

19,06

Эффект Шоттки в $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$

© Р.Г. Митаров², С.Н. Каллаев^{1,¶}, З.М. Омаров¹, Л.А. Резниченко³

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов на Дону, Россия

¶ E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 17 апреля 2019 г.

Исследована температурная зависимость теплоемкости мультиферроика $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ в интервале температур 130–780 К. Обнаружено, что замещение ионов висмута ионами самария в феррите висмута приводит к появлению дополнительной компоненты теплоемкости, которая обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний и мультиплетной структурой $4f$ -электронов ионов самария.

Ключевые слова: эффект Шоттки, теплоемкость, мультиферроики.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47988.456

1. Введение

Важнейшей особенностью мультиферроиков является совместное существование в них магнитного и электрического упорядочения, возможность изменения электрической поляризации и магнитного упорядочения при помощи внешних полей (электрического и магнитного). Повышенный интерес к мультиферроикам связан с тем, что они относятся к перспективным материалам микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники. Феррит висмута BiFeO_3 и твердые растворы на его основе относятся к модельным объектам в области магнитоэлектричества благодаря высоким температурам сегнетоэлектрического ($T_C = 1080$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочений и простой кубической структуре [1]. При температуре ниже температуры антиферромагнитного перехода T_N феррит висмута обладает сложной пространственно модулированной антиферромагнитной структурой и в нем не обнаружены свойства антиферромагнетика [2]. Для появления магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить эту структуру и один из способов достижения этой цели — это легирование BiFeO_3 редкоземельными элементами (РЗЭ). Замещение ионов висмута ионами РЗЭ в феррите висмута приводит к изменению его физических параметров (смещение температуры фазового перехода, параметров кристаллической решетки, фазового состава, теплоемкости и т.д.) [3,4]. Анализ результатов проведенных исследований по этой проблеме показывает, что не всегда удается однозначно интерпретировать полученные результаты, не выявлены закономерности структурных фазовых переходов, а также температурные интервалы, в которых возникают различные фазы и их зависимость от концентрации легированных РЗЭ. Остается открытым

вопрос влияния $4f$ -электронов РЗЭ на физические свойства мультиферроиков на основе BiFeO_3 . Кроме того, несмотря на большой объем накопленного материала по физическим свойствам мультиферроиков, еще не создана теория, которая объяснила бы их свойства. Поэтому необходимо продолжить экспериментальное исследование этих материалов и определение тех параметров, которые необходимы для создания теории частично упорядоченных систем к которым относятся и мультиферроики.

В работе [3] нами приведены экспериментальные данные теплоемкости системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в области высоких температур 300–800 К. Было установлено, что замещение висмута самарием приводит к заметному смещению температуры Нееля T_N и увеличению общей теплоемкости. В данной работе проведено детальное исследование теплоемкости мультиферроика состава $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ в широком температурном интервале 130–800 К, а также проведен сравнительный анализ температурной зависимости аномальной составляющей теплоемкости $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ для выяснения влияния $4f$ -электронов РЗЭ на теплоемкость.

2. Образцы и эксперимент

Керамика $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ была получена по обычной керамической технологии, путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложенного давления в воздушной атмосфере [3]. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолем и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура пер-

вого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$, второго — $T_2 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$. Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания, лежащих в интервале $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 на $\text{FeK}\alpha$ - и $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для состава $x = 0.05$ обнаружена ромбоэдрическая фаза, свойственная BiFeO_3 [5]. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89–94)% плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90–95)%, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамики.

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

3. Результаты и обсуждения

Экспериментальные данные теплоемкости C_p мультиферроика $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ в интервале температур 140–780 K представлены на рис. 1. На кривой температурной зависимости теплоемкости от температуры в области антиферромагнитного фазового перехода наблюдается λ аномалия, характерная для фазовых переходов. Кроме того, легирование феррита висмута BiFeO_3 самарием приводит к увеличению общей теплоемкости в широкой области температур, и это свидетельствует о наличии дополнительной компоненты теплоемкости.

Для расчета теплоемкости кристаллической решетки нами применена модель Дебая, а для выделения ангармонической компоненты теплоемкости использованы литературные данные коэффициента теплового расширения $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [6] и модуля объемной сжимаемости керамики $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$, близкого по структуре BiFeO_3 [7]. Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$, и поэтому можно допустить что $C_p \approx C_v$. Фононная теплоемкость $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ рассчитанная по модели Дебая на рис. 1 изображена сплошной линией. Теплоемкость феррита висмута, модифицированного самарием, превышает фононную теплоемкость и это свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости. Избыточная компонента теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной по модели Дебая фо-

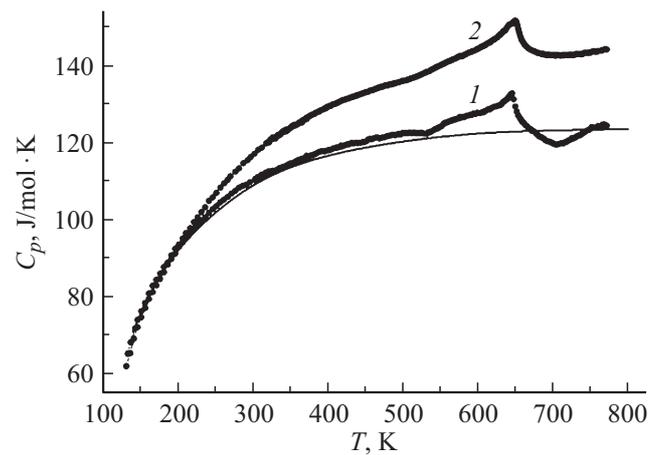


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ (1), BiFeO_3 (2). Сплошная линия — результат аппроксимация фононной теплоемкости функцией Дебая.

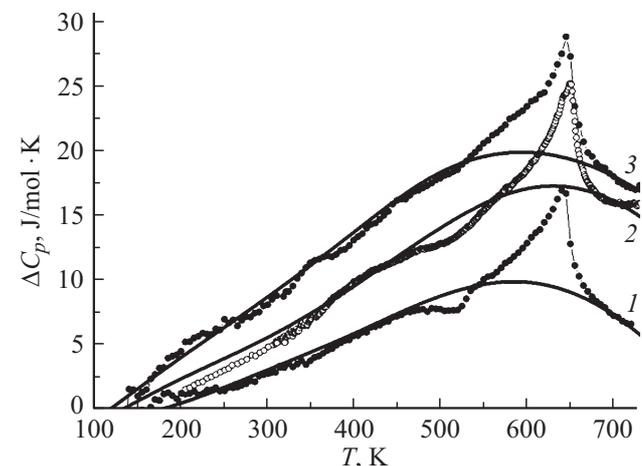


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (1), $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ (3), сплошные линии — результат аппроксимации выражением (1).

нонной теплоемкостью $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$: $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ приведена на рис. 2. (На этом же рисунке для сравнения приведены зависимости $\Delta C(T)$ и для составов $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ [10]). Температурная зависимость выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих при легировании BiFeO_3 самарием. Такие энергетические состояния связаны с атомами, которые могут занимать три структурно-эквивалентные позиции разделенные барьерами ΔE_1 , ΔE_2 . Появление таких состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 от основного состояния авторы [8] связывают с изменением параметров кристаллической решетки при легировании вследствие полярных смещений ионов железа и висмута,

Модельные параметры мультиферроиков $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$

Параметры	$\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ [9]	$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ [9]
D_1	13.694	27.567	60.742
$\Delta E_1, \text{eV}$	0.195	0.254	0.284
D_2	0.744	1.56	2.691
$\Delta E_2, \text{eV}$	0.014	0.047	0.081

а также с изменением угла связи между кислородными октаэдрами FeO_6 .

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

$$\Delta C_p = (kT^2)^{-1} (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2) [9]. \quad (1)$$

Для трехуровневой системы эта формула принимает вид [10]:

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

где D_1 и D_2 — отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$: $D_1 = 26.567$, $D_2 = 1.560$, $\Delta E_1 = 0.254 \text{ eV}$ и $\Delta E_2 = 0.047 \text{ eV}$. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ с вычисленной по формулу (2) достаточно хорошее (рис. 2). В области антиферромагнитного фазового перехода T_N наблюдается характерная для магнитного упорядочения λ -аномалия теплоемкости (рис. 1 и 2). В таблице приведены модельные параметры мультиферроиков $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$.

В феррите висмута легированном парамагнитными РЗЭ дополнительная компонента теплоемкости ΔC больше чем в составе, легированном РЗ-элементом не содержащем $4f$ -электроны (рис. 2). Это обусловлено наличием шоттковской компоненты теплоемкости C_f , возникающей при термическом возбуждении $4f$ -электронов РЗЭ и их переходе на более высокие энергетические уровни. Лантан не имеет $4f$ -электронов и в $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ отсутствует компонента C_f . Так как фононная теплоемкость у этих составов близки между собой, то наблюдаемое различие обусловлено, по всей вероятности, наличием шоттковской компоненты C_f . Теплоемкость C_f можно представить в виде суммы [10]:

$$C_f = C_{f\text{ш}} + C_{f\text{м}}, \quad (3)$$

где $C_{f\text{ш}}$ и $C_{f\text{м}}$ — теплоемкость, обусловленная штарковской структурой основного состояния и мультиплетной структурой термов РЗ-ионов соответственно.

Компоненту $C_{f\text{ш}}$ можно наблюдать при низких температурах, а компоненту $C_{f\text{м}}$ при средних и высоких температурах [11]. Поэтому наблюдаемое увеличение теплоемкости феррита висмута, при легировании парамагнитными РЗ-элементами (Sm, Eu) можно связать с переходами $4f$ -электронов РЗ-ионов на более высокие уровни мультиплетта. Расстояние между мультиплетными уровнями ионов самария Sm^{3+} ($^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$ — 0, 1100, 2300, 3600 cm^{-1}) и европия Eu^{3+} ($^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$, $^7\text{F}_5$ — 0, 400, 1000, 1900, 2900, 3900 cm^{-1}) [12,13] сравнимо с энергией фононов уже при средних температурах и переходы между этими уровнями ионов самария и европия приводит к увеличению общей теплоемкости $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ по сравнению с $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$. Кроме того, избыточная теплоемкость ΔC $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ больше ΔC $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$ (рис. 2) и это связано с тем, что мультиплетные уровни ионов европия Eu^{3+} расположены близко от основного, чем у ионов самария Sm^{3+} .

4. Заключение

Таким образом, легирование феррита висмута РЗ-элементом самарием приводит к появлению дополнительной компоненты теплоемкости ΔC в широком интервале температур (170–700 К), которую можно интерпретировать как аномалия Шоттки в теплоемкости для трехуровневых состояний, возникающих при изменении параметров кристаллической решетки при замещении ионов висмута ионами самария из-за смещения ионов висмута и железа в BiFeO_3 . Легирование феррита висмута парамагнитными РЗ-элементами (Sm, Eu) приводит к увеличению аномальной компоненты теплоемкости ΔC за счет термического возбуждения $4f$ -электронов РЗ-ионов.

Финансирование работы

Работа выполнена, в том числе, в рамках государственного задания Минобрнауки России проект № 3.6371.2017/8.9 с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института физики ДНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферройки. УФН Е **182**, 6, 593 (2012).
- [2] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, З.М. Омаров, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов. ФТТ **58**, 664 (2016).
- [4] S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, S.M. Omarov, R.G. Mitarov, A.R. Bilalov, L.A. Reznichenko. J. Allous Comp. **695**, 2, 3044 (2017)
- [5] С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко. Инженерн. вестн. Дона **6** (2015).
- [6] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербинко. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [7] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, V. Bornand, M. Pintard. Phys. Rev. B **65**, 214102 (2002).
- [8] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [9] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**, 457 (1975).
- [10] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 2, 320 (2014).
- [11] Р.Г. Митаров. ТВТ **46**, 951 (2008).
- [12] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [13] G.H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publ., N.Y. (1968). 457 p.

Редактор Т.Н. Василевская