

05,11

Теплоемкость и диэлектрические свойства мультиферроика $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$

© С.Н. Каллаев¹, С.А. Садыков², Н.М. Алиханов^{1,2}, З.М. Омаров¹, Р.Г. Митаров³, Л.А. Резниченко⁴

¹ Институт физики ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов на Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 января 2020 г.

В окончательной редакции 30 января 2020 г.

Принята к публикации 30 января 2020 г.

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ в широкой области температур 300–750 К. Установлено, что легирование редкоземельным элементом гольмием приводит к существенным изменениям температурных зависимостей теплоемкости C_p и диэлектрической проницаемости ϵ' в области высоких температур. Показано, что дополнительный вклад в теплоемкость можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие искажения параметров решетки при легировании. Обнаружена дополнительная аномалия, характерная для фазового перехода, на температурных зависимостях C_p и ϵ' . Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Ключевые слова: мультиферроики, теплоемкость, фазовые переходы, диэлектрическая проницаемость, эффект Шоттки.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49349.015

1. Введение

Мультиферроики являются объектами неослабевающего внимания в связи с сосуществованием в этих материалах магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения. Повышенный интерес к мультиферроикам, в частности, соединениям на основе феррита висмута BiFeO_3 обусловлен тем, что они являются перспективными для создания сенсорной техники, устройств магнитной записи/чтения информации на базе современной области спиновой электроники [1,2]. Одним из достоинств BiFeO_3 являются экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического (при $T_C \sim 1083$ К) и антиферромагнитного (при $T_N \sim 643$ К) упорядочения [3]. При комнатной температуре кристаллическая структура BiFeO_3 классифицируется как ромбоэдрическая, относящаяся к точечной группе симметрии $R3c$. При $T_C \sim 1083$ К имеет место фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую фазу $Pbnm$ [3]. В области температур, ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [4]. Одним из методов разрушения его пространственно-модулированной спиновой структуры, который приводит к появлению магнитоэлектрического эффекта, яв-

ляется допирование феррита висмута редкоземельными элементами. При этом замещение различными редкоземельными элементами, а также увеличение концентрации редкоземельных ионов, приводит к изменениям фазового состава в образуемых соединениях. Анализ многочисленных публикаций по исследованиям керамических BiFeO_3 , модифицированных редкоземельными элементами, показывает, что нет единого мнения о последовательности структурных фазовых переходов и температурных интервалов существования различных фаз при замещении разными редкоземельными элементами, а также при изменении их концентрации. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков BiFeO_3 , легированных редкоземельными элементами.

Исследования керамических составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ с помощью структурных, электрических и магнитных методов проводилось в ряде работ [5–7]. В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ в широкой области температур 300–750 К. В частности, калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$. Образцы были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез твердых растворов осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Ho_2O_3 . Синтез системы осуществлен в две стадии с промежуточным помолем и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$ (в течение 10 h), второго $T_2 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ (5 h). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Температуры спекания лежала в интервале $900\text{--}950^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на FeK_α и CuK_α излучении. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры. Рентгенофазовые исследования показали, что все образцы содержали примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ($a = 10.181 \text{ \AA}$, симметрия кубическая) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($a = 7.965 \text{ \AA}$, $b = 8.44 \text{ \AA}$, $c = 5.994 \text{ \AA}$, симметрия орторомбическая), сопутствующие образованию BiFeO_3 , и фаза со структурой типа граната $(\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (симметрия кубическая) для образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ [8]. Исследованием установлено, что полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89–94)% плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90–95)%, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости — эта пластина диаметром 4 mm и толщиной 1 mm, соответственно. Частотные зависимости диэлектрических свойств в диапазоне 1 kHz–1 MHz проводились с использованием измерителя LCR-78110G фирмы „Good Will Instrument Co“. Образцы для исследования изготавливались в форме плоского конденсатора с толщиной $\sim 1 \text{ mm}$ и диаметром $\sim 6 \text{ mm}$ с контактами из серебряной пасты.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1–3 представлены результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости и диэлектрической проницаемости BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ в интервале температур 150–700 K. Как видно из рисунков, на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости на обоих составах наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N .

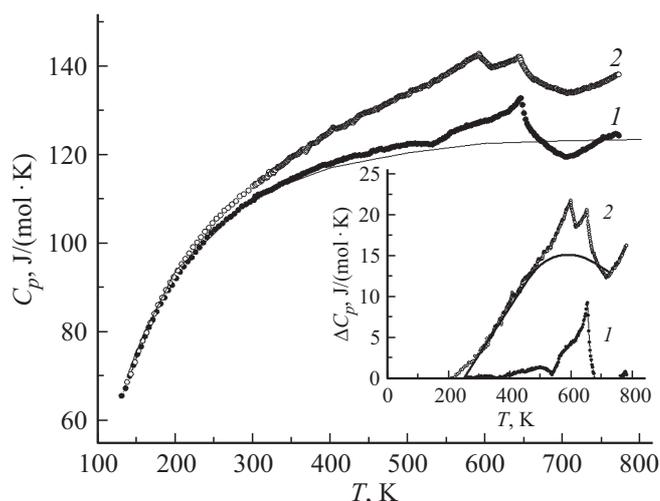


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости BiFeO_3 (1) и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ (2), сплошная линия — результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая. На вставке: температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости ΔC_p BiFeO_3 (1) и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ (2), сплошная линия — результат аппроксимации выражением (1).

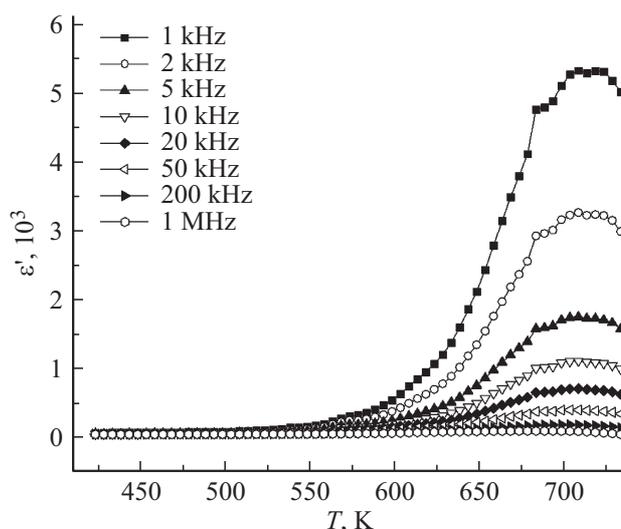


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε' BiFeO_3 .

Легирование феррита висмута гольмием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур выше $T \leq 300 \text{ K}$. Температура Нееля, определенная из зависимости $C_p(T)$ (рис. 1), для обоих составов отличается незначительно (для $x = 0$ — $T_N = 645 \text{ K}$; для $x = 0.2$ — $T_N = 643 \text{ K}$). Следует отметить, что для состава $x = 0.2$ на зависимости $C_p(T)$, ниже T_N , наблюдается второй максимум при $T \approx 590 \text{ K}$.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [7] в составах $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ при $x < 0.15$ наблюдается ромбоэдрически искаженная структура перовскита с посторонней группой R3c. В свою очередь, дальней-

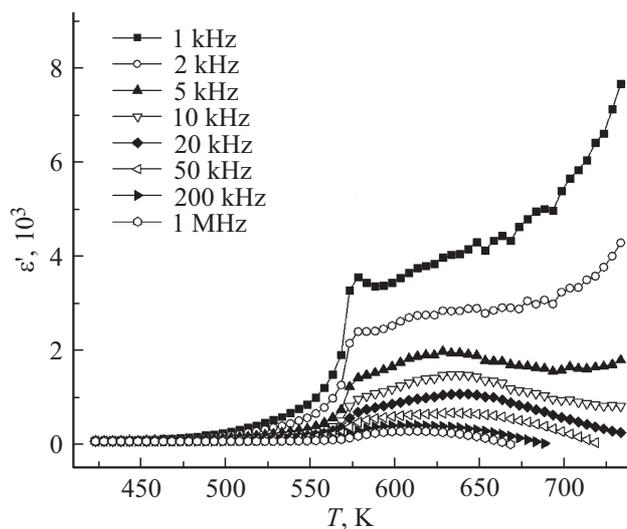


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$.

шее увеличение концентрации x приводит к структурному переходу в орторомбическую фазу $Pnma$. Поэтому можно предположить, что аномалия теплоемкости при $T \approx 590$ К для состава $x = 0.20$ может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

Для расчета теплоемкости кристаллической решетки нами применена модель Дебая, а для выделения ангармонической компоненты теплоемкости использованы литературные данные коэффициента теплового расширения $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [9] и модуля объемной сжимаемости керамики $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$, близкого по структуре BiFeO_3 [10]. Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$, и поэтому можно допустить что $C_p \approx C_v$. Фононная теплоемкость $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ рассчитанная по модели Дебая на рис. 1 изображена сплошной линией. Теплоемкость феррита висмута, модифицированного гольмием, превышает фононную теплоемкость и это свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости. Избыточная компонента теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной по модели Дебая фононной теплоемкостью $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$: $\Delta C_p = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ приведена на вставке рис. 1. Температурная зависимость выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих при легировании BiFeO_3 гольмием. Такие энергетические состояния связаны с атомами, которые могут занимать три структурно-эквивалентные позиции разделенные барьерами ΔE_1 , ΔE_2 . Появление таких состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния авторы [11] связывают с изменением па-

раметров кристаллической решетки при легировании вследствие полярных смещений ионов железа и висмута, а также с изменением угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 .

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях: $\Delta C_p = (kT^2)^{-1} \times (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$ (1) [12]. Для трехуровневой системы эта формула принимает вид [13]:

$$\Delta C_p = \frac{R [D_1 (\Delta E_1/kT)^2 \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 (\Delta E_2/kT)^2 \exp(-\Delta E_2/kT)]}{[1 + D_1 \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 \exp(-\Delta E_2/kT)]^2}, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 — отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC_p , получены модельные параметры $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$: $D_1 = 26.567$, $D_2 = 1.560$, $\Delta E_1 = 0.254$ eV и $\Delta E_2 = 0.047$ eV. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ с вычисленной по формуле (1) достаточно хорошее (вставка на рис. 1).

Как видно из рис. 2–3, диэлектрическая проницаемость образцов BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ по абсолютным значениям практически идентична. Оба образца демонстрируют частотную зависимость релаксационного типа и испытывают аномалию $\epsilon'(T)$ в окрестности температуры Нееля. Причем, следует отметить, что для образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$, на зависимости $\epsilon'(T)$, так же как и на зависимости $C_p(T)$, наблюдается вторая аномалия (~ 583 К). В связи с этим, можно предположить что данная аномалия (~ 583 К) на зависимости $\epsilon'(T)$, так же как и на зависимости $C_p(T)$ может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ показывают, что легирование феррита висмута редкоземельным элементом гольмием приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 300–700 К. Дополнительный вклад в теплоемкость можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие искажения параметров решетки при легировании. Обнаруженная на температурных зависимостях теплоемкости дополнительная аномалия при $T \sim 590$ К и ее проявлении на диэлектрической проницаемости при $T \sim 583$ К для состава с $x = 0.2$ свидетельствуют о том, что она может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I.C. Infante, A.P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov, D.Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A.K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes. *Nature Mater.* **12**, 641 (2013).
- [2] J.H. Lee, I. Fina, X. Marti, Y.H. Kim, D. Hesse, M. Alexe. *Adv. Mater.* **26**, 7078 (2014).
- [3] G.A. Smolenskii, V.M. Yudin. *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
- [4] G. Catalan, F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [5] N.V. Minh, N. Gia Quan. *J. Alloys Comp.* **509**, 2663 (2011).
- [6] T. Durga Rao, T. Karthik, A. Srinivas, S. Asthana. *Solid State Commun.* **152**, 2071 (2012).
- [7] Pittala Suresh, P.D. Babu, S. Srinath. *J. Appl. Phys.* **115**, 17D905 (2014).
- [8] А.А. Павелко, С.В. Хасбулатов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, Г.Г. Гаджиев, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин. В сб. Тр. Третьего междунар. междисциплинар. молодежн. симпозиума „LФPM-2014“, Ростов-на-Дону. Т. 1. С. 349–358.
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербинко. *ФТТ* **51**, 1123 (2009).
- [10] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard. *Phys. Rev. B* **65**, 214102 (2002).
- [11] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [12] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. *Phys. State Solidi A* **30**, 457(1975).
- [13] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. *ЖЭТФ* **145**, 2, 320 (2014).

Редактор Д.В. Жуманов