

11,19

Теплоемкость и диэлектрические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.20$)

© С.Н. Каллаев^{1,2}, З.М. Омаров¹, Р.Г. Митаров³, А.Р. Билалов¹, Г.Г. Гаджиев¹, Л.А. Резниченко⁴, Р.М. Ферзилаев¹, С.А. Садыков²

¹ Институт физики ДагНЦ 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@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2013 г.)

Проведены исследования теплоемкости и диэлектрической проницаемости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) в области температур 130–800 К. Установлено, что незначительное замещение висмута гадолинием приводит к заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода и увеличению теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением трехуровневых состояний. Обнаружены дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, на температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.1$ и 0.15 при $T \approx 680$ и $T \approx 430$ К соответственно. Результаты исследований теплоемкости обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

1. Введение

В последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию мультиферроиков, которые обладают рядом уникальных свойств, в частности сосуществованием магнитного и электрического упорядочения. Результаты современных исследований ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники, СВЧ- и других приборов. К числу таких соединений относится феррит висмута BiFeO_3 , в котором реализуется сегнетоэлектрический (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \sim 643$ К) фазовые переходы [1]. Феррит висмута при комнатной температуре относится к пространственной группе симметрии $R3c$. 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.

Исследования керамических составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с помощью структурных, электрических и магнитных методов проводились в ряде работ (см., например, [3–5]). Однако остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых переходов в твердых растворах BiFeO_3 , легированных редкоземельными элементами, и особенностями поведения их физических и структурных свойств в широкой температурной области. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе BiFeO_3 . Исследования теплофизических свойств и, в частности, калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получать важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости и диэлектрических свойств мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ различного состава в широкой области температур (130–800 К).

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в

воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолем и гранулированием порошков. Режимы синтеза были следующими: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 10$ h), второго — $T_2 = 800-850^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 5$ h). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигалось введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания производился путем выбора из различных температур спекания, лежащих в интервале $900-950^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на $\text{Fe}_{K\alpha}$ - и $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в диапазоне температур $300-1000^\circ\text{K}$. Определялись фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями относительных плотностей (89–94%), близкими к предельно достижимым при обычной керамической технологии (90–95%), что свидетельствует о хорошем качестве керамик.

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

Измерение диэлектрической проницаемости проводилось стандартным методом с помощью измерительного моста LCR-17 фирмы „Intek“ на частоте 1 kHz.

3. Результаты и обсуждения

Результаты исследований теплоемкости C_p мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) в интервале температур $150-800$ K представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях теплоемкости для всех составов наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N , причем с увеличением x ($0 < x \leq 0.10$) температура T_N смещается в область высоких температур, а для составов с $x \geq 0.15$ T_N смещается в область низких температур. Легирование феррита висмута BiFeO_3 гадолинием приводит к увеличению теплоемкости в широкой области температур при $T \geq 140$ K. На основании результатов исследования теплоемкости построена фазовая диаграмма T_N-x для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (вставка на рис. 1).

На температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10$ и 0.15 наблюдаются дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, при температурах $T = 680$ и ≈ 430 K соответственно. Как видно из рис. 2, при этих температурах также наблюдаются аномалии на температурных зависимостях

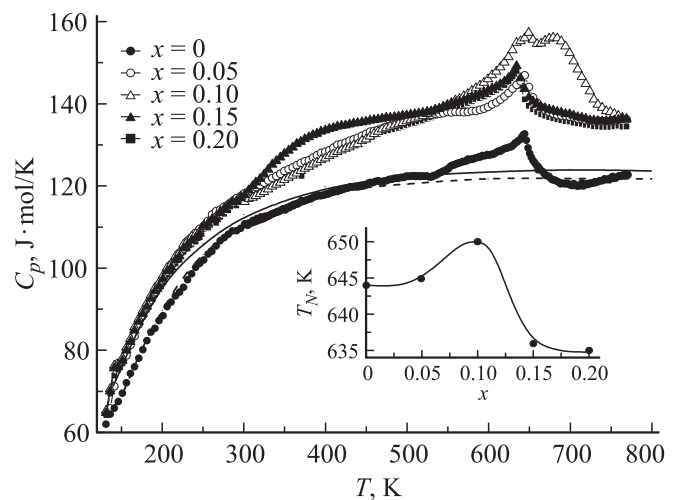


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0-0.2$. Штриховая и сплошная линии — результат аппроксимации фоновой теплоемкости функцией Дебая для BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ соответственно.

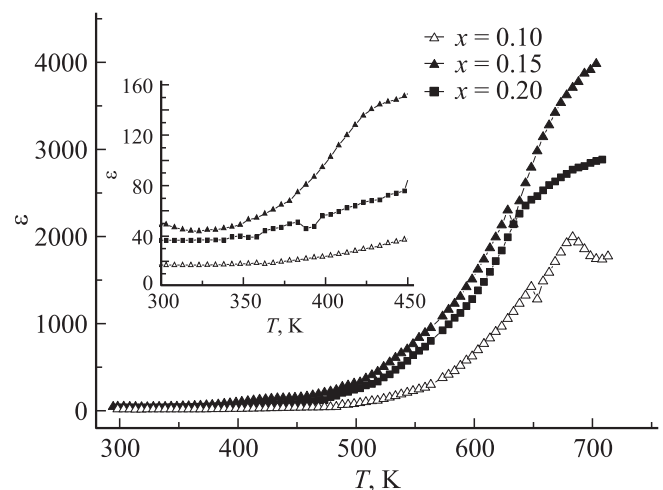


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0.1-0.2$.

диэлектрической проницаемости ϵ . Согласно результатам исследований методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии [4,5], аномальное поведение C_p и ϵ в областях температур $T = 680$ и ≈ 430 K может быть обусловлено смещением сегнетоэлектрического фазового перехода при замещении висмута гадолинием. Из рис. 1 и 2 видно, что для состава $x = 0.15$ аномальное поведение теплоемкости и диэлектрической проницаемости в области $T_m \approx 435$ K имеет вид, характерный для размытого сегнетоэлектрического фазового перехода [6]. Согласно [7], в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ромбоэдрическая симметрия структуры сохраняется до $x = 0.10$, а в составах с $x = 0.15$ и 0.20 наблюдаются морфотропные фазовые переходы с образованием двух

моноклинных фаз. Таким образом, в случае $x \geq 0.15$ в области температур $T < T_N$ может реализоваться релаксорное состояние с образованием полярных областей с моноклинной структурой, которые обнаружались в этих образцах при рентгеновских исследованиях [7].

Следует отметить, что наличие фазового перехода с образованием областей с моноклинной структурой обнаружено также в „чистом“ BiFeO_3 при высоких гидростатических давлениях $3.5 < p < 10$ GPa [8].

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фоновую теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным сжимаемости K_T и коэффициента теплового расширения α ($C_p - C_v = V\alpha^2 T / K_T$, где V — молярный объем). Данные по сжимаемости BiFeO_3 в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фоновую теплоемкость использованы данные для коэффициента теплового расширения, измеренные нами на образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [9], и модуля объемной сжимаемости керамики $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ [10], близкого по структуре BiFeO_3 . На основании указанных данных ангармонический вклад в фоновую теплоемкость BiFeO_3 при 300 К составил примерно $1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, т.е. менее одного процента от общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения BiFeO_3 . Поэтому 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 $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D — характеристическая дебаевская температура. Анализ наших данных по теплоемкости BiFeO_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ дает величины $\Theta_D \approx 550$ и 500 К соответственно. Известно, что температура Дебая Θ_D зависит от величины сил связи между узлами (атомами, ионами) кристаллической решетки. Поэтому понижение Θ_D при замещении ионов Bi ионами Gd свидетельствует о том, что силы связи между атомами кристаллической решетки при этом ослабевают.

Результаты приближения фоновой теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 1 штриховой линией для $x = 0$ и сплошной для $x = 0.05-0.20$. Для составов BiFeO_3 , легированных редкоземельными элементами, наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости, что свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 1). 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

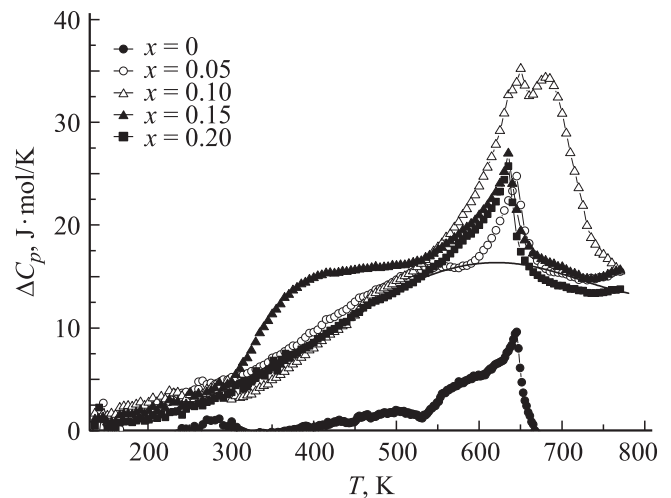


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0-0.2$. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (1).

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 при легировании редкоземельным элементом Gd может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута и железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 [11].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях: $\Delta C_p = (kT^2)^{-1}(\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$ [12]. Выражение для теплоемкости Шоттки в рамках трехуровневой модели (при произвольной массе вещества) имеет вид [13]:

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

где D_1 , D_2 — отношение кратностей вырождения уровней, R — универсальная газовая постоянная, ν — число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры $D_1 = 49.235$, $D_2 = 2.415$, $\Delta E_1 = 0.281$ eV и $\Delta E_2 = 0.087$ eV. Согласие экспериментально выделенной $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис. 3). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N (рис. 1 и 3) наблюдается характерная λ -аномалия теплоемкости $C_p(T)$, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения.

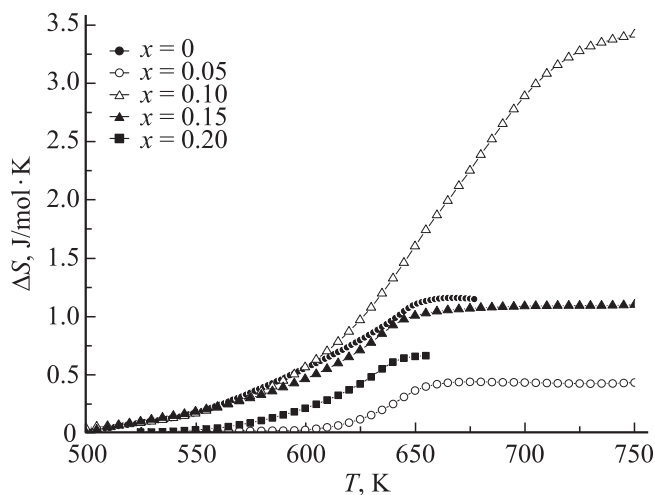


Рис. 4. Температурная зависимость аномальной энтропии $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0-0.2$.

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$, показано на рис. 4. Как видно из рис. 4, величина изменения энтропии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N составляет $\Delta S \leq 0.1R$. Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании антиферромагнитной фазы играют процессы типа смещения.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований показывают, что легирование феррита висмута редкоземельными элементами приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 140–800 К, который можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

На основе результатов исследований мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.2$) можно также заключить, что незначительные замещения висмута гадолинием заметно смещают температуру антиферромагнитного фазового перехода. Обнаруженные на температурных зависимостях аномалии теплоемкости для составов с $x = 0.1$ и 0.15 и их анализ совместно с данными структурных исследований свидетельствуют о том, что они могут быть обусловлены смещением сегнетоэлектрического фазового перехода в область низких температур, причем для состава с $x = 0.15$ наблюдается аномалия, характерная для размытого фазового перехода.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ **6**, 2936 (1965).
- [2] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I. Makoed, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov. J. Phys. D **45**, 125 002 (2012).

- [4] J.-B. Li, G.H. Rao, Y. Xiao, J.K. Liang, J. Luo, G.Y. Liu, J.R. Chen. Acta Mater. **58**, 3701 (2010).
- [5] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pocerony, I. Sterianoy. J. Mater. Sci. **44**, 5102 (2009).
- [6] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис. С.А. Садыков. ЖЭТФ **138**, 475 (2010).
- [7] С.В. Титов, К.П. Андриюшин, В.А. Алешин, Л.А. Шилкина, В.М. Шабанов, В.В. Титов, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко. Тр. Первого Междунар. междисциплинар. симп. „Бесвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения“ (LFFC-2012). Ростов-на-Дону, 2012. С. 298–303.
- [8] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel. Phys. Rev. B **79**, 184 110 (2009).
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербинко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [10] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet. Phys. Rev. B **65**, 214 102 (2002).
- [11] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lingtfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027 602 (2009).
- [12] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**, 457 (1975).
- [13] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.