

Высокотемпературная теплоемкость мультиферроика BiFeO_3

© В.М. Денисов¹, Н.В. Волков^{2,3}, Л.А. Иртыго¹, Г.С. Патрин^{2,3}, Л.Т. Денисова¹

¹ Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Получены данные по теплоемкости мультиферроика BiFeO_3 в широком интервале температур. Установлена корреляция между составом квазибинарной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и удельной теплоемкостью оксидных соединений.

1. Введение

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием трех промежуточных соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [1–4]. Наибольший интерес вызывает BiFeO_3 , что связано с перспективами применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации. Это соединение является одним из первых мультиферроиков [5]. Благодаря высокой температуре Кюри возможно его применение как сегнетоэлектрика при высоких температурах, например при издании MRAM (Magnetic Random Access Memory), сенсоров и актюаторов [6,7]. Мультиферроик BiFeO_3 обладает высокими критическими температурами сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения ($T_C = 1043$ К, $T_N = 643$ К) [8]. Магнитная структура ниже T_N описывается G-типом геликоидального упорядочения спинов ионов Fe^{3+} , что позволяет использовать материал при нормальных условиях [9]. Несмотря на пристальное внимание к оксидным соединениям системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, особенно к BiFeO_3 [5–12], сведений о термодинамических свойствах последнего недостаточно. Имеющиеся незначительные данные плохо согласуются между собой.

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости мультиферроика BiFeO_3 в широком интервале температур.

2. Эксперимент

На сложность получения однофазного BiFeO_3 указано в работах [9,13]. На основании данных работ [2,14–16], в [17] сделан вывод о невозможности получения однофазного соединения BiFeO_3 методом твердофазного синтеза.

Для предотвращения образования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при твердофазном синтезе BiFeO_3 из чистых оксидов берут избыток Bi_2O_3 [9,18]. Тем не менее, и в этом случае

присутствуют примесные фазы, в том числе антиферромагнитный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитный $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, который трудно отделить от BiFeO_3 даже выщелачиванием в разбавленной азотной кислоте.

После твердофазного синтеза при 1133–1183 К из Bi_2O_3 и Fe_2O_3 образцы BiFeO_3 содержат примесь парамагнитной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ до ~ 3 wt.% [9].

Принимая все это во внимание, BiFeO_3 получали из растворов-расплавов нестехиометрических составов. Методика подобна [19] с той лишь разницей, что не проводили повторного нагрева, и скорость охлаждения была 2 К/ч. Рентгенограмма порошка полученных кристаллов хорошо соответствует литературным данным для BiFeO_3 .

Измерения теплоемкости C_p проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной [20].

3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на теплоемкость кристаллов BiFeO_3 показано на рис. 1. Из этого рисунка следует, что зависимость $C_p = f(T)$ имеет довольно сложный характер. На этой кривой можно отметить наличие двух экстремумов: небольшой при 549 К и более выраженный при 651 К. Можно отметить, что второй максимум соответствует антиферромагнитному фазовому переходу при T_N . Подобная зависимость $C_p = f(T)$ в этой области температур получена и авторами работы [5] (рис. 1). Тем не менее, величины C_p , полученные в этой работе, имеют более низкие значения (исследования проведены в интервале температур 350–720 К на керамических образцах). Первый экстремум при 533 К в [5] был отнесен к началу структурных изменений, а второй при 642 К — к концу перехода.

По нашим данным (рис. 1), начиная примерно с 800 К значения C_p мультиферроика начинают непрерывно увеличиваться. Не исключено, что это происходит вследствие сегнетоэлектрического упорядочения (по дан-

ным разных авторов T_C равно 1083 К [5], 1043 К [8], ~ 1100 К [9]).

В [21] значения C_p керамики BiFeO_3 измерены в интервале температур 313–911 К с использованием калориметра Кальве с использованием техники падения образцов. Эти результаты в качестве сравнения также приведены на рис. 1. Видно, что полученные в [21] значения C_p для BiFeO_3 слабо увеличиваются с ростом температуры, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Это является удивительным фактом, поскольку теплоемкость является очень чувствительным индикатором происходящих в твердых телах фазовых переходов. Так, например, влияние упорядочения обнаружено на теплоемкости нестехиометрических образцов карбидов и оксидов [22].

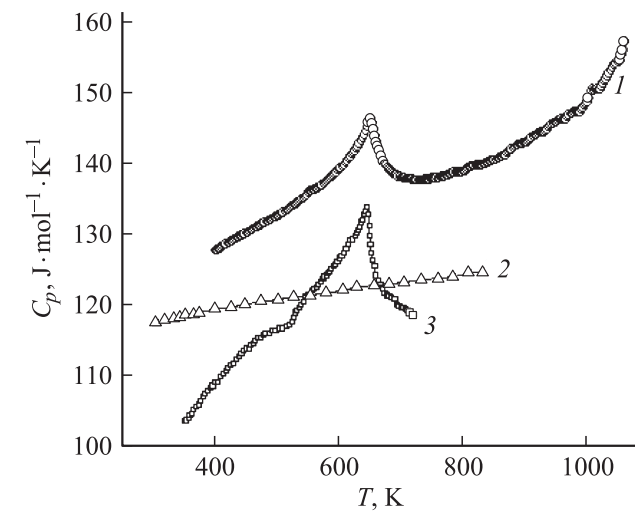


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость BiFeO_3 : 1 — наши данные, 2 — [21], 3 — [5].

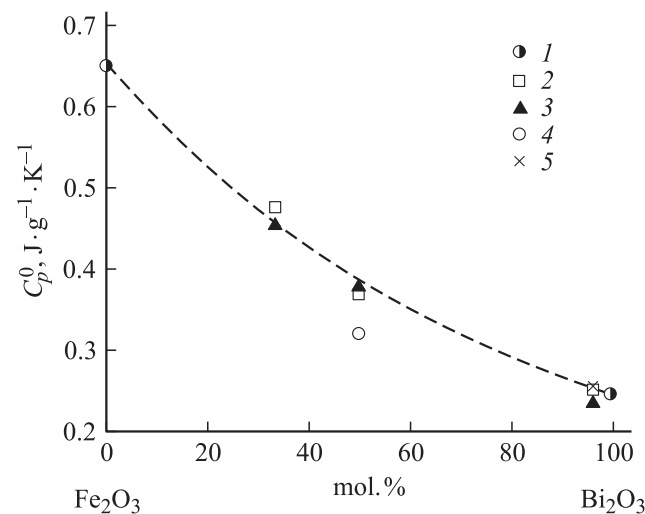


Рис. 2. Зависимость стандартной теплоемкости от состава системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$: 1 — [24], 2 — наши данные, 3 — [25], 4 — [5], 5 — [26].

Термодинамические функции BiFeO_3

T, K	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H_T^0 - H_{298}^0, \text{kJ/mol}$	$S_T^0 - S_{298}^0, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
298	115.54	—	—
300	115.89	0.335	0.774
310	117.53	2.00	4.601
330	120.38	5.28	12.04
350	122.77	8.51	19.20
370	124.78	11.70	26.07
390	126.49	14.86	32.69
410	127.96	17.98	39.05
430	129.24	21.07	45.18
450	130.35	24.15	51.08
470	131.33	27.20	56.77
490	132.20	30.24	62.26
510	132.96	33.26	67.56

Ранее была установлена корреляция между составом оксидов системы $\text{GeO}_2\text{--PbO}$ и их стандартной теплоемкостью [23]. Подобная зависимость для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ показана на рис. 2. Видно, что в целом эта корреляция наблюдается и для этой системы. В то же время можно заметить следующее. Наиболее низкое значение C_p^0 для BiFeO_3 получено в [5]. Для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ низкие значения отмечены в [21,25]. Причем в последнем случае значения C_p^0 для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ оказались даже ниже таковых для чистого Bi_2O_3 .

Без учета дополнительного вклада в C_p в области T_N полученные данные в интервале температур 298–510 К можно представить в виде соотношения (в единицах $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)

$$C_p = 141.12 + 1.412 \cdot 10^{-3}T - 23.09 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (1)$$

С использованием уравнения (1) определены термодинамические функции (изменения энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{298}^0$) по известным термодинамическим уравнениям. Эти данные приведены в таблице.

Для расчета теплоемкости оксидных стекол от 100 К до нижней границы интервала стеклования в [27] предложено уравнение

$$C_p = C_{p,293}[1 + B \ln(T/293)]. \quad (2)$$

Проведенный нами анализ показал, что и для нашего случая температурная зависимость $C_p = f(T)$ удовлетворительно описывается уравнением (2).

4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости BiFeO_3 . Отмечено, что на зависимости $C_p = f(T)$ имеется четкий экстремум, соответствующий антиферромагнитному фазовому переходу T_N .

Список литературы

- [1] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon. *J. Phase Equilibria Diffusoin* **15**, 1, 59 (2004).
- [2] Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Рудь, В.А. Терехова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **5**, 905 (1965).
- [3] R. Palai, R.S. Katijar, H. Schmid. *Phys. Rev. B*. **77**, 01411-1 (2008).
- [4] J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu, Y.C. Wu. *J. Cryst. Growth*. **318**, 936 (2011).
- [5] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. *ФТТ* **51**, 6, 1123 (2009).
- [6] М.Г. Картавцева, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, С.А. Савинов. *Поверхность* **1**, 3 (2008).
- [7] А.Н. Калинин, В.М. Скориков. *ЖНХ* **55**, 11, 1903 (2010).
- [8] А.Н. Калинин, В.М. Скориков. *Неорган. материалы* **47**, 1, 69 (2011).
- [9] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш. *ФТТ* **52**, 4, 684 (2010).
- [10] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **174**, 465 (2004).
- [11] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **179**, 8, 897 (2009).
- [12] M. Pora, D. Crespo, J.M. Calderon-Moreno. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2723 (2007).
- [13] А.Т. Козаков, К.А. Гуглев, В.В. Илясов, И.В. Ершов, А.В. Никольский, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин. *ФТТ* **53**, 1, 41 (2011).
- [14] В.С. Филиппьев, Н.П. Смолянинов, Е.Г. Фесенко, И.Н. Беляев. *Кристаллография* **5**, 6, 958 (1990).
- [15] H. Koizumi, N. Nirizaki, T. Ikeda. *Jpn. Appl. Phys.* **3**, 495 (1964).
- [16] М.И. Морозов, Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров. *ЖОХ* **73**, 11, 1772 (2003).
- [17] Н.В. Подберезская, Л.П. Козеева, М.Ю. Каменцева, А.И. Смоленцев, В.Е. Федоров. *Тез. докл. междунар. конф. „Федоровская сессия 2008“*. СПб., 211 (2008).
- [18] M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford. *Chem. Mater.* **19**, 5431 (2007).
- [19] Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, Н.В. Подберезская, А.И. Смоленцев, В.Е. Федоров. *Неорган. материалы* **47**, 1, 74 (2011).
- [20] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [21] S. Phapale, R. Mishra, D. Das. *J. Nucl. Mater.* **373**, 137 (2008).
- [22] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [23] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. *ФТТ* **53**, 4, 642 (2011).
- [24] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978). 472 с.
- [25] V.M. Skorikov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, V.V. Volkov, M. Gospodinov. *Inorganic Materials*. **41**. Suppl. 1, 524 (2005).
- [26] G.S. Suleimenova, V.M. Skorikov. *Thermochim. Acta*. **196**, 203 (1992).
- [27] С.А. Халимовская-Чуркина, А.И. Привень. *Физ. хим. стекла*. **26**, 6, 768 (2000).