13,06

Теплоемкость механоактивированного $BiFeO_3$

© Р.Г. Митаров[2], С.Н. Каллаев[1], З.М. Омаров[1], Б.К. Абдулвахидов[3], К.Г. Абдулвахидов[4]

[1] Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия
[2] Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия
[3] Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия
[4] Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2025 г.
В окончательной редакции 29 декабря 2025 г.
Принята к публикации 29 декабря 2025 г.

Исследована температурная зависимость теплоемкости механоактивированной керамики $BiFeO_3$ в области температур 120–800 K. Показано, что избыточная теплоемкость механоактивированной керамики обусловлена следующими причинами: дислокациями, термическим генерированием точечных дефектов, энергетическими уровнями, связанные с полярными смещениями ионов железа и висмута и с изменением угла между кислородными октаэдрами FeO_6, размерными эффектами и увеличением поверхности.

Ключевые слова: мультиферроики, теплоемкость, феррит висмута, теплоемкость Шоттки, механоактивированная керамика.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62596.43-25

1. Введение

Феррит висмута $BiFeO_3$ (BFO) является одним из классических мультиферроиков, проявляющих сегнетоэлектрическое (температура Кюри $T_C = 1100$ K) и антиферромагнитное упорядочение (температура Нееля $T_N \sim 640$ K) [1,2]. Благодаря эффекту магнитоэлектрической (МЭ) связи при комнатной температуре BFO является потенциальным материалом для технологических применений, таких как устройства хранения данных и информации, преобразователи, спинтронные устройства, датчики и резистивные коммутационные элементы [3,4]. В области температур ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто различными методами, в частности, легированием BFO редкоземельными элементами, созданием наноструктурированных и композитных материалов [5–8]. Одним из технических методом воздействия на физические свойства BFO является механоактивация, которая приводит к диспергированию размеров частиц до наномасштаба, а также насыщению его структурными дефектами определенной концентрации и типа. Поскольку размер частиц BFO меньше циклоидного периода (62 ± 2 nm), он должен перейти из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние [9].

В настоящей работе мы исследовали теплоемкость механоактивированного BFO в широком интервале температур 100–800 K, включая области фазовых переходов.

2. Экспериментальная процедура

Феррит висмута был синтезирован методом твердофазной реакции. Для получения состава BFO были взяты оксиды Fe_2O_3 и Bi_2O_3 ($Fe_2O_3 \geq 99.0$ %, $Bi_2O_3 \geq 99.9$ %, Sigma-Aldrich), которые перемешивались в течение двух часов в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Шихту обжигали в платиновом тигле при температуре $T = 1200$ °C в течение 2 h. Затем полученный материал перемалывался в течение получаса и подвергался механоактивации под давлением 800 и 1000 MPa между вертикально расположенными наковальнями Бриджмена, нижняя из которых вращалась с угловой скоростью 0.3 rad/min. Из активированного при фиксированном давлении и сдвиговой деформации порошка изготавливался образец в форме диска диаметром 10 mm и толщиной около 1 mm для дальнейшего керамического спекания. Спекание образца проводилось без добавления связующих добавок в течении трех часов при температуре $T = 825$ °C.

После процесса синтеза порошка и спекания керамики фазовый состав и структурные параметры каждого образца определялись с помощью рентгеновского дифрактометра D2-PHASER (Bruker, Германия) с использованием Cu Kα (K$\alpha_1 = 1.54060$ Å и K$\alpha_2 = 1.54443$ Å) излучения с шагом $\Delta 2\theta = 0.01°$ и временем сбора данных

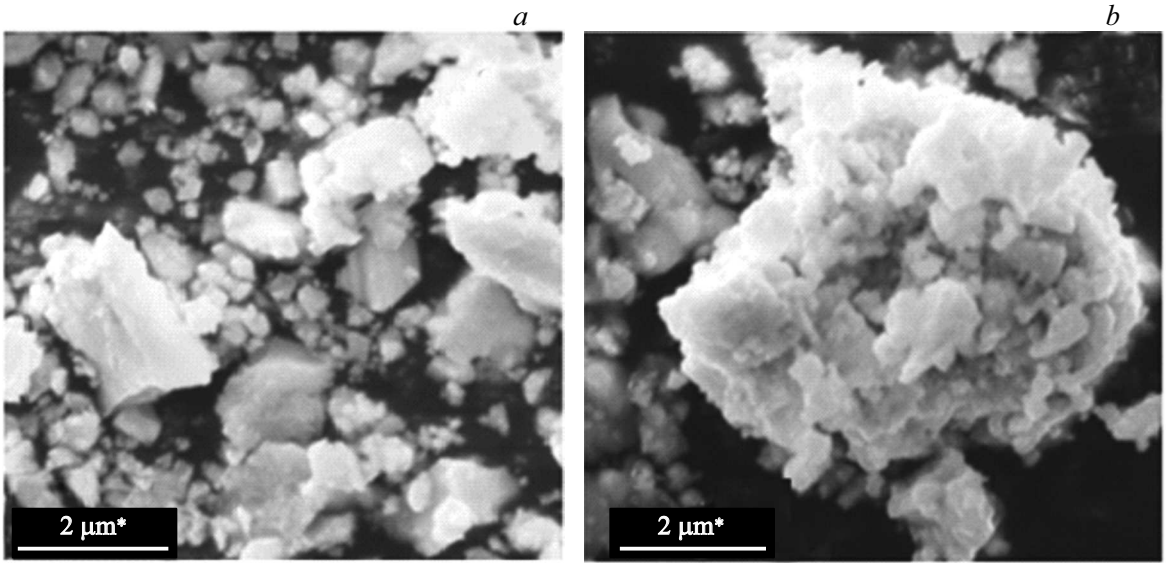

Рис. 1. SEM-изображения механоактивированных при давлением 800 MPa (a) и 1000 MPa (b) образцов феррита висмута.

$\tau = 0.1$ с на шаг. Дифрактограммы исходных и механоактивированных образцов были обработаны методом полнопрофильного анализа по Ритвельду с использованием программного пакета Powder Cell 2.3 [10]. Установлено, что исходные и механоактивированные порошки при комнатной температуре наилучшим образом соответствуют ромбоэдрической пространственной группе R3c. Однако в керамических образцах присутствует дополнительная вторичная фаза, соответствующая $Bi_{25}FeO_{39}$, но ее доля в исследуемых образцах незначительна.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости — эта пластина диаметром четыре и толщиной один mm соответственно. Скорость изменения температуры составляла 5 K/min. Погрешность измерения теплоемкости меньше трех процентов.

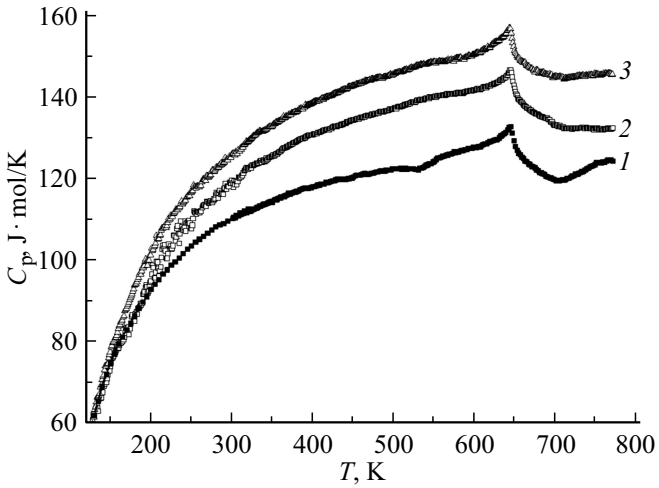

Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости C_p до (*1*) и после механоактивации мультиферроика $BiFeO_3$ при различных давлениях: *2* — 800 MPa и *3* — 1000 MPa.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены SEM-изображения механоактивированных образцов феррита висмута, полученные на электронном микроскопе FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Как видно из рисунка образцы характеризуется „рыхлой“ структурой и распределение размеров зерен в образце имеют мультимодальный характер в диапазоне от 40 nm до 700 nm.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные теплоемкости $BiFeO_3$ до и после механоактивации в интервале температур 130–800 K. Как видно из рис. 2, теплоемкость феррита висмута после механоактивации существенно увеличивается, что свидетельствует о наличии дополнительных компонент теплоемкости, которые увеличиваются с ростом давления механоактивации. При этом температура антиферромагнитного фазового перехода при механоактивации не смещается, а теплота фазового перехода остается без изменения.

На рис. 3 приведена температурная зависимость избыточной теплоемкости $\Delta C = C_p^м - C_p^н$, которая определялась как разность между экспериментальными зависимостями $C_p^м(T)$ механоактивированных и $C_н^p$ немеханоактивированного образцов феррита висмута. Аналогичная зависимость аномальной теплоемкости от температуры $\Delta C(T)$ имеет место и для наноструктурированного $SmFeO_3$, полученного методом механоактивации под давлением 200 MPa [11].

Рассмотрим какие дополнительные компоненты теплоемкости могут появится при механоактивации мультиферроика $BiFeO_3$. Согласно [12] высокая концентрация

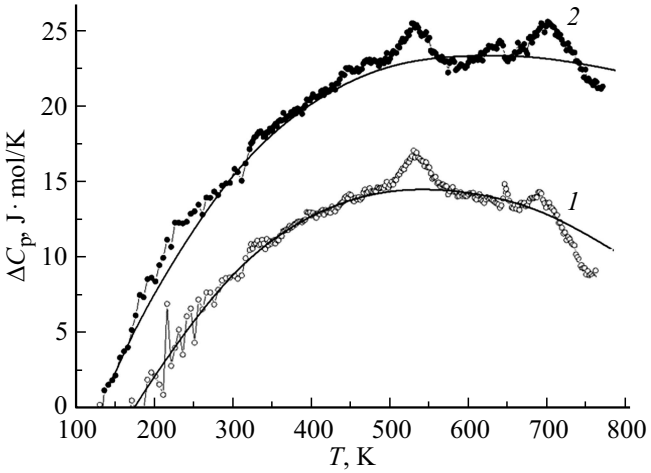

Рис. 3. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\Delta C = C_p^{м} - C_p^{н}$: *1* — 800 MPa и *3* — 1000 MPa, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (1).

дефектов приводит к увеличению теплоемкости наноструктурированного $BiFeO_3$ и размытию термодинамических свойств в области фазовых переходов. Механоактивация $BiFeO_3$ приводит к появлению точечных дефектов и дислокаций [13]. Если дефекты кристаллической решетки генерируются термическим путем, то энергия их образования также дает дополнительный вклад в теплоемкость кристаллической решетки керамики $BiFeO_3$. Поэтому можно предположить, что избыточная теплоемкость в феррите самария обусловлена термической генерацией точечных дефектов и дислокациями.

Наличие еще одной компоненты теплоемкости в феррите висмута может быть связано с ионами, которые могут занимать различные (несколько) структурно-эквивалентные позиции, разделенные энергетическими барьерами ΔE_1, ΔE_2. Появление таких состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния авторы [14] связывают с изменением параметров кристаллической решетки вследствие полярных смещений ионов железа и висмута, а также с изменением угла между кислородными октаэдрами FeO_6 с повышением температуры. Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости $BiFeO_3$, и поэтому можно считать, что $C_p = C_V$. Для оценки ангармонической компоненты теплоемкости немеханоактивированного образца феррита висмута использованы литературные данные коэффициента линейного расширения $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ [15] и модуля объемной сжимаемости керамики $Pb(TiZr)O_3$ [16], близкого по структуре $BiFeO_3$. Но в механоактивированных образцах феррита висмута ангармонические эффекты могут увеличиваться из-за малых размеров частиц, а, следовательно, и ангармоническая компонента теплоемкости в них больше чем в немеханоактивированном образце феррита висмута [17].

Увеличение теплоемкости механоактивированных образцах феррита висмута также может быть обусловлено размерным эффектом и увеличением поверхности при механоактивации [17].

Выделение и расчет выше перечисленных компонент теплоемкости, инициированные механоактивацией затруднено из-за отсутствия необходимых данных для такого расчета.

Анализ температурной зависимости дополнительной теплоемкости ΔC (рис. 3) позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. Для трехуровневой системы теплоемкость Шоттки вычисляют по формуле [11]:

$$C_{sch} = R \cdot \left[D_1 \cdot \left(\frac{\Delta E_1}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + D_2 \cdot \left(\frac{\Delta E_2}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta E_2}{kT}\right)\right] \Big/ \left[1 + D_1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + D_2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right)\right]^2, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 — отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) (сплошная линия на рис. 3) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC, получены модельные параметры для механоактивированных $BiFeO_3$ под давлением 800 MPa — $D_1 = 4.012$, $D_2 = 0.740$, $\Delta E_1 = 0.933$ eV и $\Delta E_2 = 0.257$ eV и 1000 MPa — $D_1 = 7.530$, $D_2 = 0.375$, $\Delta E_1 = 0.401$ eV и $\Delta E_2 = 0.632$ eV. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC с вычисленной по формулу (1) C_{sch} достаточно хорошее (рис. 3). Следует отметить, что наблюдаемые λ-аномалии области температур 670 и 558 K, могут быть обусловлены структурными фазовыми переходами.

4. Заключение

Таким образом, на основании экспериментального исследования теплоемкости феррита висмута в широкой области температур установлено, что избыточная теплоемкость механоактивированных образцов может быть обусловлена: 1) термическим генерированием точечных дефектов и дислокациями, возникающими при механоактивации; 2) переходами между энергетическими уровнями, связанные с полярными смещениями ионов железа и висмута, а также с изменением угла между кислородными октаэдрами FeO_6 с повышением температуры; 3) увеличением ангармонической компоненты теплоемкости; 4) увеличением поверхности и размерными эффектами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **182**, *6*, 594 (2012).
[2] S. Falahatnezhad, H. Maleki, A.M. Badizi, M. Noorzadeh. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **30**, 15972 (2019)
[3] Y.M. Abbas, A.B. Mansour, S.E. Ali, A.H. Ibrahim. J. Magn. Magn. Mater. **482**, 66 (2019)
[4] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Nature **442**, 759 (2006)
[5] C.E. Camayo, S. Gaona, F.V. Raigoza. J. Magn. Magn. Mater. **527**, 167733 (2021).
[6] G.Le Bras, P. Bonville, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot. Phys. B Condens. Matter **406**, 1492 (2011).
[7] S. Atiq, M. Faizan, A.H. Khan, A. Mahmood, S.M. Ramay, S. Naseem. Results Phys. **12**, 1269 (2019).
[8] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarró n, A.M. Bolarín-Miró. J. Alloys Compd. **711**, 77 (2017).
[9] I. Sosnowska, T.P. Neumaier, E. Steichele. J. Phys. C Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
[10] I. Dmitrenko, K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, A. Kravtsova, Zh. Li, M. Sirota, P. Plyaka, B. Abdulvakhidov. Applied Physics A **128**, 1128 (2022).
[11] Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, М-Ш.С. Хизриев, К.Г. Абдулвахидов. ФТТ **64**, *5*, 599 (2022).
[12] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
[13] С.Н. Каллаев, Н.М-Н. Алиханов, З.М. Омаров, С.А. Садыков, М.А. Сирота, К.Г. Абдулвахидов, А.В. Солдатов. ФТТ **61**, 1358 (2019).
[14] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602. (2009).
[15] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко. ФТТ **51**, 1123 (2009).
[16] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, V. Bornand, M. Pintard. Phys.Rev. B **65**, 214102 (2002).
[17] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2009). 416 с.

Редактор Т.Н. Василевская