

06

Особенности диэлектрических свойств нанокристаллического феррита висмута

© Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, С.А. Садыков, М.Х. Рабаданов,
Ж.Х. Мурлиева, С.Н. Каллаев, А.Ф.А. Табит, Р.М. Эмиров

Дагестанский государственный университет, Махачкала
Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
E-mail: dairpalchaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2014 г.

Приведены результаты синтеза нанокристаллического феррита висмута, осуществляемого в один этап. Показано, что температурные и частотные зависимости диэлектрических свойств образцов, изготовленных путем холодного прессования полученного порошка, существенно отличаются от свойств микрокристаллического феррита висмута, изготовленного по обычной керамической технологии.

Классический мультиферроик — феррит висмута обладает большим разнообразием свойств благодаря реализации в нем всех типов магнитоэлектрических взаимодействий, чем обусловлены его многочисленные практические приложения в различных областях — от спинтроники и фотоники до медицины [1]. В то же время получение этого материала твердофазным синтезом представляет собой крайне сложную задачу, поскольку система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется образованием 3 промежуточных фаз: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Поэтому получить монофазный состав BiFeO_3 этим методом можно только в узкой области температур, составов и давления кислорода [2]. Более того, оказалось, что востребованные на практике магнитоэлектрические свойства феррита висмута в обычных условиях проявляются при подавлении пространственно-модулированной спиновой циклоиды с периодом 62 nm. С этой целью BiFeO_3 получают в наноструктурированном состоянии (тонкие пленки, наночастицы, наноструктурированная керамика) [1,3–5], с размерами частиц меньше размера периода циклоиды, допируют редкоземельными элементами [6–8] или используют сильные магнитные поля [1]. При нарушении спиновой структуры, задаваемой циклоидой, феррит висмута переходит из антиферромагнитного состоя-

ния в ферромагнитное. Из вышеперечисленных наиболее эффективным является метод получения этого материала в наноструктурированном состоянии, так как отпадает необходимость в сильных магнитных полях. Допирование феррита висмута редкоземельными элементами с высокой долей вероятности может привести к изменению сегнетоэлектрических характеристик, поскольку примеси способны исказить исходную симметрию элементарной ячейки и повлиять на связь магнитной и электрической подсистем. В работе [5] установлено, что с уменьшением размеров частиц намагниченность образца возрастает, обеспечивая при этом линейность магнитоэлектрического эффекта.

Нанокристаллический порошок феррита висмута нами был синтезирован методом химической технологии — сжиганием нитрат-органических прекурсоров [9]. Этот метод, в отличие от приведенных в [5,7], позволяет в один этап получить почти 100%-ную нанокристаллическую фазу соединения BiFeO_3 . Дифракционный анализ и оценка дисперсности порошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. Исследования морфологии на сканирующем зондовом микроскопе LEO-1450 с EDX-анализатором INCA Energy показали, что полученный порошок представляет собой агломераты частиц с размерами от 35 до > 10 nm и аморфной фазы. Такие же размеры частиц показывает анализ дифрактограммы. Как и следовало ожидать, полученный нанокристаллический феррит висмута с указанной дисперсностью обладает явным ферромагнетизмом.

На рис. 1 приведены результаты дифракционного анализа. Пики на дифрактограмме хорошо совпадают со значениями пиков для BiFeO_3 из стандартной базы данных PAN-ICSD PANalytical, за исключением небольших пиков при углах $\sim 2\theta \approx 28$ и 35.5 . Эта фаза не идентифицируется той же базой данных. При прокаливании порошка при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ в этой области появляются пики фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Интенсивность этих пиков возрастает с повышением температуры прокаливания. Это связано с возрастанием ее содержания до $\sim 10\%$ в результате рекристаллизации частиц этой фазы размерами менее 10 nm. Рост частиц, видимо, осуществляется за счет аморфной фазы, которая обогащается висмутом. Результаты дифференциального термического анализа на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH показали, что до температуры перехода нанокристаллического феррита висмута из α - в β -кристаллическую фазу (826°C) наличие других фаз не обнаруживается. Наблюдается лишь

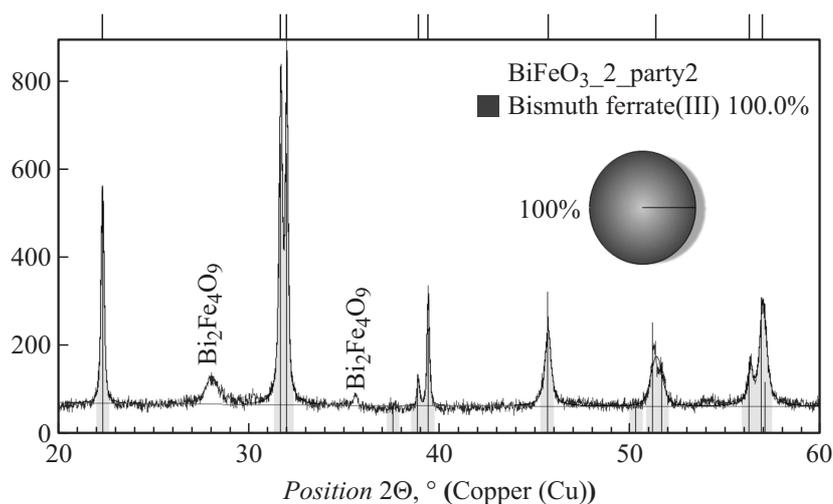


Рис. 1. Дифрактограмма нанокристаллического образца с совпадениями пиков BiFeO_3 из базы данных PAN-ICSD и фазовая диаграмма с содержанием фаз Phase Bismuth Ferrate(III): Weight fraction/%:100.0.

перегиб при температурах ($350\text{--}400^\circ\text{C}$) магнитного фазового перехода BiFeO_3 . После нагревания до 950°C появляется фаза силленита, соответствующая $\alpha\text{--}\gamma$ -переходу при 723°C [2].

Исследования диэлектрических свойств проводились на плоских конденсаторах размерами: диаметр 4 mm, толщина 0.6 mm, полученных путем холодного прессования нашего нанокристаллического порошка под давлением ~ 1 GPa и микроструктурного образца, изготовленного по керамической технологии [10]. Контакты наносились серебряной пастой марки SP-40+ Water Based Silver Ink.

На рис. 2 приведены результаты исследования электроемкости и диэлектрических потерь образца из нанопорошка, полученного нами и изготовленного по обычной керамической технологии, в зависимости соответственно от частоты и температуры. Существенное расхождение наблюдаемых свойств этих образцов может быть связано как с различием дисперсности частиц, так и с состоянием границ между этими частицами. При прессовании порошка, представляющего собой агломераты

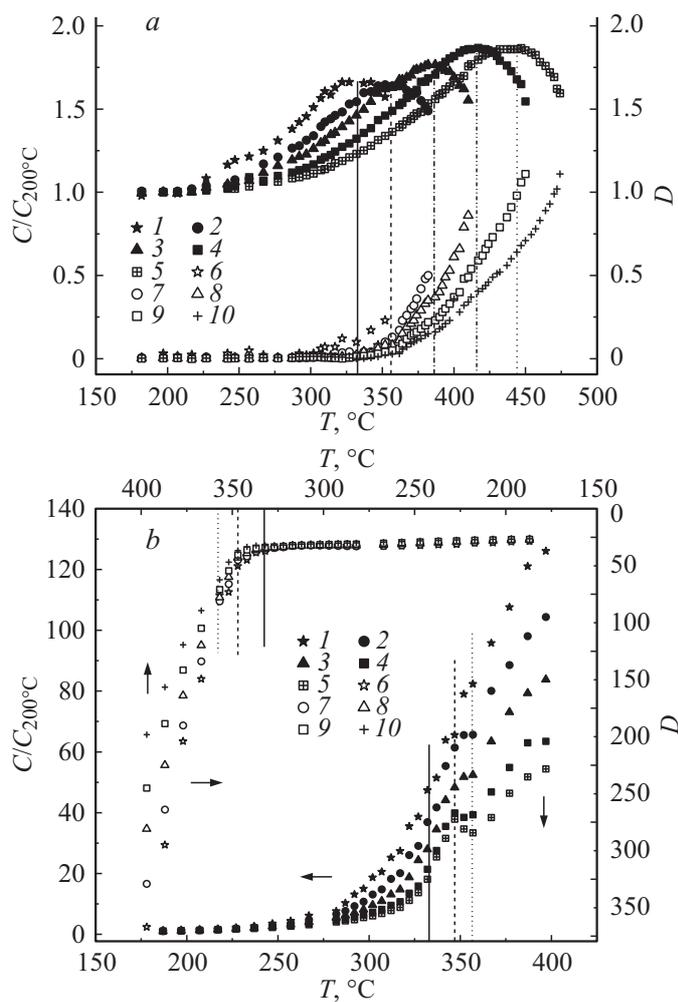


Рис. 2. Температурная зависимость относительной электроемкости (1 — 500 Hz, 2 — 1 kHz, 3 — 2 kHz, 4 — 5 kHz, 5 — 10 kHz) и потерь (6 — 500 Hz, 7 — 1 kHz, 8 — 2 kHz, 9 — 5 kHz, 10 — 10 kHz) для нанокристаллического (а) и микрокристаллического (b) образцов.

наночастиц BiFeO_3 и аморфной фазы, последняя располагается между наночастицами различных размеров и обеспечивает сцепление между ними. В образце, полученном по обычной технологии, частицы BiFeO_3 размерами менее $2 \mu\text{m}$ связаны между собой в результате диффузионного спекания при температуре $\sim 870^\circ\text{C}$ в течение 3 h. В работе [5] была исследована зависимость реальной части диэлектрической проницаемости от размера наночастиц BiFeO_3 на одной частоте и показано, что с уменьшением размера частиц диэлектрическая проницаемость при прочих равных условиях возрастает. Изменение размеров частиц от 11 до 29 nm достигалось прокаливанием нанопорошка на воздухе и в среде кислорода при температурах $450\text{--}600^\circ\text{C}$. Образцы для исследования диэлектрической проницаемости получались [5] спеканием порошков при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ ($\sim 700 \text{ K}$) после их прессования. Измерения проводились на частоте 10 kHz при охлаждении от 640 K. Сведений об изменении свойств образцов после измерений в [5] не приводится. Технология получения образцов в этой работе сходна с технологиями получения исследуемых нами образцов в плане размера частиц и процесса спекания. Спекание осуществлялось при относительно низких температурах, поэтому явной рекристаллизации не происходит, но частицы могут быть сцеплены прочными мостиками.

Исследования температурной и частотной зависимостей как нанокристаллического, так и микрокристаллического образцов нами проводились при нагревании до 650°C и охлаждении до комнатных температур. Результаты воспроизводились в пределах погрешностей измерений соответствующих параметров. При повторных измерениях частотная дисперсия, наблюдаемая в первой серии измерений, воспроизводилась с небольшим уменьшением максимального значения электроемкости (\sim на 20%) для каждой частоты. При низких температурах значения электроемкости возвращались к исходным. Изменение максимальных значений, видимо, связано с тем, что при нагревании до температуры 650°C происходит рекристаллизация и частичное спекание наночастиц.

На рис. 2 приведены результаты температурной и частотной зависимостей относительной электроемкости (отнесенной к электроемкости при 200°C , где значение электроемкости на любой частоте еще оставалось постоянным) и потерь, полученные при нагревании. Как видно из рис. 2, *a* для нанокристаллического образца наблюдается явная частотная дисперсия электроемкости с возрастанием и уходом

максимума в область высоких значений частоты и температуры соответственно. Выражение, описывающее связь электроемкости с частотой, представляется в виде

$$C/C_{200} = 1.875 - 0.296 \exp(-\omega/2.25). \quad (1)$$

Согласно (1), максимальное изменение этой зависимости приходится на частоту 2.25 kHz. После значения $C/C_{200} = 1.77$ зависимость переходит в состояние насыщения при частотах до 10 kHz с тенденцией уменьшения этого значения при частотах 50–100 kHz, как показали последующие измерения. Ход полученной зависимости при низких частотах противоположен тому, который наблюдается обычно [11] для моно- и микрокристаллических сегнетоэлектриков (см. рис. 2, *b*) при переходе из сегнето- в парафазу, в том числе для феррита висмута — уменьшение диэлектрической проницаемости с повышением частоты (дебаевская релаксация при низких частотах). Такой переход в феррите висмута в виде аномалии провоцируется в некоторой области температур вблизи температуры Нееля (643 K) [6]. Эта аномалия, задолго до температуры Кюри (1103 K), вызвана сегнетоэластической деформацией в результате искажения решетки и изменения сегнетоэлектрического состояния при этих температурах [6]. Ферромагнитный переход для наночастиц, так же как и антиферромагнитный, сопровождается особенностями на температурной зависимости диэлектрических свойств [5]. В нашем случае эффект роста зависимости C/C_{200} от температуры, а затем его насыщения происходит в области (от ~ 250 до 500°C) отклонения зависимости дифференциального термического анализа (ДТА) от регулярного его характера. Область температур, на которую приходится отклонение зависимости ДТА, согласуется с результатами исследования теплоемкости [10,12]. В области парамагнитного состояния наблюдается обычное поведение — снижение значений максимума электроемкости с повышением частоты. Заметим, что значение электроемкости нанокристаллического образца при комнатных температурах уменьшается в 2 раза с повышением частоты от 100 Hz до 10 kHz, а далее насыщается так же, как и в работе [13]. Ниже 100 Hz результаты были неустойчивы. Наблюдаемая аномальная частотная дисперсия характерна для области, на которую приходится максимум, где активизируется процесс магнитного перехода.

Зависимость температуры максимума значений C/C_{200} (на рис. 2, *a* указаны линиями) от частоты в области интенсификации процессов магнитного перехода описывается выражением

$$T_{\max} = 444.46 - 127.64 \exp(-\omega/2.78). \quad (2)$$

Частота 2.78 kHz соответствует температуре 397°C, выше которой зависимость электроемкости переходит в состояние насыщения. Эта температура близка к температуре магнитного перехода на температурных зависимостях теплоемкости [10,12] и отклонения наших результатов ДТА от регулярного характера. Первое слагаемое в (2) — значение для предела высоких частот. При температурах, близких к $\sim 444^\circ\text{C}$, на частотах 50 и 100 kHz наблюдаются скачки электроемкости. В пределе низких частот T_{\max} имеет значение $\sim 316^\circ\text{C}$. На эту температуру приходился максимум на частоте 200 Hz. В данной работе мы приводим результаты на частоте от 500 Hz, начиная с которой получаемые результаты были устойчивы.

На рис. 2, *b* приведены результаты аналогичных исследований электроемкости и диэлектрических потерь (с указанием соответствующих шкал) микрокристаллического образца феррита висмута. Как видно, в области от ~ 330 до 360°C на кривой $C/C_{200} = f(T)$ наблюдается отклонение от регулярного характера зависимости в виде перегиба. Аномальное поведение C/C_{200} здесь наблюдается в более узком интервале температур из области магнитного перехода, по сравнению с нанокристаллическим образцом, более того, сдвига максимума в область высоких значений температуры не наблюдается. С повышением частоты электроемкость снижается, при этом для всех частот максимум перегиба приходится на $\sim 347^\circ\text{C}$. Сужение области магнитного перехода, где наблюдается аномалия в микрокристаллическом образце, видимо, связано с прочным сцеплением частиц в результате их спекания при температуре $\sim 870^\circ\text{C}$. Такой же эффект наблюдается и при спекании наночастиц ($\sim 450^\circ\text{C}$), но область температур, на которую приходится перегиб, шире на $\sim 50^\circ\text{C}$ [5]. После спекания частиц, для сегнетоэластического эффекта необходимы более интенсивные процессы перехода из ферро- в парамагнитное состояние, которые происходят до температуры магнитного перехода ($\sim 350^\circ\text{C}$). Тогда как для нанокристаллического образца, не подвергнутого спеканию, аномалия „растянута“ вплоть до полного перехода в парамагнитное состояние ($\sim 500^\circ\text{C}$).

Для микрокристаллического образца (рис. 2, *b*) вплоть до 330°C потери на всех частотах не наблюдаются. Они возникают начиная с 347°C, при возникновении сегнетоэластического эффекта и существенно возрастают выше 357°C. В нанокристаллическом образце (рис. 2, *a*) потери на частоте –500 Hz возникают при 300°C, а с повышением частоты начало потерь смещается в область высоких температур и на частоте 10 kHz приходится на 350°C.

Таким образом, как показали наши исследования, на особенности диэлектрических свойств феррита висмута оказывают влияние как размеры частиц, так и степень их спекания. С уменьшением размеров частиц повышается сегнетоэластический эффект, вызванный магнитным переходом, т.е. магнитоэлектрическая связь возрастает. В случае слабого сцепления частиц аномалии сегнетоэластического эффекта наблюдаются вплоть до полного перехода в парамагнитное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 2560 „Структура и особенности проводимости металлов, оксидов с перовскитной структурой, твердых и расплавленных электролитов“ и программы стратегического развития ФГБОУ ВПО „Дагестанский государственный университет“.

Список литературы

- [1] Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 186. № 2. С. 593–620.
- [2] Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2012. V. 2 (5). С. 146–167.
- [3] Chang H., Yuan F., Shih C. et al. // J. Nanoscale Research Letters. 2012. N 7. P. 435.
- [4] Chen Z., Zhan G., Xin H. et al. // J. Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46. P. 309–314.
- [5] Manzoor A., Hasanain S.K., Mumtaz A. et al. // J. Nanopart. Res. 2012. N 14. P. 1310.
- [6] Cheng Z.X., Li A.H., Wang X.L. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07E507.
- [7] Shariq M., Kaur D., Chandel V.S. et al. // Materials Science-Poland. 2013. V. 31 (3). P. 471–475.
- [8] Rajasree D., Tanushree S., Mandal K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 455 002–455 012.
- [9] Фараджева М.П., Палчаев Д.К., Табит А.Ф. и др. // Вестник ДГУ. 2014. В. 1. С. 43–47.

- [10] *Каллаев С.Н., Омаров З.М., Митаров Р.Г. и др. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. С. 475–483.*
- [11] *Lu J., Gunther A., Schrettle F. et al. // J. Eur. Phys. B. 2010. V. 75. P. 451–460.*
- [12] *Денисов В.М., Волков Н.В., Иртюго Л.А. и др. // ФГТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1234–1236.*
- [13] *Arya G.S., Negi N.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 095 004 (8 p.)*