

## Фазовый состав и физические свойства высокотемпературного мультиферроика $\text{BiFeO}_3/\text{Nd}$

*С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин,  
Л.А. Резниченко*

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Проведены исследования кристаллической структуры, зеренного строения и диэлектрических свойств высокотемпературного мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  в широком концентрационном интервале ( $x=0.00-0.20$ ).

**Ключевые слова:** мультиферроики, феррит висмута, кристаллическая структура, зеренное строение, диэлектрические свойства.

### Введение

Материалы, сочетающие магнитные и сегнетоэлектрические свойства, привлекают в последние годы к себе огромное внимание как ученых из-за интересных физических эффектов, так и различных научно-технических компаний ввиду широкой перспективности таких объектов для различных областей микро-, наноэлектроники, спинтроники [1-5]. Настоящая работа является продолжением экспериментального изучения одного из самых перспективных мультиферроиков – феррита висмута,  $\text{BiFeO}_3$ , модифицированного редкоземельными элементами (РЗЭ) [6,7] и нацелена на получение новых знаний о закономерностях формирования структуры, микроструктуры и особенностей диэлектрических спектров керамических образцов твердых растворов (ТР) феррита висмута с замещением висмута на неодим (Nd) в широком интервале концентраций.

### Объекты. Методы получения и исследования образцов

В качестве объектов исследования были выбраны керамические ТР состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ , ( $x = 0.025-0.50$ ,  $\Delta x = 0.025 \div 0.10$ ), полученные по методике, описанной в [6]. Рентгенографические исследования при комнатной температуре осуществляли методом порошковой дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3. Микроструктуру объектов изучали на

оптическом микроскопе Leica DMI 5000M в отраженном свете. Относительная диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) исследовалась на образцах в форме диска диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с нанесенными (путем вжигания) на плоские торцевые поверхности серебрясодержащими электродами с использованием сконструированного стенда на основе прецизионного LCR-метра Agilent E4980A в интервале температур 300–900 К и диапазоне частот  $20\text{--}2\cdot 10^6$  Гц в условиях равномерного нагрева и охлаждения со скоростью 5 К/мин.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Подробное изучение структуры ТР системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  в интервале  $0.00\leq x\leq 0.20$  с шагом  $\Delta x=0.05$  выполнено и представлено в [7]. Было установлено, что ромбоэдрическая (Рэ) фаза, характерная для  $\text{BiFeO}_3$ , сохраняется до  $x=0.10$ , в интервале  $0.10<x<0.20$  происходит переход из Рэ фазы в ромбическую типа  $\text{PbZrO}_3$  ( $P_1$ ), при  $x=0.15$  фазы Рэ и  $P_1$  сосуществуют, в интервале  $0.15<x\leq 0.20$  расположена фаза  $P_1$ . Результаты нашего исследования отличаются от данных, приведенных в [8], где при  $0.05\leq x<0.17$  ТР имеют триклинную симметрию.

Рентгенофазовый анализ показал, что в ТР с  $x=0.30$  видны следы фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , остальные ТР представляют собой чистую перовскитную фазу. ТР с  $x=0.30$  содержит линии фазы  $P_1$  и слабые пики, которые соответствуют ромбической фазе типа  $\text{GdFeO}_3$  (фаза  $P_2$ ). ТР с  $x=0.40$  и  $x=0.50$  представляют собой чистую фазу  $P_2$ . Таким образом, в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  в интервале  $0.00<x<0.50$  имеют место два фазовых перехода:  $\text{Рэ}\rightarrow P_1$  и  $P_1\rightarrow P_2$ ; локализация фаз: Рэ –  $0.00\leq x<0.15$ , Рэ+ $P_1$  –  $0.15\leq x<0.20$ ,  $P_1$  –  $0.15<x\leq 0.20$ ,  $P_1+P_2$  –  $0.20<x\leq 0.30$ ,  $P_2$  –  $0.30<x\leq 0.50$ .

На рис. 1. Показаны фотографии зеренной структуры образцов керамических ТР феррита висмута, легированного неодимом, которые обладают следующими особенностями. При  $x = 0$  в большом количестве

наблюдаются зёрна с различной морфологией, значительно отличающиеся друг от друга: видны крупные зёрна неправильной формы основной «светлой» фазы (размер зерна  $\sim 10$  мкм) и более мелкие и темные зёрна второй «серой» фазы (размер зерна  $\sim 4$  мкм).

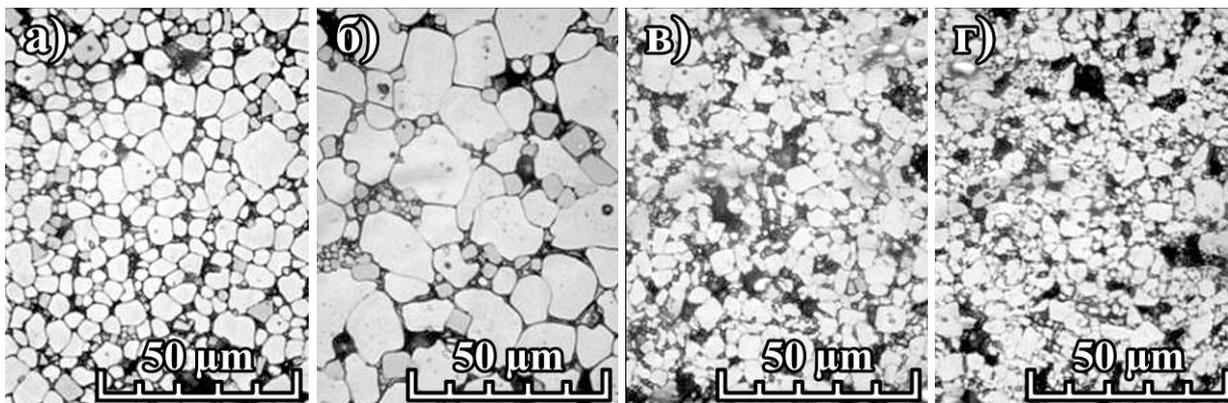


Рис. 1. Фрагменты микроструктуры керамик  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ,  $x = 0,05$  (а);  $0,1$  (б);  $0,15$  (в);  $0,2$  (г).

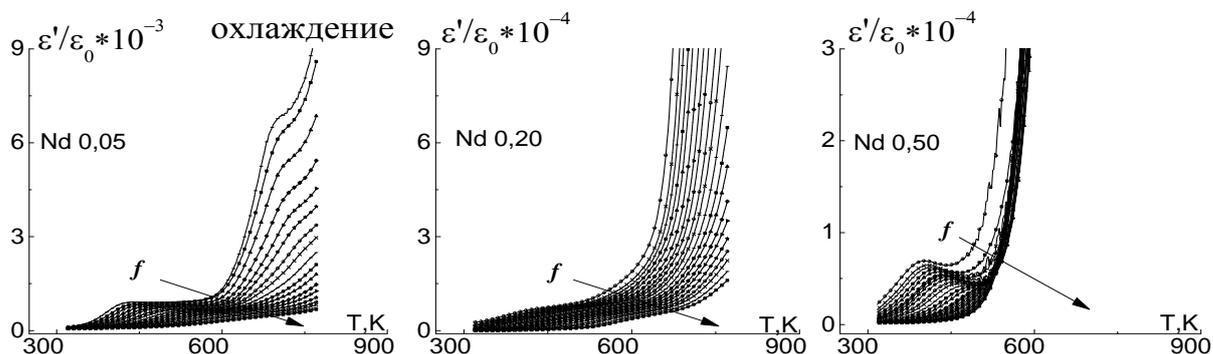


Рис.2. – Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  образцов керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$   $0,025 \leq x \leq 0,50$  от температуры в интервале частот  $(25 \div 1,2 \cdot 10^6)$  Гц, (стрелкой указан рост частоты,  $f$ )

С ростом  $x$  до  $0,05$  количество зерен «серой» фазы уменьшается, при этом размер зёрен «светлой» фазы остается без изменений (размер зерна  $\sim 8$  мкм). При  $x = 0,10$  наблюдается увеличение размеров зёрен основной фазы (размер зерна  $\sim 30$  мкм), при этом «серая» фаза практически исчезает. Дальнейшее увеличение  $x$  провоцирует рост степени неоднородности микроструктуры, что выражается в резком уменьшении размеров зёрен при  $x = 0,15$  (размер зерна  $\sim 4$  мкм) и при  $x = 0,20$  ( $1 \div 2$ ) мкм).

На рис. 2 показаны термочастотные зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0$   $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 0.50$ ,  $\Delta x = 0.05 \div 0.10$ ). Рассматриваемые зависимости испытывают аномалии в области температур (300–500)К, имеющие вид сильно дисперсионных максимумов, релаксационная природа которых, вероятно, связана с накоплением свободных зарядов на межфазных зеренных и структурных границах [10].

### Заключение

Полученные в результате проведенных исследований данные необходимо использовать при разработке высокотемпературных мультиферроиков типа  $\text{BiFeO}_3$ .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: Грант Президента РФ № МК-3232-2015-2; темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части Госзадания).

### Литература

1. Fusil S., Garcia V., Barthélémy A., Bibes M. // Annual Review of Materials Research. 2014. V. 44. pp. 91-116.
2. Lekha C., Sudarsanan V., Pookat G. // Recent Patents on Materials Science. V. 7 (2). pp. 103-108.
3. Ramesh R., Spaldin N.A. // Nature materials. 2007. V. 6. pp. 21-29.
4. Костишин В.Г., Крупа Н.Н., Невдача В.В. и др. // Инженерный вестник Дона. 2013. №3. URL: [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_74\\_Kostishyn.pdf\\_1851.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_74_Kostishyn.pdf_1851.pdf)
5. Шабельская Н.П., Ульянов А.К., Таланов М.В. и др. // Инженерный вестник Дона. 2014. №1. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2297](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2297)

6. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андриюшин К.П. и др. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. №1. С. 126-131.
7. Вербенко И.А., Гуфан Ю.М., Кубрин С.П. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. №8. С. 1192-1194.
8. Yuan G.L., Siu Wing Ora, Wa Chan H.L. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 064101.
9. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Гаджиев Г.Г. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №20. С. 142-146.
10. Biswal M.R., Nanda J., Mishra N.C. et al. // Advanced Materials Letters. 2014. V. 5. N 9. pp. 531-537.

### References

1. Fusil S., Garcia V., Barthélémy A., Bibes M. Annual Review of Materials Research. 2014. V. 44. pp. 91-116.
2. Lekha C., Sudarsanan V., Pookat G. Recent Patents on Materials Science. V. 7 (2). pp. 103-108.
3. Ramesh R., Spaldin N.A. Nature materials. 2007. V. 6. pp. 21-29.
4. Kostishin V.G., Krupa N.N., Nevdacha V.V. et al. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2013. №3. URL:  
[ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_74\\_Kostishyn.pdf\\_1851.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_74_Kostishyn.pdf_1851.pdf)
5. Shabel'skaja N.P., Ul'janov A.K., Talanov M.V. et al. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2014. №1. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2297](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2297)
6. Razumovskaja O.N., Verbenko I.A., Andrjushin K.P. et al. Fundamental'nye problemy radiojelektronnogo priborostroenija. 2009. V. 9. №1. pp. 126-131.
7. Verbenko I.A., Gufan Ju.M., Kubrin S.P. et al. Izvestija RAN. Serija fizicheskaja. 2010. T. 74. №8. P. 1192-1194.
8. Yuan G.L., Siu Wing Ora, Wa Chan H.L. J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 064101.



9. Hasbulatov S.V., Pavelko A.A., Gadzhiev G.G. et al. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2014. V. 17. №20. P. 142-146.

10. Biswal M.R., Nanda J., Mishra N.C. et al. Advanced Materials Letters. 2014. V. 5. N 9. pp. 531-537.