

## Теплоемкость наноструктурированных мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

© А.А. Амиров<sup>1</sup>, С.Н. Каллаев<sup>1</sup>, З.М. Омаров<sup>1</sup>, Д.М. Юсупов<sup>1</sup>,  
У.А. Chaudhary<sup>2</sup>, S.T. Bendre<sup>2</sup>, И.И. Макоед<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, School of Physical Sciences, North Maharashtra University,  
Jalgaon, Maharashtra, India

<sup>3</sup> Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,  
Брест, Беларусь

E-mail: amiroff\_a@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2017 г.)

В окончательной редакции 27 февраля 2017 г.)

Проведены исследования теплоемкости керамических образцов мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  в области температур 150–750 К. Обнаружено незначительное смещение температуры антиферромагнитного перехода  $T_N$  в сторону низких температур с ростом концентрации замещения Zn. Обнаружена избыточная теплоемкость, которая рассмотрена как аномалия Шоттки для трехуровневых состояний.

Работа выполнена в рамках проекта „Фазовые переходы, магнитотранспортные, магнитокалорические и магнитоэлектрические явления в сильнокоррелированных электронных системах“ (госзадание № 0203-2016-0009) с использованием оборудования ЦКП „Теплофизические методы исследования“ Института физики ДагНЦ РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44862.038

К мультиферроикам в последние годы проявляется повышенный интерес ввиду того, что эти материалы являются перспективными для создания магнитоэлектрических устройств и обладают сильной взаимосвязью структуры с магнитными и электрическими свойствами. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию мультиферроиков, за последние десять лет, соединения на основе феррита висмута остаются одними из наиболее перспективных и активно исследуемых магнитоэлектрических материалов. Феррит висмута имеет ромбоэдрическую структуру перовскита с антиферромагнитным упорядочением G-типа ниже температуры Нееля  $T_N \sim 643$  К и является сегнетоэлектриком с температурой Кюри  $\sim 1083$  К [1]. Однако обнаруженная в объемном  $\text{BiFeO}_3$  спин-модулированная структура с периодом 0.62 nm препятствует возникновению магнитоэлектрического упорядочения при комнатной температуре [2,3]. Одним из наиболее распространенных путей решения данной проблемы является замещение ионов Bi в феррите висмута ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [4–8]. Поиск наиболее оптимальных вариантов замещения Bi в  $\text{BiFeO}_3$  привел к использованию как немагнитных трехвалентных ионов Cr, Ti, Mn [9–11], так и двухвалентных допантов Ca, Pb, Sr [12,13]. Кроме того, эффективным в усилении магнитоэлектрического взаимодействия оказалось использование двух замещающих ионов, как, например, в работе [14] для соединения  $\text{Bi}_{0.87}\text{La}_{0.05}\text{Tb}_{0.08}\text{FeO}_3$  с двойным допированием La и Tb. Исследования в этом направлении обнаружили влияние

концентрации замещающих ионов не только на магнитоэлектрические параметры, но и на структуру, магнитные, электрические свойства  $\text{BiFeO}_3$ , в том числе и в области фазовых переходов [15,16]. Если картина в случае влияния замещения Bi на физические свойства  $\text{BiFeO}_3$  более или менее понятна, то относительно исследования феррита висмута, в котором замещен ион железа, информация весьма скудна и противоречива. В частности, детальные исследования высокотемпературных фазовых переходов и физических свойств таких материалов практически не проводились. С учетом этого в качестве объектов исследования нами были выбраны керамические образцы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ , в которых трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещены двухвалентными ионами  $\text{Zn}^{2+}$ .

Керамические образцы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15$  и  $0.2$ ) были получены методом жидкофазной реакции из прекурсоров  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые были использованы в качестве окислителей, а  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$  использовался как топливо для сжигания. Для этого были рассчитаны соотношения окислителя и сжигаемого топлива с учетом валентностей окислителей нитратов металлов и восстановителя глицина, которые затем были полностью растворены в стехиометрическом соотношении. Затем смесь нагревалась до испарения излишков воды и возникновения самовозгорания. Полученные в результате реакции порошки  $\text{BiFeO}_3$  с различной концентрацией добавки Zn были перетерты и прокалены при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 4 h. После этого порошки

гранулировались путем приложения одноосного давления и использования в качестве связки поливинилового спирта. И наконец, полученные гранулы спекались при выбранных для каждой концентрации Zn температурах в течение 30 min при 943 К ( $x = 0.05$ ), 948 К ( $x = 0.1$ ), 953 К ( $x = 0.15$ ), 958 К ( $x = 0.2$ ).

Исследования структуры, проведенные в работе [17], показали, что полученные образцы представляют собой однородную керамику со средним размером гранул 20 nm с присутствием небольшого количества примесной фазы  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$ .

Измерения теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 mm и толщиной 1 mm. Скорость изменения температуры составляла 5 K/min. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

На рис. 1 приведены кривые температурных зависимостей теплоемкости образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  и  $0.2$ ) в области температур 150–700 К. Как видно из рис. 1, на температурных зависимостях для всех образцов наблюдается максимум в области 635–640 К, что соответствует антиферромагнитному фазовому переходу. Примерно в этой же области при  $T = 644$  К наблюдается антиферромагнитный переход и для чистого феррита висмута. С увеличением концентрации замещающего иона Zn максимальное значение теплоемкости  $C_P^{\text{max}}$  уменьшается, а температура антиферромагнитного перехода  $T_N$  смещается в сторону низких температур (рис. 2). Если сравнивать величину смещения  $T_N$  вследствие роста концентрации  $x$  с аналогичным смещением для составов, в которых замещается Bi, то можно отметить более сильную структурную чувствительность твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$  ( $A = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), чем для Fe-замещенных  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  [16,18,19]. Для сравнения в интервале концентраций  $x = 0.05$ – $0.1$  по результатам измерений  $C_P(T)$  смещение  $T_N$  для  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$  ( $A = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) составило около 5 К, в то время как для рассматриваемой нами системы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  оно не превышало 0.5 К. Незначительное влияние концентрации добавки Zn наблюдается и на величину теплоемкости, хотя максимум при  $x = 0.05$  заметно выделяется на фоне остальных зависимостей  $C_P(T)$ . Это связано с большим, чем при остальных концентрациях содержанием примесных фаз, которые были обнаружены в результате структурных исследований. Сравнение абсолютных значений  $C_P$  для чистого  $\text{BiFeO}_3$  и замещенной серии  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  не проводилось, поскольку они были получены по разным технологиям и различались по плотности и микроструктуре.

Что касается смещения температуры перехода в область низких значений с ростом концентрации добавки Zn, то для объяснения данного эффекта необходимо учитывать следующие факторы.

1. Рассмотрение качественных отличий катионного замещения в системе с цинком от замещений в феррите

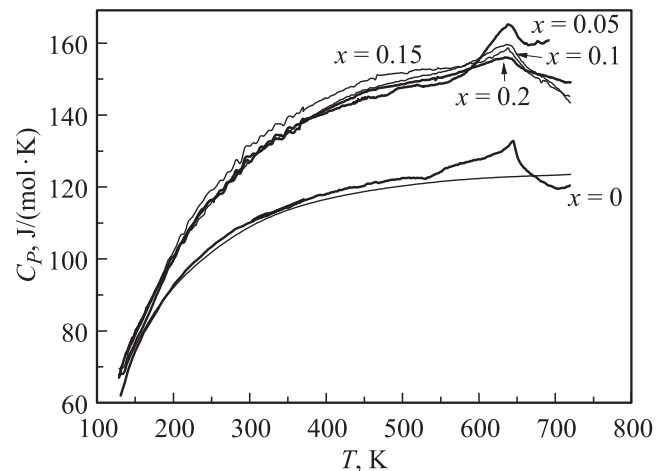


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости для образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  и  $0.2$ ). Точки — эксперимент, линия — результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая.

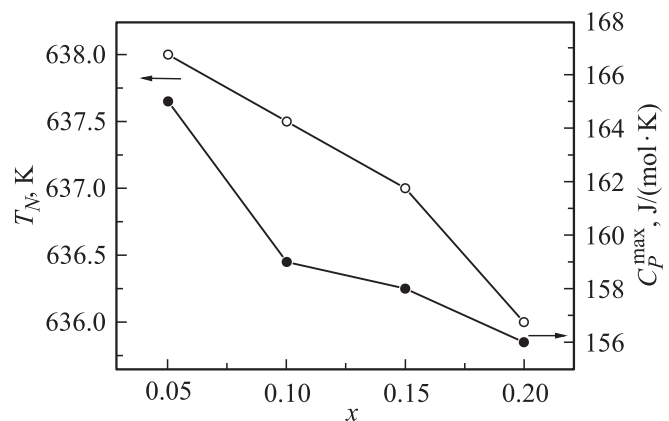
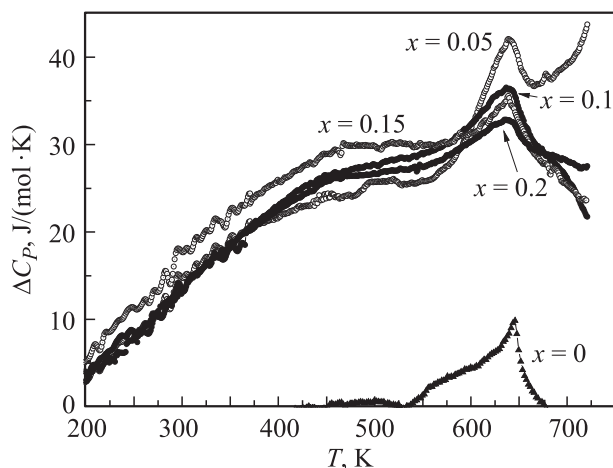


Рис. 2. Диаграмма зависимости температуры магнитного перехода  $T_N$  и максимума молярной теплоемкости от концентрации добавки Zn для образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15$  и  $0.2$ ).

висмута катионов висмута катионами редкоземельных элементов, учет возможного влияния эффекта диамагнитного разбавления за счет допирования катионами цинка. При этом происходит замещение магнетоактивных катионов железа в B-подрешетке (что должно приводить к ослаблению обменных взаимодействий), а близость значений ионных радиусов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  должна приводить к относительно небольшим искажениям структуры в силу размерного фактора и, следовательно, в меньшей степени способствовать искажению (разрушению) спиновой циклоиды в феррите висмута.

2. Учет нестехиометрии состава (недостаток положительного заряда в формульной единице). Кислородные вакансии также могут оказывать влияние на магнитные свойства, в том числе и на смещение температуры перехода при изменении состава образцов.



**Рис. 3.** Температурные зависимости аномальной составляющей теплоемкости для образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  и  $0.2$ ). Точки — эксперимент, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (3).

Оценка ангармонического вклада в фонную теплоемкость показала, что он составляет не менее одного процента, что обусловлено низким коэффициентом теплового расширения феррита висмута, и ввиду малости этой величины при дальнейшем анализе температурной зависимости фонной теплоемкости различие между  $C_p$  и  $C_v$  можно не принимать во внимание. В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фонного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фонную теплоемкость функцией Дебая

$$C_p^0 \sim D(\Theta_D/T), \quad (1)$$

где  $\Theta_D$  — характеристическая температура Дебая. Анализ наших данных по теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  дает величины  $\Theta_D \approx 550$  и  $500$  К соответственно. Известно, что температура Дебая  $\Theta_D$  зависит от величины сил связи между узлами решетки, и поэтому понижение  $\Theta_D$  при замещении ионов Fe ионами Zn свидетельствует об ослаблении сил связи между атомами кристаллической решетки. Результаты аппроксимации фонной теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 1 сплошной линией для  $x = 0.05$ – $0.20$ . Для составов  $\text{BiFeO}_3$  с частичным замещением железа цинком наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фонной теплоемкости, что указывает на наличие избыточной теплоемкости (рис. 1).

Избыточная составляющая теплоемкости определялась для каждого состава как разность между измеренной и рассчитанной фонной теплоемкостями  $\Delta C = C_p - C_p^0$ . Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $\Delta C(T)$  показана на рис. 3. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, отделенных энергетическими барьерами

$\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  от основного состояния. Это могут быть атомы одного или разных типов, разделенные барьерами  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  и имеющие три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система замещения Zn может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами  $\text{FeO}_6$  [20].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [21]:

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

Выражение для теплоемкости Шоттки в рамках трехуровневой модели (при произвольной массе вещества) имеет вид [22]

$$\Delta C_p = \frac{\nu R \left[ D_1 (\Delta E_1/kT)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + D_2 (\Delta E_2/kT)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) \right]}{\left[ 1 + D_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + D_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) \right]^2}, \quad (3)$$

где  $D_1, D_2$  — отношение кратностей вырождения уровней,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\nu$  — число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1), и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $\Delta C$  получены модельные параметры  $D_1 = 106.72$ ,  $D_2 = 9.25$ ,  $\Delta E_1 = 0.345$  eV и  $\Delta E_2 = 0.0636$  eV. Как видно из рис. 3, наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментально выделенной  $\Delta C(T)$  с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры.

Таким образом, результаты исследований теплоемкости показывают незначительное смещение температуры антиферромагнитного перехода с ростом концентрации замещения Zn и незначительное различие теплоемкости в области перехода для составов с  $x = 0.1$ – $0.2$ , что может быть связано с близостью ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , ослаблением обменных взаимодействий и образованием кислородных вакансий вследствие замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите висмута ионами  $\text{Zn}^{2+}$ . Появление дополнительного вклада в теплоемкость в области температур  $140$ – $750$  К вследствие замещения ионами Zn может быть связано с аномалиями Шоттки для трехуровневых состояний.

## Список литературы

- [1] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [2] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. Physica B **180/181**, 117 (1992).
- [3] В.С. Покатилов, А.С. Сигов, А.О. Коновалова. Письма в ЖЭТФ **94**, 757 (2011).
- [4] G.L. Bras, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot, P. Bonville. Phys. Rev. B **80**, 13441 (2009).

- [5] A.K. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **182**, 6, 594 (2012).
- [6] R. Rai, S.K. Mishra, N.K. Singh, S. Sharma, A.L. Kholkin. Curr. Appl. Phys. **11**, 508 (2011).
- [7] V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoeđ, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov. J. Phys. D. **45**, 125002 (2012).
- [8] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak, C. Ploss. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **8**, 1246 (2011).
- [9] M. Kumar, K.L. Yadav. Appl. Phys. Lett. **91**, 242901 (2007).
- [10] D.H. Kim, H.N. Lee, M.D. Biegalski, H.M. Christen. Appl. Phys. Lett. **91**, 042906 (2007).
- [11] M. Kumar, K.L. Yadav. J. Appl. Phys. **100**, 074111 (2006).
- [12] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, M.A. Sa, Y.G. Pogorelov. Appl. Phys. Lett. **90**, 242901 (2007).
- [13] S. Chen, L. Wang, H. Xuan, Y. Zheng, D. Wang, J. Wu, Y. Du, Z. Huang. J. Alloys Compd. **506**, 537 (2010).
- [14] V.R. Palkar, D.C. Kundaliya, S.K. Malik, S. Bhattacharya. Phys. Rev. B **69**, 212102 (2004).
- [15] 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).
- [16] A.A. Amirov, I.K. Kamilov, D.M. Yusupov, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, I.A. Verbenko. Phys. Proc. **75**, 10 (2015).
- [17] Y.A. Chaudhari, A. Singh, E.M. Abuassaj, R. Chatterjee, S.T. Bendre. J. Alloys Compd. **518**, 51 (2012).
- [18] P. Thakuria, P.A. Joy. Solid State Commun. **152**, 1609 (2012).
- [19] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко, Р.М. Ферзилаев, С.А. Садыков. ФТТ, **56**, 7, 1360 (2014).
- [20] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lingtfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [21] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.N. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**, 457 (1975).
- [22] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.