

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I MAGNETYCZNE ELEKTROCERAMIKI $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$

Karol Kowal¹, Agata Lisińska-Czekaj², Dionizy Czekaj², Elżbieta Jartych³

¹Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Departament Energii Jądrowej, Zakład Energetyki Jądrowej, ²Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa, Zakład Elektroceramiki Funkcjonalnej, ³Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Katedra Elektroniki

Streszczenie. Przedmiotem niniejszej pracy były badania oddziaływań nadsztylnych w roztworach stałych żelazianu bizmutu – tytanianu baru o wzorze ogólnym $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla różnych koncentracji BiFeO_3 ($x = 0,7; 0,8$ i $0,9$). Materiał badań otrzymano metodą swobodnego spiekania w temperaturach $T = 1073\text{-}1103\text{K}$. Przeprowadzone pomiary móssbauerowskie i dyfrakcyjne wykazują związek pomiędzy zawartością BiFeO_3 a właściwościami strukturalnymi i magnetycznymi elektroceramiki. Zależność parametrów oddziaływań nadsztylnych od x nie jest bezpośrednio związana z przejściami fazowymi w badanych materiałach.

Słowa kluczowe: materiały multiferroiczne, elektroceramika $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, żelazian bizmutu, tytanian baru, spektroskopia móssbauerowska, oddziaływania nadsztylnie

The selected structural and magnetic properties of $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics

Abstract. The aim of this article is to present the hyperfine interactions in the solid solutions of bismuth ferrite – barium titanate, described by the general formula $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ for different content of BiFeO_3 ($x = 0,7; 0,8$ and $0,9$). The ceramics were synthesized at temperatures in the range of $T = 1073\text{-}1103\text{K}$ by sintering method. The measurements of both Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction indicate the relationship between the content of BiFeO_3 and the properties of the electroceramics. However, the compositional dependence of the hyperfine interactions parameters does not harmonize with the phase transitions in this material.

Keywords: multiferroic materials, $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics, bismuth ferrite, barium titanate, Mössbauer spectroscopy, hyperfine interactions

Wprowadzenie

Współczesna technika, charakteryzująca się coraz większym zapotrzebowaniem na materiały o bogatej funkcjonalności, stymuluje rozwój inżynierii materiałowej w zakresie wytwarzania takich układów, w obrębie których współistnieją różnorodne właściwości fizyczne. Z tego powodu materiały multiferroiczne, które charakteryzują się jednoczesnym występowaniem właściwości ferromagnetycznych, ferroelektrycznych, a niekiedy również ferroelastycznych wzbudzają tak szerokie zainteresowanie [1].

Zastosowanie materiałów multiferroicznych w pamięciach nowej generacji stwarza szansę na znaczne zagęszczenie zapisywanych informacji. W multiferroikach istnieje bowiem unikalna możliwość zmiany nie tylko zwrotu wektora namagnesowania, ale i polaryzacji elektrycznej. Pojawia się więc perspektywa realizacji czterech stanów logicznych w obrębie jednego materiału [2].

Potencjalne możliwości aplikacyjne multiferroików są jednak znacznie szersze, a ich przydatność zależy przede wszystkim od stopnia wzajemnego sprzężenia poszczególnych podukładów, zwłaszcza magnetycznego i elektrycznego. Stopień tego sprzężenia zależy m.in. od takich parametrów jak skład chemiczny czy struktura krystaliczna. Prowadzone są więc poszukiwania takich materiałów oraz metod ich wytwarzania, które gwarantują wysoki stopień sprzężenia magnetoelektrycznego [3].

W niniejszej pracy zbadano wybrane właściwości strukturalne i magnetyczne multiferroicznej elektroceramiki o wzorze ogólnym $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla różnych zawartości żelazianu bizmutu w stosunku do tytanianu baru. Tytanian baru jest wszechstronnie zbadanym ferroelektrykiem, który w temperaturze pokojowej wykazuje strukturę tetragonalną. Czysty BaTiO_3 nie znajduje jednak zastosowania w technice. Dopiero podstawienie w miejsce Ba^{2+} lub Ti^{4+} innych jonów o podobnym promieniu jonowym oraz w odpowiedniej koncentracji, pozwala sterować właściwościami BaTiO_3 na tyle, że znacznie poszerza to jego możliwości aplikacyjne. Żelazian bizmutu natomiast to związek o strukturze romboedrycznej, który jest jednocześnie ferroelektrykiem ($T_C = 1123\text{ K}$) oraz antyferromagnetykiem ($T_N = 643\text{ K}$). Tak wysokie temperatury uporządkowania czynią go szczególnie predysponowanym do powszechnego zastosowania w technice [4].

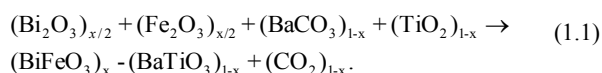
Badana elektroceramika jest roztworem stałym ferroelektryka (BaTiO_3) oraz ferroelektromagnetyku (BiFeO_3). Zarówno jej właściwości strukturalne jak i magnetyczne zależą od zastosowanej metody syntezy, parametrów technologicznych

spiekania, a przede wszystkim od zawartości poszczególnych składników, co potwierdzają niniejsze badania.

1. Synteza $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$

Technologia wytwarzania materiałów multiferroicznych jest bardzo złożonym procesem, który wymaga nie tylko zagwarantowania odpowiednich warunków fizykochemicznych, ale przede wszystkim optymalnego doboru, ujednorodnienia oraz obróbki surowców wyjściowych. Ponadto kluczową rolę w otrzymywaniu materiałów o pożądanych właściwościach odgrywają warunki ich zagęszczania oraz spiekania, takie jak: temperatura, ciśnienie, czas wygrzewania oraz szybkość chłodzenia.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy dotyczą elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$, otrzymanej metodą swobodnego spiekania w temperaturach $T = 1073\text{-}1103\text{ K}$ dla $x = 0,7; 0,8$ i $0,9$. Roztwór stały żelazianu bizmutu – tytanianu baru otrzymano z wyjściowych tlenków: Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 oraz węglanu baru BaCO_3 z zachowaniem następującej stechiometrii:



Początkowy etap procesu technologicznego, prowadzącego do uzyskania badanych materiałów, obejmował mieszanie proszków ceramicznych w czasie $t = 24\text{ h}$ w planetarnym młynie z cyrkonowymi kulami w 96% roztworze alkoholu etylowego. Mieszanie przeprowadzono w celu ujednorodnienia i rozdrobnienia ziaren, a poprzez to zwiększenia powierzchni reakcyjnej pomiędzy pojedynczymi ziarnami w powstającym roztworze [5].

Następnie przeprowadzono zagęszczanie ujednorodnionych proszków ceramicznych w stalowych matrycach w dyski o średnicy $d = 10\text{ mm}$ oraz grubości $h = 1\text{ mm}$. Zastosowano metodę jednostronnego, jednoosiowego prasowania na zimno w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem $P = 300\text{ MPa}$. Tak przygotowane wypraski poddano procesowi spiekania w elektrycznym piecu komorowym z liniowym wzrostem temperatury.

Zastosowano podwójną syntezę w temperaturze $T = 1073\text{ K}$ w czasie $t = 10\text{ h}$ i spiekanie końcowe w $T = 1103\text{ K}$ w czasie $t = 20\text{ h}$ oraz wygrzewanie w powietrzu w temperaturze $T = 823\text{ K}$ w czasie $t = 10\text{ h}$. Prędkość narastania temperatury w piecu wynosiła 150 K/h , natomiast prędkość chłodzenia 100 K/h .

Wytworzona w ten sposób multiferroiczna elektroceramika $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ charakteryzuje się dużą czystością oraz homogenicznością składu. Ponadto wykazano, iż posiada ona strukturę krystaliczną typu perowskitu ABO_3 , gdzie w pozycjach kubooktaedrycznych (A) znajdują się jony baru Ba^{2+} i bizmutu Bi^{3+} , natomiast w pozycjach oktaedrycznych (B) jony tytanu Ti^{4+} oraz żelaza Fe^{3+} w odpowiednich proporcjach.

2. Oddziaływania nadsubtelne

Oddziaływania nadsubtelne definiowane są jako oddziaływania pomiędzy momentami elektromagnetycznymi jąder atomowych a zewnętrznymi polami: magnetycznym i elektrycznym. Jądra atomów w sieci krystalicznej są bowiem otoczone polami pochodzącymi od powłok elektronowych zarówno macierzystego atomu, jak i atomów najbliższego otoczenia. Pola te opisane są przez odpowiednie potencjały, co pozwala na wyznaczenie energii oddziaływań nadsubtelnych. Ze względu na fakt, iż niniejsza praca opisuje wyniki pomiarów przeprowadzonych przy użyciu izotopu żelaza ^{57}Fe , przedstawione zostały tu najważniejsze oddziaływania tego jądra z powłoką elektronową: elektryczne oddziaływanie monopolowe i kwadrupolowe oraz magnetyczne oddziaływanie dipolowe. Ich występowanie uwidacznia się w przesunięciu oraz rozszczepieniu poziomów energetycznych badanych jąder [6].

Monopolowe oddziaływanie elektryczne jest oddziaływaniem pomiędzy ładunkiem jądra a ładunkiem elektronów typu s . Ze względu na przykrywanie się funkcji falowych elektronów typu s z funkcjami falowymi określonych stanów energetycznych jądra atomowego można określić niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia się tych elektronów w obszarze jądra. W wyniku oddziaływania monopolowego poziom podstawowy jądra jest przesunięty w skali energii o wartość δE względem poziomu dla hipotetycznego jądra punktowego, a wartość tego przesunięcia zależy nie tylko od gęstości elektronów typu s w obszarze jądra, ale również od rozmiarów samego jądra [7]. Stąd przesunięcia różnych stanów energetycznych, odpowiadających różnym rozmiarom tego samego jądra są różne. Można więc określić różnicę $\delta E'$ pomiędzy przesunięciem poziomu wzbudzonego δE_{wzb} a przesunięciem poziomu podstawowego δE_{podst} danego jądra. Ponadto wybrane jądro w badanym materiale ma najbliższe otoczenie zawsze inne niż analogiczne jądro we wzorcowym źródle. Różnica wartości $\delta E'$ w badanym materiale (absorbencie) i we wzorcowym źródle definiowana jest jako tzw. przesunięcie izomeryczne δ :

$$\delta = \delta E'_{absorbent} - \delta E'_{zrodlo} = C \cdot \Delta\rho(0), \quad (2.1)$$

gdzie: C – stała zależna od rodzaju izotopu, liczby atomowej oraz różnicy promieni jądrowych pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym, $\Delta\rho(0)$ – różnica gęstości elektronów typu s w obszarze jądra absorbentu i wzorcowego źródła.

Asymetria rozkładu elektronów walencyjnych prowadzi natomiast do powstania gradientu pola elektrycznego w obszarze jądra. W wyniku oddziaływania elektrycznego momentu kwadrupolowego jądra atomowego z gradientem pola elektrycznego, poziomy energetyczne jądra ulegają rozszczepieniu. W przypadku izotopu ^{57}Fe rozszczepieniu ulega poziom wzbudzony o spinie $I = 3/2$. Powstają w ten sposób dwa podpoziomy, które różnią się w skali energii o wartość tzw. rozszczepienia kwadrupolowego Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}, \quad (2.2)$$

gdzie: eq – składowa „z” zdiagonalizowanego tensora gradientu pola elektrycznego, eQ – wewnętrzny moment kwadrupolowy jądra, η – parametr asymetrii gradientu pola.

Dodatkowym elementem wpływającym na rozkład poziomów energetycznych jądra atomowego jest oddziaływanie dipolowego momentu magnetycznego jądra z polem magnetycznym występującym w jego obszarze, tzw. polem nadsubtelnym. Energia tego oddziaływania jest równa:

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}, \quad (2.3)$$

gdzie: $\vec{\mu}_I$ – moment magnetyczny jądra o spinie I , \vec{B} – indukcja nadsubtelnego pola magnetycznego w obszarze jądra.

Z oddziaływaniem tym związany jest jądrowy efekt Zeemana, czyli rozszczepienie poziomów energetycznych jądra o spinie I na $2I + 1$ podpoziomów. Dla jąder ^{57}Fe oznacza to rozszczepienie poziomu podstawowego ($I = 1/2$) na dwa, a poziomu wzbudzonego ($I = 3/2$) na cztery podpoziomy. Zgodnie z kwantowymi regułami wyboru zachodzi wówczas sześć przejść jądrowych.

3. Efekt Mössbauera

Znajomość parametrów oddziaływań nadsubtelnych występujących w badanym materiale dostarcza istotnych informacji o jego właściwościach. Pozwala np. na wyznaczenie gęstości elektronów typu s w obszarze jąder znajdujących się w danym otoczeniu chemicznym. Umożliwia także określenie lokalnych gradientów pól elektrycznych, związanych z asymetrią rozkładu elektronów walencyjnych. Ponadto determinuje wyznaczenie wielkości pól magnetycznych w obszarze jąder atomowych. Informacje te bywają użyteczne np. podczas analizy składu fazowego oraz właściwości strukturalnych i magnetycznych badanego materiału [6].

Jedną z najczęściej stosowanych metod badania oddziaływań nadsubtelnych jest spektroskopia efektu Mössbauera. Efekt ten jest związany z rezonansową emisją i absorpcją promieniowania γ przez jądra atomowe tego samego izotopu. W niniejszej pracy wykorzystano jądro ^{57}Fe . Zakładając ściśle określone poziomy energetyczne jąder, uzyskanie rezonansowej emisji i absorpcji promieniowania γ byłoby niemożliwe. Aby kwant γ wyemitowany przez jądro ^{57}Fe został przez analogiczne jądro zaabsorbowany, zarówno proces absorpcji jak i emisji powinien bowiem zachodzić bez straty energii. Oznacza to, iż cała różnica energetyczna pomiędzy dwoma stanami kwantowymi jądra emitera powinna zostać wyemitowana w postaci kwantu γ . Analogicznie, energia wyemitowanego kwantu γ powinna w całości zostać przekazana na wzbudzenie jądra absorbentu. Tymczasem z zasady zachowania pędu wynika, iż pęd jądra uzyskany w procesie emisji lub absorpcji promieniowania musi być równy pędowi emitowanego lub absorbowanego fotonu. Wiąże się z tym przekazanie energii wzbudzenia jądra nie tylko na emisję promieniowania o energii E_γ , ale dodatkowo również na tzw. energię odrzutu jądra:

$$E_{odrzutu} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (3.1)$$

gdzie: M – masa rozpatrywanego jądra, c – prędkość światła.

Podczas absorpcji energia fotonu γ jest przekazywana nie tylko na wzbudzenie jądra, ale również na jego odrzut zgodnie z zasadą zachowania pędu. Stąd różnica pomiędzy energią promieniowania γ emitowaną i absorbowaną przez jądra tego samego izotopu wynosi $2E_{odrzutu}$, co wyklucza proces rezonansowy przy ściśle określonych poziomach energetycznych jąder atomowych.

Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, skwantowane poziomy energetyczne jąder atomowych ulegają jednak rozmyciu, które określone jest poprzez tzw. naturalną szerokość połowkową linii widmowej. Skutkiem tego rozmycia jest pewien rozkład energetyczny emitowanych i absorbowanych kwantów γ . Innymi słowy, różnica energetyczna wynikająca z rozmycia poziomów jądrowych stwarza szansę na zbilansowanie energii odrzutu, a tym

samym na rezonansową emisję oraz absorpcję promieniowania γ . Niestety jednak wartość energii odrzutu, obliczona dla jądra swobodnego, jest wielokrotnie większa od naturalnej szerokości jego poziomów energetycznych. Próby uzyskania rezonansowej emisji i absorpcji koncentrowały się więc głównie na poszerzaniu linii widmowej, ze względu na efekt termiczny i dopplerowski [8].

Przełomem okazało się odkrycie, jakiego dokonał niemiecki fizyk jądrowy Rudolf Ludwig Mössbauer. Zaobserwował on efekt rezonansowego pochłaniania promieniowania γ przez jądra ^{191}Ir przy temperaturze na tyle niskiej, iż wykluczył dopplerowskie rozmycie linii widmowej. Swoje obserwacje wyjaśnił na bazie kwantowego opisu drgań sieci krystalicznej, w jakiej znajdują się jądra absorbujące i emitujące promieniowanie γ . Otóż jeśli energia odrzutu, obliczona dla jądra swobodnego, jest mniejsza od pewnej charakterystycznej energii drgań sieci krystalicznej (tzw. fononu), wówczas sieć ta zachowuje się jak układ sztywny i nie może zostać wzbudzona. Tym bardziej więc jądro, zarówno absorbenta jak i emitera promieniowania γ , nie może zostać wyrzucone ze swego położenia w sieci. Stąd energia odrzutu zostaje przekazana do kryształu jako całości, nie zaś do pojedynczego jądra. We wzorze na energię odrzutu (3.1) należy więc za M przyjąć masę całego kryształu zamiast masy jądra. Czyni to energię odrzutu niemierzalnie małą i umożliwia wykorzystanie rezonansowej emisji i absorpcji do badań oddziaływań nadsztywnych [9].

4. Eksperyment

Głównym celem niniejszej pracy były badania oddziaływań nadsztywnych występujących w multiferroicznej elektroceramice $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$, otrzymanej metodą swobodnego spiekania w temperaturach $T = 1073\text{--}1103\text{ K}$ przy $x = 0,7; 0,8$ i $0,9$. Badania przeprowadzono metodą spektroskopii mössbauerowskiej, bazującej na rezonansowej emisji i absorpcji promieniowania γ przez jądra izotopu żelaza ^{57}Fe . Jądra te cechuje stosunkowo wysokie prawdopodobieństwo występowania procesów bezdrzutowych w temperaturze pokojowej, w której przeprowadzono pomiary. Ponadto zawartość ^{57}Fe w badanej elektroceramice jest ściśle związana z koncentracją żelazianu bizmutu, którą dla każdej próbki określa parametr x .

Pomiary mössbauerowskie przeprowadzono w geometrii transmisyjnej. Jako źródło promieniowania γ wykorzystano jądra ^{57}Co osadzone w sieci krystalicznej chromu. Jądra te rozpadają się głównie poprzez wychwyty elektronowy z czasem połowicznego rozpadu 270 dni, dostarczając jąder ^{57}Fe wzbudzonych do poziomu o spinie $I = 5/2$, z których aż 91% rozpada się do pożądanego stanu o spinie $I = 3/2$. Pomiędzy źródłem a detektorem promieniowania umieszczano próbkę o określonej zawartości żelazianu bizmutu. Detektor ustawiony za absorbentem mierzył natężenie wiązki promieniowania γ po przejściu przez badany materiał. Rejestrował on maksymalną transmisję w przypadku braku efektu rezonansowego oraz minimalną transmisję (a maksymalną absorpcję) dla idealnego dopasowania emitowanej energii kwantów γ do poziomów energetycznych jąder ^{57}Fe w badanej elektroceramice.

Ze względu na przesunięcia oraz rozszczepienia poziomów energetycznych jąder ^{57}Fe , będące w ogólności wynikiem różnych oddziaływań nadsztywnych w badanym materiale, konieczna jest również odpowiednia modyfikacja energii kwantów γ emitowanych ze źródła. Inaczej promieniowanie to nie byłoby absorbowane w objętości analizowanej próbki. Istotne jest przy tym zapewnienie bardzo wysokiej zdolności rozdzielczej, która umożliwiła rozróżnienie linii absorpcyjnych, pochodzących od poszczególnych podpoziomów energetycznych.

Modulację energii emitowanych kwantów γ z tak dużą precyzją można jednak uzyskać w stosunkowo prosty sposób, wprowadzając oscylacyjny ruch źródła promieniotwórczego np. ze zmieniającą się liniowo prędkością v względem absorbenta.

Wówczas, ze względu na tzw. efekt Dopplera, następuje zmiana energii E_γ emitowanej przez źródło promieniowania o wartość:

$$\Delta E_\gamma = \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (4.1)$$

gdzie: c – prędkość światła.

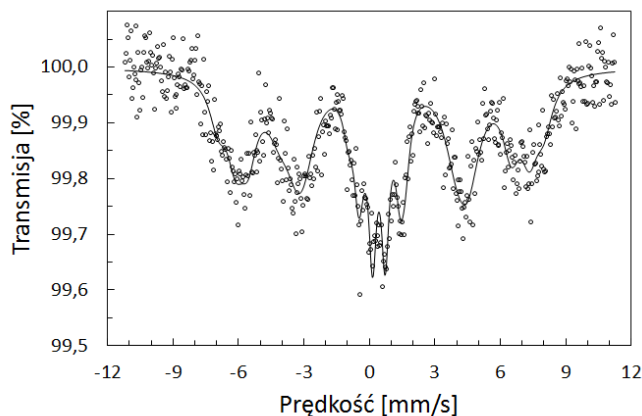
Dla promieniowania emitowanego przez ^{57}Fe zmiana prędkości v o 1 mm/s powoduje modyfikację energii kwantów γ o $5 \cdot 10^{-8}\text{ eV}$. Dokładność ta pozwala na identyfikację poszczególnych podpoziomów energetycznych powstałych na skutek oddziaływań nadsztywnych w badanym materiale. Zwyczajowo wyniki pomiarów mössbauerowskich przedstawia się więc jako zależność natężenia wiązki transmitowanej przez próbkę od chwilowej prędkości v źródła. Możliwe przesunięcia i rozszczepienia energetycznych poziomów jądrowych znajdują swoje odzwierciedlenie w rejestrowanych przez detektor minimach transmisyjnych. Zarówno przed jak i po wykonaniu pomiarów widm mössbauerowskich dla badanych próbek, przeprowadzono pomiary widm cechowania spektrometru przy użyciu folii $\alpha\text{-Fe}$ o grubości ok. $25\text{ }\mu\text{m}$.

Do danych doświadczalnych, uzyskanych dla elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ za pomocą spektroskopii efektu Mössbauera, dopasowano krzywe teoretyczne metodą dyskretnej składowych. Otrzymane wyniki zostały następnie przeanalizowane w kontekście właściwości strukturalnych badanego materiału. W tym celu wykonano pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla próbek o $x = 0,7; 0,8$ i $0,9$ z użyciem lampy kobaltowej ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,179\text{ nm}$). Przeprowadzone w ten sposób doświadczenie pozwala zweryfikować hipotezę, iż różnice w widmach mössbauerowskich, otrzymanych dla próbek o różnych x , wynikają z różnic strukturalnych związanych ze zmianą zawartości żelazianu bizmutu w badanej elektroceramice.

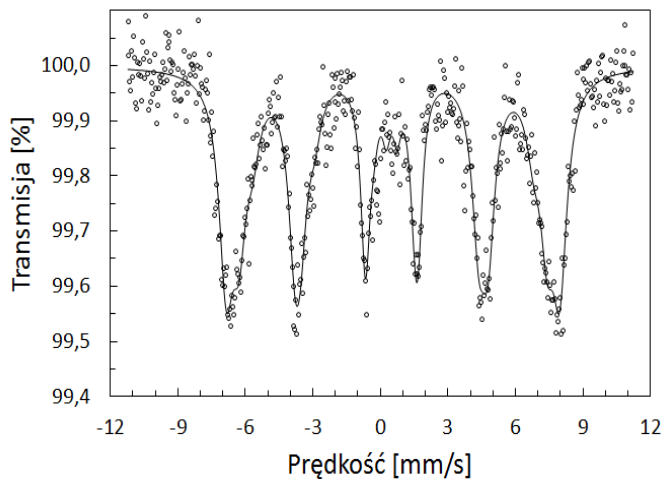
5. Rezultaty i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych badań metodą spektroskopii efektu Mössbauera zaobserwowano wpływ zawartości żelazianu bizmutu na wartości parametrów oddziaływań nadsztywnych elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$. Widma mössbauerowskie otrzymane dla próbek o różnej zawartości BiFeO_3 (Rys. 1 – 3) wykazują bowiem zróżnicowanie zarówno ze względu na położenie jak i wkład poszczególnych linii. W celu dokonania ilościowej oceny tego wpływu do danych doświadczalnych dopasowane zostały numerycznie krzywe teoretyczne charakteryzujące się odpowiednimi parametrami oddziaływań nadsztywnych.

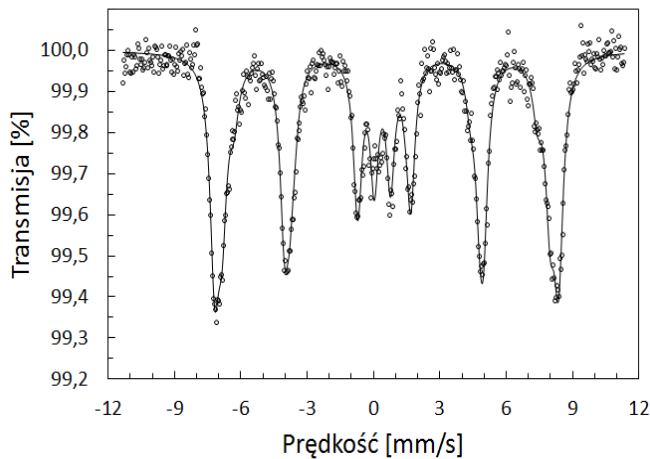
Zauważono, iż widma stanowią superpozycję kilku komponentów, dlatego na etapie wstępnego fitowania wykorzystano metodę dyskretnej składowych.



Rys. 1. Widmo mössbauerowskie elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,7$
Fig. 1. Mössbauer spectrum of $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics for $x = 0,7$



Rys. 2. Widmo mössbauerowskie elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,8$
 Fig. 2. Mössbauer spectrum of $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics for $x = 0,8$



Rys. 3. Widmo mössbauerowskie elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,9$
 Fig. 3. Mössbauer spectrum of $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics for $x = 0,9$

Dla składowych D1 każdego z widm wyznaczono zarówno wartość przesunięcia izomerycznego (δ) względem $\alpha\text{-Fe}$, jak również rozszczepienie kwadrupolowe (Δ) ustalając szerokość linii dubletu (G) na $0,22 \text{ mm/s}$. Wybrana szerokość G minimalizuje parametr χ^2 , który określa poziom zgodności wielkości fitowanych z danymi pomiarowymi. Z tego powodu nie jest ona parametrem swobodnym fitowania, ale została określona jako stała (Fix) dla wszystkich próbek. Dla składowych S1, S2 i S3, oprócz przesunięcia δ i rozszczepienia kwadrupolowego Δ , wyznaczono wartość indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego

Tabela 1. Parametry oddziaływań nadsubtelnych w $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,7$
 Table 1. The hyperfine interaction parameters in $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ for $x = 0,7$

	B [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	A [%]	G [mm/s]	G1 [mm/s]	G2 [mm/s]	G3 [mm/s]	χ^2
D1	-	0,29 (0,01)	0,29 (0,01)	13	0,22 (Fix)	-	-	-	1,17
S1	37,5 (0,3)	0,33 (0,03)	0,01 (0,03)	33	-	0,48 (0,06)	0,69 (0,05)	0,29 (0,04)	
S2	41,9 (0,4)	0,44 (0,03)	-0,01 (0,03)	33	-				
S3	46,5 (0,5)	0,22 (0,04)	-0,16 (0,04)	21	-				

Tabela 2. Parametry oddziaływań nadsubtelnych w $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,8$
 Table 2. The hyperfine interaction parameters in $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ for $x = 0,8$

	B [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	A [%]	G [mm/s]	G1 [mm/s]	G2 [mm/s]	G3 [mm/s]	χ^2
D1	-	0,36 (Fix)	0,24 (Fix)	3	0,22 (Fix)	-	-	-	0,85
S1	38,8 (0,4)	0,48 (0,04)	0,06 (0,04)	49	-	0,39 (0,03)	0,36 (0,02)	0,25 (0,02)	
S2	42,6 (0,3)	0,35 (0,02)	-0,07 (0,02)	13	-				
S3	46,1 (0,1)	0,38 (0,01)	-0,03 (0,01)	35	-				

Tabela 3. Parametry oddziaływań nadsubtelnych w $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla $x = 0,9$
 Table 3. The hyperfine interaction parameters in $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ for $x = 0,9$

	B [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	A [%]	G [mm/s]	G1 [mm/s]	G2 [mm/s]	G3 [mm/s]	χ^2
D1	-	0,26 (0,01)	0,37 (0,01)	12	0,22 (Fix)	-	-	-	1,15
S1	42,7 (0,2)	0,33 (0,02)	-0,08 (0,02)	46	-	0,26 (0,01)	0,24 (0,01)	0,22 (0,01)	
S2	46,2 (0,1)	0,39 (0,01)	-0,03 (0,01)	11	-				
S3	48,4 (0,1)	0,38 (0,01)	-0,06 (0,01)	31	-				

(B), a także szerokość linii pierwszej i szóstej ($G1$), drugiej i piątej ($G2$) oraz trzeciej i czwartej ($G3$). Ponadto dla wszystkich składowych obliczony został ich procentowy udział połowy (A) w otrzymanych widmach mössbauerowskich.

Porównanie parametrów oddziaływań nadsubtelnych, występujących w elektroceramice $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ dla próbek o różnej zawartości żelazanu bizmutu prowadzi do wniosku iż oddziaływania magnetyczne współistnieją z oddziaływaniami elektrycznymi a ich wzajemny udział zależy od składu chemicznego badanego materiału. Podobny efekt został zaobserwowany również dla analogicznej elektroceramiki otrzymanej metodą syntezy w stopionej soli. Ponadto wyznaczone wartości pól nadsubtelnych dla próbek o tym samym składzie, ale otrzymanych poprzez syntezę w stopionej soli są zbliżone do wyników uzyskanych w niniejszym doświadczeniu [10].

Należy także zwrócić uwagę na fakt, iż we wszystkich badanych materiałach wartość rozszczepienia kwadrupolowego Δ dla składowych S1, S2 i S3 jest bliska zeru. Tak niska wartość tego parametru w zestawieniu z obecnością składowej dubletowej D1, dla której obserwuje się Δ rzędu $0,3 \text{ mm/s}$ oraz brak indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego (B) prowadzi do wniosku, iż badaną elektroceramikę charakteryzuje pewna dwufazowość. Jest ona najbardziej widoczna dla $x = 0,7$. Udział składowej dubletowej w stosunku do sekstetów S1, S2 i S3 jest wówczas największy (Rys. 1, Tabela 1). Najmniejszy zaś udział dubletu w widmie mössbauerowskim ($A_{D1} = 3\%$) zaobserwowano dla $x = 0,8$ (por. Rys. 2, Tabela 2).

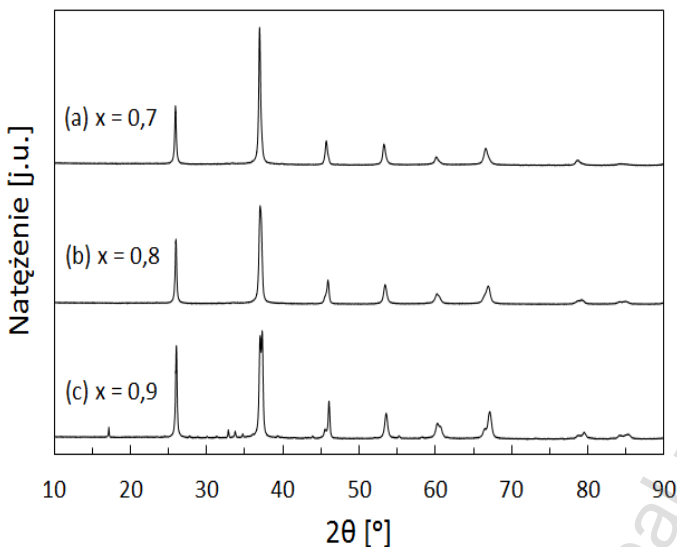
Wyniki pomiarów mössbauerowskich sugerują więc, że część jąder ^{57}Fe wbudowanych w sieć krystaliczną elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ znajduje się pod wpływem nadsubtelnego pola magnetycznego o indukcji z przedziału od $37,5 \text{ T}$ do $48,4 \text{ T}$. Ich udział w absorpcji źródłowego promieniowania γ reprezentują sekstety S1, S2 i S3. Poziomy energetyczne tych jąder nie wykazują jednak znaczącego rozszczepienia kwadrupolowego, którego obecność świadczyłaby o istnieniu niezerowego gradientu pola elektrycznego w ich obrębie.

Pozostałe jądra izotopu ^{57}Fe wykazują natomiast całkowicie odmienny rozkład poziomów energetycznych. Charakteryzują się one rozszczepieniem kwadrupolowym rzędu $0,3 \text{ mm/s}$, które

sugeruje obecność w ich obszarze gradientu pola elektrycznego przy jednoczesnym braku nadształnego pola magnetycznego. Ich udział w widmach mössbauerowskich uwidacznia się w postaci składowej dubletowej D1.

Taki podział jąder na dwie grupy o różnych poziomach energetycznych może prowadzić do wniosku, że jądra te znajdują się w różnym otoczeniu chemicznym. Inna hipoteza, wymagająca weryfikacji, to współistnienie różnych sieci krystalicznych w obrębie jednego materiału z podziałem zależnym od zawartości BiFeO_3 . Ostatecznie występowanie składowej dubletowej może być również związane z zanieczyszczeniem badanych próbek poprzez tzw. fazę obcą.

Aby rozstrzygnąć czy pojawiająca się różnorodność parametrów oddziaływań nadształnych wynika z uwarunkowań strukturalnych, czy też jest związana z innymi właściwościami elektroceramiki, zbadano jej strukturę krystaliczną oraz skład fazowy metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W pomiarach tych wykorzystano dyfraktometr wyposażony w lampę kobaltową ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,179 \text{ nm}$), pracujący w geometrii θ - 2θ , w zakresie kątowym 2θ od 10° do 90° . Porównanie dyfraktogramów dla próbek o różnej zawartości żelazianu bizmutu (Rys. 4) wskazuje na pewne różnice strukturalne zależne od x .

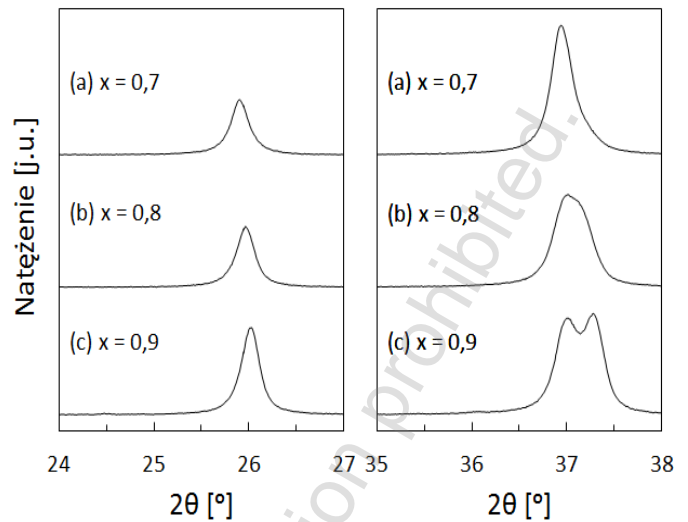


Rys. 4. Zestawienie widm dyfrakcyjnych dla elektroceramik $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ o różnej zawartości żelazianu bizmutu: (a) $x = 0,7$; (b) $x = 0,8$; (c) $x = 0,9$
Fig. 4. The X-ray diffraction patterns for $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics with various bismuth ferrite content: (a) $x = 0,7$; (b) $x = 0,8$; (c) $x = 0,9$

Dla $x = 0,7$ zaobserwowano strukturę regularną (grupa przestrzenna: $\text{Pm}3\text{m}$) i wyznaczono stałą sieci $a_0 = 0,401(0,005) \text{ nm}$. Otrzymana wartość a_0 jest zbliżona z danymi literaturowymi. Ponadto wyniki szczegółowych badań przeprowadzonych dla elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{0,7}-(\text{BaTiO}_3)_{0,3}$ otrzymanej metodą swobodnego spiekania wskazują na obecność tylko jednej podstawowej fazy [5].

Dla $x > 0,7$ zaobserwowano natomiast przesunięcia położenia poszczególnych wierzchołków dyfrakcyjnych w kierunku wyższych kątów 2θ wraz ze wzrostem zawartości żelazianu bizmutu w badanych próbkach. Zauważono również poszerzenie wierzchołka o najwyższej amplitudzie wraz ze stopniowym wzrostem x , natomiast przy $x = 0,9$ zaobserwowano jego rozdzielenie na dwa wierzchołki dyfrakcyjne (Rys. 5c).

Efekt ten został zarejestrowany również dla elektroceramiki $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ syntezowanej w stopionej soli. Świadczy on o przemianie fazowej zachodzącej w badanym materiale pod wpływem zmiany zawartości BiFeO_3 [9]. Taka zależność struktury od składu elektroceramiki znajduje potwierdzenie w szeregu



Rys. 5. Zestawienie widm dyfrakcyjnych dla elektroceramik $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ o różnej zawartości żelazianu bizmutu: (a) $x = 0,7$; (b) $x = 0,8$; (c) $x = 0,9$ w zakresie kątów 2θ odpowiadających dwóm pierwszym wierzchołkom dyfrakcyjnym

Fig. 5. The X-ray diffraction patterns for $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ electroceramics with various bismuth ferrite content: (a) $x = 0,7$; (b) $x = 0,8$; (c) $x = 0,9$ in the ranges of 2θ that are corresponding to the first two reflexes

publikacji [11, 12, 13]. Okazuje się bowiem, iż przy stężeniu BiFeO_3 mniejszym niż 6% mol. struktura $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ jest tetragonalna. W zakresie 6-67% mol. materiał ten krystalizuje w strukturze regularnej, natomiast przy stężeniu żelazianu bizmutu wyższym niż 67% mol. układ jest romboedryczny [13, 14].

Zakładając poprawność takiej interpretacji można przyjąć, że dla $x = 0,7$ badana elektroceramika charakteryzuje się jeszcze strukturą regularną, natomiast wraz ze stopniowym wzrostem zawartości żelazianu bizmutu ($x = 0,8$) następuje przejście do struktury romboedrycznej ($x = 0,9$). Przemiana ta uwidacznia się w postaci przesunięcia oraz rozdzielania odpowiednich refleksów dyfrakcyjnych (Rys. 5) podobnie jak w przypadku elektroceramiki otrzymanej metodą syntezy w stopionej soli.

6. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy zbadano wpływ zawartości żelazianu bizmutu na oddziaływania nadształne w multiferroicznej elektroceramice $(\text{BiFeO}_3)_x-(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ otrzymanej metodą swobodnego spiekania. Uzyskane wyniki są zbliżone z rezultatami badań przeprowadzonych dla materiałów o tym samym składzie, lecz syntezowanych w stopionej soli.

W widmach mössbauerowskich ceramiek otrzymanych metodą swobodnego spiekania zaobserwowano jednak proporcjonalnie większy udział składowej dubletowej przy tej samej zawartości BiFeO_3 . Podjęto próbę wyjaśnienia tego efektu w oparciu o właściwości strukturalne badanych materiałów.

Orzymane wyniki są zgodne z rezultatami badań przeprowadzonych dla elektroceramiki syntezowanej w stopionej soli. Zaobserwowano przejście fazowe od struktury regularnej ($x = 0,7$) do romboedrycznej ($x = 0,9$) oraz wyznaczono stałą sieci dla regularnej struktury (przy $x = 0,7$), która jest zgodna z danymi literaturowymi.

W oparciu o zaobserwowane zmiany strukturalne, które towarzyszą zwiększaniu zawartości BiFeO_3 w badanym materiale, trudno jest uzasadnić obecność w widmach mössbauerowskich składowej dubletowej (D1). Jej względny wkład jest bowiem największy dla próbki o $x = 0,7$ ($A_{D1} = 13\%$), która w odróżnieniu od pozostałych charakteryzuje się strukturą regularną, zaś badania dyfraktometryczne potwierdzają obecność jednej podstawowej fazy oraz dużą czystość i homogeniczność składu.

Z kolei najmniejszy udział składowej dubletowej w widmie mössbauerowskim ($A_{DI} = 3\%$) odnotowano dla $x = 0,8$. Tymczasem dyfraktogram otrzymany dla tej próbki wskazuje na pewien stan przejściowy pomiędzy strukturą regularną ($x = 0,7$) a romboedryczną ($x = 0,9$).

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że występujące w elektroceramice $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ otrzymanej metodą swobodnego spiekania oddziaływania nadsubtelne nie wynikają bezpośrednio ze strukturalnych przejść fazowych. Wyjaśnienie współlistnienia oddziaływań magnetycznych i elektrycznych w jednofazowych strukturalnie materiałach wymaga przeprowadzenia dalszych analiz i badań.

Literatura

- [1] Fiebig M.: *Revival of the magnetoelectric effect*. Journal of Physics D: Applied Physics 38 8/2005, s. 123-125.
- [2] Khomskii D.I.: *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 306 1/2006, s. 1-8.
- [3] Surowiak Z., Bochenek D.: *Ferroelektromagnetyczne jednofazowe materiały inteligentne*. Materiały Ceramiczne 59 4/2007, s. 128-142.
- [4] Fesenko E. G., Kupriyanov M. F., Surowiak Z.: *Złożone tlenki o strukturze typu perowskitu (TSP) w Elektroceramika ferroelektryczna*. red. Surowiak Z., Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004.
- [5] Wodecka-Duś B., Czekał D.: *Synteza, struktura krystaliczna i właściwości dielektryczne ceramiki $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$* . Mat. Ceram. 62 2/2010, s. 121-125.
- [6] Thosar B.V., Srivastava J.K., Iyengar P.K., Bhargava S.C.: *Advances in Mössbauer Spectroscopy. Applications to Physics, Chemistry and Biology*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York 1983.
- [7] Neese F.: *Prediction and interpretation of the ^{57}Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory*. Inorganica Chimica Acta 337 1/2002, s. 181-192.
- [8] Goworek T.: *Zjawisko Mössbauera*, w tomie *Metody doświadczalne w fizyce ciała stałego*. red. M. Subotowicz, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1976.
- [9] Wertheim G. K.: *Mössbauer Effect – principles and applications*. Academic Press, New York 1964.
- [10] Park T., Papaefthymiou G. C., Viescas A. J., Lee Y., Zhou H., Wong S. S.: *Composition-dependent magnetic properties of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solution nanostructures*. Phys. Rev. B 82 2/2010, s. 024431/1-024431/10.
- [11] Ismailzade I. H., Ismailov R. M., Alekberov A. I., Salaev F. M.: *Investigation of the Magnetolectric (ME)H Effect in Solid Solutions of the Systems $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$* . Phys. Status Solidi A 68 1/1981, s. K81-K85.
- [12] Chandarak S., Unruan M., Sareein T., Ngamjarujana A., Maensiri S., Laoratanakul P., Ananta S., Yimnirun R.: *Fabrication and Characterization of $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3$ Ceramics Prepared by a Solid State Reaction Method*. Journal of Magnetism 14 3/2009, s. 120-123.
- [13] Kumar M. M., Srinivas A., Suryanarayana S. V.: *Structure property relations in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ solid solutions*. J. Appl. Phys. 87 2/2000, s. 855-862.
- [14] Wei Y., Wang X., Jia J., Wang X.: *Multiferroic and piezoelectric properties of $0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3$ ceramic with pseudo-cubic symmetry*. Ceramics International 38 4/2012, s. 3499-3502.

Inż. Karol Kowal
 mail: k.kowal@ncbj.gov.pl

solwent Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademickiej AGH, gdzie w roku 2008 ukończył studia magisterskie o specjalności Fizyka Jądrowa. W latach 08-2009 odbył studia podyplomowe z Informatyki w liceum techniczne Rzeszowskiej. Od roku 2010 doktorant Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki lubelskiej. Od marca 2011 roku zajmuje natomiast stanowisko starszego specjalisty w projekcie Centrum Informatyczne Świerk realizowanym w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Otwocku.



STUDIA PODYPLOMOWE NA WYDZIALE ELEKTROTECHNIKI I INFORMATYKI POLITECHNIKI LUBELSKIEJ



SYSTEMY STEROWANIA I NADZORU W BUDYNKACH

CHARAKTERYSTYKA

Celem studiów jest dostarczenie słuchaczom specjalistycznej wiedzy z zakresu nowoczesnych systemów sterowania i nadzoru wykorzystywanych do zarządzania infrastrukturą techniczną obiektów budowlanych.

Zakres zajęć obejmuje przekazanie informacji teoretycznych i praktycznych umiejętności z zakresu projektowania i obsługi klasycznych instalacji elektrycznych, nowoczesnych systemów sterowania, systemów opartych na sterownikach swobodnie programowalnych oraz otwartych systemach magistralnych (EIB), zapoznanie studentów ze współczesnymi systemami zapewnienia użytkownikowi bezpieczeństwa w obiekcie. Zostaną szczegółowo przedstawione systemy sygnalizacji włamania i napadu, systemy kontroli dostępu oraz systemy monitoringu wizyjnego.

PRZEBIEG STUDIÓW

Dwa semestry. 222 godzin
 111 godzin w każdym semestrze.
 6 zjazdów (sobota – niedziela) w semestrze.
 Planowany termin rozpoczęcia studiów: październik 2012.
 Nabór wolny.
 Liczba miejsc ograniczona.
 Decyduje kolejność zgłoszenia.

INFORMACJE SZCZEGÓLWE

Telefon: 81 53-84-299
 Lublin, ul. Nadbystrzycka 38A, pokój 416C
 E-mail: we.kike@pollub.pl
 Internet: www.systemy.pollub.pl
 Zapisy: do 30.09.2012