

06,11,19

## Влияние мультиплетных уровней $\text{Sm}^{3+}$ и $\text{Eu}^{3+}$ на теплоемкость мультиферроика $\text{BiFeO}_3$

© Р.Г. Митаров<sup>2</sup>, С.Н. Каллаев<sup>1,¶</sup>, З.М. Омаров<sup>1</sup>, О.М. Назарова<sup>2</sup>, Л.А. Резниченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, Россия

¶ E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2020 г.

Принята к публикации 16 января 2021 г.

Исследована температурная зависимость теплоемкости мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$ . Установлено, что замещение ионов висмута ионами европия и самария в феррите висмута приводит к появлению дополнительной компоненты теплоемкости обусловленная переходами  $4f$ -электронов РЗ-ионов на более высокие уровни мультиплета. Установлена связь между уменьшением фононной теплопроводности и эффектом Шоттки для теплоемкости.

**Ключевые слова:** теплоемкость, мультиферроики, РЗ-ионы, эффект Шоттки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50936.275

### 1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованию материалов, в которых одновременно реализуется магнитная и сегнетоэлектрическая структура (мультиферроики). Главной особенностью мультиферроиков является совместное существование в них магнитного и электрического упорядочения и возможность изменения магнитных свойств под действием электрического поля, и наоборот. Повышенный интерес к этим соединениям связан с тем, что они относятся к перспективным материалам микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники. Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , а также 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 [1]. При комнатной температуре кристаллическая структура  $\text{BiFeO}_3$  классифицируется как ромбоэдрическая, относящаяся к точечной группе симметрии  $R3c$ . При температуре ниже температуры Нееля  $T_N$  феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной антиферромагнитной структурой, а для появления магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить эту структуру. Один из способов достижения этой цели — это легирование  $\text{BiFeO}_3$  редкоземельными элементами (РЗЭ) [2]. Исследование физических свойств феррита висмута легированного РЗЭ показало, что не всегда удается однозначно интерпретировать полученные результаты, не установлены закономерности структурных фазовых переходов, а также температурные интервалы, в которых возникают различные фазы и их зависимость

от концентрации РЗ-ионов. Остается открытым вопрос влияния  $4f$ -электронов РЗЭ на физические свойства мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$ .

Ранее в работе [3] нами исследована температурная зависимость термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$ . Было установлено, что замещение ионов висмута ионами европия и самария в феррите висмута приводит к уменьшению фононной теплопроводности в широкой области температур этих мультиферроиков за счет резонансного рассеяния фононов на мультиплетных уровнях РЗ-ионов.

В настоящей работе проведены исследования теплоемкости феррита висмута, легированного парамагнитными редкоземельными ионами самария и европия для выяснения влияния мультиплетных уровней РЗ-ионов на теплоемкость  $\text{BiFeO}_3$ , а также для изучения связи между резонансным рассеянием фононов на мультиплетных уровнях РЗ-ионов и эффектом Шоттки в теплоемкости.

### 2. Образцы и эксперимент

Образцы для исследования теплофизических свойств получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза и последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере [4]. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига  $T_1 = 800^\circ\text{C}$ , второго  $T_2 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ . Придание порош-

кам 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 900–950°C. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на установке ДРОН-3 на  $\text{FeK}_{\alpha}$ - и  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении, показал, что составы  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$  имеют такую же кристаллическую структуру, как и  $\text{BiFeO}_3$ . 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 керамик.

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 мм, а для измерения термодиффузии — 12.5 мм и толщиной 1 мм. Погрешность измерения теплоемкости менее трех процентов.

### 3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные теплоемкости  $C_p$  мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$  в интервале температур 150–630 К представлены на рис. 1. Легирование феррита висмута парамагнитными РЗ-ионами самария и европия приводит к увеличению теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  и это свидетельствует о наличии дополнительной компоненты теплоемкости.

Главной особенностью парамагнитных РЗ-ионов является наличие в них внутренних  $4f$ -оболочек, которые заполнены частично и лежат глубоко в атоме, поэтому кристаллическое поле решетки расщепляет их уровни на небольшую величину ( $\approx 100$  К и меньше) [5]. Т.е. энергия расщепленных уровней соответствует энергиям фононов, спектр которых заключен в интервале 100–300 К. При более высоких температурах имеет место переходы между мультиплетными уровнями РЗ-ионов. Колебания кристаллической решетки могут переводить ионы с одного уровня на другой и это приводит к увеличению теплоемкости, благодаря термическому возбуждению  $4f$ -электронов РЗЭ (эффект Шоттки) и к уменьшению теплопроводности кристаллической решетки за счет резонансного рассеяния фононов на парамагнитных ионах РЗЭ-ионов [5]. Поэтому 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  $\text{Sm}^{3+}$  и европия  $\text{Eu}^{3+}$  [6–7] сравнимо с энергией фононов уже при средних температурах и переходы между этими уровнями ионов самария и

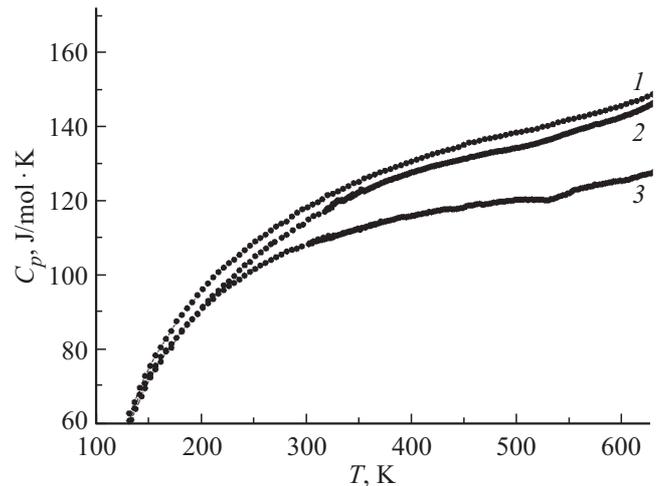


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  мультиферроиков  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$  (2) и  $\text{BiFeO}_3$  (3).

европия приводит к увеличению общей теплоемкости феррита висмута, легированного парамагнитными ионами РЗЭ по сравнению с легированным лантаном [8]. Решеточные компоненты теплоемкости исследованных составов должны быть близки, т.к. они кристаллизуются в одной и той же структуре, имеют близкие параметры кристаллической решетки, плотности, температуры плавления и радиусы ионов самария  $\text{Sm}^{3+}$  и европия  $\text{Eu}^{3+}$  [8]. 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.

Для оценки ангармонической компоненты теплоемкости нами использованы литературные данные коэффициента теплового расширения  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [9] и модуля объемной сжимаемости керамики  $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$ , близкого по структуре  $\text{BiFeO}_3$  [10]. Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости исследованных составов и поэтому можно допустить что  $C_p \approx C_v$ .

Дополнительную компоненту теплоемкости ( $C_{\text{sch}}^{\text{exp}}$ ) экспериментально можно выделить непосредственно как разность теплоемкости  $\text{Bi}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ :  $\Delta C_p = C_{\text{sch}}^{\text{exp}} = C_p(\text{Bi}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{FeO}_3) - C_p(\text{BiFeO}_3)$  (где Re — Eu и Sm). Такой способ выделения теплоемкости Шоттки является общепринятым и не вносит существенной погрешности в величину  $C_{\text{sch}}^{\text{exp}}$  [4]. Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $C_{\text{sch}}^{\text{exp}}(T)$  приведена на рис. 2. Анализ температурной зависимости теплоемкости Шоттки ( $C_{\text{sch}}^{\text{exp}}$ ) 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

$$C_{sch}^t = (kT^2)^{-1} (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2) \quad [11]. \quad (1)$$

Для трехуровневой системы эта формула принимает вид [8]:

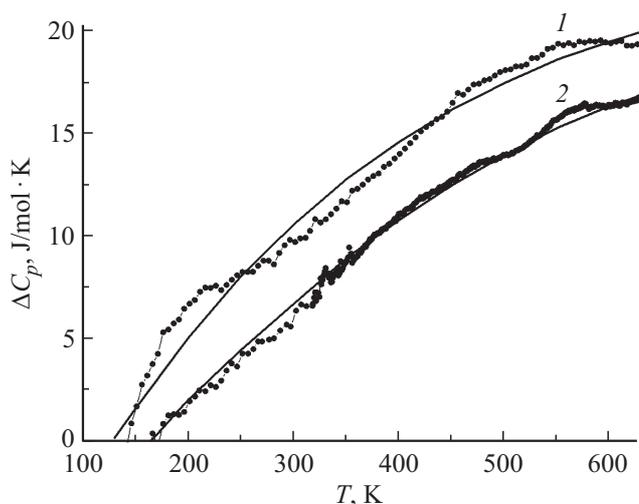
$$C_{sch}^t = R [D_1 (\Delta E_1/kT)^2 \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 (\Delta E_2/kT)^2 \exp(-\Delta E_2/kT)] / [1 + D_1 \exp(\Delta E_1/kT) + D_2 \exp(-\Delta E_2/kT)]^2, \quad (2)$$

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

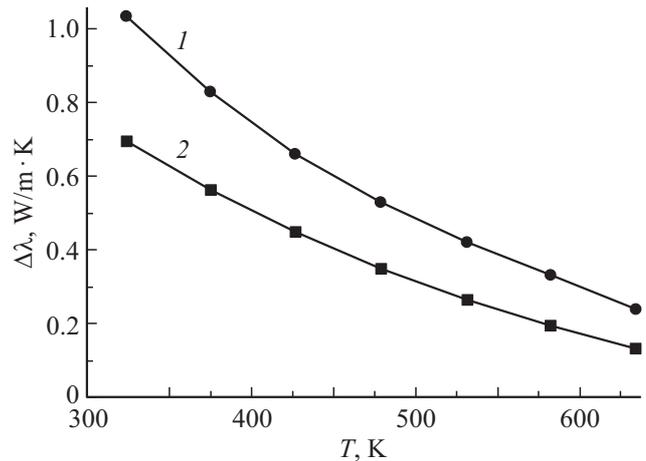
Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $C_{sch}^{exp}$ , получены модельные параметры  $Bi_{0.90}Sm_{0.10}FeO_3$ :  $D_1 = 15.214$ ,  $D_2 = 2.31$ ,  $\Delta E_1 = 0.342$  eV и  $\Delta E_2 = 0.052$  eV, а для состава  $Bi_{0.90}Eu_{0.10}FeO_3$ :  $D_1 = 12.521$ ,  $D_2 = 5.716$ ,  $\Delta E_1 = 0.624$  eV и  $\Delta E_2 = 0.089$  eV соответственно. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости  $C_{sch}^{exp}$  с вычисленной по формулу (2)  $C_{sch}^t$  достаточно хорошее (рис. 2).

Проведен также сравнительный анализ теплопроводности и теплоемкости  $BiFeO_3$  и  $Bi_{0.90}Sm_{0.10}FeO_3$ ,  $Bi_{0.90}Eu_{0.10}FeO_3$  с целью выяснения влияния  $4f$ -электронов РЗ-ионов на их теплофизические свойства.

В работе [3] приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности феррита висмута, легированного ионами самария и европия. Было установлено, что уменьшение теплопроводности  $\Delta\lambda_{res}$  феррита висмута при легировании РЗ-ионами самария и европия обусловлено рассеянием фононов на мультиплетных уровнях этих ионов. На рис. 3 приведена



**Рис. 2.** Температурные зависимости аномальной составляющей теплоемкости  $\Delta C_p = C_{sch}^{exp}$  мультиферроиков  $Bi_{0.90}Eu_{0.10}FeO_3$  (1) и  $Bi_{0.90}Sm_{0.10}FeO_3$  (2), сплошная линия зависимости  $\Delta C_p(T) = C_{sch}^t$  — результат аппроксимации выражением (2).



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплопроводности  $\Delta\lambda_{res}$  для  $Bi_{0.90}Eu_{0.10}FeO_3$  (1) и  $Bi_{0.90}Sm_{0.10}FeO_3$  (2).

температурная зависимость изменения теплопроводности феррита висмута при легировании —  $\Delta\lambda_{res}$  для  $Bi_{0.90}Sm_{0.10}FeO_3$ ,  $Bi_{0.90}Eu_{0.10}FeO_3$ , которая подтверждает связь между эффектом Шоттки в теплоемкости и резонансным рассеянием фононов на мультиплетных уровнях РЗ-ионов. Теплоемкость феррита висмута, легированного европием, превышает теплоемкость феррита висмута, легированного самарием (рис. 2) и связано это с тем, что мультиплетные уровни ионов европия  $Eu^{3+}$  расположены ближе к основному состоянию, чем у ионов самария  $Sm^{3+}$  [6,7].

## 4. Выводы

Таким образом, на основании экспериментального исследования теплофизических свойств феррита висмута, легированного европием и самарием можно сделать следующие выводы:

- 1) легирование феррита висмута РЗ-элементами европием и самарием приводит к появлению дополнительной компоненты теплоемкости, которую можно интерпретировать как аномалию Шоттки, возникающая вследствие термического возбуждения  $4f$ -электронов РЗ-ионов;
- 2) установлена связь между уменьшением фоновой теплопроводности за счет резонансного рассеяния фононов РЗ-ионами и эффектом Шоттки для теплоемкости.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

## Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).

- [3] Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, А.М. Бакмаев, Л.А. Резниченко, А.Т. Темиров. ФТТ **7**, 1137 (2020).
- [4] S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, S.M. Omarov, R.G. Mitarov, A.R. Bilalov, L.A. Reznichenko. J. Alloys Comp. **695**, 3044 (2017).
- [5] Р.Г. Митаров, Л.С. Парфеньева, В.В. Попов, И.А. Смирнов. ФТТ **12**, 2147 (2000).
- [6] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [7] G.H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publ., N.Y. (1968). 457 p.
- [8] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 2, 320 (2014).
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербинко. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [10] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand. Phys. Rev. B **65**, 214102 (2002).
- [11] R.G. Mitarov, V.V. Tikhonov, L.V. Vasilev, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov. Phys. Status Solidi A **30**, 457 (1975).

*Редактор Д.В. Жуманов*