

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ BiFeO_3

С. Н. Каллаев^{a,b*}, Р. Г. Митаров^c, З. М. Омаров^{a,**},
Г. Г. Гаджиев^a, Л. А. Резниченко^d

^a Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук
367025, Малаккала, Россия

^b Дагестанский государственный университет
367000, Малаккала, Россия

^c Дагестанский государственный технический университет
367015, Малаккала, Россия

^d Научно-исследовательский институт физики южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.

Исследована теплоемкость мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}; x = 0, x = 0.05$) в области температур 120–800 К. Обнаружено, что незначительные замещения висмута редкоземельными элементами приводят к заметному увеличению теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений в легированных составах.

DOI: 10.7868/S0044451014020126

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название мультиферроики. Эти вещества обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Современные исследования ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники и других приборов. К числу таких соединений относится феррит висмута BiFeO_3 , в котором в области высоких температур реализуются сегнетоэлектрический (при $T_c \approx 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \approx 643$ 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.

Исследованию керамических составов на основе BiFeO_3 с помощью различных методов посвящено большое количество работ. Однако остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых превращений и с особенностями поведения физических свойств мультиферроиков BiFeO_3 , модифицированных редкоземельными элементами. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе BiFeO_3 . Теплофизические свойства и, в частности, теплоемкость и ее поведение в широком интервале температур, исследовались эпизодически. Калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости и получить важную информацию о природе физических

*E-mail: kallaev-s@rambler.ru

**E-mail: omarov050@mail.ru

явлений в исследуемых материалах.

В данной работе приведены результаты исследований теплоемкости мультиферроиков ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ (где $\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) в широком интервале температур 120–800 К, включая область антиферромагнитного фазового перехода.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ (где $\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$). 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: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 10$ ч), второго — $T_2 = 800^\circ\text{C}$ – 850°C ($\tau_2 = 5$ ч). Для придания порошкам нужных для прессования свойств в них вводился пластификатор с последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания проведен путем выбора из различных температур спекания T_{sinter} из интервала 900°C – 950°C . 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.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 в диапазоне температур 300–1000 К. Определялись фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Рентгенофазовый анализ показал, что $\text{Vi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ содержит примесные фазы $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$, интенсивность спектральных линий которых не превышала 5 %, остальные твердые растворы являлись беспримесными.

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости мультиферроиков ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) в области температур 120–800 К. Как видно на рисунке, на температурной зависимости теплоемкости всех составов наблюдаются λ -аномалия в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . Легирование феррита висмута ViFeO_3 редкоземельными элементами приводит к увеличению теплоемкости в широкой области температур, т. е. наблюдается дополнительная компонента теплоемкости (при $T \geq 140$ К), зависящая от замещающего редкоземельного элемента и температуры (см. рис. 2).

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную 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 ViFeO_3 в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения, измеренные на этих же образцах [3], и модуля объемной сжимаемости керамики $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [4], близкой по структуре к ViFeO_3 . На основании указанных данных ангармонический вклад в фононную теплоемкость ViFeO_3 при $T = 300$ К составил примерно 1 Дж/моль·К, т. е. менее одного процента общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения ViFeO_3 . Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между C_p и C_V можно не принимать во внимание.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость функцией Дебая $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D — характеристическая дебаевская температура. Результаты анализа наших данных по теплоемкости ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ дают величины соответственно $\Theta_D \approx 550$ К и $\Theta_D \approx 500$ К. Известно, что температура Дебая Θ_D зависит от величины сил связи между узлами (атомы, ионы) кристалли-

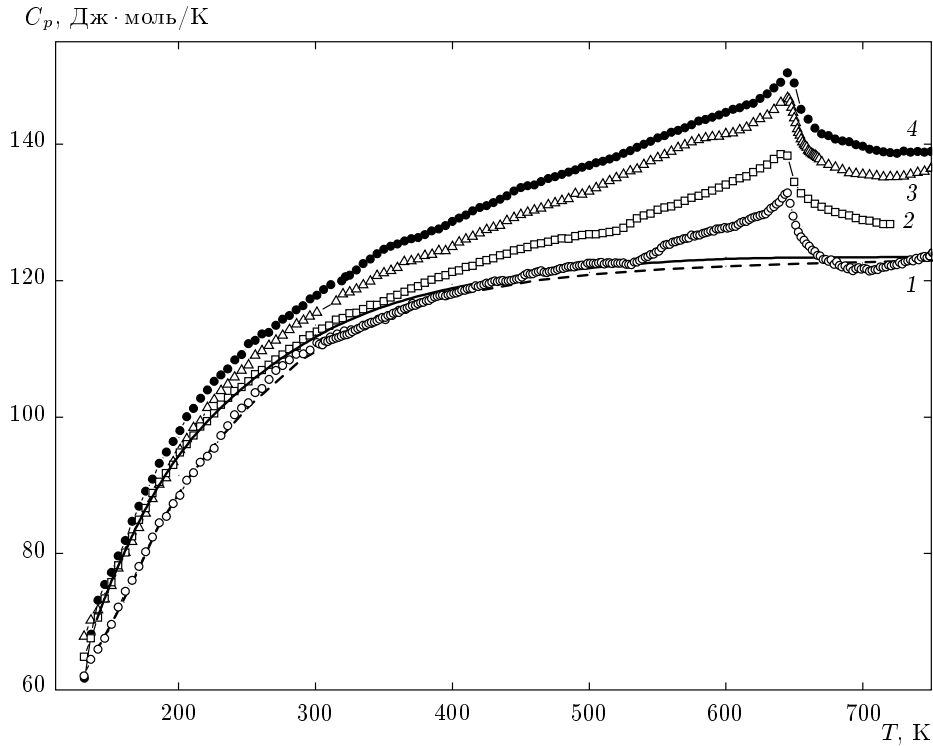


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ViFeO_3 (1), $\text{Vi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Vi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3) и $\text{Vi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4). Штриховая и сплошная линии — результат аппроксимации фоновой теплоемкости функцией Дебая соответственно для ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$

ческой решетки. Поэтому понижение Θ_D при замещении ионов Vi ионами редкоземельных элементов свидетельствует о том, что силы связи между атомами кристаллической решетки при этом ослабевают.

Результаты расчета фоновой теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 1 штриховой линией для $x = 0$ и сплошной — для $x = 0.05$. Для составов ViFeO_3 , модифицированных редкоземельными элементами, наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 2). Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фоновой (для каждого состава) теплоемкостями $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 2. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, отделенных от основного состояния энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 . Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенных барьером ΔE_1 ,

ΔE_2 и имеющих три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система при легировании редкоземельными элементами 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 [5].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях $\Delta C_p = (kT^2)^{-1}(\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$ [6]. Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид [7]

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

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

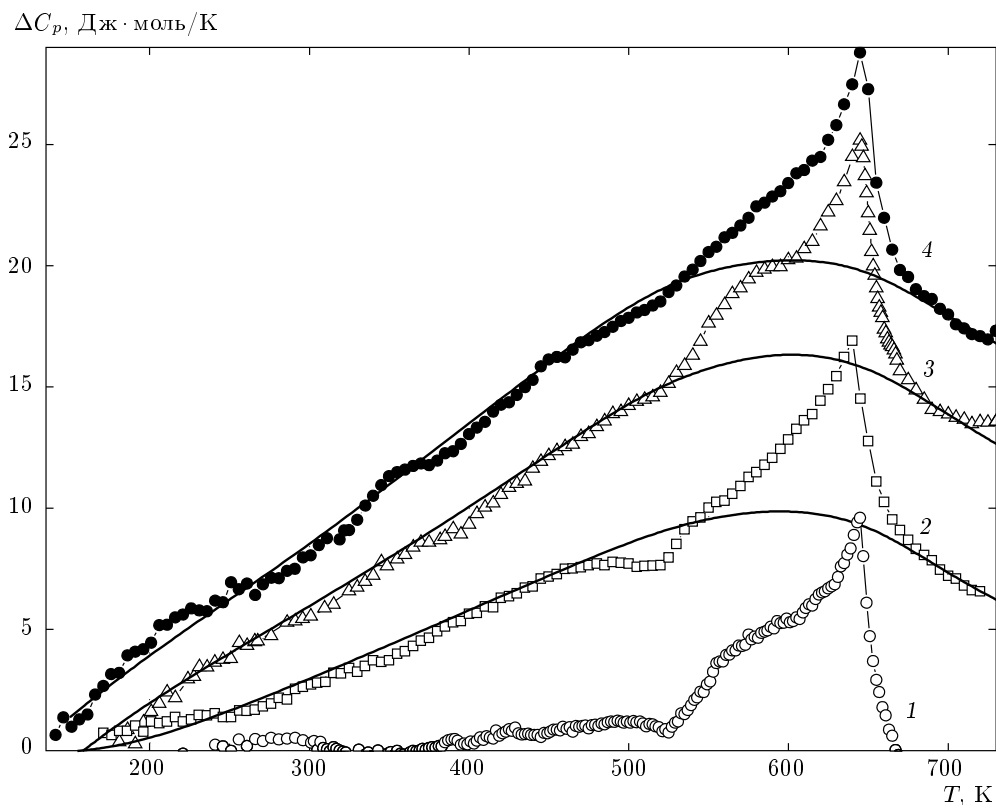


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3) и $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4); кривые 1–4 — эксперимент; сплошные линии — результат аппроксимации выражением (1)

Таблица. Модельные параметры для мультиферроиков $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$), рассчитанные по формуле (1)

	$\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$
D_1	13.694	30.093	60.742
$\Delta E_1, \text{эВ}$	0.195	0.280	0.284
D_2	0.744	1.850	2.691
$\Delta E_2, \text{эВ}$	0.014	0.092	0.081

ν — число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1), и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC получены модельные параметры $D_1, D_2, \Delta E_1$ и ΔE_2 , которые приведены в таблице. Согласие экспериментально выделенной $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис. 2). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N (рис. 1 и 2) наблюдается характерная λ -аномалия $C_p(T)$ теплоем-

кости, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения. Легирование редкоземельными элементами приводит к смещению температуры T_N антиферромагнитного фазового перехода в область высоких температур на величину примерно до 2.5 К.

Следует отметить, что в работах [8, 9] рассматривался вклад Шоттки, связанный с присутствием малых концентраций редкоземельных элементов в сегнетокерамике $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ и монокристаллах $\text{Cs}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$. Показано, что аномальное

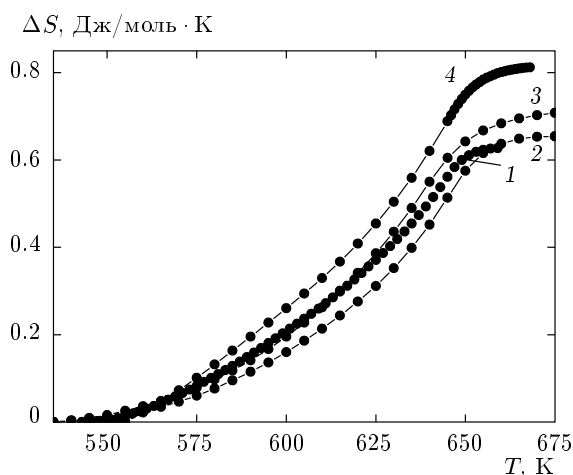


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной энтропии BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3), $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$ (4)

поведение теплоемкости в широкой области температур может быть обусловлено проявлением двухуровневых состояний, которые возникают вследствие искажения структуры при легировании редкоземельными элементами.

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$, показано на рис. 3. Как видно на рис. 3, величина изменения энтропии в области антиферромагнитного фазового перехода T_N составляет $\Delta S < 0.1R$. Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании антиферромагнитной фазы играют процессы типа смещения.

Таким образом, результаты исследований показывают, что легирование феррита висмута ред-

коземельными элементами приводят к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 140–800 К, который можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, *Sov. Phys. Sol. St.* **6**, 2936 (1965).
2. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 594 (2012).
3. А. А. Амиров, А. Б. Батдалов, С. Н. Каллаев и др., *ФТТ* **51**, 1123 (2009).
4. J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand et al., *Phys. Rev. B* **65**, 214102 (2002).
5. D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
6. R. G. Mitarov, V. V. Tikhonov, L. V. Vasilev et al., *Phys. St. Sol. (a)* **30**, 457 (1975).
7. В. П. Жузе, *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*, Наука, Ленинград (1973).
8. С. Н. Каллаев, З. М. Омаров, Р. Г. Митаров и др., *ЖЭТФ* **138**, 475 (2010).
9. М. А. Анисимов, В. В. Глушков, А. В. Богач и др., *ЖЭТФ* **143**, 877 (2013).