

05,06

Электрические свойства керамики BiFeO_3 , легированной Sm© С.А. Садыков^{1,2}, С.Н. Каллаев², Р.М. Эмиров¹, Н.М.-Р. Алиханов^{1,2,¶}¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия² Институт физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

¶ E-mail: alihanov.nariman@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 июля 2023 г.

В окончательной редакции 27 августа 2023 г.

Принята к публикации 29 августа 2023 г.

Приведены результаты исследования электрических свойств керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05-0.20$), синтезированной по технологии искрового плазменного спекания нанопорошка. Рентгеновская дифракция (XRD) показала изменение структуры феррита висмута от ромбоэдрической до орторомбической с увеличением концентрации самария. Установлено, что замещение самария улучшает диэлектрические свойства ϵ_r и $\tan \delta$, а допированный феррит висмута в орторомбических фазах $Pbam$ и $Pnma$ имеет более высокие значения диэлектрической проницаемости, чем в ромбоэдрической фазе $R3c$. Обнаружено уменьшение токов утечки с увеличением концентрации Sm при температурах до 300°C. Вблизи температуры Нееля все составы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ демонстрируют снижение скорости температурного роста σ_{ac} . Анализ частотной зависимости проводимости $\sigma_{ac}(\omega)$ при различных температурах был проведен на основе универсального степенного закона Джоншера $\sigma \sim \omega^s$.

Ключевые слова: BiFeO_3 , керамика, диэлектрические свойства, ac -проводимость, кристаллическая структура.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56320.149

1. Введение

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) — один из немногих мультиферроиков, который одновременно демонстрирует ферроэлектрические и (анти)ферромагнитные свойства при комнатной и более высоких температурах (температура Кюри $T_C = 830^\circ\text{C}$, температура Нееля $T_N = 370^\circ\text{C}$) [1]. Благодаря этому свойству BFO потенциально востребован для создания нового поколения электронных устройств, в которых может быть реализовано маломощное управление электрическим полем с помощью магнитных компонентов [2–4]. Известно, что ферроэлектричество в BFO связано со стехиометрической активностью ионов Bi^{3+} , а магнетизму способствуют ионы Fe^{3+} . BFO имеет ромбоэдрически искаженную структуру перовскита с пространственной группой $R3c$. Ферроэлектрическая поляризация ориентирована вдоль направления [111] псевдокубической элементарной ячейки перовскита. Магнитные моменты катионов Fe^{3+} в BFO связаны ферромагнитно в псевдокубических (111) плоскостях и антиферромагнитно между соседними плоскостями, образуя антиферромагнитное упорядочение G типа ниже температуры Нееля T_N [5].

Однако использование BFO в устройствах ограничено высокими токами утечки и диэлектрическими потерями, которые затрудняют достижение поляризационного насыщения и уменьшают вклад сегнетоэлектрической фазы в магнитоэлектрическую связь. На стадии синтеза висмут частично улетучивается, что приводит к образованию значительного количества кислородных вакансий

и/или образованию примесных фаз, таких как $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Большие токи утечки и высокая проводимость в первую очередь связаны с изменением валентности Fe^{3+} на Fe^{2+} и образованием кислородных вакансий для компенсации заряда. По этим причинам трудно получить чистую фазу BFO со стабильными и высокими электрическими характеристиками.

Синтезу BFO с улучшенными диэлектрическими свойствами посвящено достаточно много работ [6–16]. Одним из наиболее распространенных и эффективных способов подавления образования кислородных вакансий и появления вторичных фаз, стабилизации кристаллической структуры за счет увеличения прочности ионной связи является замена Bi^{3+} на ионы редкоземельных элементов, таких как La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} и др. [4]. Замена Bi^{3+} на редкоземельные элементы R с меньшим ионным радиусом вызывает искажение октаэдра FeO_6 , изменение угла Fe-O-Fe и длин связей Bi/R-O, в результате чего улучшаются диэлектрические свойства [8,10–12]. Допирование редкоземельными элементами, в зависимости от типа и степени допирования, вызывает структурные преобразования различного уровня [7,12,13], которые также могут сильно влиять на мультиферроичные свойства BFO.

В настоящей работе изучена структура и проведены измерения диэлектрической проницаемости, электропроводности и комплексного импеданса керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2), изготовленной по технологии искрового плазменного спекания. Ионный радиус Sm^{3+} при координационном числе 8

составляет 1.08 \AA , Bi^{3+} — 1.17 \AA [14]. Кроме того, Sm-O имеет более высокую энтальпию связи по сравнению с Bi-O (619 kJ/mol и 343 kJ/mol , соответственно), в результате чего замена ионов Bi^{3+} на ионы Sm^{3+} должна стабилизировать структуру перовскита BFO , уменьшить образование кислородных вакансий и впоследствии увеличить диэлектрическую проницаемость. Ранее подобные исследования проводились на твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, полученных стандартным твердофазным синтезом [12,17,18], холодным прессованием нанопорошка [12], золь-гель технологией [6,7,19], быстрым жидкофазным спеканием [20–22], а также методом искрового плазменного спекания [18]. Разброс результатов измерений указывает на наличие определенных факторов, ответственных за изменение электрических параметров, таких как условия спекания, морфология роста зерен, однородность и т. д.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись керамические образцы, полученные из нанопорошка феррита висмута. Нанопорошки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) ($x = 0.05–0.20$) были синтезированы путем сжигания нитраторганических прекурсоров, полученных выпариванием смеси эквимольных водных растворов нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с глицином. Керамика $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ была получена по технологии искрового плазменного спекания нанопорошка при температуре выше 600°C в графитовой пресс-форме на воздухе. Фазовую чистоту образцов определяли на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне сканирования $2\theta = 5–60^\circ$. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью прикладной программы HighScore Plus на основе дифракционной базы данных PAN-ICSD.

Диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и электропроводность исследовались на автоматизированной установке на базе измерителя LCR-78110G (GW Instek). Образцы имели форму плоского конденсатора толщиной $\sim 1 \text{ mm}$ и диаметром $\sim 6 \text{ mm}$. Значения плотности данных образцов варьировались в диапазоне $\sim 7.65–7.8 \text{ g/cm}^3$. Контакты наносились серебряной пастой с последующим обжигом. Измерения проводились в диапазоне частот $1 \text{ kHz}–1 \text{ MHz}$ в диапазоне температур $25–500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $\sim 1^\circ\text{C/min}$.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Исследование структуры

Рентгенограммы керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO-5, BSFO-10, BSFO-15, BSFO-20) представлены на рис. 1. Фазовый анализ показал, что образцы практически не содержат примесных фаз (менее 6% примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$). Смещение дифракционных пиков

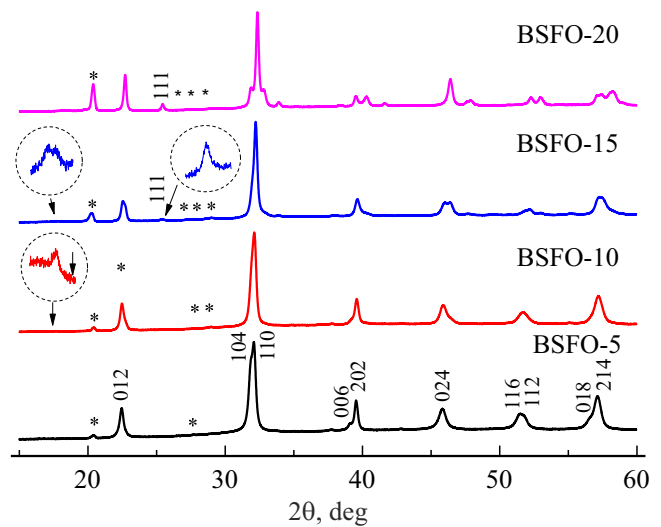


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамик BSFO-5, BSFO-10, BSFO-15 и BSFO-20.

в сторону больших значений наблюдается при увеличении концентрации Sm , что указывает на искажение решетки из-за меньшего ионного радиуса самария.

Состав BSFO-5 кристаллизуется в ромбоэдрической структуре с пространственной группой симметрии $R3c$. Дальнейшее увеличение концентрации Sm приводит к формированию антиполярной орторомбической структуры $Pbam$ (с характерным пиком $\sim 17.5^\circ$ для $Pbam$ структуры феррита висмута), и образец BSFO-10 описывается двухфазной моделью $R3c + Pbam$. Для образца BSFO-15 также наблюдается пик вблизи $\sim 17.5^\circ$, и появляется новый (111) вблизи 25.4° , характерный для орторомбической структуры SmFeO_3 [20,21]. Для керамики BSFO-20 наблюдаются пики только орторомбической структуры $Pnma$.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 25.6, 27, 35.3, 39.5 nm для BSFO-5, BSFO-10, BSFO-15 и BSFO-20 соответственно.

3.2. Диэлектрические свойства

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_r) и диэлектрических потерь ($\tan \delta$) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 2. С увеличением концентрации замещения Sm^{3+} диэлектрическая проницаемость увеличивается, а диэлектрические потери уменьшаются. Видно, что Sm^{3+} -модифицированные образцы демонстрируют улучшенные диэлектрические свойства во всем диапазоне частот. При этом оба параметра ϵ_r и $\tan \delta$ проявляют частотную зависимость, характерную для релаксоров. Рентгеновские дифракционные и рамановские исследования показали [7,12,23], что образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ демонстрируют структурный фазовый переход от ромбоэдрической (пространственная группа: $R3c$) к орторомбической (пространственная группа: $Pnma$) ячейке

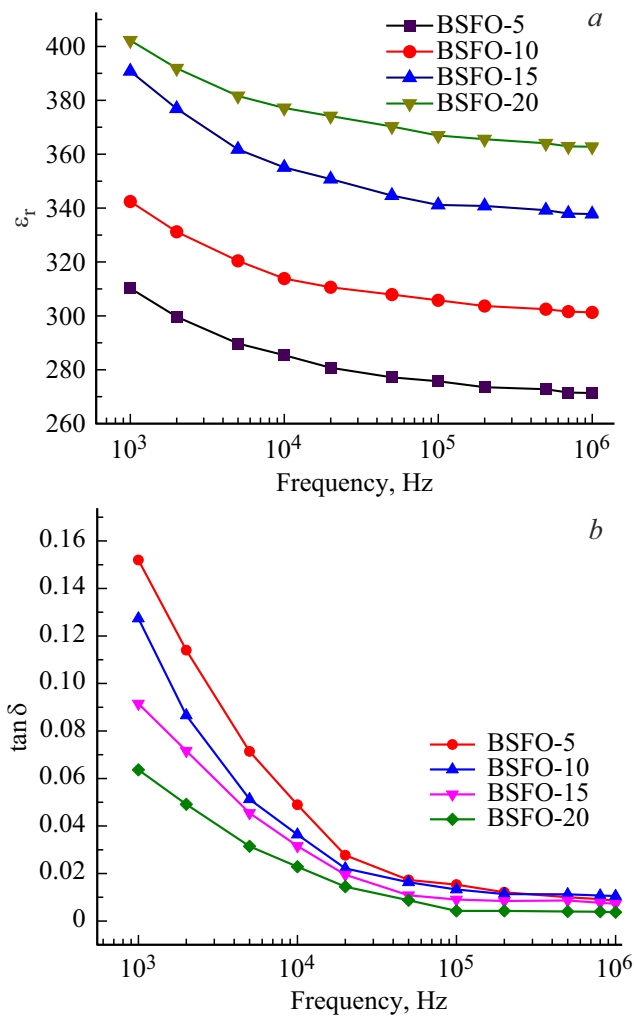


Рис. 2. Частотные зависимости *a* — проницаемости ϵ_r и *b* — диэлектрических потерь $\tan \delta$ композиций BSFO при комнатной температуре.

при концентрации замещения самария около $x = 0, 10$. В работах [12,18] сообщалось, что при допировании Sm более 10% наряду с фазой $R3c$ появляется антиполярная орторомбическая фаза $Pbam$. При 20% Sm структура полностью соответствует однофазной пространственной группе $Pnma$. Это означает, что допированный феррит висмута в орторомбических фазах $Pbam$ и $Pnma$ проявляет более высокие диэлектрические свойства, чем в ромбоэдрической фазе $R3c$. Поскольку ионный радиус Sm меньше, чем у Bi , увеличение процентного замещения Sm приведет к увеличению искажения октаэдра FeO_6 , изменению угла $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_2-\text{Fe}^{3+}$ и, соответственно, уменьшению объема элементарной ячейки и уменьшению размера кристаллитов [8,10,14,16,21].

В области низких частот наблюдается значительная диэлектрическая дисперсия, что является общей особенностью полярных диэлектриков. На частоте 1 kHz при комнатной температуре проницаемость BSFO-5, BSFO-10, BSFO-15 и BSFO-20 составляет 310, 340, 390

и 400, соответственно. При частоте 1 MHz значения ϵ_r уменьшаются до 270, 300, 335 и 360. Значения ϵ_r , приведенные в [21] для этих составов, также синтезированных методом искрового плазменного спекания, оказались несколько ниже (197, 217, 225 и 185 соответственно).

Большие значения ϵ_r в низкочастотной области могут быть обусловлены различными типами поляризации, такими как ионная, атомная, дипольная поляризация и поляризация пространственного заряда (межфазная поляризация). В мелкозернистых керамических структурах границы зерен представляют собой высокоомные изолирующие слои между проводящими зёрнами. Согласно модели межфазной поляризации Максвелла–Вагнера, на этих границах и структурных дефектах накапливаются заряды, которые в переменном электрическом поле, подобно диполям, вызывают дополнительную локальную поляризацию и тем самым увеличивают проницаемость [18]. Согласно феноменологической теории Купа [24], резистивные границы зерен контролируют проницаемость на низких частотах, а проводящие зёрна — на более высоких. В композитах на основе BFO появление пространственного заряда связано, прежде всего, с вакансиями ионов кислорода, вакансиями Bi и локальными зарядами. Согласно [11], вакансии кислорода возникают по двум причинам: вследствие испарения ионов Bi^{3+} и изменения валентного состояния ионов Fe^{3+} , которое можно описать следующим уравнением: $2\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Vo}^{2+} + 1/2\text{O}^{2-}$. Основной причиной более высокой диэлектрической проницаемости в низкочастотной области можно считать дипольную поляризацию вследствие абсорбции кислородных вакансий на границах зерен, которые образуются из-за мультиокислительного состояния ионов железа [18]. С ростом частоты, вследствие инерционности релаксационных процессов, вклад дипольной и межфазной поляризации постепенно уменьшается, и поэтому ϵ_r перестает зависеть от частоты. Динамика релаксации объясняется прыжками электронов между Fe^{2+} и Fe^{3+} в узлах октаэдров решетки BFO и движением кислородных вакансий на границах зерен на короткие расстояния [7]. На более высоких частотах действует электронная поляризация.

На рис. 3, *a* показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_r) и диэлектрических потерь ($\tan \delta$) композиций BSFO на частоте 1 kHz. Как и для многих мультиферроиков на основе BFO, высокотемпературные пики ϵ_r ассоциируются с температурой антиферромагнитного фазового перехода T_N . Небольшой сдвиг температуры T_N различных составов можно соотносить с изменением угла $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ вследствие структурной модификации при замене ионов Sm^{3+} на ионы Bi^{3+} . Основной особенностью рис. 3, *a* является наличие резких пиков на зависимости $\epsilon_r(T)$ вблизи $\sim 300^\circ\text{C}$, которые значительно больше, чем для составов BSFO-15 и BSFO-20. Аномалия в ϵ_r с резким пиком и резким увеличением $\tan \delta$ при 300°C была также обнаружена для составов BSFO-10 [19], BSFO-15 и BSFO-25 [22]. На высоких частотах пики ϵ_r подавляются (рис. 3, *b*).

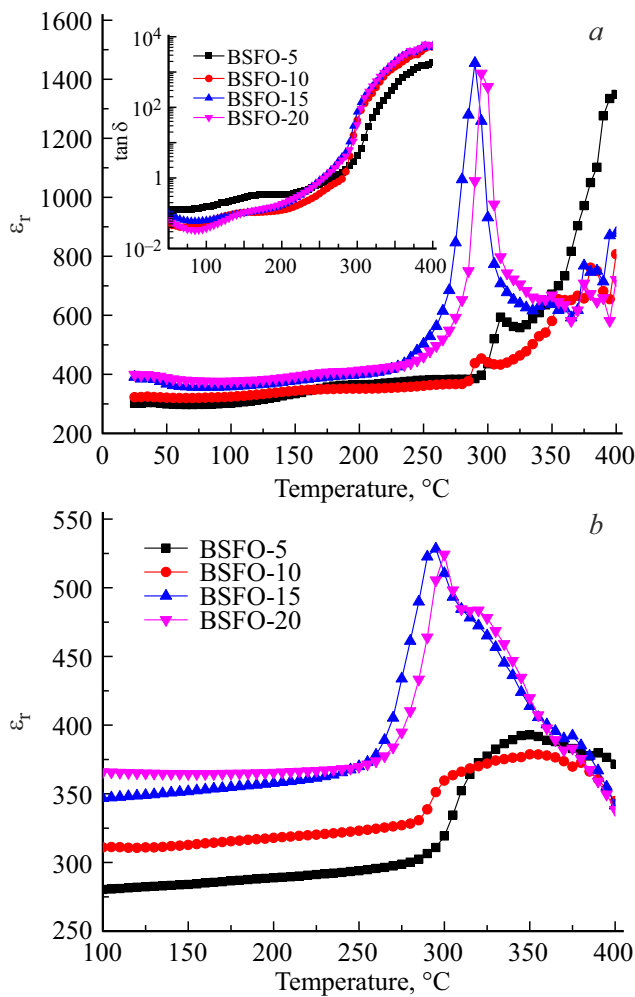


Рис. 3. Температурные зависимости *a* — проницаемости ϵ_r , диэлектрических потерь $\tan \delta$ (вставка) композиций BSFO при 1 kHz и *b* — температурная зависимость ϵ_r при 100 kHz.

Следовательно, аномалии ϵ_r и $\tan \delta$ по своей природе не связаны со структурными изменениями и обусловлены зарядами дефектов [23]. По мере уменьшения размера зерна и увеличения площади высокоомных слоев на границах будет накапливаться все большее количество кислородных вакансий, которые в переменном электрическом поле будут увеличивать проницаемость и проводимость [17]. Резкое увеличение диэлектрических потерь может быть связано с увеличением поляризации пространственного заряда (локализованного заряда) вследствие термически активированного процесса. Таким образом, границы зерен активны в этом диапазоне температур.

3.3. *ac*-проводимость

На рис. 4 представлены графики температурной зависимости *ac*-проводимости (σ_{ac}) исследуемых композиций, измеренной на частоте 1 kHz. Из графика видно, что σ_{ac} увеличивается с ростом температуры, что свидетель-

ствует о полупроводниковой природе проводимости материала. В диапазоне температур $< 200^\circ\text{C}$ (рис. 4, вставка) наблюдается тенденция к уменьшению проводимости с увеличением уровня легирования. При этих температурах σ_{ac} достигает значений $\sim (3-6) \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Слабая зависимость проводимости в низкотемпературной области указывает на небольшое увеличение концентрации заряженных дефектов. Резкое увеличение проводимости начинается при температурах выше 230°C . Вблизи температуры Нееля σ_{ac} увеличивается почти на пять порядков ($\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), что указывает на сильную температурную активацию носителей заряда. В этом температурном диапазоне четко прослеживается обратная тенденция — увеличение проводимости с ростом уровня легирования. Видно, что замещение изменяет характер кривой $\sigma_{ac}(T)$, особенно при более высоких температурах.

Характер проводимости в разных температурных диапазонах можно объяснить изменением энергии активации. С повышением температуры вероятность преодоления потенциальных барьеров носителями заряда возрастает, в результате чего проводимость будет увеличиваться по экспоненциальному закону Аррениуса

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где E_a — энергия активации, T — температура (K), k — постоянная Больцмана. Энергия активации E_a может быть рассчитана по наклону кривых $\ln \sigma = f(1/T)$. Расчетные значения для керамик BSFO представлены в табл. 1–4.

На рис. 5, *a–c* показано изменение проводимости σ_{ac} керамик BSFO в зависимости от абсолютной температуры при некоторых выбранных частотах. Видно, что замещение изменяет характер кривой проводимости с температурой, особенно при более высоких температурах. Спектр σ_{ac} был разделен на четыре области в

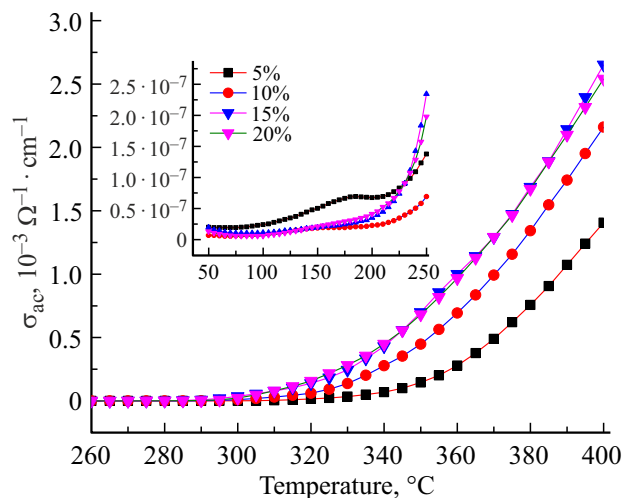


Рис. 4. Температурная зависимость *ac*-проводимости σ_{ac} керамик BSFO, измеренная на частоте 1 kHz.

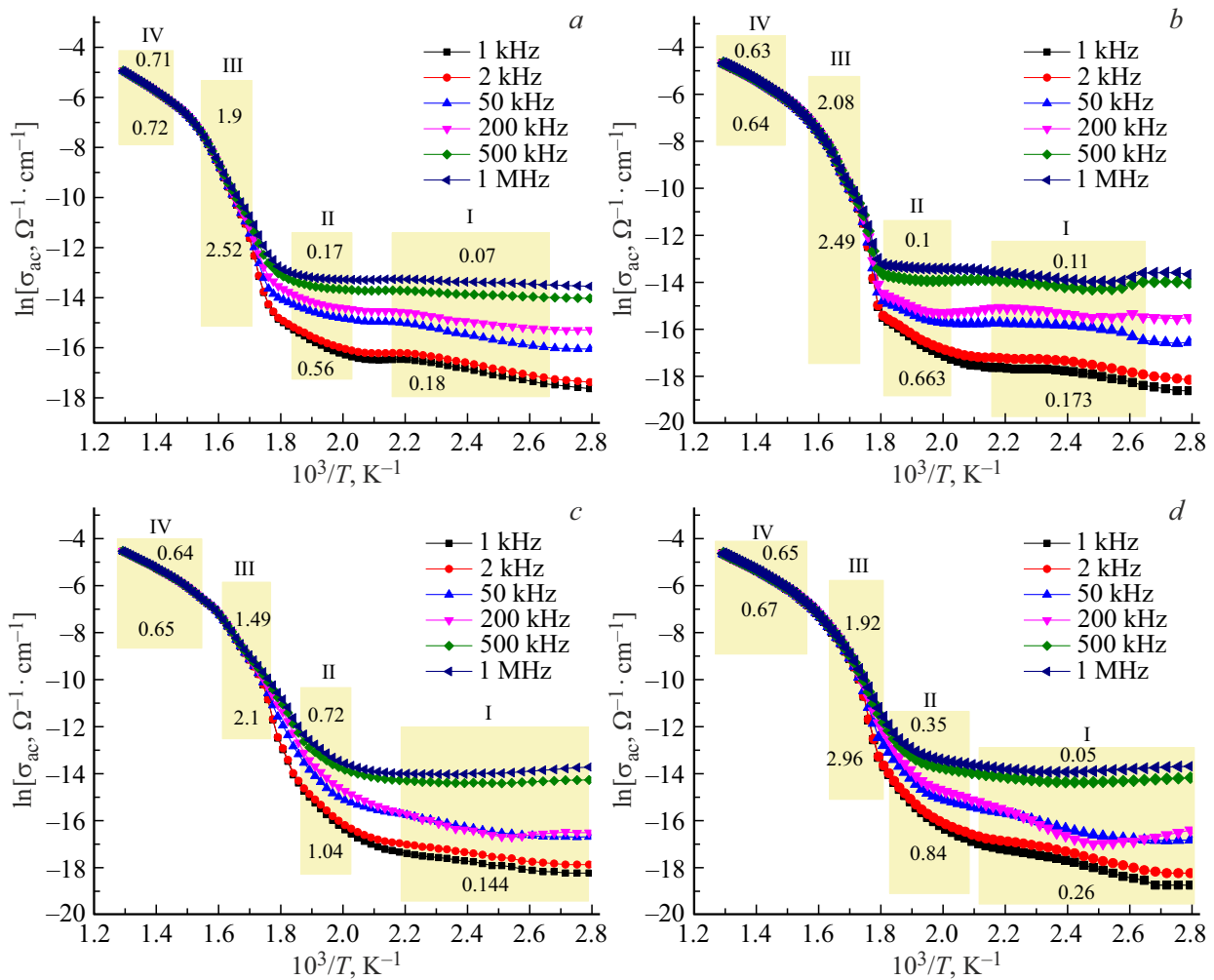


Рис. 5. Изменение проводимости σ_{ac} композиций BSFO в зависимости от обратной абсолютной температуры при некоторых выбранных частотах: *a* — BSFO-5, *b* — BSFO-10, *c* — BSFO-15, *d* — BSFO-20.

зависимости от наклона кривых $\ln \sigma_{ac} = f(1/T)$. В разных температурных областях наблюдаются различные энергии активации электропроводности переменного тока. В диапазоне температур $< 230^\circ\text{C}$ (область I) проводимость σ_{ac} увеличивается с ростом частоты, что указывает на частотно-зависимый характер. Низкие значения E_a в этой области ($\sim 0.2\text{--}0.05\text{ eV}$) характерны для электронной прыжковой проводимости при термически активированном сверхобменном взаимодействии между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах FeO_6 внутри зерен [7]. Согласно обозначениям Крёгера–Винка [9,25], генерация кислородных вакансий и их ионизация могут происходить поэтапно: $\text{O}_o^x \rightarrow \text{V}_0 \frac{1}{2} \text{O}_{2\uparrow}$; $\text{V}_0 \rightarrow \text{V}'_o + e'$; $\text{V}'_o \rightarrow \text{V}'''_o + e'$. Тогда перескоки электронов через мостик из однократно ионизированных кислородных вакансий $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{V}'_o\text{--}\text{Fe}^{2+}$ создадут электронную проводимость *n*-типа. Заряды могут перемещаться только внутри зерен проводящей фазы, которые, таким образом, становятся диполями. Поскольку прыжки электронов между Fe^{2+} и Fe^{3+} аналогичны перестройке диполей, этот процесс

также будет способствовать диэлектрической релаксации в зернах. Увеличение частоты приложенного поля усиливает прыжки носителей заряда между локализованными состояниями. Соответственно, E_a уменьшается с увеличением частоты. Это означает, что при высоких частотах для переноса носителей заряда на короткие расстояния требуется меньше энергии, чем на большие расстояния при низких частотах.

В области II спектра проводимости ($230\text{--}300^\circ\text{C}$) в диапазоне частот от 1 kHz до 1 MHz энергия активации изменяется в зависимости от степени легирования следующим образом: BSFO-5 — $0.56\text{--}0.17\text{ eV}$; BSFO-10 — $0.66\text{--}0.1\text{ eV}$; BSFO-15 — $1.04\text{--}0.72\text{ eV}$ и BSFO-20 — $0.84\text{--}0.35\text{ eV}$. Видно, что в этом переходном температурном интервале значения E_a варьируются в довольно широких пределах. Можно предположить, что как миграция одно/двукратно ионизированных кислородных вакансий с малой длиной прыжка на границах зерен, так и прыжки электронов между локализованными состояниями ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в зернах вносят вклад в

Таблица 1. Значения энергии активации керамики BSFO-5

Частота	I область	II область	III область	IV область
1 kHz	0.18	0.56	2.52	0.72
2 kHz	0.18	0.48	2.49	0.72
50 kHz	0.18	0.32	2.39	0.71
200 kHz	0.12	0.33	2.22	0.71
500 kHz	0.08	0.21	2.02	0.71
1 MHz	0.07	0.17	1.9	0.71

Таблица 2. Значения энергии активации керамики BSFO-10

Частота	I область	II область	III область	IV область
1 kHz	0.17	0.66	2.49	0.64
2 kHz	0.12	0.64	2.48	0.64
50 kHz	0.09	0.43	2.39	0.64
200 kHz	0.12	0.38	2.3	0.64
500 kHz	0.11	0.15	2.18	0.64
1 MHz	0.11	0.1	2.08	0.63

Таблица 3. Значения энергии активации керамики BSFO-15

Частота	I область	II область	III область	IV область
1 kHz	0.144	1.04	2.1	0.65
2 kHz	0.138	0.98	2.1	0.65
50 kHz	0.176	0.96	1.89	0.65
200 kHz	0.192	0.86	1.71	0.65
500 kHz	–	0.75	1.58	0.65
1 MHz	–	0.72	1.49	0.64

Таблица 4. Значения энергии активации керамики BSFO-20

Частота	I область	II область	III область	IV область
1 kHz	0.26	0.84	2.96	0.67
2 kHz	0.24	0.76	2.84	0.65
50 kHz	0.23	0.65	2.52	0.65
200 kHz	0.27	0.59	2.2	0.65
500 kHz	0.09	0.37	2	0.65
1 MHz	0.05	0.35	1.92	0.65

электротранспортные свойства BSFO, т.е. эти значения E_a свидетельствуют о смешанном ионно-поляронном механизме проводимости. Отметим, что E_a порядка 0.6 eV и выше близка к энергии активации зернограничной релаксации [26]. Известно также, что в перовскитах типа BaTiO₃ энергия активации однократно ионизированных кислородных вакансий составляет $E_a < 0.70$ eV, а для двукратно ионизированных кислородных вакансий значения $E_a \sim 1.4$ eV [27].

В диапазоне температур III (300–350°C) также наблюдается зависимость энергии активации E_a от степени легирования материала. Так, ΔE_a составляет 2.52–1.9 eV для BSFO-5; 2.49–2.08 eV для BSFO-10; 2.1–1.49 eV для

BSFO-15 и 2.96–1.92 eV для BSFO-20. Высокие значения E_a в этом температурном диапазоне были также обнаружены для керамики феррита висмута, допированной Tm (3.72–2.63 eV) [27], Dy (3.29–2.38 eV) [28], Sr (2.15 eV) [29]. Близость энергии активации к оптической ширине запрещенной зоны BFO (2.04 eV) [30] позволяет предположить, что при дальнейшем повышении температуры резкое увеличение проводимости может быть вызвано термическим возбуждением носителей заряда, пересекающих энергетическую щель [25,29]. На значительное увеличение проводимости может также влиять связь между движущимися носителями заряда и магнитными моментами вблизи температуры Нееля [27].

Как видно из рис. 5, для всех исследованных составов BSFO выше 350°C (область IV) характерно снижение скорости температурного роста σ_{ac} . Энергия активации E_a в этой области на уровне 0.6–0.7 eV имеет тенденцию к незначительному уменьшению с увеличением легирования. Прежде всего, это температурный диапазон антиферромагнитного фазового перехода, где изменяются параметры кристаллической решетки BSFO, происходит смещение позиций Bi³⁺ и Fe³⁺ при приближении к температуре Нееля, изменение угла связи между кислородными октаэдрами FeO₆, что, несомненно, приведет к изменению перекрытия орбиталей между Fe³⁺ и O²⁻. Структурные преобразования могут влиять не только на температурную зависимость концентрации носителей заряда, но и на их подвижность μ . В целом, температурная зависимость μ оказывается довольно сложной. Следует учитывать, что с ростом температуры основным механизмом рассеяния носителей заряда в слабо легированных материалах становятся оптические фононы, которые возбуждаются при температуре Дебая и выше. В этом случае подвижность μ будет уменьшаться с ростом температуры как $\sim T^{-3/2}$.

3.4. Импедансный анализ

Чтобы разделить вклад зерен и границ зерен в удельное электрическое сопротивление поликристаллической керамики, строятся графики Найквиста $Z'' = f(Z')$ при различных температурах. Действительная (Z') и мнимая (Z'') части комплексного импеданса $Z^* = Z' + jZ''$ могут быть определены из этих формул:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad Z'' = \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где $\tau = RC$ — время релаксации, ω — круговая частота.

На рис. 6 показаны спектры импеданса для керамики BSFO-5 в диапазоне температур 25–400°C, а на рис. 7 для сравнения приведены диаграммы импеданса всех составов при фиксированных температурах. На рис. 6 выделяются три области: первая соответствует температурному диапазону до 250°C и описывает диэлектрическое поведение с высоким удельным сопротивлением, вторая наблюдается при температуре около 250°C, а третья — при температуре 350°C и выше с чрезвычайно

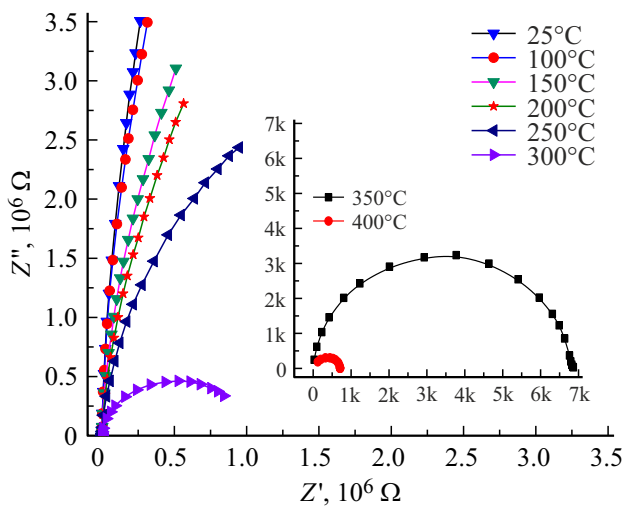


Рис. 6. Спектры импеданса для керамики BSFO-5 в диапазоне температур 25–400°C.

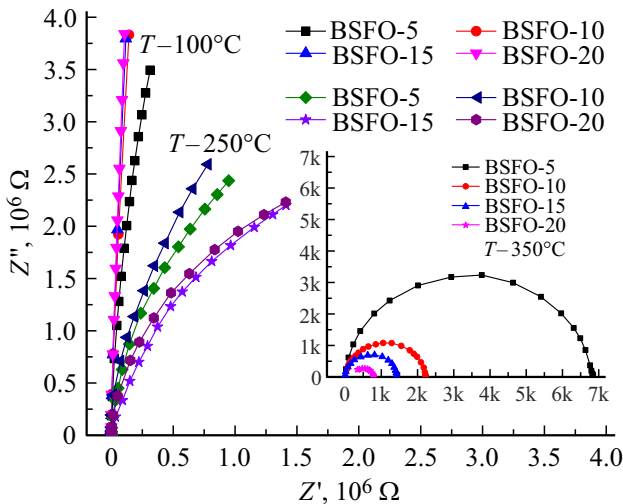


Рис. 7. Сравнение спектров импеданса для керамик BSFO при фиксированных температурах.

низким удельным сопротивлением компонентов. Видно, что диаметры полукругов уменьшаются с увеличением температуры, демонстрируя полупроводниковое поведение. В то же время, ниже 250°C графики комплексного импеданса образцов не имеют формы полного полукруга, что затрудняет их аппроксимацию в частотной области простыми эквивалентными схемами. Тем не менее, можно указать на вклад зерна образца в высокочастотной области и границ зерен в низкочастотной области.

Графики импеданса образцов при высоких температурах состоят из вдавненных полукруглых дуг, что указывает на возможность более чем одной релаксации в образце. Центры дуг также лежат ниже реальной оси Z', что указывает на наличие в образцах релаксации не дебаевского типа. Такое поведение обычно связывают

с несколькими факторами [31], такими как ориентация зерен, границы зерен, напряженно-деформированное состояние и распределение дефектов. Наблюдаемое уменьшение размера полукруглых дуг с увеличением легирования Sm при температуре 350°C и выше указывает на уменьшение сопротивления в образцах (рис. 7). Численные значения сопротивлений R на низких частотах, оцененные по точкам пересечения полукруглых дуг с осью Z', составляют порядка kΩ. Появление одной полукруглой дуги подтверждает доминирование одного механизма проводимости в данном температурном диапазоне. Это дает основание полагать, что электрические параметры не зависят от границ зерен, а проводимость образца является объемным эффектом. Это также означает, что нет дополнительных вкладов в проводимость по межкристаллитным границам, что характерно для керамических материалов. Поэтому релаксация в спектре может быть представлена только простой эквивалентной схемой с RC-цепью.

На рис. 8, a, b показаны частотные изменения действительной и мнимой частей импеданса при различных выбранных температурах для состава BSFO-5. Видно уменьшение Z' при всех температурах с увеличением частоты. Слияние спектра Z' на высоких частотах (выше 10 kHz) является следствием высвобождения пространственного заряда из-за уменьшения потенциальных барьеров [25,28]. С увеличением температуры Z' уменьшается, обеспечивая отрицательный температурный коэффициент сопротивления в области релаксации. Эта тенденция была обнаружена для всех керамик BSFO.

Спектр потерь (Z'') имеет ряд важных особенностей. Мнимая часть импеданса Z'' также релаксирует в области низких частот. Однако при температурах 300°C и выше появляются асимметричные пики, зависящие от частоты, что указывает на более сильную релаксацию при высоких температурах. Пики релаксации появляются, когда частота прыжков локализованных электронов становится порядка частоты приложенного поля. Асимметричное уширение пиков с ростом температуры указывает на наличие в образце процесса электрической релаксации под воздействием температуры [28]. С увеличением температуры положение пика Z'' смещается в сторону более высоких частот. Так, при повышении температуры с 300 до 400°C резонансная частота, соответствующая Z'_{max}, смещается из килогерцового диапазона в мегагерцовый. Таким образом, при высоких температурах и частотах пространственному заряду требуется меньше времени для релаксации. Такое поведение спектра импеданса указывает на изменение температурно-зависимого механизма переноса носителей заряда в материале.

На рис. 8, c показано сравнение параметра импеданса Z'' исследуемых составов при 350°C. Наблюдается тенденция смещения пиков с увеличением степени легирования Sm в сторону высоких частот и заметное уменьшение значения Z''_{max}.

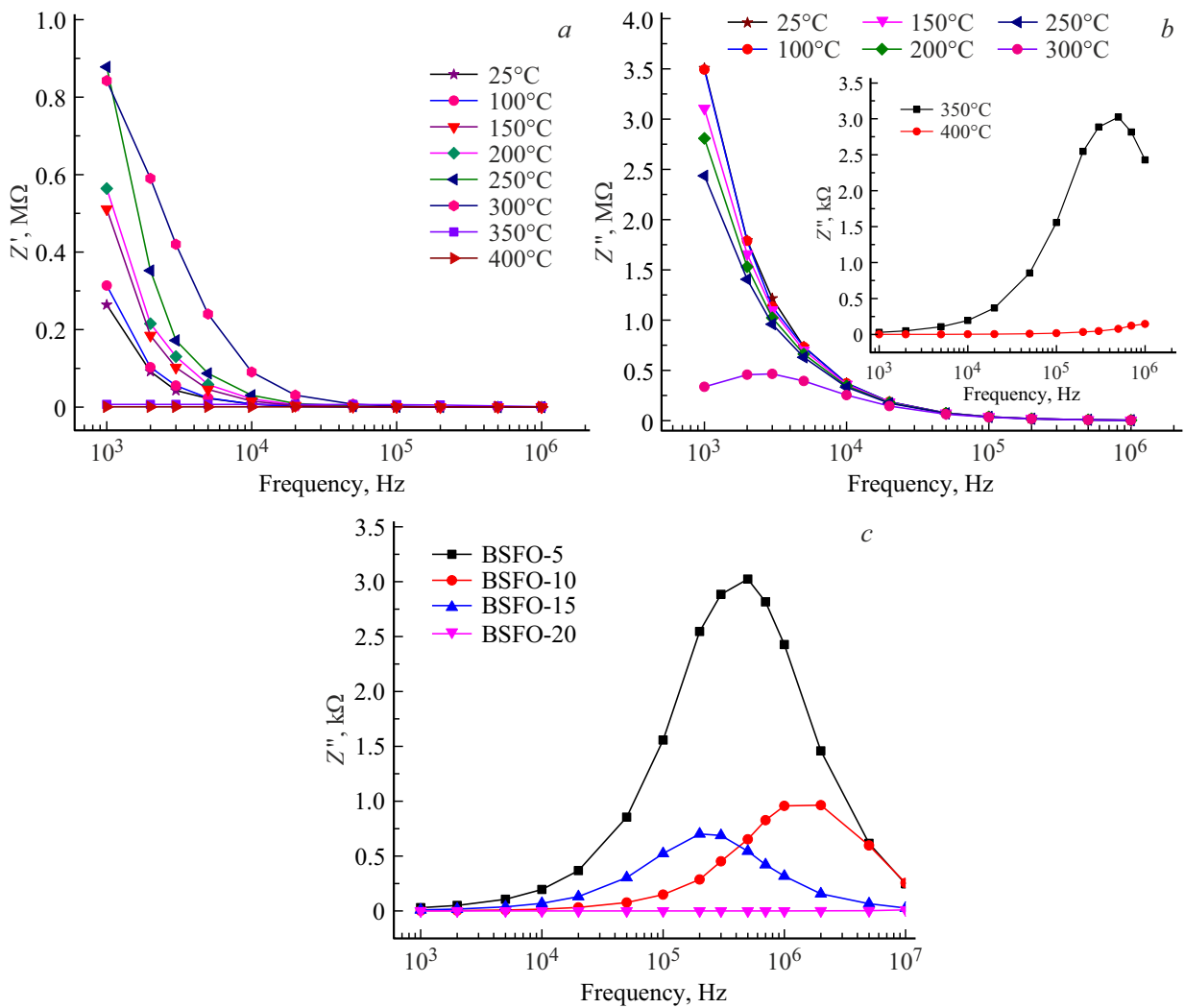


Рис. 8. Частотные изменения *a* — действительной Z' , *b* — мнимой Z'' части комплексного импеданса для BSFO-5 при различных выбранных температурах, *c* — сравнение параметра импеданса Z'' образцов BSFO при 350°C.

3.5. Частотная зависимость σ_{ac}

На рис. 9, *a* показаны частотные зависимости проводимости $\sigma_{ac}(\omega)$ при различных температурах для состава BSFO-5. Графики частотных зависимостей проводимости других исследованных составов аналогичны представленным на рис. 9. Зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$ характеризуются i) дисперсией спектров проводимости на низких частотах и их сужением на высоких частотах, соответственно, с ростом температуры; ii) появлением частотно-зависимого плато выше 300°C, расширением плато в высокочастотную область с ростом температуры.

Для изучения частотного поведения проводимости в неупорядоченных структурах при фиксированной температуре удобно использовать степенное соотношение, предложенное Джоншером [32]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 + A\omega^s, \tag{2}$$

где σ_0 — частотно-независимая часть проводимости (или dc-проводимость), коэффициент A и экспонента s — кон-

станты, зависящие от внутренних свойств и температуры материала. Член $A\omega^s$ характеризует дисперсионные явления частотной зависимости проводимости, где экспонента s ограничена значениями $0 < s < 1$. Степенная частотная зависимость $\sigma(\omega)$ указывает на прыжковый характер проводимости. Значения частотной экспоненты s определяются наклонами кривых зависимости $\ln \sigma_{ac}$ от $\ln \omega$ в частотном диапазоне, как показано на рис. 9, *a*.

На низких частотах выделяется область, не зависящая от частоты, где поступательные скачки носителей заряда на большие расстояния в течение длительного времени создают dc-проводимость. За этой областью следует область дисперсии. Показатель s ($0 < s < 0.7$) характеризует частотную область, в которой доминирует скачкообразный перенос носителей заряда на короткие расстояния (электроны в зернах и кислородные вакансии по границам зерен). Значения экспоненты s уменьшаются с ростом температуры (рис. 9, *b* и стремятся к нулю при более высоких температурах ($> 350^\circ\text{C}$). Это

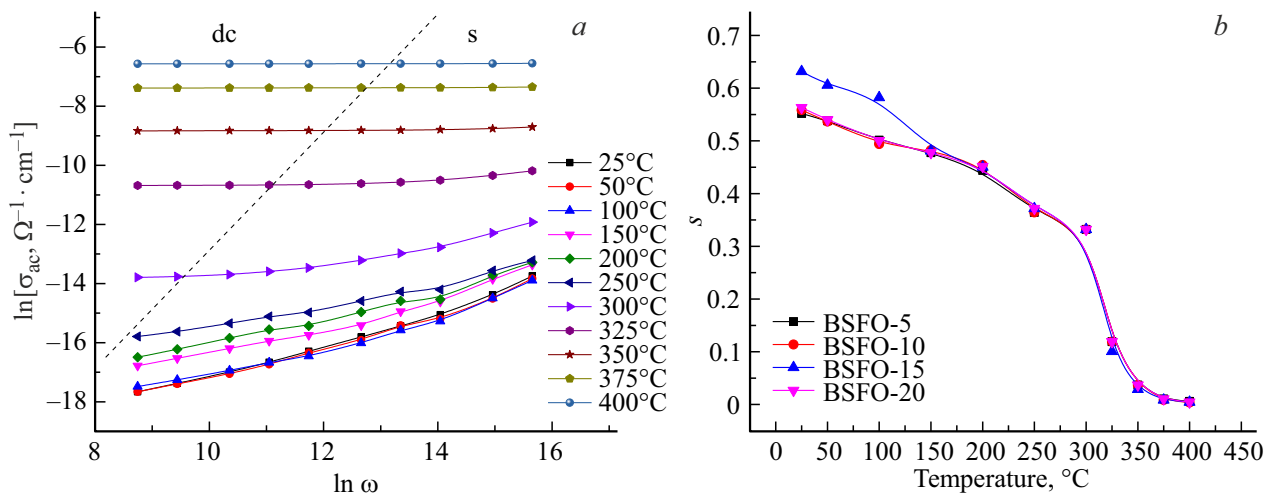


Рис. 9. *a* — частотные зависимости проводимости $\sigma_{ac}(\omega)$ при различных температурах для состава BSFO-5; *b* — уменьшение экспоненты s с ростом температуры согласно модели коррелированных барьерных скачков (СВН).

указывает на наличие dc-проводимости при высоких температурах также и в области высоких частот.

Такое поведение $s(T)$ в уравнении (2) связано с прыжковым механизмом в представлениях модели коррелированных барьерных прыжков (СВН) для ac -проводимости, разработанной Эллиотом [33] для одновременных двухэлектронных прыжков над кулоновским барьером W_M , разделяющим два дефектных центра. Согласно модели СВН, показатель s должен уменьшаться с ростом температуры, что и наблюдается в наших исследованиях. В этой модели частотный показатель s выражается следующим соотношением:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M + kT \ln(\omega\tau_0)}, \quad (3)$$

где W_M — максимальная высота барьера (W_M определяется как энергия, необходимая для перемещения носителя заряда с одного участка на другой), τ_0 — эффективное время релаксации, которое имеет порядок периода колебаний атомов ($\tau_0 = 10^{-13}$ с). В первом приближении (3) дает простое выражение для индекса частоты s :

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что W_M уменьшается с ростом температуры, что соответствует уменьшению показателя s . Это приведет к увеличению числа свободных носителей заряда, которые могут перескочить через барьер, и, следовательно, к увеличению проводимости. Энергия связи носителей в их локализованных состояниях W_M , определенная из температурной зависимости показателя s для состава BSFO-5 при температурах 300, 350 и 400°C, составила 0.44, 0.33 и 0.07 eV соответственно. Резкое падение значений W_M вблизи температуры Нееля T_N приводит к изменению механизма проводимости с трансформацией ac -проводимости в dc-проводимость в зернах.

4. Заключение

Исследованы структура, диэлектрические свойства и электропроводность керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$), полученной по технологии искрового плазменного спекания нанопорошка. Рентгеновская дифракция показала образование в составе с $x = 0.1$, наряду с ромбоэдрической фазой $R3c$, орторомбической фазы $Pbam$. Установлено, что замена самария улучшает диэлектрические свойства ϵ_r и $\tan \delta$, а допированный висмутом феррит в орторомбических фазах $Pbam$ и $Pnma$ имеет более высокие значения проницаемости, чем в ромбоэдрической фазе $R3c$. Обнаружено уменьшение токов утечки с увеличением концентрации Sm при температурах до 300°C. На основе анализа графиков Найквиста и частотно-температурных зависимостей импеданса был установлен не дебайевский тип релаксационного процесса в образцах. Анализ частотной зависимости проводимости $\sigma_{ac}(\omega)$ при различных температурах проведен на основе универсального степенного закона Джоншера $\sigma \sim \omega^s$. Показано, что с ростом температуры показатель s уменьшается и при высоких температурах $> 350^\circ\text{C}$ стремится к нулю. Такое поведение $s(T)$ ассоциируется с прыжковым механизмом в представлениях модели коррелированных барьерных прыжков (correlated barrier hopping (CBH)).

Благодарности

Авторы благодарны М.Р. Джамалудинову за помощь в решении технологических вопросов.

Финансирование работы

Данное исследование финансировалось Российским научным фондом (РНФ) в рамках проекта № 23-22-00130.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [2] S.M. Yakout. *J. Supercond. Nov. Magn.* **342**, 34, 317 (2021).
- [3] N.A. Spaldin, R. Ramesh. *Nat. Mater.* **183**, 18, 203 (2019).
- [4] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang. *Prog. Mater. Sci.* **84**, 335 (2016).
- [5] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1 (2005).
- [6] Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak. *J. Alloys Compd.* **527**, 157 (2012).
- [7] B. Deka, S. Ravi, D. Pamu. *Ceram. Int.* **43**, 16580 (2017).
- [8] T. Durga Rao, A. Kumari, M.K. Niranjana, S. Asthana. *Phys. B Condens. Matter.* **448**, 267 (2014).
- [9] J. Kolte, P.H. Salame, A.S. Daryapurkar, P. Gopalan. *AIP Adv.* **5**, 097164 (2015).
- [10] Z. Yan, K.F. Wang, J.F. Qu, Y. Wang, Z.T. Song, S.L. Feng. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082906 (2007).
- [11] J.P. Liu, Z.L. Lv, Y.X. Hou, L.P. Zhang, J.P. Cao, H.W. Wang, W.B. Zhao, C. Zhang, Y. Bai, K.K. Meng, X.G. Xu, J. Miao. *Ceram. Int.* **48**, 17328 (2022).
- [12] S.A. Sadykov, N.M.R. Alikhanov, S.N. Kallaev, M.K. Rabadanov, D.K. Palchaev, Z.K. Murlieva, R.M. Emirov. *Phys. Solid State.* **61**, 2069 (2019).
- [13] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. *J. Alloys Compd.* **555**, 101 (2013).
- [14] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [15] E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 012906 (2015).
- [16] S. Pattanayak, R.N.P. Choudhary, P.R. Das. *Electron. Mater. Lett.* **10**, 165 (2014).
- [17] H. Dai, Z. Chen, T. Li, Y. Li. *J. Rare Earths.* **30**, 1123 (2012).
- [18] S.G. Nair, J. Satapathy, N.P. Kumar. *J. Alloys Compd.* **895**, 162599 (2022).
- [19] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, A.L. Zheludkevich, O.V. Ignatenko, M.V. Silibin, V.V. Sikolenko. *Phys. Solid State.* **58**, 1590 (2016).
- [20] L. Li, H. Qin, L. Zhang, J. Hu. *RSC Adv.* **6**, 60967 (2016).
- [21] T. Wang, X.L. Wang, S.H. Song, Q. Ma. *Ceram. Int.* **46**, 15228 (2020).
- [22] F. Zhang, X. Zeng, D. Bi, K. Guo, Y. Yao, S. Lu. *Mater.* **11**, 2208 (2018).
- [23] H. Singh, K.L. Yadav. *Ceram. Int.* **41**, 9285 (2015).
- [24] C.G. Koops. *Phys. Rev.* **83**, 1, 121 (1951).
- [25] K. Auromun, R.N.P. Choudhary. *Ceram. Int.* **45**, 20762 (2019).
- [26] A.R. Makhdoom, M.J. Akhtar, R.T.A. Khan, M.A. Rafiq, M.M. Hasan, F. Sher, A.N. Fitch. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 256 (2013).
- [27] S. Kumari, N. Ortega, A. Kumar, S.P. Pavunny, J.W. Hubbard, C. Rinaldi, G. Srinivasan, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **117**, 114102 (2015).
- [28] L. Thansanga, A. Shukla, N. Kumar, R.N.P. Choudhary. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 21337 (2021).
- [29] B. Kaur, L. Singh, V.A. Reddy, D.-Y. Jeong, N. Dabra, J.S. Hundal. *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**, 4120 (2016).
- [30] N.M.R. Alikhanov, M.K. Rabadanov, F.F. Orudzhev, S.K. Gadzhimagomedov, R.M. Emirov, S.A. Sadykov, S.N. Kallaev, S.M. Ramazanov, K.G. Abdulvakhidov, D. Sobola. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 13323 (2021).
- [31] A.K. Roy, K. Prasad, A. Prasad. *ISRN Ceram.* 1–12 (2013).
- [32] A.K. Jonscher. *Nature* **267**, 673 (1977).
- [33] S.R. Elliott. *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).

Редактор Т.Н. Василевская