

05

Релаксационная динамика, СВЧ-поглощение и вторичная периодичность свойств феррита висмута, модифицированного редкоземельными элементами

© К.П. Андрушин, А.А. Павелко, А.В. Павленко, И.А. Вербенко,
Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Л.А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону
E-mail: vortexblow@gmail.com

В окончательной редакции 3 марта 2011 г.

На основе анализа структуры и физических свойств BiFeO_3 с редкоземельными элементами (РЗЭ) выделены твердые растворы, характеризующиеся наличием спонтанной намагниченности, низко- и высокотемпературных релаксаций, максимальным СВЧ-поглощением. Установлена вторичная периодичность свойств объектов. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с возникновением симметричных фазовых переходов, кристаллохимической спецификой РЗЭ и изменением типа твердых растворов.

В связи с наблюдающимся в последнее время резким усложнением микроэлектронных устройств, обусловленным необходимостью сочетания различных технологий записи, хранения и обработки информации, усилилось внимание к используемым в них мультифункциональным материалам с сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими, ферромагнитными и другими свойствами. В их ряду — феррит висмута (BiFeO_3), в том числе модифицированный редкоземельными элементами (РЗЭ), — удобный объект для создания сегнетомагнитных (СМ) материалов благодаря высоким температурам сегнетоэлектрического (СЭ) ($T_c \sim 1083 \text{ K}$) и магнитного ($T_N \sim 643 \text{ K}$) упорядочений [1]. Введение РЗЭ в СЭ и СМ-материалы, кроме всего прочего, благоприятствует усилению в них пьезоэлектрического отклика [2,3] и магнитоэлектрического эффекта [4]. СЭ обладают еще одной интересной особенностью,

выявленной в [3] и нами подробно исследованной в [2], — немонотонной (циклической) зависимостью диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик от кристаллохимических параметров РЗЭ (вторичная периодичность (ВП) свойств), позволяющей а priori прогнозировать свойства объектов. Было показано, что ВП связана с делением модифицирующих катионов на две подгруппы, а также с энергетической спецификой $4f$ -уровней. Учитывая это, следовало ожидать проявления подобной закономерности и в других СЭ- или СМ-соединениях с РЗЭ. Принимая во внимание современную востребованность мультиферроидных материалов, нами предпринято изучение диэлектрических, магнитных и диссипативных свойств BiFeO_3 с многообразным спектром РЗЭ в широком диапазоне внешних воздействий.

Керамические образцы состава $(\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x)\text{FeO}_3$ (A — РЗЭ: Lu, Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La; $0 \leq x \leq 0.2$; $\Delta x = 0.05$) синтезированы из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , A_2O_3 высокой степени чистоты (ч.д.а., о.с.ч.) при $T_1 = 1070$ К, 10 h; $T_2 = (1070 \div 1120)$ К, 5 h и спечены при $T = (1160 \div 1220)$ К, 5 h (в зависимости от состава) [5]. Рентгенографический анализ проведен на дифрактометре ДРОН-7 (отфильтрованное CoK_α -излучение, фокусировка по Брэггу–Брентано). Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' + i \cdot \epsilon''$, где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части соответственно) осуществлены в диапазоне температур $(10 \div 320)$ К и частот $(20 \div 5 \cdot 10^6)$ Hz с использованием прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В. Образцы охлаждали с помощью гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150 (Cryogenics), регулировка температуры осуществлялась посредством температурного контроллера LakeShore331, позволяющего удерживать заданную температуру с точностью ± 0.01 К. При измерениях образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом VacEdwards. В интервалах температур $(160 \div 1000)$ К и частот $(1 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^7)$ Hz измерения проводили с помощью универсального измерительного моста Novocontrol Alpha High-Resolution Dielectric Analyser, оборудованного системой Novocontrol Quatro Cryosystem для низкотемпературных измерений. Измерение спонтанной намагниченности производили при комнатной температуре с использованием цифрового холловского магнитометра ЦХМ-02. Исследования имели качественный характер и позволяли выявить факт наличия (или отсутствия) спонтанной намагниченности в исследуемых образцах. Для измерения спектров поглощения

Группа	Ионный радиус РЗЭ (+3) (r , Å, $4f$) ¹⁾	Симметрия ТР при 25°С	Спонтанная намагниченность	$ L(f) $ ⁴⁾ , дВ	НТ-релаксация ²⁾	ВТ-релаксация ²⁾
I	Lu (0.80; $4f^{14}$)	Рэ	+ ³⁾	5–6	– ³⁾	–
	Yb (0.81; $4f^{13}$)					
	Tu (0.85; $4f^{12}$)					
	Er (0.85; $4f^{11}$)					
	Ho (0.86; $4f^{10}$)					
Dy (0.88; $4f^9$)						
II	Tb (0.89; $4f^8$)	$\text{Pэ} \rightarrow \text{Pэ} + \text{M}(0.15)^{2)} \rightarrow \text{M} + \text{Pэ}(0.20)$	$-(x < 0.15)$ $+(x \geq 0.15)$	$30 \div 35$ $(0.15 \div 0.20);$ $4 \div 6 (< 0.15)$	$+(0.15 \div 0.20)$	–
	Gd (0.94; $4f^7$)	$\text{Pэ} \rightarrow \text{Pэ} + \text{M}_1(0.15) \rightarrow \text{M}_2(0.20)$			$+(0.15 \div 0.20)$	$+(0.20)$
	Eu (0.97; $4f^6$)	$\text{Pэ} \rightarrow \text{M}_1 + \text{M}_2(0.15) \rightarrow \text{M}_2(0.20)$			$+(0.15 \div 0.20)$	$+(0.20)$
	Sm (0.97; $4f^5$)	$\text{Pэ} \rightarrow \text{ПСК}(0.15) \rightarrow \text{M} + \text{Pэ}(0.20)$			$+(0.15 \div 0.20)$	$+(0.20)$
III	Nd (0.99; $4f^4$)	$\text{Pэ} \rightarrow \text{Pэ} + \text{M}(0.15) \rightarrow \text{M}(0.20)$	–	4–6	–	–
IV	BiFeO_3	Рэ	–	3–5	–	–
	Pr (1.00; $4f^2$)					$+(0.20)$
	La (1.04; $4f^0(\text{Xe})$)					–

¹⁾ Ионный радиус и заполненность $4f$ оболочки РЗЭ; ²⁾ значения x , при которых осуществляются ФП и появляются НТ- и (или) ВТ-релаксации; ³⁾ + есть; – нет; ⁴⁾ величина максимального поглощения СВЧ-энергии. Фазы: Рэ — ромбоэдрическая, M_i — моноклинные, ПСК — псевдокубическая.

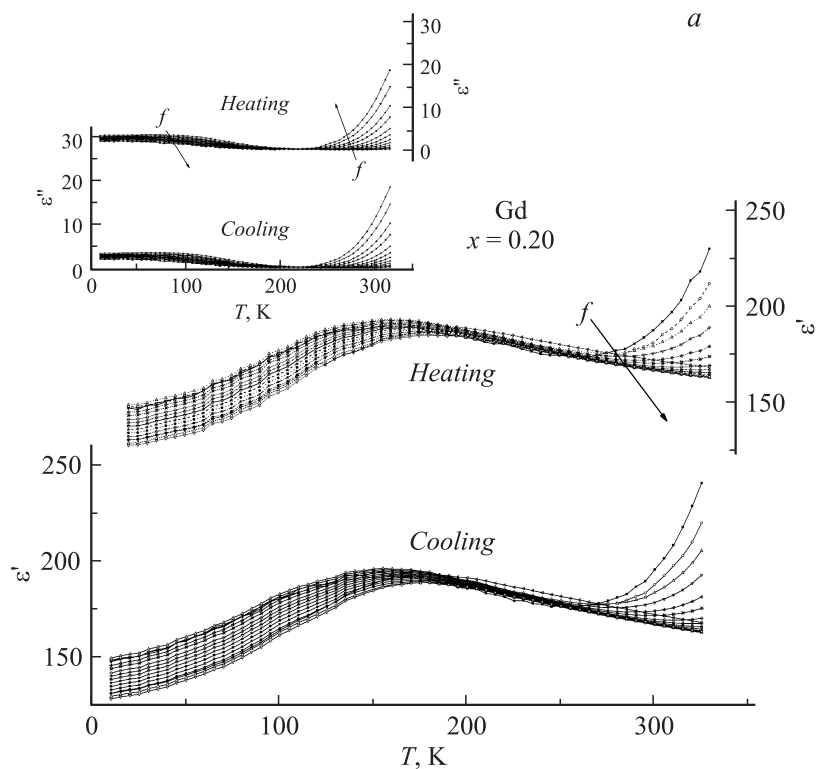


Рис. 1. Зависимости ϵ' и ϵ'' ТР состава $\text{Bi}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{FeO}_3$ от температуры и частоты измерительного поля ($f = 20 \div 10^6$) Hz (стрелкой показано направление увеличения f).

СВЧ-энергии, $L(f)$, в интервале частот (3.2 ÷ 5.6) GHz при комнатной температуре использовали установку, состоящую из генератора качающейся частоты, широкополосной микрополосковой линии, работающей в режиме бегущей волны, и панорамного измерителя коэффициента стоячей волны напряжения P2-61.

Полученные результаты, представленные в таблице и на рис. 1, 2, позволяют выделить 4 группы твердых растворов (ТР), отличающихся кристаллической структурой, наличием или отсутствием спонтанной

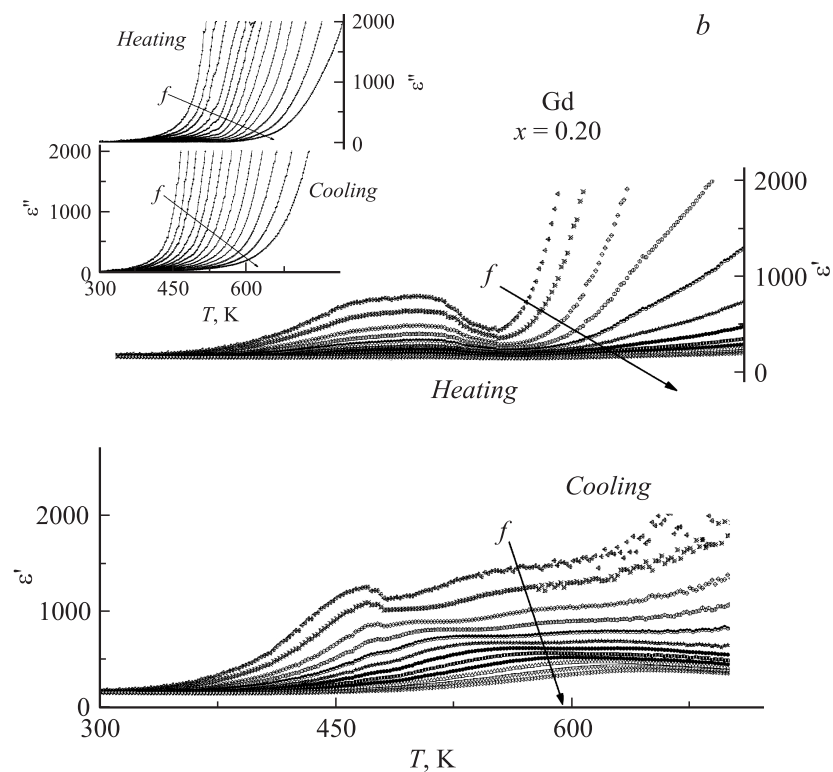


Рис. 1 (продолжение).

намагниченности и низко (НТ)- высоко (ВТ)-температурных релаксаций, величиной максимального СВЧ-поглощения. Наибольший интерес представляют ТР II группы с максимальным СВЧ-поглощением (табл.) и дополнительными размытыми, сильно релаксирующими высокотемпературными максимумами $\epsilon'(T)$ (рис. 1, *b*), температура которых линейно уменьшается по мере укрупнения катионов РЗЭ. Так как характер поведения (ϵ' , ϵ'')(T) для всех ТР данной группы подобен, в качестве примера приведены спектры $\text{Vi}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{FeO}_3$. Оба эффекта обусловлены фазовыми переходами (ФП) в низкосимметричные М-состояния в ТР с достаточно высокой концентрацией обладающих наибольшим спином

ионов РЗЭ, сопровождающимися, как известно, увеличением числа межфазных границ и различного рода дефектов. Появление спонтанной намагниченности в ТР этой группы связано как с разрушением пространственной модулированной структуры, так и с возможным избытком РЗЭ в В-позициях за счет их перераспределения по А- и В-узлам структуры перовскита, допускаемого размерами ионных радиусов РЗЭ. Скорее всего, не вошедшие в структуру оксиды РЗЭ располагаются по границам кристаллитов (рентгенографически показано, что ТР этой группы свойственно небольшое количество примесей [5]), оказывая свое влияние на макроскопическое состояние объектов, связанное с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (f -ферромагнетизм) проявляются в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами. Последнее особенно заметно проявляется в ТР I группы с малоразмерными катионами РЗЭ, радиус которых меньше 0.9 \AA и, в силу этого, располагающихся в В-подрешетке и конкурирующих с ионами железа. (Геометрические условия устойчивости структур типа перовскита: $r_A \geq 0.9 \text{ \AA}$, $0.51 \leq r_B \leq 1.1 \text{ \AA}$, $r_A \geq r_B$). Избыток оксидов РЗЭ „выпадает“ в виде достаточно большого количества примесей [5], регистрируемых рентгенографически. В пользу разумности высказанного соображения свидетельствует факт отсутствия спонтанной намагниченности в практически беспримесных [5] ТР IV группы, в которых РЗЭ полностью встраиваются в решетку, занимая А-позиции.

На рис. 2 приведены зависимости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ всех изученных ТР, измеренных на частоте 100 kHz , от величины ионного радиуса РЗЭ, входящего в их состав. Выборка данных выполнялась при температуре 100 K с целью исключить влияние диссипативных факторов на диэлектрическую проницаемость образцов. Видно, что по мере увеличения ионного радиуса РЗЭ в ряду $\text{Lu} \rightarrow \text{La}$ диэлектрические свойства меняются волнообразно, с последовательно чередующимися максимумами и минимумами этих величин. Подобный эффект, как отмечено выше, был обнаружен в [2], где было высказано предположение о влиянии на свойства ТР RbTiO_3 с РЗЭ электронного строения последних. Как известно, последовательное заполнение $4f$ -уровня — наполовину в первой подгруппе РЗЭ и полностью — во второй приводит к периодичности в изменении их некоторых свойств, что определяется спецификой их электронной подструктуры:

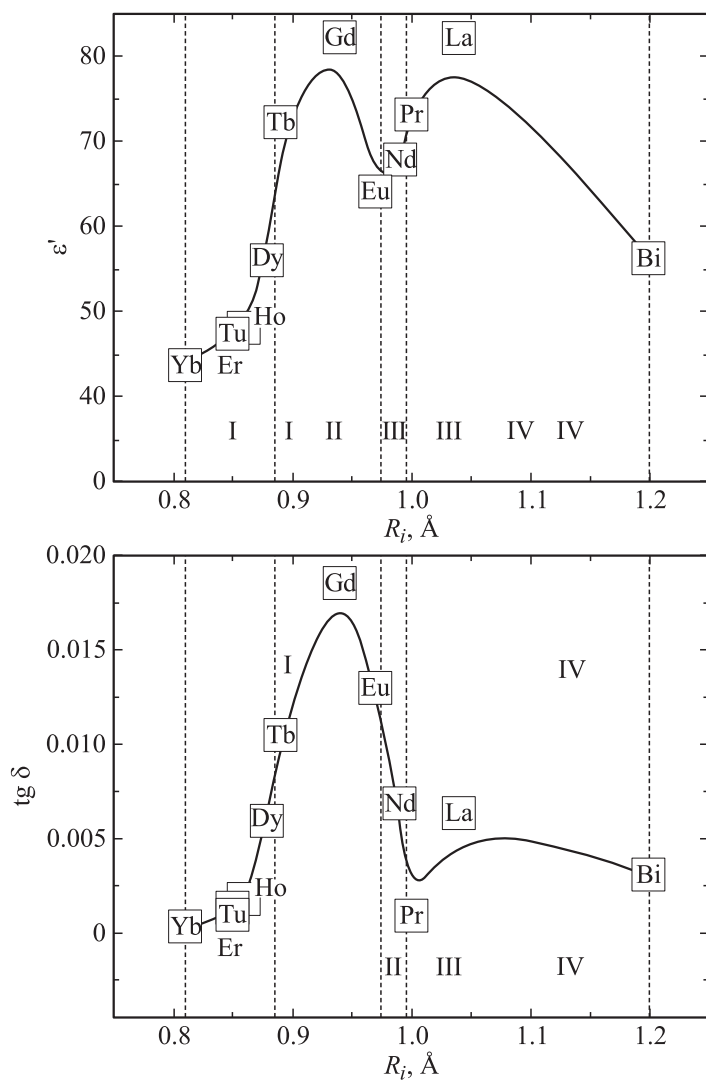


Рис. 2. Зависимости ϵ' и $\text{tg } \delta$ BiFeO_3 и ТР состава $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($A = \text{Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La}$; $x = 0.15$), измеренных при 100 К на частоте 100 кГц, от величины ионного радиуса Вi и вводимых РЗЭ. Римскими цифрами обозначены группы, классификация которых приведена в таблице.

немонотонным заполнением невалентного глубоколежащего $4f$ -уровня; различием в прочности связи $4f$ -электронов в зависимости от их числа — возрастанием ее по мере заполнения $4f$ -уровня наполовину (7 электронов) или полностью (14 электронов), в связи с чем наиболее устойчивы конфигурации La, Gd, Lu; эффективным экранированием $4f$ -орбиталей от внешних воздействий $5S^2-4Sp^6$ -оболочками, что определяет малое влияние координационного окружения на состояния, возникающие из $4f^n$ -конфигураций и т.д. В связи с вышесказанным очевидно, что поведение диэлектрических параметров в исследуемых объектах определяется спецификой электронной подструктуры модифицирующих РЗЭ. При этом периодичность в изменении их свойств связана не только с делением РЗЭ на 2 подгруппы, но, судя по немонотонности поведения параметров в каждой из них, и с энергетическими особенностями $4f$ -уровня, а также с изменением типа ТР: $\text{Bi}_{1-x}\text{AFeO}_3$ (I гр.) $\rightarrow \text{Bi}_{1-x_1}\text{A}_{x_1}\text{Fe}_{1-x_2}\text{A}_{x_2}\text{O}_3$, $x_1 + x_2 = x$ (I, III гр.) $\rightarrow \text{BiFe}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (или $\text{BiFeO}_3 + x\text{A}_2\text{O}_3$) (IV гр.) в зависимости от размера ионного радиуса катиона РЗЭ.

Установленные закономерности полезны при конструировании СМ-материалов.

Список литературы

- [1] Венецьев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 223 с.
- [2] Титов С.В., Резниченко Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 17. С. 99–104.
- [3] Hiroshi E. // J. Acoust. Soc. Amer. 1982. V. 72. N 4. P. 1114–1120.
- [4] Мурашов В.А., Раков Д.Н., Экономов Н.А. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2156–2159.
- [5] Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. // Материалы Межд. науч.-техн. конф. „Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения“ („Intermatic-2009“). М.: МИРЭА, 2009. Ч. 1. С. 126–131.