

Термодинамические свойства $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ © С.Н. Каллаев¹, З.М. Омаров¹, А.Р. Билалов¹, А.А. Амиров¹, И.И. Макоед²,
К.И. Янушкевич³, Х.Х. Абдуллаев¹¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия² Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
Брест, Беларусь³ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2024 г.

В окончательной редакции 12 марта 2024 г.

Принята к публикации 14 марта 2024 г.

Проведены исследования термодинамических свойств мультиферроика $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ в области температур 120–800 К. Показано, что при легировании феррита висмута двумя редкоземельными элементами эрбием и диспрозием реализуется двухфазная структура ромбоэдрическая $R3c$ и орторомбическая $Pnma$ и приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в широкой области температур, смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода в область низких температур и увеличению намагниченности с ростом концентрации диспрозия. Обнаруженная на температурных зависимостях дополнительная аномалия теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с $x = 0.05$ и 0.15 при $T \approx 542$ и 577 К соответственно, свидетельствуют о том, что она может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

Ключевые слова: мультиферроик, теплоемкость, намагниченность, фазовый переход, аномалия Шоттки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57797.52

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям кристаллической структуры и физических свойств мультиферроиков. 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 выше комнатных температур реализуются сегнетоэлектрический (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \sim 643$ К) фазовые переходы [1–3]. Кристаллическая структура феррита висмута при комнатной температуре характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитной элементарной ячейкой (пр. гр. $R3c$). Спонтанная электрическая поляризация ориентирована вдоль направления [111] псевдокубической перовскитной ячейки, а антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает так, что магнитные моменты ионов железа поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль [101]. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа с периодом 62 nm [4], которая не допускает наличия ферромагнитных свойств. Необходимым условием возникновения в BiFeO_3 магнитоэлектрического эффекта является разрушение пространственно-модулированной спиновой

структуры, которое может быть достигнуто путем легирования феррита висмута редкоземельными элементами, созданием наноструктурированных и тонкопленочных систем, под действием высоких магнитных полей и давлений. Частичное изовалентное замещение катионов висмута катионами редкоземельных элементов (а также изменение концентрации редкоземельных ионов), приводит изменениям фазового состава синтезируемых соединений.

Анализ многочисленных публикаций, в которых приведены результаты независимых исследований структуры и физических свойств керамических соединений катион замещенного феррита висмута, свидетельствует об отсутствии единого мнения о последовательности структурных фазовых переходов и температурных интервалов существования различных фаз в зависимости от концентрации и типа замещающих катионов. Несмотря на большое количество экспериментальных исследований по ферриту висмуту легированного редкоземельными элементами, существуют относительно небольшое количество работ, посвященных исследованию влияния замещения Bi одновременно двумя РЗЭ [5,6].

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры, теплоемкости, намагниченности и диэлектрической проницаемости синтезированных соединений $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.05, 0.15$) в интервале температур 300–800 К.

Параметры решеток (a, b, c), величины объемов (V) элементарных ячеек и параметры анализа Ритвельда составов $\text{Bi}_{0.80}\text{Dy}_{0.20-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)

Состав (Пространственная группа)	Параметры решетки, (Å)			Объем э.я., (Å ³) V	Параметры анализа
	a	b	c		
$\text{Bi}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{FeO}_3$ ($Pnma$)	5.7666	7.9306	5.5871	255.5	$\chi^2 = 1.32$; Rp = 13.14; Rwp = 17.78
$\text{Bi}_{0.80}\text{Dy}_{0.05}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}_3$ ($Pnma$)	5.7715	7.9401	5.6125	257.2	$\chi^2 = 0.98$; Rp = 12.05; Rwp = 16.12
$\text{Bi}_{0.80}\text{Dy}_{0.10}\text{Er}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($Pnma$)	5.7175	7.9154	5.5908	253.0	$\chi^2 = 0.92$; Rp = 11.89; Rwp = 18.13
$\text{Bi}_{0.80}\text{Dy}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($Pnma$)	5.4186	7.9379	5.6026	241.0	$\chi^2 = 0.92$; Rp = 11.67; Rwp = 15.39
$\text{Bi}_{0.80}\text{Dy}_{0.20}\text{FeO}_3$ ($Pnma$)	5.4196	7.8977	5.6216	240.6	$\chi^2 = 1.19$; Rp = 12.64; Rwp = 16.96

2. Образцы и эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.20$) синтезированы методом твердофазных реакций с использованием холодного прессования при высоком давлении $P = 4$ ГПа. Исходные оксиды Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Bi_2O_3 и Fe_2O_3 (химическая чистота 99.99% кристаллической решетки определены на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН-3Мв $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54114$ Å)-излучении при комнатной температуре. Анализ и уточнение рентгеновских данных выполнено с помощью программного обеспечения JANA2006 по методу Ритвельда.

Измерение теплоемкости выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®] фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой диск диаметром 4 и толщиной 1 мм. Скорость изменения температуры 5 К/мин. Относительная погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

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

Температурные зависимости намагниченности образцов, помещенных в вакуумные кварцевые ампулы, измерены методом Фарадея [7] в интервале температур $T = 300\text{--}1000$ К в магнитном поле $H = 0.86$ Т.

3. Результаты и обсуждение

Результаты полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ выполненные по методу Ритвельда приведены в таблице. Содопирование BiFeO_3 катионами Dy^{3+} и Er^{3+} приводит к стабилизации кристаллических решеток и получению образцов с преимущественным содержанием $Pnma$ фазы. Количество примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, которая не проявляет ферро- или ферримагнитные и сегнетоэлектрические свойства при температурах, больших 250 К [8], при содопировании существенно ниже, чем в феррите висмута. Следов исходных оксидов не выявлено, что свидетельствует о полном их полиморфном превращении.

Химический состав образцов и их стехиометрическое соотношение 1:1:3 подтверждены данными анализа энергетического спектра, измеренного с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Результаты анализа данных, свидетельствуют о том, что величины постоянных элементарных ячеек кристаллических решеток составов $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ систематически изменяются из-за эффекта $4f$ -сжатия, однако структурные факторы слабо чувствительны к малым изменениям состава. Дифракционные максимумы с ростом степени замещения смещаются в область более высоких значений углов, что обусловлено меньшими радиусами катионов Dy^{3+} (1.05 Å) и Er^{3+} (1.03 Å) по сравнению с радиусом катиона Bi^{3+} . Вместе с тем, так как величины радиусов катионов Dy^{3+} и Er^{3+} близки, то значения параметров кристаллических решеток образцов слабо меняются в зависимости от степени замещения. Данное обстоятельство дает основание предполагать, что изменения магнитных свойств составов $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ будут в большей степени определяться магнитными характеристиками замещающих катионов, чем изменением параметров их кристаллических решеток. Абсолютная величина собственного магнитного момента катиона Dy^{3+} (10.7 μ_B) больше чем у Er^{3+} (9.5 μ_B), поэтому логично ожидать наблюдение более высоких значений удельных намагниченностей с ростом степени замещения по крайней мере, при низких температурах.

На рис. 1 представлены результаты исследования теплоемкости C_p твердых растворов BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_{0.05}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{FeO}_3$ в интервале температур 300–800 К. Как видно из рисунков, на температурных зависимостях теплоемкости у всех составов наблюдаются максимумы аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода $T_N \approx 645$ К, $T_N \approx 640$ К и $T_N \approx 637$ К соответственно. При температуре $T_1 \approx 542$ К для состава $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_{0.05}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}_3$ наблюдается дополнительная ярко выраженная аномалия, характерная для структурного фазового перехода. Легирование феррита висмута эрбием и диспрозием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур выше $T \geq 300$ К и смещению перехода T_N в область низких температур на 4.0 и 8.0 К соответственно, для составов с концентрациями — $x = 0.05$ и 0.15 (рис. 1). Ранее было

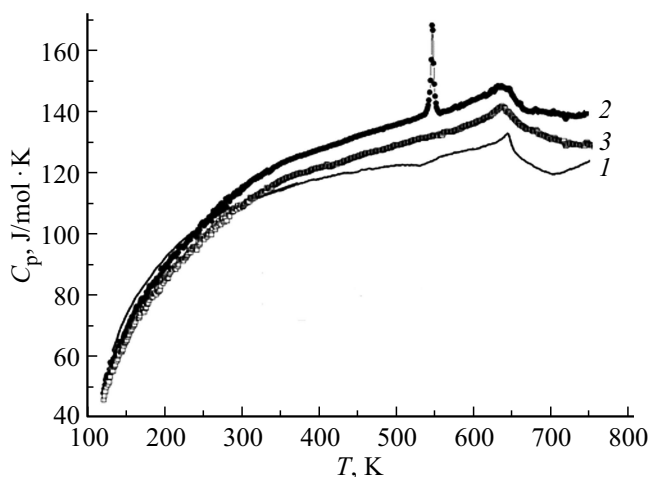


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости BiFeO_3 (1) и $\text{Dy}_x\text{Er}_{0.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{FeO}_3$ при $x = 0.05$ (2), $x = 0.15$ (3).

показано, что дополнительный вклад в теплоемкость при легировании РЗЭ феррита висмута в области высоких температур $T \geq 300$ К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие искажения параметров решетки при замещении висмута редкоземельными элементами [9,10]. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ соединения $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ (где $x = 0.05$ и 0.15) в области температур 300–750 К, измеренных на частоте 1 kHz, приведены на рис. 2. На температурных зависимостях действительных компонент диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 2) в составах $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.05}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{FeO}_3$ наблюдаются две аномалии: в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N и характерная для структурного фазового перехода при температуре $T_1 \approx 538$ и $T_1 \approx 577$ К (ниже T_N) соответственно, для составов с $x = 0.05$ и 0.15 . Для состава с $x = 0.05$ на зависимостях $C_p(T)$ и $\epsilon(T)$ области аномального поведения наблюдаются при одинаковой температуре T_1 . С увеличением концентрации диспрозия (для состава с $x = 0.15$) аномалия на зависимости $\epsilon(T)$ размывается и смещается в область высоких температур ($T_1 \approx 577$ К). При данной температуре особенностей в поведении зависимости $C_p(T)$ не выявлено. Обычно такое поведение теплоемкости характерно для сегнеторелаксорных материалов, в которых реализуется размытый фазовый переход с образованием нанопольярной структуры [11,12].

Из рентгеноструктурных исследований (таблица) при комнатной температуре, следует, что в составах $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ (где $x = 0.05$ и 0.15) реализуются две фазы: ромбоэдрическая $R3c$ и орторомбическая $Pnma$.

Поэтому из сравнения проведенных рентгеноструктурных, калориметрических и диэлектрических исследований можно предположить, что аномалия теплоемкости и диэлектрической проницаемости при T_1 (на рис. 1 и 2) для состава $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$ (где $x = 0.05$

и 0.15) может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами. Следует отметить, что при $x = 0$ (т.е. для $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{FeO}_3$) и в работе [13] на основании рентгеноструктурных исследований $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{FeO}_3$ при комнатной температуре обнаружены ромбоэдрическая $R3c$ и орторомбическая $Pnma$ фазы.

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности твердых растворов $\text{Bi}_{0.2}\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_3$. Как видно из рисунка увеличение концентрации диспрозия Dy_x приводит к усилению магнитных свойств и намагниченность становится максимальной при $x \geq 0.15$. Из рисунка видно, что выше магнитного перехода в парамагнитной фазе вероятно существуют примесные фазы с ненулевой намагниченностью. В частности, это возможно могут быть редкоземельные ортоферриты

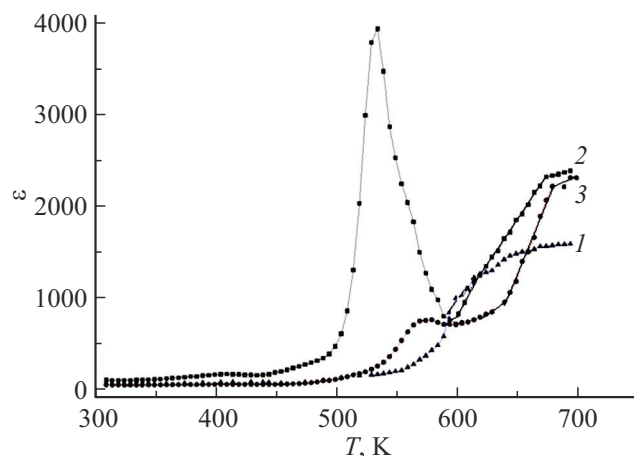


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости BiFeO_3 (1) и $\text{Dy}_x\text{Er}_{0.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{FeO}_3$ при $x = 0.05$ (2), 0.15 (3). На вставке концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

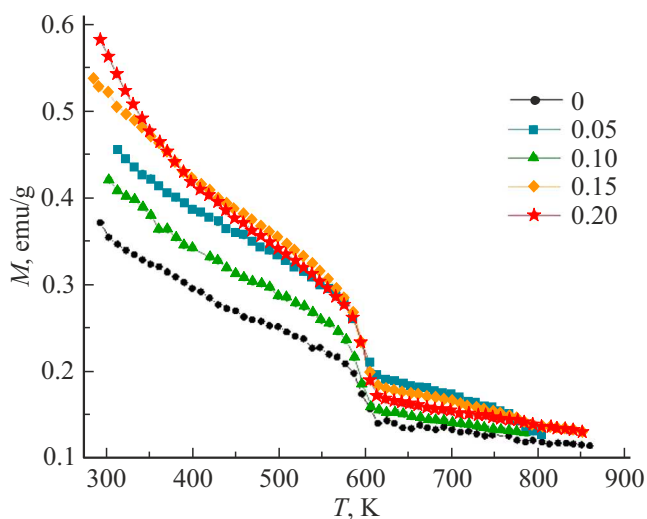


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности теплоемкости $\text{Dy}_x\text{Er}_{0.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{FeO}_3$ при различной концентрации Dy.

DyFeO₃ или ErFeO₃, у которых слабый ферромагнитный момент сохраняется при высоких температурах (выше 700 К) [14,15].

Таким образом, результаты исследований Bi_{0.2}Dy_xEr_{1-x}FeO₃ показывают, что при легировании феррита висмута двумя редкоземельными элементами эрбием и диспрозием реализуется двухфазная структура ромбоэдрическая *R3c* и орторомбическая *Pnma* и приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в широкой области температур, смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода в область низких температур и увеличению намагниченности с ростом концентрации диспрозия. Обнаруженная на температурных зависимостях дополнительная аномалия теплоемкости и диэлектрической проницаемости для составов с $x = 0.05$ и 0.15 при $T \approx 542$ и 577 К соответственно, 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] B.G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Materials* **21**, 24, 2463 (2009).
- [2] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. *Phys.-Usp.* **55**, 6, 557 (2012).
- [3] J.H. Lee, I. Fina, X. Marti, Y.H. Kim, D. Hesse, M. Alexe. *Adv. Materials* **5**, 26, 7078 (2014).
- [4] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E.L. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [5] I. Makoed, V. Prigodich, K. Yanushkevich, A. Zhivulko, V. Zhivulko, A. Galias, O. Demidenko, D. Krivchenya. *Acta Phys. Polonica A* **137**, 5, 985 (2020).
- [6] V.R. Palkar, D.C. Kundaliya, S.K. Malik, S. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* **69**, 212102 (2004).
- [7] А.Ф. Равинский, И.И. Макоед, К. Кокошкевич, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, В.В. Тригук. *Неорган. материалы* **43**, 860 (2007).
- [8] G. Alvarez, J. Contreras, A. Conde-Gallardo, H. Montiel, R. Zamorano. *J. Magn. Magn. Materials* **348**, 17 (2013).
- [9] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов, Р.М. Ферзилаев. *ФТТ* **60**, 811 (2018).
- [10] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. *ЖЭТФ* **145**, 2, 320 (2014).
- [11] Е.Д. Якушкин. *ФТТ* **46**, 325 (2004).
- [12] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис, С.А. Садыков. *ЖЭТФ* **138**, 475 (2010).
- [13] H. Dai, Zh. Chen, R. Xue, T. Li, J. Chen, H. Xiang. *Ceram. Int.* **39**, 5373 (2013).
- [14] R.L. White. *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- [15] A. Moskvina. *Magnetochemistry* **7**, 8, 111 (2021).

Редактор К.В. Емцев