

Синтез и физические свойства сегнетомагнетика $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$

© О.Н. Иванов, Е.А. Скрипченко, А.П. Чумаков

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: olniv@mail.ru,
katrin_skrptch@mail.ru,
chumakov8a@mail.ru

В интервале температур 300–900 К исследованы диэлектрические, упругие и неупругие свойства керамического сегнетоэлектрика $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$. Обнаруженные аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, модуля сдвига и внутреннего трения свидетельствуют о существовании в исследованном соединении структурного фазового перехода при температуре ~ 700 К. Предполагается, что он является собственным сегнетоэлектрическим, несобственным сегнетоэластическим фазовым переходом второго рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16418).

PACS: 77.84.Dy, 77.22.Ch, 77.22.Gm

1. Введение

Сегнетомагнетики — вещества, сочетающие в себе одновременно свойства сегнетоэлектриков (антисегнетоэлектриков) и ферромагнетиков (антиферромагнетиков), — традиционно являются одними из самых интересных объектов исследования в физике твердого тела [1]. Неослабевающий интерес к исследованию сегнетомагнетиков обусловлен в первую очередь возможной взаимосвязью в этих соединениях электрической и магнитной подсистем. Подобная взаимосвязь может привести к ряду уникальных физических эффектов (например, к магнитоэлектрическому эффекту). Соединение $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$, впервые синтезированное авторами работ [2,3], является новым и малоизученным представителем класса сегнетомагнетиков. Согласно [2,3], это соединение имеет слоистую (трехслойную) перовскитоподобную структуру, которую можно представить как состоящую из слоистого (двухслойного) сегнетоэлектрика $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и сегнетомагнетика BiFeO_3 . Можно ожидать, что соединение $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ будет в температурной области существования твердой фазы претерпевать фазовые переходы (как структурные сегнетоэлектрические, так и магнитные).

Целью настоящей работы является обнаружение и исследование фазовых переходов в керамическом соединении $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ на основе изучения температурной эволюции структурно-чувствительных диэлектрических, а также упругих и неупругих свойств.

2. Приготовление образцов и методы исследования

Керамическое соединение $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ синтезировали из смеси порошков Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 и SrCO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении, по технологии, предложенной в [2], которая основана на пятикратном

обжиге в атмосфере воздуха при температурах 1173, 1223, 1273, 1323 и 1373 К. Время обжига на каждой стадии составляло 2 h, после каждой стадии проводили промежуточное перемальвание. Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-4.0 на CuK_α -излучении, подтвердил, что синтезированный материал на самом деле представляет собой соединение $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$, следов других фаз обнаружено не было.

Диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость ϵ и диэлектрические потери $\text{tg } \delta$) исследовались с помощью автоматического моста E7-12 на частоте 1 MHz на образцах в форме пластинок площадью $\sim 75 \text{ mm}^2$ и толщиной $\sim 1 \text{ mm}$ с электродами, изготовленными из серебряной пасты. Упругие (модуль сдвига G) и неупругие (внутреннее трение Q^{-1}) свойства изучались с помощью установки на основе обратного крутильного маятника [4] на частоте $\sim 10 \text{ Hz}$ при амплитуде деформации $\sim 10^{-4}$ на образцах в форме прямоугольных брусков размером $20 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. Все эксперименты были выполнены в интервале температур 300–900 К в режиме непрерывного нагревания со скоростью $\sim 1 \text{ K/min}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При исследовании температурной эволюции диэлектрических свойств образца $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ в окрестности температуры ~ 700 К были обнаружены аномальные изменения как диэлектрической проницаемости, так и диэлектрических потерь (рис. 1). Так, температурная зависимость ϵ проходит через четко выраженный асимметричный пик с максимальным значением $\epsilon_{\text{max}} \approx 325$, пику ϵ соответствует ступенчатое изменение температурной зависимости $\text{tg } \delta$. Как правило, наличие пика на зависимости $\epsilon(T)$ характерно для сегнетоэлектрического фазового перехода, и температура, соответствующая

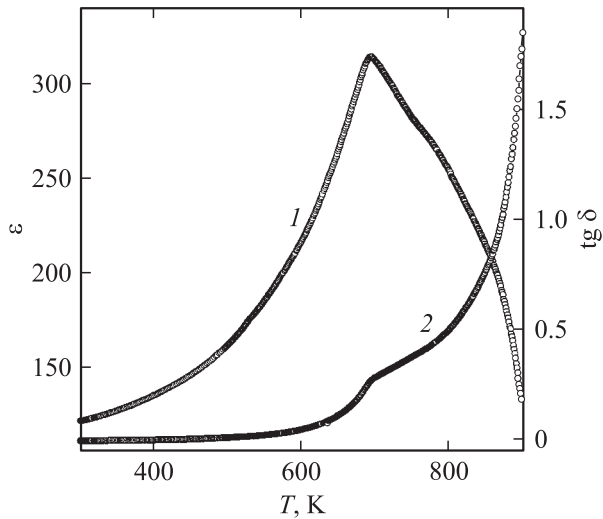


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и диэлектрических потерь (2) для керамического соединения $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$.

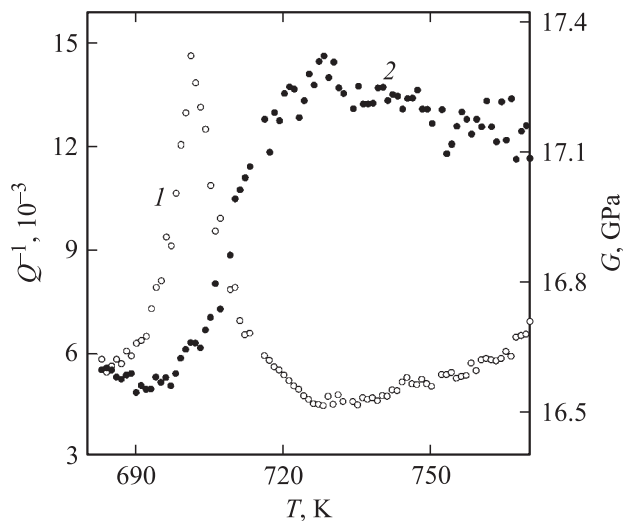


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения (1) и модуля сдвига (2) для керамического соединения $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

ющая значению ε_{\max} , является сегнетоэлектрической температурой Кюри. Следовательно, можно предположить, что соединение $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ при температуре $T_c \approx 700$ К претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход. Анализ температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости показал, что как непосредственно выше температуры Кюри в температурном интервале $T - T_c \approx 100$ К, так и непосредственно ниже температуры Кюри в температурном интервале $T_c - T \approx 200$ К зависимость $\varepsilon(T)$ хорошо согласуется с законом Кюри–Вейсса, как это и предсказывается на основе термодинамического описания собственно-

го сегнетоэлектрического фазового перехода [1]. Этот факт является дополнительным подтверждением того, что обнаруженная в $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ при температуре ~ 700 К аномалия диэлектрической проницаемости связана с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Оценки постоянных Кюри–Вейсса дали значения $C_{\text{CW}}^+ = 1.51 \cdot 10^5$ К для параэлектрической фазы при $T > T_c$ и $C_{\text{CW}}^- = 0.63 \cdot 10^5$ К для сегнетоэлектрической фазы при $T < T_c$. Отношение $C_{\text{CW}}^+/C_{\text{CW}}^- = 2.4$, что хорошо согласуется с теоретическим значением, полученным для собственного сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода, при учете поправки на адиабатичность процесса при измерении диэлектрической проницаемости на высоких ($\geq 10^4$ Hz) частотах [5].

Для получения дополнительной информации о поведении соединения $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе были выполнены измерения внутреннего трения и модуля сдвига. Температурные зависимости Q^{-1} и G для интервала температур от 680 до 770 К показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, фазовый переход из высокотемпературной в низкотемпературную фазу сопровождается ступенчатым уменьшением упругости. Такое поведение характерно для несобственных сегнетоэластических фазовых переходов [6]. Обнаруженное в эксперименте уменьшение модуля сдвига в низкотемпературной фазе может быть обусловлено двумя причинами.

1) Как правило, низкотемпературная фаза является одновременно и более низкосимметричной по сравнению с высокотемпературной фазой. Известно, что при переходе в низкосимметричную фазу упругие модули уменьшаются.

2) Известно, что сегнетоэластическая фаза разбивается на систему упругих доменов, границы между которыми могут перемещаться под действием механического напряжения, что приводит к появлению нового вклада в деформацию в низкотемпературной фазе.

Кроме того, было установлено, что на температурной зависимости внутреннего трения наблюдается достаточно острый и симметричный пик в окрестности температуры Кюри. Наличие такого пика также является характерной особенностью твердого тела, испытывающего структурный фазовый переход. Конкретный механизм потерь механической энергии при фазовом переходе определяется родом фазового перехода и состоянием реальной структуры исследуемого материала и в настоящей работе идентифицирован не был.

Необходимо отметить, что при температурах ниже T_c на температурных зависимостях внутреннего трения и модуля сдвига также были обнаружены аномалии, связанные, возможно, как с магнитными фазовыми переходами, так и с другими (помимо обнаруженного при $T_c \approx 700$ К) структурными сегнетоэлектрическими или антисегнетоэлектрическими фазовыми переходами в $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$. Установление природы этих аномалий является следующим этапом исследований.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [2] A. Srinivas, F. Boey, T. Sritharan, Wan Kim Dong, Sun Hong Kug. *Ceramics International* **30**, 7, 1427 (2004).
- [3] A. Srinivas, F. Boey, T. Sritharan, Dong Wan Kim, Kug Sun Hong, S.V. Suryanarayana. *Ceramics International* **30**, 7, 1431 (2004).
- [4] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1718 (1979).
- [5] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [6] S.A. Gridnev, E.V. Ukhin, I.P. Raevsky. *Ferroelectrics* **65**, 1164 (2001).