

Влияние состава на атомную структуру образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

© З.А. Самойленко,¹ Н.Н. Ивахненко,^{1,2} Е.И. Пушенко,¹ В.Я. Сычева,¹ Н.А. Леденев,³ А.В. Пашенко³

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 83114 Донецк, Украина

² Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, 83050 Донецк, Украина

³ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 03028, Киев, Украина
e-mail: yulduz19.77@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2020 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2020 г.

Принято к публикации 22 ноября 2020 г.

Проанализирована атомная структура в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ от изменения концентрационного состава иттрия при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$. Образцы получены методом быстрого жидкого спекания с помощью обычной реакции в твердом состоянии. В результате рентгеноструктурных исследований образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ с увеличением x обнаружен концентрационный фазовый переход ромбоэдрической фазы в орторомбическую при $x = 0.2$ и точке перегиба $x = 0.15$. Показано, что с увеличением содержания иттрия относительные диэлектрические постоянные и тангенсы диэлектрических потерь образцов постепенно уменьшались.

Ключевые слова: мультиферроики, феррит висмута, концентрационный фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50689.228-20

Введение

Возрастание интереса в последние годы к мультиферроикам вызвано тем, что они обладают двумя или более типами упорядочения. Мультиферроики, обладающие одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, имеют возможность управления магнитными и электрическими свойствами. Среди перовскитов важное место занимает феррит висмута BiFeO_3 , который относится к высокотемпературным мультиферроикам [1,2]. Этот перовскит, в силу своих особенностей антиферромагнитного упорядочения спинов, обладает слабым ферромагнетизмом, а следовательно, слабым магнитоэлектрическим эффектом, что ограничивает его практическое использование. С целью уменьшения этого ограничения используют твердые растворы на основе феррита висмута [3,4]. Целью настоящей работы было исследование изменений в атомном порядке и диэлектрических параметров мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$.

1. Материал и методики эксперимента

Керамические образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ были получены методом быстрого жидкого спекания (БЖС) [5]. Особенности получения феррита висмута методом БЖС опубликованы в [5,6]. Для дегидратации исходные порошки высокой чистоты Bi_2O_3 (99.5%), Y_2O_3 (> 99.5%) и Fe_2O_3 (> 99.5%) прокаливались при температуре 180°C в течение 4 h. Смесь исходных порошков в стехиометрическом соотношении измельчали

в агатовой ступке, просеивали через сито ($40\ \mu\text{m}$) и прессовали в таблетки диаметром 5 mm под давлением $P = 200\ \text{MPa}$. Полученные прессовки спекали на воздухе при температуре $t_{\text{анн}} = 850^\circ\text{C}$ в течение 480 s в режиме быстрого нагрева и охлаждения. Нагрев проводили со скоростью $100^\circ\text{C}/10\ \text{s}$ в температурном интервале от комнатной температуры до 770°C и со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$ в интервале от 770 до 850°C . Охлаждали образцы от 850°C до комнатной температуры со скоростью $100^\circ\text{C}/10\ \text{s}$. В настоящей работе использовали метод рентгеновской дифракции с помощью регистрации дифракционной картины на рентгеновскую пленку с последующим микрофотометрированием дебаеграмм, что увеличивало чувствительность анализа образцов с повышенной внутренней дефектностью кристаллографической многокомпонентной атомной структуры [7]. Измерения диэлектрических параметров $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$, а именно диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, были проведены при комнатной температуре в низкочастотном (НЧ) диапазоне от 1 до $10^6\ \text{Hz}$ емкостным методом и в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне от 8 до 12 GHz методом составного диэлектрического резонатора [8].

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Исследование атомной структуры в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ проведено в результате анализа дифракционных картин (рис. 1–4). На приведенных картинах от образцов видно, что

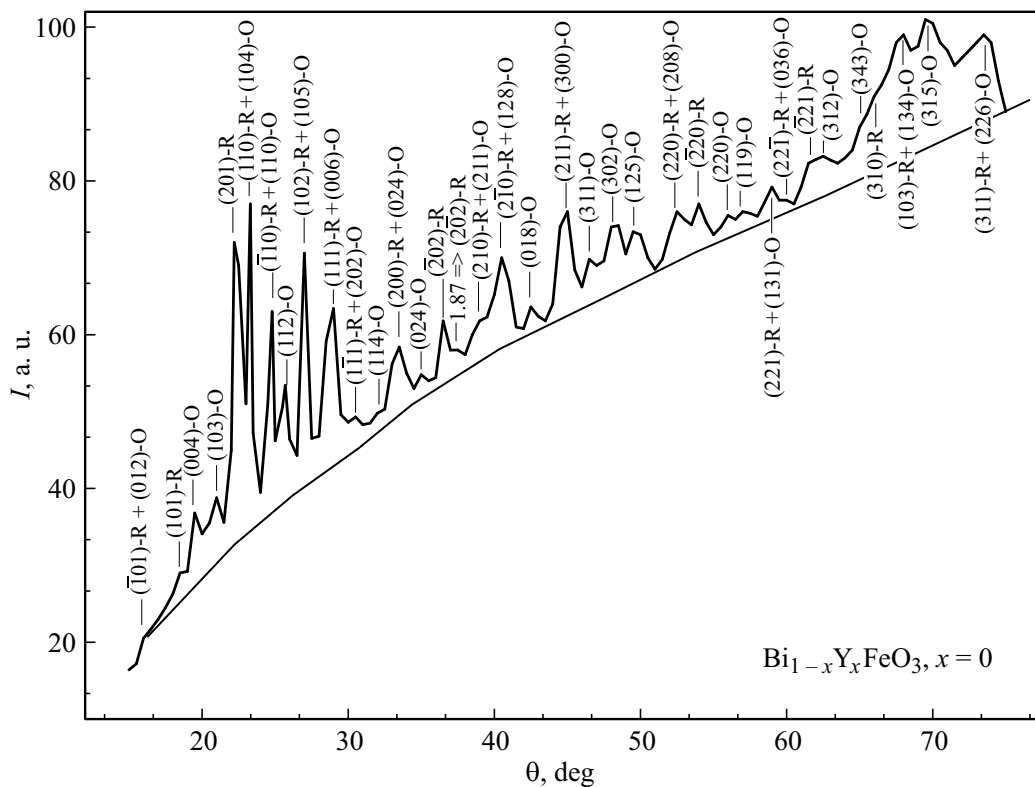


Рис. 1. Дифракционная картина от образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ ($13\bar{1}$).

дифракционные картины представляют суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от атомных группировок с различным масштабом упорядочения, а именно присутствуют узкие дебаевские линии; широкие диффузные максимумы когерентного рассеяния [9] от плоскостей с намечающимся дальним порядком наноразмерного масштаба в расположении атомов; диффузные полосы, полученные в результате когерентного рассеяния от мелких группировок атомов аморфизированной кластеризованной структуры с дальним и наноразмерным атомным порядком, и фон, возникающий в результате некогерентного диффузного рассеяния рентгеновского излучения от разупорядоченно расположенных атомов, с ближним атомным порядком, свойственным конденсированному состоянию данного материала.

На рис. 1 представлена дифракционная картина от приготовленного по описанной методике (БЖС) образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$, форма записи которого целесообразна в данном случае, поскольку при известном составе BiFeO_3 велика гибкость структуры этих материалов на внешнее воздействие, каким в нашем случае является способ приготовления.

Из рис. 1 видно, что самая яркая линия представляет собой суммарный максимум двух фаз (110)-R (R — ромбоэдрическая) и (104)-O (O — орторомбическая). Рядом с этой линией расположена интенсивная группа из трех линий (10)-R+(110)-O, (112)-O, (102)-R+(105)-O, что указывает на взаимодействие атомов в соседних кри-

сталлографических структурах, вызвавших локальную аморфизацию перечисленных групп плоскостей, и проявляется в форме диффузного гало у подошвы перечисленных дифракционных линий, а также и в других углах дифракционной картины, например, $(2\bar{1}0)\text{-R}+(128)\text{-O}$, $(103)\text{-R}+(134)\text{-O}$, $(311)\text{-R}+(226)\text{-O}$.

При введении в состав керамики иттрия в концентрации $x = 0.1$ на дифракционной картине (рис. 2) основной интерференционный максимум также принадлежит двум фазам (110)-R и (104)-O.

При этом рядом с этим максимумом расположена группа из линий $(\bar{1}10)\text{-R}+(110)\text{-O}$, (112)-O, $(102)\text{-R}+(105)\text{-O}$, $(111)\text{-R}+(006)\text{-O}$, основания которых перекрылись в виде гало, свидетельствующем об аморфизации в данной структурной группе плоскостей; подобная локальная аморфизация произошла и в большеугловой группе плоскостей, а именно $(310)\text{-R}+(128)\text{-O}$, $(103)\text{-R}+(134)\text{-O}$, $(311)\text{-R}+(226)\text{-O}$.

С увеличением концентрации иттрия до $x = 0.15$ (рис. 3) в образце наблюдается смещение основного интерференционного максимума в сторону меньших углов, соответствующего фазе (201)-R, слившейся в единую группу с суммарным максимумом двух фаз — $(\bar{1}10)\text{-R}+(110)\text{-O}$. Смещение дебаевской линии в сторону меньших углов при уменьшении ионного радиуса у элемента замещения Y^{3+} вызвано увеличением растягивающих упругих напряжений в основной кристаллографической группе плоскостей, на что указывает и изменение

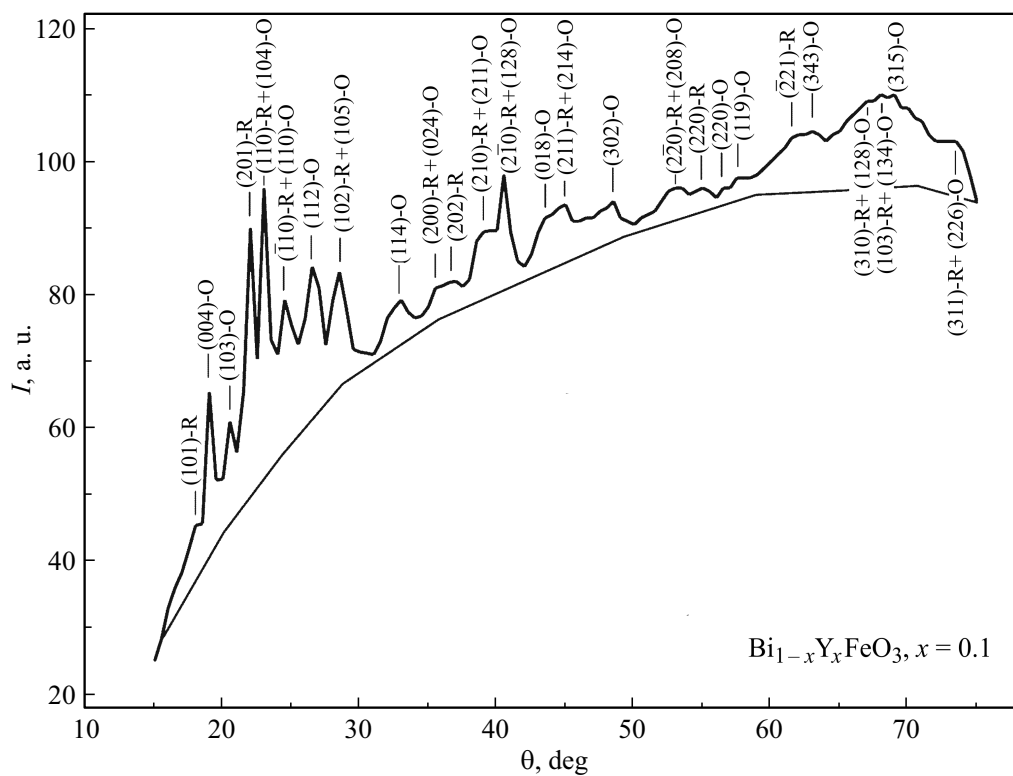


Рис. 2. Дифракционная картина от образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.1$.

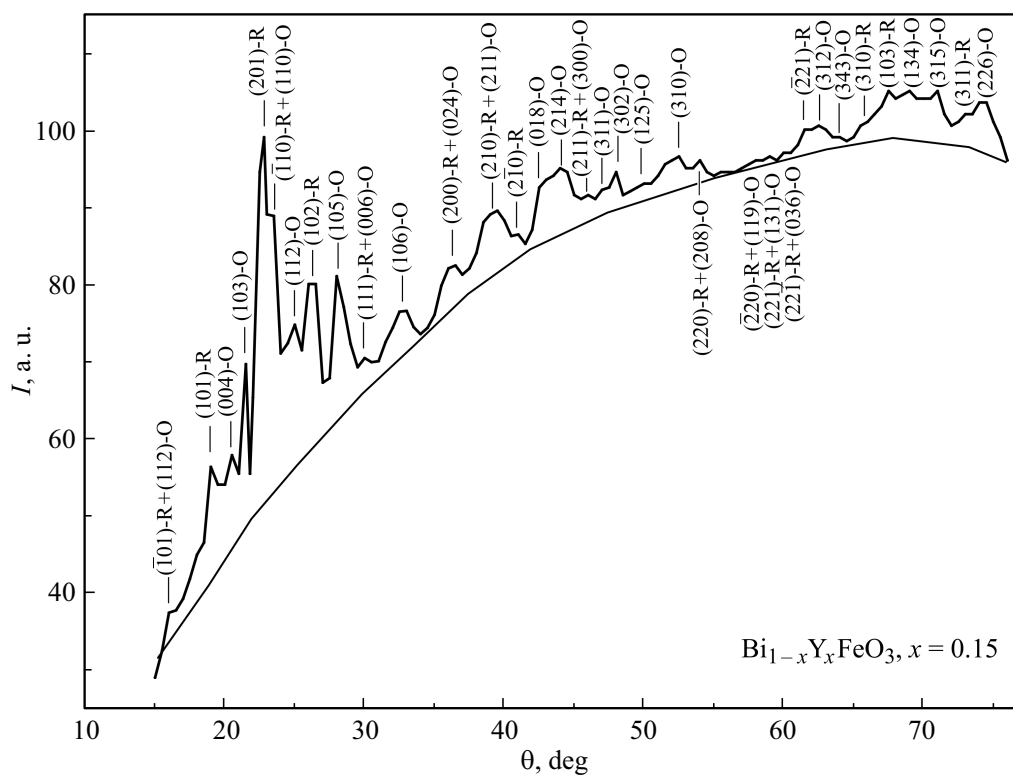


Рис. 3. Дифракционная картина от образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.15$.

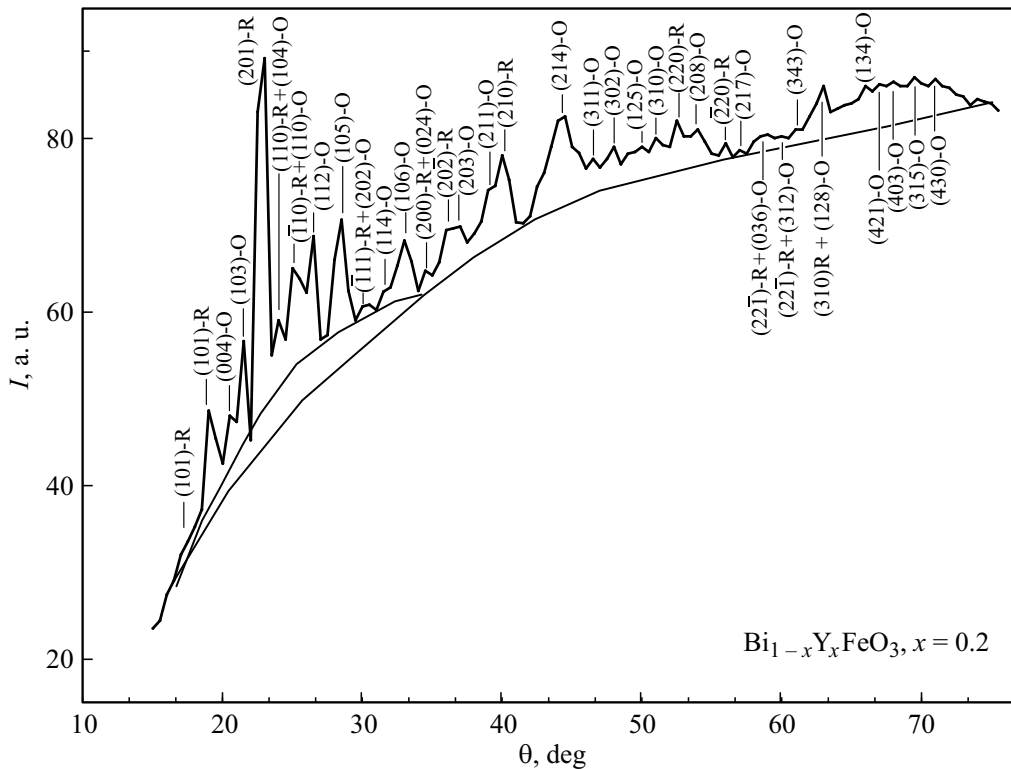


Рис. 4. Дифракционная картина от образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.2$.

формы рядом расположенных линий дифракционного максимума на рис. 3 по сравнению с рис. 1 и 2. Происходит усиление фазового взаимодействия орторомбического и ромбоэдрического кристаллографического порядков, что сопровождается усилением локального беспорядка в виде аморфизации с проявлением диффузного рассеяния в форме гало (рис. 3 по сравнению с рис. 1).

Данная группа плоскостей (201)-R и $(\bar{1}10)$ -R+(110)-O совместно с рядом расположенными (112)-O и (102)-R группами плоскостей сформировали аморфизацию описанных структурных групп, что проявляется в виде диффузных гало у оснований соответствующих линий.

При дальнейшем увеличении концентрации иттрия до $x = 0.2$ в составе керамики (рис. 4) основной интерференционный максимум на дифракционной картине принадлежит ромбоэдрической фазе (201)-R.

Рядом расположены двухфазные отражения (110)-R+(104)-O и далее $(\bar{1}10)$ -R+(110)-O и (112)-O, (105)-O, (106)-O, основания которых представляют гало, полученное в результате когерентного рассеяния рентгеновских лучей от низкоразмерных группировок атомов аморфизированной структуры, когда нарушен дальний атомный порядок во фрагментах кристаллизующихся плоскостей в процессе синтеза материала.

Для сравнения фазового состава изучаемых образцов мы провели двойную нормировку дифракционных отражений. При первой нормировке измеренные экспе-

риментальные интенсивности линий в виде ординат от максимума до линии фона выписывали в таблицу. Затем самую интенсивную линию (I_0) принимали за 100, и находили первое нормировочное отношение $N_1 = 100/I_0$, на значение которого умножали весь столбик значений экспериментальных интенсивностей. Таким образом, уравнивали дифракционные отражения для каждого из экспериментальных образцов. Далее нормированные интенсивности расписывали в два новых столбца по фазовой принадлежности (R или O), при наложении отражений значение делилось поровну на две фазы. Разделенные по фазовой принадлежности интенсивности суммировали в каждом столбце, и записывали полученные суммы отдельно для каждой фазы. Находили общую сумму, которую принимали за 100% и затем вычисляли второй нормирующий множитель N_2 , который позволяет оценить концентрацию каждой из присутствующих в образце фаз.

На рис. 5 показана зависимость изменений фазового состава исследованных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$. Образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ имеют двухфазную структуру во всем интервале концентраций $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$.

При этом показано, что при $x = 0-0.15$ концентрация орторомбической фазы чуть больше 50% и слабо увеличивается, а ромбоэдрической — чуть меньше 50% и слабо уменьшается в интервале $x = 0-0.15$; а затем концентрация орторомбической фазы резко изменяются

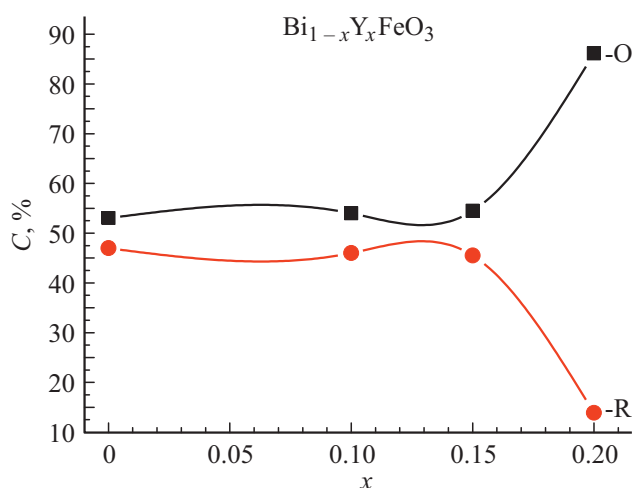


Рис. 5. Зависимость изменений фазового состава образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$.

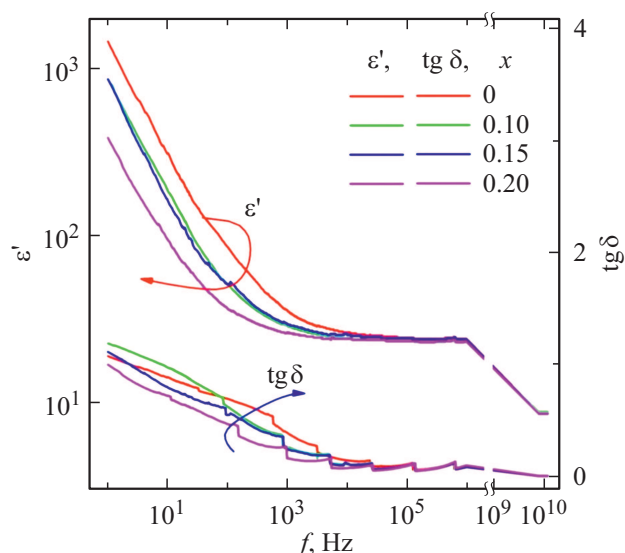


Рис. 6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta(f)$ керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$.

до 87% и до 13% для ромбоэдрической фазы. Этот результат указывает на выявленный концентрационный фазовый переход $\text{R} \rightarrow \text{O}$ в $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.2$. Выявленная нами закономерность согласуется с опубликованными результатами по изменению намагниченности подобных образцов, полученными в [10], в которой показано, что намагниченность насыщения с изменением концентрации иттрия имеет постепенно увеличивающиеся значения, (0.7468, 2.1108, 3.3276) emu/g для $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и затем более крутая зависимость, соответствующая величине 6.2703 emu/g для $x = 0.20$.

Из результатов исследований диэлектрических параметров образцов (рис. 6) видно, что значение диэлектрической проницаемости керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

изменяется от $\epsilon' \sim 10^2$ в НЧ диапазоне до $\epsilon' \sim 8.5$ в СВЧ диапазоне. На рис. 6 показано, что дисперсия диэлектрической проницаемости имеет релаксационный характер. Все исследованные составы $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ имеют высокие значения диэлектрической проницаемости $\epsilon' \sim (3.8-15) \cdot 10^2$ на частоте 1 Hz, которые уменьшаются до $\epsilon' \sim 23, 5$ с увеличением частоты до 1 MHz; тангенс угла диэлектрических потерь также уменьшается от значения $\text{tg} \delta \sim 1.07$ на частоте 1 Hz до $\text{tg} \delta \sim 0.08$ на частоте 1 MHz.

Высокие потери на низкой частоте ~ 1 Hz свидетельствуют о наличии в исследуемом материале миграционной поляризации, что, согласно [11,12], проявляется как увеличение проводимости. В СВЧ диапазоне значение диэлектрической проницаемости уменьшается до $\epsilon_\infty \sim 8.5$, а тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается до $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ для всех исследуемых составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$, кроме образца $\text{Bi}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{FeO}_3$, для которого потери на порядок ниже — $\text{tg} \delta \sim 4 \cdot 10^{-4}$.

Выводы

В результате исследования изменения концентрации иттрия в составе образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ были установлены следующие закономерности.

1. При $x = 0.15-0.2$ обнаружен концентрационный фазовый переход ромбоэдрической структуры в орторомбическую с резким изменением их концентраций от равновеликих, близких к 50%, до разновеликих (87% для орторомбической и 13% ромбоэдрической фаз).

2. Выявлена миграционная поляризация в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ при относительно высоких потерях на низкой частоте ~ 1 Hz.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Nature, **442**, 759 (2006).
- [2] А.Т. Козаков, К.А. Гуглев, В.В. Илясов, И.В. Ершов, А.В. Никольский, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин. ФТТ, **53** (1), 41 (2011).
- [3] А.А. Belik. J. Solid Stat. Chem., **195**, 32 (2012).
- [4] M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, M. Takano. J. Magn. Magn. Mater., **310**, 1177 (2007).
- [5] N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, V.A. Turchenko, V.Ya. Sycheva, A.V. Voznyak, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, I.V. Fesych, I.I. Makoed, A.T. Kozakov, G.G. Levchenko. Ceram. Int., **45** (12), 14873 (2019).
- [6] A.V. Pashchenko, N.A. Liedienov, Q. Li, et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2019. Vol. 483. P. 100–113.
- [7] З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко, Е.И. Шемченко, В.Н. Варюхин. ЖТФ, **90** (2), 318 (2020).

- [8] D.D. Tatarchuk. Proc. of the 35th Int. Sci. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2015). Kyiv, Ukraine, 231 (2015).
- [9] М.А. Кривоглаз. *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Наук. думка, Киев, 1984), 281 с.
- [10] B. Feng, H. Xue, Zh. Xiong. Chin. Sci. Bull., **55**, 452 (2010).
- [11] Y.V. Didenko. Proc. of the 34th Int. Sci. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2014). Kyiv, Ukraine, 73 (2014).
- [12] I.I. Makoed, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, A.A. Amirov, G.S. Rimskiy, K.I. Yanushkevich. J. Alloy. Compd., **155859**, 842 (2020).