

11,19,06

Теплофизические и диэлектрические свойства $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$

© С.Н. Каллаев¹, З.М. Омаров¹, А.Р. Билалов¹, А.Я. Курбайтаев¹,
Л.А. Резниченко², С.В. Хасбулатов², Р.М. Ферзилаев¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@gambler.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2018 г.)

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$) в области температур 130–800 К. Установлено, что незначительные замещения висмута эрбием приводит к заметному увеличению теплоемкости в широкой области температур $T > 300$ К. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением трехуровневых состояний. Обнаружена дополнительная аномалия, характерная для фазового перехода, на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости для состава с $x = 0.15$ при $T = 587$ К. Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 3.6371.2017/8.9 с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института физики ДагНЦ РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46403.048

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям кристаллической структуры и физических свойств сегнетомагнитных материалов — мультиферроиков, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочения. В таких материалах намагниченность может быть вызвана приложением электрического поля, а электрическая поляризация может индуцироваться магнитным полем (это явление называют магнитоэлектрическим эффектом). Интерес к мультиферроикам обусловлен широкими перспективами их применения в современной технике (создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники, СВЧ и др.). К числу таких соединений относится феррит висмута BiFeO_3 , в котором реализуется выше комнатных температур сегнетоэлектрический (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \sim 643$ К) фазовые переходы [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу $R3c$. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу.

В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто легированием 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. Несмотря на большое количество экспериментальных исследований по ферриту висмута, легированного редкоземельными элементами, существуют всего несколько работ, посвященных исследованию влияния замещения Bi эрбием [3–5].

В настоящей работе проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ в широкой области температур 130–800 К. Исследования термодинамических свойств, и, 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.15$). Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом

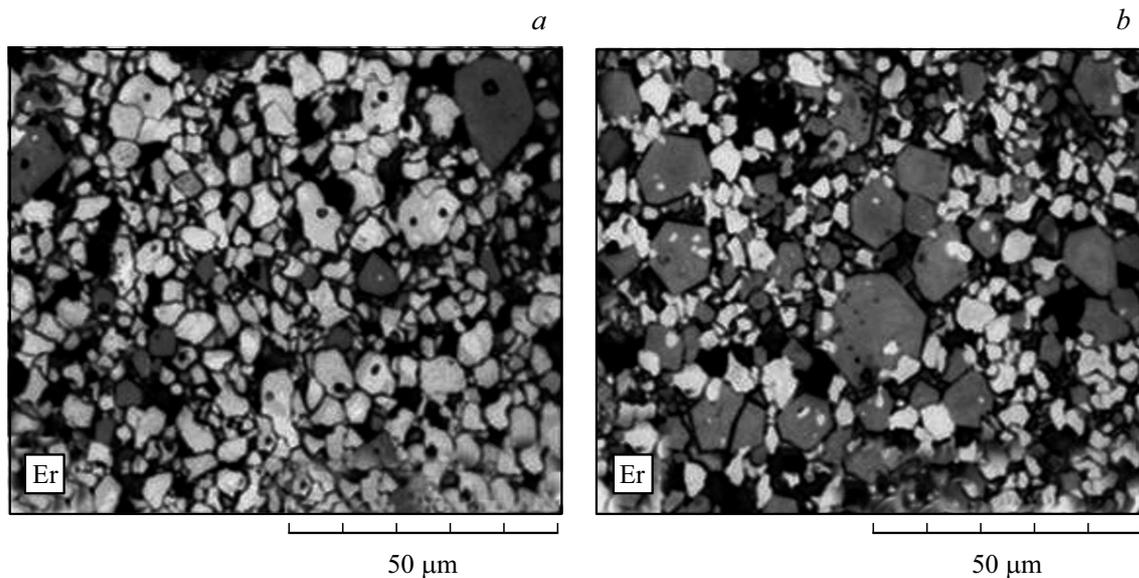


Рис. 1. Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.10$ (a) и $x = 0.15$ (b) при комнатной температуре.

твердофазных реакций оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Er_2O_3 высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолотом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 1073$ К ($\tau_1 = 10$ h), второго — $T_2 = 1073$ – 1123 К ($\tau_2 = 5$ h). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания $T_{\text{сп}}$, лежащих в интервале 1173 – 1223 К. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре АДП-1 ($\text{CoK}\alpha$ -излучение) в диапазоне температур 300 – 1000 К. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры. 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.

Исследование поликристаллического зернистого строения мультиферроиков проводили в отраженном свете на инвертированном высокоточном микроскопе Leica DMI 5000M.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 mm и толщиной 1 mm. Скорость изменения температуры 5 K/min. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3 %.

Для определения диэлектрической проницаемости использовался измеритель LCR-78110G. Образцы имели форму плоских конденсаторов с электродами из серебряной пасты.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны фотографии микроструктуры изученных твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.10$ и $x = 0.20$. Видны поры — темные области округлой и неправильной формы. Они распределены по поверхности неоднородно. Четко проявляются границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Также наблюдаются серые области, скорее всего связанные с образованием примесных фаз.

Результаты исследований теплоемкости C_p и диэлектрической проницаемости ϵ твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.10, 0.15$) в интервале температур 150 – 800 К представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, на температурных зависимостях теплоемкости и диэлектрической проницаемости на всех составах наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . Легирование феррита висмута эрбием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур выше $T \geq 300$ К (рис. 2). Причем легирование эрбием не приводит к смещению температуры перехода T_N . С ростом концентрации эрбия величина ϵ заметно уменьшается (рис. 3).

На температурных зависимостях ϵ и C_p для состава $x = 0.15$ наблюдается вторая аномалия, характерная для фазового перехода, при температуре $T \approx 587$ К (ниже T_N). Согласно рентгеноструктурным исследованиям $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ [3] в составах с $x \geq 0.15$ при комнатной температуре реализуются две фазы: ромбоэдрическая $R3c$ и орторомбическая $Pnma$, поэтому можно предположить, что аномалия теплоемкости при $T \approx 587$ К (на рис. 2) для состава с $x = 0.15$ может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

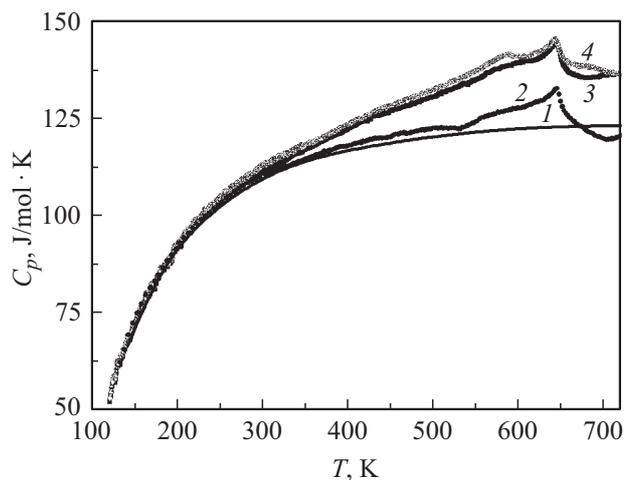


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4). Сплошная линия (1) результат аппроксимации фоновой теплоемкости функцией Дебая.

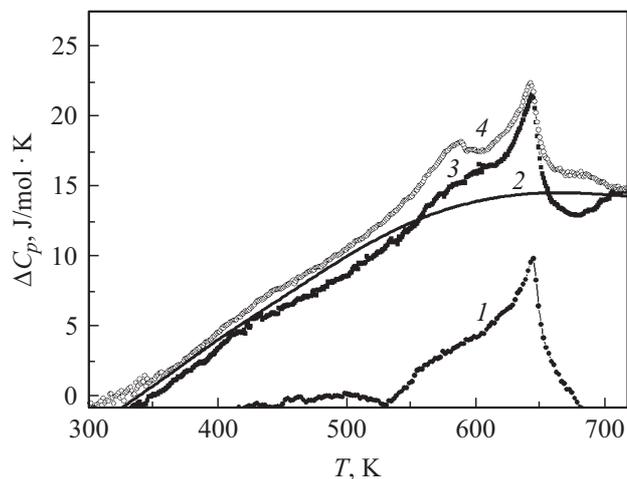


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4), сплошная линия — результат аппроксимации выражением (1).

Оценка ангармонического вклада в фоновую теплоемкость [6] показала, что он составляет менее одного процента, что обусловлено низким коэффициентом теплового расширения феррита висмута, и ввиду малости этой величины при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание. В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномальной вкладов используется простая модель, описывающая фоновую теплоемкость функцией Дебая $C_v^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D — характеристическая дебаевская температура. Результаты анализа наших данных по теплоемкости BiFeO_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ дают величину $\Theta_D \approx 550 \text{ K}$ и $\Theta_D \approx 510 \text{ K}$ соответственно.

Известно, что температура Дебая зависит от величины сил связи между узлами решетки, и поэтому понижение при замещении ионов Bi ионами Er свидетельствует об ослаблении сил связи между атомами кристаллической решетки. Результаты аппроксимации фоновой теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 2 сплошной линией. Избыточная составляющая теплоемкости определялась для каждого состава как разность между измеренной и рассчитанной фоновой теплоемкостями $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 3. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, отделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния. Это могут быть атомы одного или разных типов, разделенные барьерами ΔE_1 , ΔE_2 и имеющие три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система замещения Er может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 [7].

Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид [8]:

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

где D_1, D_2 — отношение кратностей вырождения уровней, R — универсальная газовая постоянная, ν — число

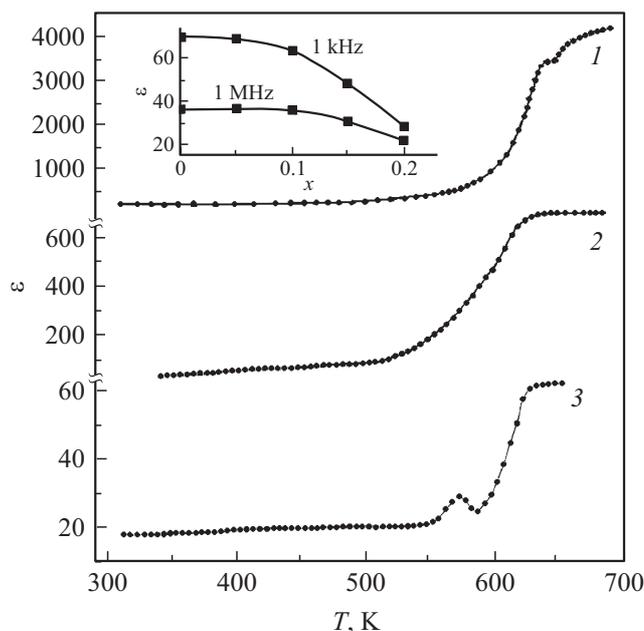


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0$ (1), $x = 0.10$ (2), $x = 0.15$ (3). На вставке концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры $E_1 = 0.130$ eV; $E_2 = 3.196$ eV; $D_1 = 3.076$; $D_2 = 522.92$. Согласие экспериментально выделенной $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис. 4). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N (рис. 2) наблюдается характерная λ -аномалия $C_p(T)$ теплоемкости, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ показывают, что легирование феррита висмута редкоземельным элементом эрбием приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в широкой области температур и заметному уменьшению величины ϵ с ростом концентрации эрбия (рис. 4). Дополнительный вклад в теплоемкость в области температур 300–700 К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие искажения параметров решетки при легировании. Обнаруженная на температурных зависимостях дополнительная аномалия теплоемкости и диэлектрической проницаемости при $T = 587$ К для состава с $x = 0.15$ (с учетом данных структурных исследований [3]) свидетельствуют о том, что она может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, V.M. Yudin. *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
- [2] G. Catalan, F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [3] H. Dai, Zh. Chen, R. Xue, T. Li, J. Chen, H. Xiang. *Ceram. Int.* **39**, 5373–5378 (2013).
- [4] W. Xing, Y. Ma, Zh. Ma, Y. Bai, J. Chen, Sh. Zhao. *Smart Mater. Structures* **23**, 8 (2014).
- [5] С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко. *Материалы Междунар. научно-техн. конф. INTERMATIC–2016*. Ч. 3, 69 (2016).
- [6] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. *ЖЭТФ* **145**, 2, 320 (2014).
- [7] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [8] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко, Р.М. Ферзилаев, С.А. Садыков. *ФТТ* **56**, 7, 1360 (2014).

Редактор К.В. Емцев