

## Теплоемкость $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и композита $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$

© Р.Г. Митаров<sup>1</sup>, С.Н. Каллаев<sup>2</sup>, З.М. Омаров<sup>2</sup>, К.Г. Абдулвахидов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>3</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2022 г.

Принята к публикации 15 ноября 2022 г.

Исследована температурная зависимость теплоемкости ферромагнетика  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и мультиферроидного композита  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  в интервале температур 150–820 К. Установлено, что добавление сегнетоэлектрика титаната свинца к ферромагнетику ферриту кобальта приводит к смещению температуры магнитного фазового перехода в область низких температур на 49 К и к уменьшению теплоемкости в широкой области температур. Отмечено, что дополнительная компонента теплоемкости, обусловлена переходами ионов кобальта или железа на более высокие энергетические уровни, а также вследствие искажения параметров решетки за счет возникновения трех сосуществующих фаз.

**Ключевые слова:** теплоемкость, мультиферроидный композит, эффект Шоттки.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54314.526

### 1. Введение

Разработка композитов сильно мотивирована потребностью современной электроники в новых соединениях со свойствами, которые недоступны в однофазных материалах, а также в получении материалов с улучшенными характеристиками [1]. Задача поиска новых мультиферроиков связана с их особыми свойствами, связанными с одновременной реализацией электрической и магнитной структуры, которые имеют высокий прикладной потенциал для использования в многофункциональных устройствах (спинтроника, элементы памяти, магнитные датчики и др.) [2–5]. Композитные материалы образованы комбинациями двух или более однофазных соединений. Их физические свойства определяются свойствами и количествами составляющих их фаз, а также их взаимодействием [6,7]. Композиты должны сохранять свойства исходной фазы и приобретать новые функциональные возможности. В связи с большим количеством публикаций, посвященных магнитоэлектрическим (МЭ) композитам образованными ферритами, растет понимание механизмов, ответственных за магнитоэлектрическую связь, развитие магнитно-индуцированного сегнетоэлектричества, взаимодействие между спином, зарядом и решеточными степенями свободы, и методов управления этими свойствами. Тем не менее комплексные проблемы многофункциональных двухфазных композитов с МЭ-связью еще далеко не решены и их исследование все еще требует больших усилий.

В этом контексте нами исследована теплоемкость ферромагнетика  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и композита

$0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$ . Феррит кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CF) хорошо известен своим самым высоким значением коэффициента магнитострикции среди всех известных ферритов-шпинелей, с умеренным значением намагниченности насыщения, химической стойкостью, высокой механической твердостью и высокой температурой магнитного фазового перехода ( $T_C \sim 793$  К) [8]. Титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$  (PT) считается одним из наиболее важных сегнетоэлектриков из семейства перовскитов с высокой температурой Кюри ( $T_C \sim 563$  К), высоким пирозлектрическим коэффициентом ( $250 \text{ mC/cm}^2 \cdot \text{K}$ ), низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon \sim 150$ ) и высокой спонтанной поляризацией [9,10]. Этот материал имеет широкое применение в электронике (конденсаторы, ультразвуковые преобразователи, термисторы) и в оптоэлектронике [11]. Благодаря высокому пирозлектрическому коэффициенту и низкой диэлектрической проницаемости,  $\text{PbTiO}_3$  является многообещающим материалом для таких приложений, как инфракрасные пирозлектрические детекторы. Исследованы мультиферроидные композиты  $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$  в основном в пленочных структурах [12] и лишь в нескольких работах сообщается об исследованиях электрических свойств для некоторых выбранных композиций [13,14]. Таким образом, представляет интерес и calorиметрические исследования керамических композитов  $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$  для более полного понимания физических процессов в этих материалах. Насколько нам известно ранее такие исследования не проводились.

## 2. Образцы и эксперимент

Исследуемые в данной работе образцы CF были получены твердофазным методом. Для получения CF оксиды CoO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CoO ≥ 99.9%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich) смешивали в стехиометрических пропорциях. Далее полученную смесь растирали в агатовой ступке в присутствии этанола в течение 2 h, после чего состав помещали в закрытый платиновый тигель. Синтез проводили в высокотемпературной печи с термостабилизацией при 1000°C в течение 4 h в атмосфере воздуха. После охлаждения синтезированный порошок CF растирали в агатовой ступке в течение 1 h и контролировали методом рентгеноструктурного анализа (РСА), примесная фаза не обнаружена.

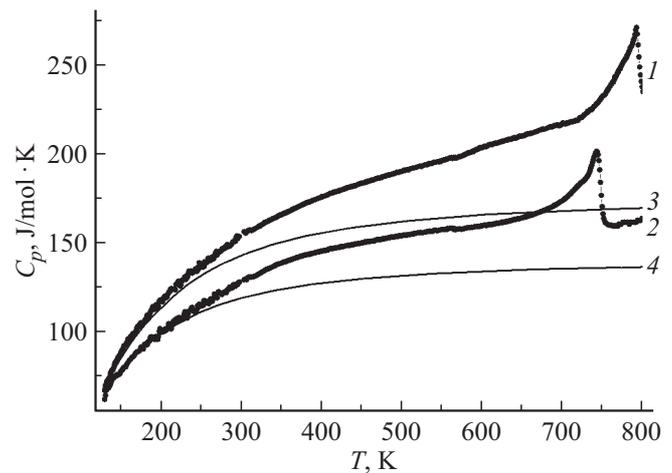
Нами также получены РТ посредством твердофазного реакционного синтеза. Для этого были взяты оксиды TiO<sub>2</sub> и PbO (TiO<sub>2</sub> ≥ 99.9%, PbO ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich) и смешаны в стехиометрических соотношениях. Далее полученную смесь растирали в агатовой ступке в присутствии этанола в течение 1 h, после чего смесь прессовали в таблетку под давлением 200 МПа и помещали в закрытый платиновый тигель. Синтез проводили в высокотемпературной печи, термостабильной при 900°C в течение 2 h. Затем печь выключали и охлаждали по инерции до комнатной температуры. Далее синтезированный РТ растирали в агатовой ступке. Рентгеноструктурный контроль показал, что примесная фаза не обнаружена.

Для совместного синтеза 0.3CFO–0.7PТO брали различные мольные фракции смешивали и измельчали в агатовой ступке в присутствии этанола. После чего смесь прессовали в диски диаметром 6 mm и толщиной 1 mm под давлением 120 МПа. Каждую композицию затем помещали в закрытый платиновый тигель и спекали при температуре 900°C в течение 4 h. Таким же образом были приготовлены эталонные керамические образцы CF и РТ. Расчетная плотность композиций имеет разброс в пределах 5.25–5.52 g/cm<sup>3</sup>. Объем пор в среднем составляет ~ 10% от общего объема образца. Фазовый анализ композиций проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser, в котором используется CuK<sub>α</sub>-излучение. Установлено, что твердофазное спекание шпинели CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и сегнетоэлектрика PbTiO<sub>3</sub> сопровождается образованием дополнительных фаз — гексаферрита PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [15].

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости  $C_p$  представлял собой пластину диаметром 4 и толщиной 1 mm соответственно. Погрешность измерения теплоемкости меньше трех процентов.

## 3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные теплоемкости  $C_p$  ферромагнетика CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> мультиферроидного компози-



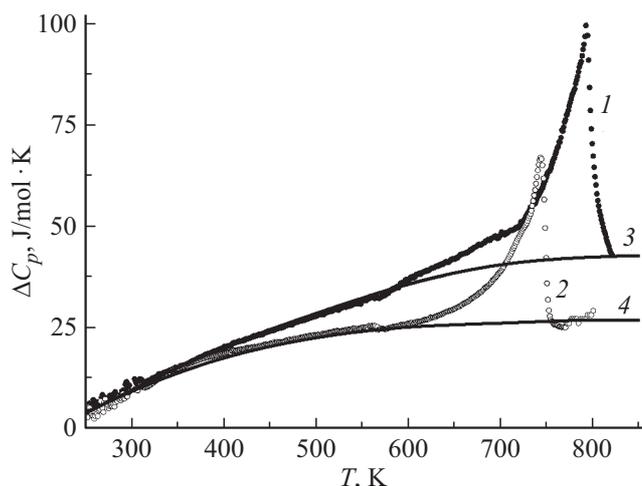
**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости ферромагнетика CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) и композита 0.3CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–0.7PbTiO<sub>3</sub> (2); результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая для CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3) и для 0.3CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–0.7PbTiO<sub>3</sub> (4).

та 0.3CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–0.7PbTiO<sub>3</sub> в интервале температур 150–820 K представлены на рис. 1. При добавлении сегнетоэлектрика титаната свинца к ферромагнетику ферриту кобальта температура фазового перехода (ФП) понижается от 793 до 744 K, уменьшается также тепло ФП.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость функций Дебая  $C_p^0 \sim D(\theta_D/T)$ , где  $\theta_D$  — температура Дебая. Результаты анализа наших данных по теплоемкости CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 0.3CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–0.7PbTiO<sub>3</sub> дают величины  $\theta_D \approx 610$  K и  $\theta_D \approx 542$  K. Известно, что температура Дебая зависит от величины сил связи между ионами в кристаллической решетке. Поэтому понижение  $\theta_D$  при добавлении титаната свинца к ферриту кобальта свидетельствует о том, что силы связи между ионами кристаллической решетки при этом ослабевают.

Результаты расчета фононной теплоемкости в рамках модели Дебая показаны на рис. 1 сплошной линией. В интервале температур 250–650 K наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 1). Аномальная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью  $\Delta C = C_p - C_p^0$ . Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $\Delta C(T)$  показана на рис. 2.

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость, который может приводить к заметному различию  $C_p$  и  $C_v$  в области высоких температур. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспери-



**Рис. 2.** Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости ферромагнетика  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (1) и композита  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  (2); сплошные линии — результат аппроксимации выражением (2) для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (3) и  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  (4).

ментальным данным сжимаемости ( $K_T$ ) и коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ):  $C_p - C_v = V\alpha^2 T / K_T$  [16], где  $V$  — молярный объем. Данные по тепловому расширению и сжимаемости мультиферроидного композита  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  в литературе отсутствуют, поэтому для их вычисления нами использованы известные формулы Эйнштейна и Линдемана–Грюнайзена [17]:

$$\theta_D = 1.8 \cdot 10^{-3} A^{1/3} \rho^{-1/6} K_T^{-1/2},$$

$$\theta_D = 19.37 (AV_a^{2/3} \alpha)^{-1/2},$$

где  $\theta_D$  — температура Дебая,  $\rho$  — плотность,  $A$  — средний атомный вес,  $V_a$  — молярный объем,  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения.

Расчеты показывают, что ангармоническая компонента составляет менее двух процентов от фоновой теплоемкости. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различием  $C_p$  и  $C_v$  можно пренебречь ( $C_p \approx C_v$ ). Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения исследованных составов.

Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $\Delta C(T)$  показана рис. 2. С добавлением второй компоненты избыточная теплоемкость уменьшается (рис. 2) и это, по-видимому, связано с уменьшением концентрации ионов (кобальта, железа), переходы между уровнями которых приводит к появлению данной компоненты теплоемкости, а также вследствие искажения параметров решетки за счет возникновения трех сосуществующих фаз (структур) [15,18,19].

Анализ температурной зависимости избыточной теплоемкости  $\Delta C$  позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. В общем

случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [20]:

$$C_{\text{Ш}}^T = (kT^2)^{-1} (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2). \quad (1)$$

Для трехуровневой системы эта формула принимает

$$\begin{aligned} \text{вид} \\ C_{\text{Ш}}^T = R [D_1 (\Delta E_1 / kT^2)^2 \exp(-\Delta E_1 / kT) \\ + D_2 (\Delta E_2 / kT)^2 \exp(-\Delta E_2 / kT)] / [1 + D_1 \exp(-\Delta E_1 / kT) \\ + D_2 \exp(-\Delta E_2 / kT)]^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  — отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $\Delta C$  получены модельные параметры  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :  $D_1 = 8.155$ ,  $D_2 = 1.324$ ,  $\Delta E_1 = 4.127$  eV и  $\Delta E_2 = 1.036$  eV, а для состава  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$ :  $D_1 = 15.369$ ,  $D_2 = 0.715$ ,  $\Delta E_1 = 1.678$  eV и  $\Delta E_2 = 0.061$  eV. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости  $\Delta C$  с вычисленной по формуле (2)  $C_{\text{Ш}}^T$  достаточно хорошее (рис. 2).

## 4. Заключение

Таким образом, на основании экспериментального исследования теплоемкости  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и мультиферроидного композита  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  в интервале температур 150–820 К установлено, что при добавлении титаната свинца к ферриту кобальта температура ФП понижается от 793 до 744 К, а теплота ФП уменьшается. Дополнительную компоненту теплоемкости в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4-0.7\text{PbTiO}_3$  можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1 (2016).
- [2] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu. *Actuators* **5**, 9, 1 (2016).
- [3] Y.J. Wang, J.F. Li, D. Viehland. *Mater. Today* **17**, 269 (2014).
- [4] M. Bichurin, V. Petrov, S. Priya, A. Bhalla. *Adv. Condens. Matter Phys.* **129794**, 1 (2012).
- [5] R.A. Islam, S. Priya. *Adv. Condens. Matter Phys.* **320612**, 1 (2012).
- [6] C.W. Nan. *Phys. Rev. B* **50**, 6082 (1994).
- [7] N.A. Spaldin, M. Fiebig. *Science* **309**, 391 (2005).
- [8] D.E. Zhang, X.J. Zhang, X.M. Ni, J.M. Song, H.G. Zheng. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 68 (2006).
- [9] R. Migoni, H. Bilz, D. Bauerle. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 17, 1155 (1976).

- [10] H.S. Bhatti, S.T. Hussain, F.A. Khan, S. Hussain. Appl. Surf. Sci. **367**, 291 (2016).
- [11] M.Kuwabara. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1438 (1990).
- [12] Z. Tan, A.L. Roytburd, I. Levin, K. Seal, B.J. Rodriguez, S. Jesse, S. Kalinin, A. Baddorf. Appl. Phys. Lett. **93**, 074101 (2008).
- [13] X. Zhang, L. Zhu, Y. Dong, W. Weng, G. Han, N. Ma, P. Du. J. Mater. Chem. **20**, 10856 (2010).
- [14] J.S. Liu, Y.C. Xu, T. Li. Mater. Sci. Forum **687**, 174 (2011).
- [15] B. Abdolvakhidov, Zh. Li, K. Abdolvakhidov, A. Soldatov. Appl. Phys. A **128** (2022).
- [16] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 2, 320 (2014).
- [17] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. Теплофизические свойства полупроводников. Атомиздат, М. (1972). 199 с.
- [18] К.П. Белов, А.Н. Горяга. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия **34**, 1, 115 (1993).
- [19] M. Abes, С.Т. Koops, S.B. Hrkac, J. McCord, N.O. Urs, N. Wolff, L. Kienle, W.J. Ren, L. Bouchenoire, В.М. Murphy, O.M. Magnussen. Phys. Rev. B **93**, 195427 (2016).
- [20] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.

*Редактор К.В. Емцев*