяют регистрировать аномалии тепло-

емкости любой природы и получить важную информацию о характере физических явлений в исследуемых материалах. В частности, исследование теплоемкости твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, насколько нам известно, вообще не проводилось.

В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ различного состава в широкой области температур 300–800 К.

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0-0.30$. Образцы были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза были следующими: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$, второго — $T_2 = 800-850^\circ\text{C}$. Придание порошкам нужных для прессования свойств достигалось введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания, лежащих в интервале $900-950^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на FeK_α - и CuK_α -излучении в диапазоне температур 300–1000 К. Определялись фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89–94%) плотностей и соответствовали предель-

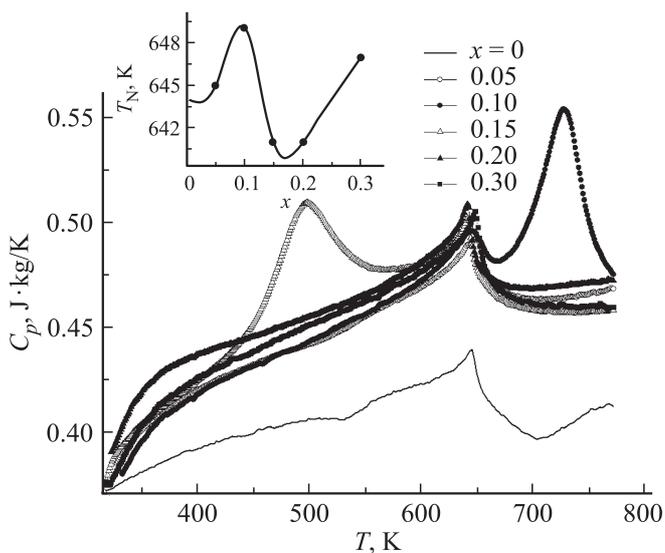


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0-0.30$).

но достижимым по обычной керамической технологии (90–95%), что свидетельствует о хорошем качестве керамик.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 mm и толщиной 1 mm. Скорость изменения температуры 5K/min. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Для определения диэлектрической проницаемости использовался измеритель LCR-78110G. Образцы имели форму плоских конденсаторов с электродами из серебряной пасты.

Результаты исследований теплоемкости C_p мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) в интервале температур 300–800 K представлены на рис. 1. На основании результатов исследования теплоемкости построена фазовая диаграмма $T_N - x$ для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, которая приведена на вставке к рис. 1. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях теплоемкости для всех составов наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . При этом с увеличением x от 0 до 0.10 и от 0.20 до 0.30 температура T_N смещается в область высоких температур, а для составов с $0.10 < x \leq 0.20$ T_N смещается в область низких температур. Легирование феррита висмута BiFeO_3 самарием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур.

На температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10$ и 0.15 наблюдаются дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, при температурах $T \approx 735$ и ≈ 495 K соответственно. Согласно результатам исследований методами рентгеновской

дифракции, рамановской спектроскопии и термического анализа [4,5], аномальное поведение C_p в области температур $T \approx 735$ и ≈ 495 K может быть обусловлено смещением сегнетоэлектрического фазового перехода при замещении висмута самарием. Из рис. 1 видно, что для состава $x = 0.15$ аномалия теплоемкости в области $T \approx 495$ K размыта. Согласно [6], в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ромбоэдрическая симметрия структуры сохраняется до $x = 0.10$, а в составах $0.10 < x < 0.20$ наблюдается морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в моноклинную фазу, причем твердый раствор с $x = 0.15$ наряду с ромбоэдрической фазой содержит промежуточную фазу, отличную от моноклинной фазы керамики с $x = 0.20$. Таким образом, в случае $x \geq 0.15$ в области температур $T < T_N$ может реализоваться размытый сегнетоэлектрический фазовый переход с образованием областей с полярной структурой, которые наблюдались в этих образцах при рентгеновских исследованиях [6].

Следует отметить, что наличие фазового перехода с образованием областей с моноклинной структурой обнаружено также в „чистом“ BiFeO_3 при высоких гидростатических давлениях $3.5 < p < 10$ GPa [7].

На рис. 2 приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости ϵ' керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в области температур 300–800 K. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для всех составов наблюдается аномальное поведение в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . Причем величина ϵ' уменьшается с увеличением концентрации самария. На температурных зависимостях ϵ' для состава 0.15 наблюдается еще одна аномалия, характерная для фазового перехода, при той же температуре, которая отмечалась для зависимости C_p от T (рис. 1): $T \approx 495$ K. Заметная зависимость ϵ' от частоты при $T > T_N$, по-видимому, обусловлена проводимостью образца при высоких температурах.

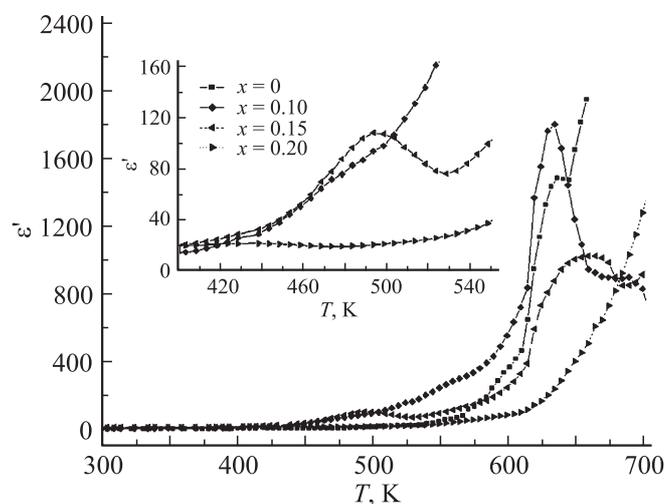


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.20$).

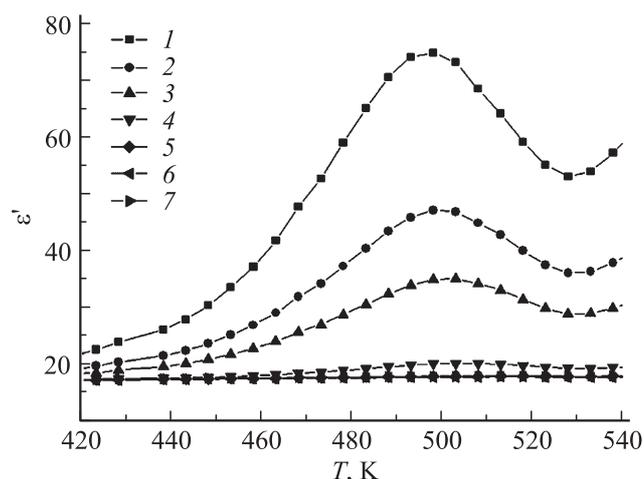


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ при частотах измерения 2 (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4), 500 (5), 1000 (6) и 2000 kHz (7).

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' керамики $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ при различных частотах. Как видно из рисунка, максимум ϵ' при $T \approx 495$ К имеет характерный для релаксоров частотно-зависимый характер, причем этот максимум с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине.

Следует отметить, что релаксорное поведение поликристаллического $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ для составов $x \geq 0.15$ отмечалось также в работе [8].

Таким образом, результаты исследований $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ показывают, что легирование феррита висмута редкоземельным элементом самарием приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в широкой области температур и заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода. Аномалии, обнаруженные на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с $x = 0.1$ и 0.15 , и их анализ совместно с данными структурных исследований свидетельствуют о том, что они могут быть обусловлены смещением сегнетоэлектрического фазового перехода в область низких температур, причем при $T \approx 495$ К для состава с $x = 0.15$ наблюдается аномалия, характерная для размытого сегнетоэлектрического перехода (сегнеторелаксора).

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ **6**, 2936 (1965).
- [2] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I. Makoed, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov. J. Phys. D **45**, 125 002 (2012).
- [4] J.-B. Li, G.H. Rao, Y. Xiao, J.K. Liang, J. Luo, G.Y. Liu, J.R. Chen. Acta Mater. **58**, 3701 (2010).
- [5] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Poczorny, I. Sterianoy. J. Mater. Sci. **44**, 5102 (2009).

- [6] С.В. Титов, К.П. Андриюшин, В.А. Алешин, Л.А. Шилкина, В.М. Шабанов, В.В. Титов, И.Н. Андрияшина, Л.А. Резниченко. Тр. Первого Междунар. междисциплинар. симп. „Бесвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения“ (LFFC-2012). Ростов н/Д (2012). С. 298 303.
- [7] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, V. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel. Phys. Rev. B **79**, 184 110 (2009).
- [8] E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. Appl. Phys. Lett. **106**, 012 906 (2015).