

06,19

Теплоемкость мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© Р.Г. Митаров¹, С.Н. Каллаев^{2,3}, З.М. Омаров², К.Г. Абдулвахидов⁴

¹ Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия

² Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

³ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 2014 г.)

Проведено исследование температурной зависимости теплоемкости мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 130–780 К. В области температур 250–780 К обнаружена избыточная теплоемкость. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний.

Работа частично выполнена в рамках гос. задания № 2560 (код проекта 1103) и проекта РФФИ.

В последние годы значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название мультиферроики. Они обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением и относятся к перспективным материалам для твердотельной электроники. Одним из таких перспективных материалов является мультиферроик феррониобат свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN). В PFN наблюдаются три сегнетоэлектрических фазовых перехода при температурах 303, 353 и 380 К [1] и один магнитный фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при 143 К [2]. Кристаллический $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ обладает полупроводниковыми свойствами [3,4]. При температуре Кюри $T_c \approx 387$ К в нем реализуется переход из кубической параэлектрической в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу, а в области температуры $T_c \approx 350$ К переход в ромбическую сегнетофазу [5]. Исследование электрофизических свойств мультиферроика PFN и их связь со структурными параметрами изучена в работе [6]. В PFN одновременно могут сосуществовать несколько фаз с близкими значениями свободной энергии, но с разными степенями дальнего порядка, температур Кюри, направлений вектора поляризации и т.д. Исследованию физических свойств мультиферроика PFN с помощью различных методов посвящено достаточно большое количество работ. Однако не всегда удается однозначно интерпретировать полученные экспериментальные результаты. Это связано с высокой проводимостью PFN в области высоких температур, которая часто маскирует эффекты структурных изменений и по этой причине не всегда можно наблюдать фазовые переходы в PFN [6]. Поэтому остается открытым вопрос о существовании фазовых переходов в PFN при высоких температурах, а также обладает ли этот мультиферроик релаксонными свойствами.

Исследования теплоемкости в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии различной природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах. Теплофизические свойства $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, в том числе и теплоемкость, и ее поведение в широком интервале температур до настоящего времени на сколько нам известно не исследованы.

В данной работе приведены результаты исследования теплоемкости мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в широком интервале температур 130–780 К.

Поликристаллический образец PFN получен по обычной керамической технологии [6].

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®] фирмы NETZSCH [7]. 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%.

Результаты исследования теплоемкости C_p керамики $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 130–780 К представлены на рис. 1. На кривой температурной зависимости теплоемкости $\Delta C(T)$ исследованного образца не наблюдается ярко выраженной аномалии, характерной для традиционных фазовых переходов. Однако в области температур 250–470 К наблюдается размытая аномалия C_p (рис. 1 и 2), которая характерна для фазового перехода в сегнеторелаксорах [1,3,4].

Для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномальной вкладов использована простая модель, описывающая фоновую теплоемкость PFN функцией Дебая $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D — характеристическая дебаевская температура [7]. Анализ данных по теп-

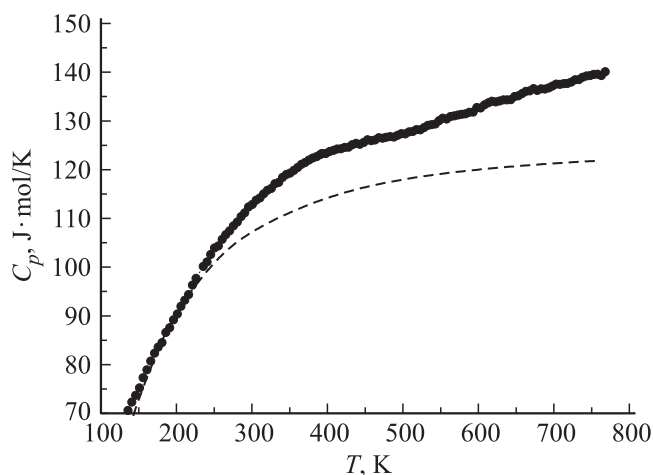


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Штриховая линия — результат аппроксимация фононной теплоемкости функцией Дебая.

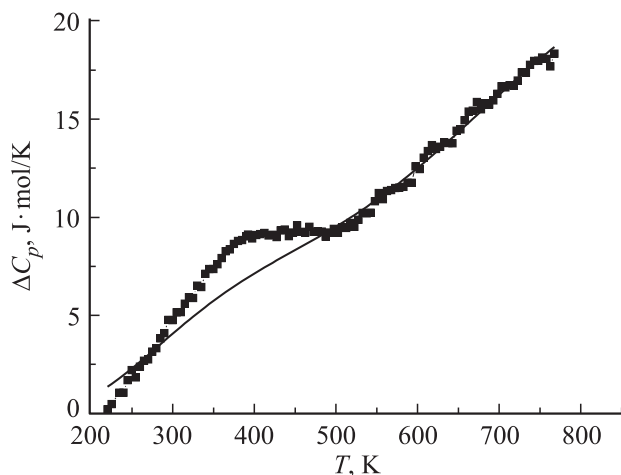


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: точки — эксперимент, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (2).

теплоемкости PFN при низких температурах дают величину $\Theta_D \approx 520$ К. Результаты обработки решеточной теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 1 штриховой линией. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости с рассчитанной по модели Дебая показывает, что имеет место отклонение этих теплоемкостей, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости в PFN. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 2. Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью $\Delta C = C_p - C_p^0$. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 . Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разде-

ленные барьерами ΔE_1 , ΔE_2 и имеющие три структурно-эквивалентные позиции [7].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [8]

$$\Delta C_p = (kT^2)^{-1} (\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2). \quad (1)$$

Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели имеет вид [7]

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

где ν — число молей, R — универсальная газовая постоянная, D_1 , D_2 — отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры: $D_1 = 2.70$, $D_2 = 54.28$ и $\Delta E_1 = 0.124$ eV, $\Delta E_2 = 0.426$ eV.

Согласие экспериментально выделенной теплоемкости $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры по формуле (2) достаточно хорошее (рис. 2).

Таким образом, анализ температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части мультиферроика PFN позволяет заключить, что в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 275–490 К наблюдается размытый СЭ фазовый переход, а дополнительный вклад в теплоемкость в области 250–780 К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

Список литературы

- [1] И.В. Мардасова. Дис. канд. физ.-мат. наук. РГУ, Ростов-на-Дону (2004).
- [2] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М. (1972) 248 с.
- [3] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. Сегнетоэлектрики. М.: Наука. (1982). 224 с.
- [4] Е.А. Дулькин, И.П. Раевский, С.Н. Емельянов. ФТТ **39**, 2, 363 (1997).
- [5] Л.Н. Коротков, С.Н. Кожухарь, В.В. Посметьев, Д.Ф. Роговой, Ю.Б. Бармин, С.П. Кубрин, С.И. Раевская, И.П. Раевский. ЖТФ **79**, 8, 62 (2009).
- [6] Э.Н. Убушева, К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Б.К.Абдулвахидов, А.А. Амиров, А.Б. Багдалов, А.Г. Гамзатов. ЖТФ **80**, 11, 49 (2010).
- [7] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 2, 320 (2014).
- [8] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.N. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**. 457 (1975).