

19,06

## Теплоемкость наноструктурированного $\text{SmFeO}_3$

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

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

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

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

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 11 января 2022 г.

В окончательной редакции 11 января 2022 г.

Принята к публикации 13 января 2022 г.

Исследована температурная зависимость теплоемкости наноструктурированной керамики  $\text{SmFeO}_3$ , полученного методом механоактивации, в области температур 120–800 К. Показано, что избыточная теплоемкость механоактивированной керамики обусловлена: мультиплетной структурой  $4f$ -электронов ионов самария, дислокациями, термическим генерированием точечных дефектов, энергетическими уровнями, связанные с полярными смещениями ионов железа и самария и с изменением угла между кислородными октаэдрами  $\text{FeO}_6$ .

**Ключевые слова:** мультиферроики, теплоемкость, феррит самария, теплоемкость Шоттки, наноструктурированная керамика, механоактивация.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52343.272

### 1. Введение

Феррит самария  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) относится к семейству редкоземельных ортоферритов с перовскитоподобной кристаллической структурой ( $Pnma/Pbnm, D_{2h}^{16}$ ) [1]. SFO обладает высоким коэффициентом магнитоstriction, высокими температурами магнитного упорядочения  $\sim 670$  К и спин-переориентации 480 К, которые делают его потенциальным кандидатом на магнитоэлектрические приложения [2,3]. В последнее время повышенный интерес исследователей к этому материалу связан с обнаружением в нем несобственной сегнетоэлектрической поляризации при  $T_C = 670$  К ( $P_s = 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) [4]. Совпадение точек Кюри и Нееля ( $T_C = T_N$ ) дает основание отнести данное соединение к мультиферроикам второго рода, в которых сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза индуцируется магнитоэлектрическим (МЭ) взаимодействием [5].

В ряде работ [4,6,7] сообщается, что SFO демонстрирует сложный характер температурно-обусловленной спиновой динамики магнитоактивных катионов, который в результате конкурирующих взаимодействий между Sm ( $f$ -подрешетка) и Fe ( $d$ -подрешетка) подрешетками приводит к слабому ферромагнетизму и фазовым превращениям. В частности, в области температур  $T_{SR} = 450\text{--}480$  К происходит спин-переориентационный переход, в результате которого изменяется магнитная симметрия  $d$ -подрешетки.

В последние годы при исследовании микро- и нанокристаллических образцов SFO обнаружено, что уменьшение размера частиц приводит к заметным изменениям структурных и физических свойств [8,9]. Наномасштаб-

ные эффекты на структуру и физические свойства мультиферроиков были в центре внимания многих недавних исследований в области материаловедения. Этот интерес обусловлен потенциальными возможностями практического применения таких наноструктурированных оксидов.

Ранее в работе [10] нами представлены экспериментальные данные теплоемкости и диэлектрической проницаемости феррита самария  $\text{SmFeO}_3$  в широкой области температур 130–800 К. Было установлено, что механоактивация керамического образца  $\text{SmFeO}_3$  приводит к размытию фазового перехода (ФП) и смещению температуры фазового перехода  $T_{CN}$  в область низких температур, а обнаруженный фазовый переход при  $T = 558$  К имеет типичный для сегнетоэлектриков-релаксоров частотно-зависимый характер. Однако авторами не проводился анализ температурной зависимости теплоемкости  $\text{SmFeO}_3$  и не рассмотрен вклад различных компонент теплоемкости. В настоящей работе проведен детальный анализ температурной зависимости теплоемкости наноструктурированного феррита самария  $\text{SmFeO}_3$  в широкой области температур 120–800 К.

### 2. Экспериментальная процедура

Объектами исследования являлись керамические образцы  $\text{SmFeO}_3$ . В качестве исходных реактивов для синтеза SFO использовались химически чистые оксиды  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые перемешивались в течение двух часов в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Шихту обжигали в платиновом тигле при тем-

пературе  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Затем полученный материал перемалывался в течение получаса и подвергался механоактивации под давлением 200 МПа между вертикально расположенными наковальнями Бриджмена, нижняя из которых вращалась с угловой скоростью  $\Omega = 0.3 \text{ rad/min}$ . Из активированного при фиксированном давлении и сдвиговой деформации порошка изготавливался образец в форме диска. Спекание образца проводилось без добавления связующих добавок в течении двух часов при температуре  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

Рентгеноструктурный анализ полученных материалов проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре HZG-4В. Кристаллическая структура исходного и механоактивированной керамики  $\text{SmFeO}_3$  при комнатной температуре относятся к группе симметрии  $Pnma$  [11]. Примесные фазы в пределах чувствительности рентгеновского дифракционного анализа не были обнаружены.

На SEM-изображениях [11], сделанных на электронном микроскопе FE-SEM Zeiss SUPRA 25, механоактивированный образец характеризуется „рыхлой“ структурой и распределение размеров зерен в образце имеет мультимодальный характер в диапазоне 20–600 nm.

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.

### 3. Результаты и обсуждения

Экспериментальные данные теплоемкости  $\text{SmFeO}_3$  в интервале 130–800 K, как видно из рис. 1, превышают теплоемкость кристаллической решетки феррита самария, что свидетельствует о наличии дополнительных компонент теплоемкости. Для расчета теплоемкости кристаллической решетки нами применена модель Дебая, а для оценки ангармонической компоненты теплоемкости использованы литературные данные коэффициента линейного расширения  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [12] и модуля объемной сжимаемости керамики  $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$  [13], близкого по структуре  $\text{SmFeO}_3$ . Расчеты показывают, что ангармоническая компонента теплоемкости составляет менее двух процентов от общей теплоемкости  $\text{SmFeO}_3$ , и поэтому можно считать что  $C_p = C_V$ . Фононная теплоемкость  $\text{SmFeO}_3$  рассчитанная по модели Дебая изображена на рис. 1 сплошной линией 2. Избыточная теплоемкость  $\Delta C$  определялась как разность между экспериментальной  $C_p$  и рассчитанной по модели Дебая фононной теплоемкости  $C_0$ :  $\Delta C = C_p - C_0$  (кривая 1 на рис. 2).

Важной особенностью парамагнитных редкоземельных (РЗ) ионов является наличие в них внутренних  $4f$ -оболочек, которые заполнены частично и лежат глубоко в атоме. Колебания кристаллической решетки могут переводит РЗ-ионы на вышележащие уровни и это

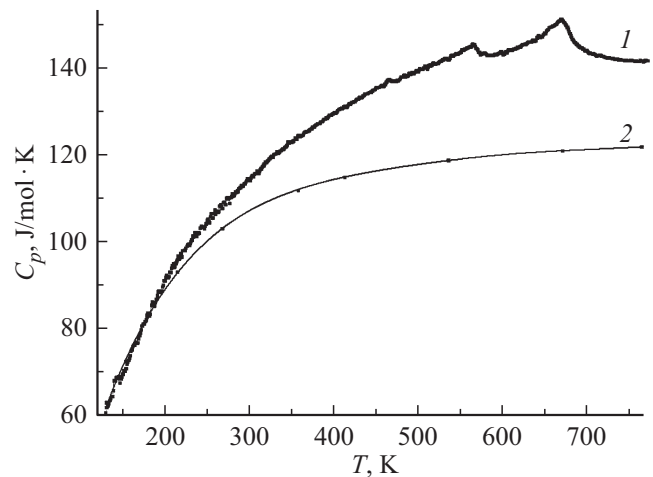


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости наноструктурированного мультиферритика  $\text{SmFeO}_3$ : 1 — эксперимент, 2 — результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая.

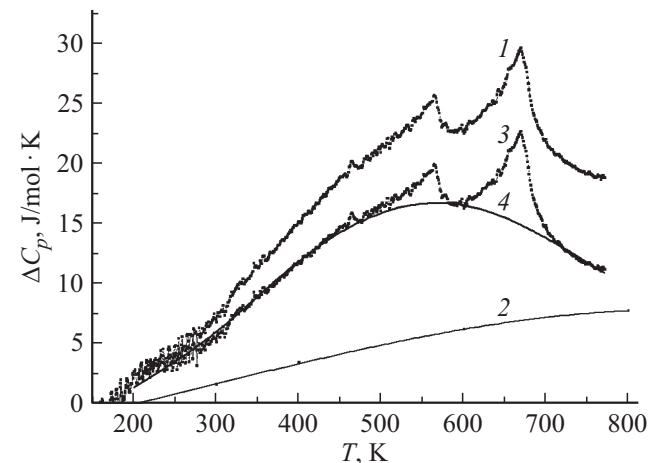


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости  $\Delta C_p$   $\text{SmFeO}_3$ : 1 —  $\Delta C = C_p - C_0$ , 2 — результат аппроксимации выражением (2), 3 —  $C_{\text{add}} = \Delta C - C_{\text{msch}}$ , 4 — результат аппроксимации выражением (3).

приводит к увеличению теплоемкости, благодаря термическому возбуждению  $4f$ -электронов редкоземельных элементов (РЗЭ), т.е. к эффекту Шоттки и к уменьшению теплопроводности кристаллической решетки за счет резонансного рассеяния фононов на парамагнитных ионах РЗ-ионов [14]. Поэтому наличие дополнительной компоненты теплоемкости в феррите самария можно связать с переходами  $4f$ -электронов РЗ-ионов на более высокие уровни.

Теплоемкость Шоттки  $C_{\text{sch}}$  можно представить в виде суммы [15]:

$$C_{\text{sch}} = C_{\text{fsch}} + C_{\text{msch}}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{fsch}}$  и  $C_{\text{msch}}$  — теплоемкость, обусловленная штарковской структурой основного состояния и мультиплетной структурой термов РЗ ионов соответственно.

Компоненту  $C_{\text{fSch}}$  можно наблюдать при низких температурах (ниже 100 К), а компоненту  $C_{\text{msch}}$  при средних и высоких температурах [16]. Поэтому переходы  $4f$ -электронов самария на более высокие уровни мультиплета приводит к увеличению теплоемкости  $\text{SmFeO}_3$ . Расстояние между мультиплетными уровнями иона самария  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$  — 0, 1100, 2300, 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) [16,17] сравнимо с энергией фононов и переходы между этими уровнями ионов самария приводит к увеличению общей теплоемкости  $\text{SmFeO}_3$ .

Формулу для теплоемкости Шоттки  $C_{\text{sch}}$  можно получить дифференцируя по температуре среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [17]:

$$C_{\text{sch}} = N \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\sum_{i=0}^m E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_0 T}\right)}{\sum_{i=0}^m g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_0 T}\right)} \right]. \quad (2)$$

Так как положение мультиплетных уровней РЗ ионов в различных кристаллах практически не меняется, теплоемкость Шоттки, обусловленная переходами между мультиплетными уровнями можно рассчитать по формуле (2) [18]. На рис. 2 приведена зависимость  $C_{\text{msch}}(T)$  (сплошная линия 2) для  $\text{SmFeO}_3$ . Как видно из рис. 2 избыточная теплоемкость  $\Delta C$  превышает теплоемкость Шоттки, обусловленная переходами между мультиплетными уровнями самария. Это свидетельствует о наличии еще других компонент теплоемкости в феррите самария.

Согласно [19] высокая концентрация дефектов приводит к увеличению теплоемкости наноструктурированного  $\text{SmFeO}_3$  и размытию термодинамических свойств в области фазовых переходов. Механоактивация  $\text{SmFeO}_3$  приводит к появлению точечных дефектов и дислокаций [10]. Если дефекты кристаллической решетки генерируются термическим путем, то энергия их образования также дает дополнительный вклад в теплоемкость кристаллической решетки керамики  $\text{SmFeO}_3$ . Поэтому можно предположить, что избыточная теплоемкость в феррите самария обусловлена термической генерацией точечных дефектов и дислокациями.

Наличие еще одной компоненты теплоемкости в феррите самария может быть связано с ионами, которые могут занимать различные (несколько) структурно-эквивалентные позиции, разделенные энергетическими барьерами  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ . Появление таких состояний, разделенных энергетическими барьерами  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  от основного состояния авторы [20] связывают с изменением параметров кристаллической решетки вследствие полярных смещений ионов железа и самария, а также с изменением угла между кислородными октаэдрами  $\text{FeO}_6$  с повышением температуры.

Анализ температурной зависимости дополнительной теплоемкости  $C_{\text{add}} = \Delta C - C_{\text{msch}}$  (кривая 3 на рис. 2) позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. Для трехуровневой систе-

мы формула (2) принимает вид [4]:

$$C_{\text{sch}} = R [D_1 (\Delta E_1 / kT)^2 \exp(-\Delta E_1 / kT) + D_2 (\Delta E_2 / kT)^2 \exp(\Delta E_2 / kT)] / [1 + D_1 \exp(\Delta E_1 / kT) + D_2 \exp(-\Delta E_2 / kT)]^2, \quad (3)$$

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

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (3) (сплошная линия 4 на рис. 2) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $C_{\text{add}}$ , получены модельные параметры  $\text{SmFeO}_3$ :  $D_1 = 16.246$ ,  $D_2 = 0.557$ ,  $\Delta E_1 = 0.450$  eV и  $\Delta E_2 = 0.193$  eV. Согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости  $C_{\text{add}}$  с вычисленной по формуле (3)  $C_{\text{sch}}$  достаточно хорошее (рис. 2). Следует отметить, что наблюдаемые  $\lambda$ -аномалии области температур 670 и 558 К, обусловлены структурными фазовыми переходами.

## 4. Заключение

Таким образом, на основании экспериментального исследования теплоемкости феррита самария в широкой области температур установлено, что избыточная теплоемкость обусловлена: 1) переходами  $4f$ -электронов ионов самария на более высокие уровни мультиплета; 2) термическим генерированием точечных дефектов и дислокациями, возникающими при механоактивации; 3) переходами между энергетическими уровнями, связанные с полярными смещениями ионов железа и самария, а также с изменением угла между кислородными октаэдрами  $\text{FeO}_6$  с повышением температуры.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [2] A. Ahlawat, S. Satapathy, R.J. Choudhary, M.M. Shirolkar, M.K. Singh, P.K. Gupta. RSC Adv. **6**, 44843 (2016).
- [3] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **108**, 219702 (2012).
- [4] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **107**, 117201 (2011).
- [5] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **182**, 6, 594 (2012).
- [6] Y.K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, H.M. Jang. Solid State Commun. **152**, 1112 (2012).
- [7] L.G. Marshall, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus. Phys. Rev. B **86**, 064417 (2012).
- [8] S. Chaturvedi, P. Shyam, R. Bag, M. Shirolkar, J. Kumar, Harleen Kaur, S. Singh, A.M. Awasthi, S. Kulkarni. Phys. Rev. B **96**, 024434 (2017).

- [9] S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A.M. Awasthi, S. Kulkarni. Phys. Rev. B **93**, 174117 (2016).
- [10] 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).
- [11] K.G. Abdulvakhidov, S.N. Kallaev, M.A. Kazaryan, P.S. Plyaka, S.A. Sadikov, M.A. Sirota, S.V. Zubkov. IOP Science. Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **112**, 0120202016 (2016).
- [12] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [13] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, V. Bornand, M. Pintard. Phys. Rev. B **65**, 214102 (2002).
- [14] Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, О.М. Назарова, Л.А. Резниченко. ФТТ **63**, 7, 763 (2021).
- [15] С.Н. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. ЖЭТФ **145**, 2, 320 (2014).
- [16] G.H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publ., N.Y. (1968). 457 p.
- [17] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [18] Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев. Эффект Шоттки в соединениях РЗЭ, сегнеторелаксорах и мультиферроиках. Изд-во „Наука-Дагестан“, Махачкала (2014). 169 с.
- [19] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
- [20] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).

*Редактор Д.В. Жуманов*