

19,11

Теплоемкость мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$

© С.Н. Каллаев^{1,2}, З.М. Омаров¹, Р.Г. Митаров³, Б.Р. Билалов¹, А.Я. Курбайтаев¹,
С.В. Хасбулатов⁴, Л.А. Резниченко⁴

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова 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 5 декабря 2016 г.)

В окончательной редакции 11 января 2017 г.)

Проведены исследования теплоемкости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) в области температур 130–800 К. Обнаружено, что незначительное замещение висмута празеодимом приводит к заметному смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода и увеличению теплоемкости в области температур 240–780 К. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний. На температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10$ и $x = 0.15, 0.20$ обнаружены дополнительные аномалии, характерные для фазовых переходов, при $T \approx 755$ и ≈ 710 К соответственно. Результаты обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 16.1103.2014/К, 2560 и РФФИ с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института физики ДагНЦ РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44613.434

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям кристаллической структуры и физических свойств мультиферроиков — материалов, в которых сосуществует магнитное и электрическое упорядочение. Интерес обусловлен перспективностью таких материалов для практических приложений (создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники, СВЧ и др.). К числу таких соединений относится феррит висмута BiFeO_3 , в котором реализуются сегнетоэлектрический (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \sim 643$ 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.

Анализ многочисленных публикаций, посвященных исследованиям керамических образцов BiFeO_3 , модифицированных редкоземельными элементами, показывает, что нет единого мнения о последовательности структурных фазовых переходов и температурных интервалах существования различных фаз при замещении разными редкоземельными элементами, а также при увеличении их концентрации.

Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ также существенно отличается от структурных изменений, обнаруженных в составах BiFeO_3 с замещением другими редкоземельными ионами [3,4]. В работах [5,6] показано, что при повышении температуры в составах $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ может формироваться двух- и трехфазное структурное состояние (стабильное в определенном интервале температур), при котором сосуществуют ромбоэдрическая и орторомбические фазы. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе феррита висмута, легированного редкоземельными элементами. 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. Следует отметить, что исследование теплоемкости системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, насколько нам известно, вообще не проводилось.

В настоящей работе проведены исследования теплоемкости мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) в широкой области температур (130–800 К).

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ 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 из оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолем и гранулированием порошков. Режимы синтеза следующие: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 10$ h), второго — $T_2 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 5$ h). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигалось введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания проведен путем выбора из различных температур спекания $T_{\text{анн}}$, лежащих в интервале $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 на $\text{FeK}\alpha$ - и $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Полученные твердые растворы обладали довольно высокими значениями экспериментальной и относительной (89–94%) плотностей и соответствовали предельно достижимым при обычной керамической технологии (90–95%), что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

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 выше 3%.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что беспримесные твердые растворы образовались только при концентрации Pr $x \geq 0.12$, при меньших x образцы содержат небольшое количество соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Анализ дифракционных отражений выявил несколько концентрационных областей, различающихся фазовым составом: в интервале $0 \leq x < 0.10$ существует ромбоэдрическая ($R3c$) фаза, свойственная BiFeO_3 . При $0.10 < x \leq 0.20$ сосуществуют три фазы: ромбоэдрическая $R3c$ и две орторомбические — $P1$ типа PbZrO_3 и $P2$ типа GdFeO_3 — с преобладанием первой. В интервале $0.20 < x \leq 0.30$ фаза $R3c$ исчезает и сосуществуют две фазы: $P1$ и $P2$. Подобное наблюдалось при исследованиях твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [4] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ [5–7].

Результаты исследований теплоемкости C_p твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) в интервале температур 130–800 К представлены на рис. 1, а. 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 ($0 < x \leq 0.15$) эта температура смещается в область высоких температур, а для составов с $x \geq 0.2$ T_N начинает смещаться в область низких температур. Легирование феррита висмута BiFeO_3 празеодимом приводит к увеличению теплоемкости в широкой области температур выше $T \geq 240$ К. На основании результатов исследования теплоемкости построена фазовая диаграмма T_N – x для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, которая приведена на рис. 1, б.

На температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10$ и $x = 0.15, 0.20$ наблюдаются вторые аномалии, характерные для фазовых переходов, при температурах выше T_N : $T \approx 755$ и ≈ 710 К соответственно. Согласно рентгеноструктурным исследованиям $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ [5,6], можно предположить, что аномалии теплоемкости при $T \approx 710$ К (рис. 1, а) для составов с $x = 0.15$ и 0.20 могут быть обусловлены фазовым переходом между антиполярной и неполярной орторомбическими структурами $Pn\text{am}$ и $Pn\text{ma}$, а аномальное поведение теплоемкости состава с $x = 0.10$ при $T \approx 755$ К связано со структурным фазовым переходом между ромбоэдрической $R3c$ и орторомбической $Pn\text{ma}$ структурами.

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фоннную теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным для 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 фоннную теплоемкость использованы данные для коэффициента теплового расширения, измеренные нами на образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [8], и данные авторов [9], которые исследовали зависимость объема от давления для LaAlO_3 , сходного по структуре. На основании указанных данных ангармонический вклад в фоннную теплоемкость BiFeO_3 при 300 К составил примерно 1 Дж/моль·К, т.е. менее одного процента от общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена довольно низким коэффициентом теплового расширения BiFeO_3 . Поэтому ввиду силу малости этой величины при дальнейшем анализе температурной зависимости фоннной теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоннного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фоннную теплоемкость функцией Дебая $C_v^0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D — характеристическая

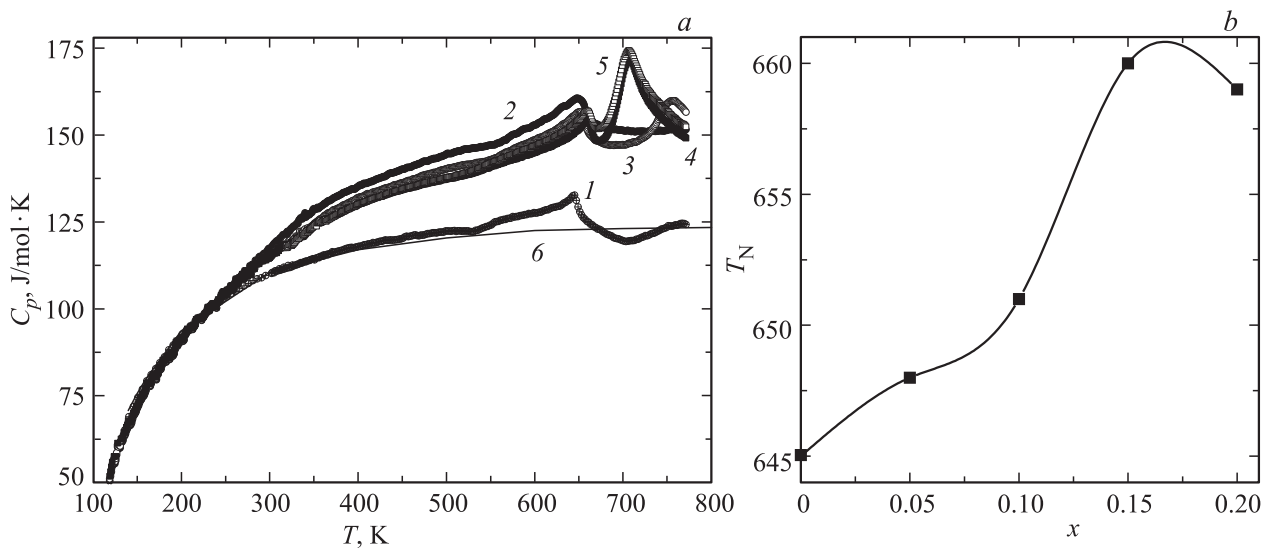


Рис. 1. а) Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5). б — результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая. б) Фазовая диаграмма T_N-x для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$.

температура Дебая. Результаты анализа наших данных по теплоемкости BiFeO_3 дают величину $\Theta_D \approx 550$ К.

Результаты расчета фононной теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ с помощью функции Дебая показаны на рис. 1, а сплошной линией. Для составов BiFeO_3 , модифицированных редкоземельным элементом Pr, наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 2). Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность измеренной и рассчитанной фононной (для каждого состава) теплоемкости: $\Delta C_p = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ показана на рис. 2. Характер выделенной таким

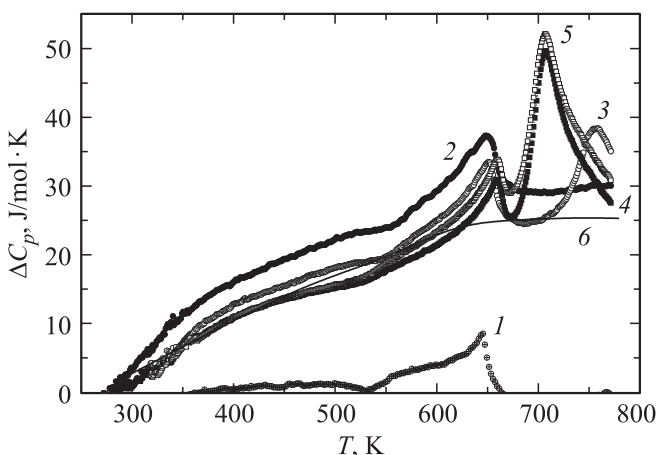


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5). б — результат аппроксимации выражением (1).

образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, отделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния. Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенные барьерами ΔE_1 , ΔE_2 и имеющие 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 [10].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях $\Delta C_p = (kT^2)^{-1} \times (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$ [11]. Выражение для теплоемкости Шоттки в случае трехуровневой модели (при произвольной массе вещества) имеет вид [12]

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

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_p получены модельные параметры $D_1 = 131.66$, $D_2 = 8.91$, $\Delta E_1 = 0.245$ eV и $\Delta E_2 = 0.0986$ eV. Согласие экспериментально выделенной $\Delta C_p(T)$ с расчетной зависимостью аномальной теплоемкости от температуры довольно хорошее (рис. 2). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N (рис. 1 и 2) наблюдается характерная λ -аномалия на кривой $C_p(T)$, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований показывают, что незначительное замещение висмута празеодимом заметно смещает температуру антиферромагнитного фазового перехода в область высоких температур. Обнаруженные аномалии на температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10, 0.15, 0.20$ и их анализ совместно с данными о структуре свидетельствуют о том, что они могут быть обусловлены структурными фазовыми переходами. Легирование феррита висмута редкоземельным элементом Pr приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 240–800 К, которое можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие искажения параметров решетки при легировании.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ **6**, 3668 (1964).
- [2] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] J.-H. Lee, H.J. Choi, D. Lee, M.G. Kim, C.W. Bark, S. Ryu, M.-A. Oak, H.M. Jang. Phys. Rev. B **82**, 045113 (2010).
- [4] Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, М. Тovar. ФТТ **56**, 673 (2014).
- [5] Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, Е. Ефимова, М.В. Силибин, Г.М. Чобот, Е. Willinger. ФТТ **56**, 2191 (2014).
- [6] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, M. Willinger, A.N. Salak, A.L. Kholkin. J. Mater. Sci. **49**, 6937 (2014).
- [7] J. Zhang, Y.-J. Wu, X.-J. Chen. J. Magn. Magn. Mater. **382**, 1 (2015).
- [8] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разуновская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шишкина. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [9] T. Tohei, A. Kuwabara, T. Yamamoto, F. Oba, I. Tanaka. Phys. Rev. Lett. **94**, 035502 (2005).
- [10] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [11] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**, 457 (1975).
- [12] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 320 (2014).