

19,06

Теплофизические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$

© С.Н. Каллаев¹, А.Г. Бакмаев¹, З.М. Омаров¹, Л.А. Резниченко²

¹ Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2021 г.

В окончательной редакции 14 октября 2021 г.

Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Проведены исследования теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$) в области высоких температур 300–1200 К. Установлено, что легирование редкоземельным элементом тулием приводит к заметному увеличению теплоемкости и к существенному изменению температурных аномалий температуропроводности и теплопроводности в области фазовых переходов. На температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x = 0.10$ и 0.20 обнаружена характерная для фазового перехода дополнительная аномалия при $T = 580$ К. Рассмотрены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры.

Ключевые слова: мультиферроики, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51943.221

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется к исследованию материалов, в которых одновременно реализуется магнитное и электрическое упорядочение (мультиферроики). В этих материалах возникает магнитоэлектрический (МЭ) эффект, при котором намагниченность регулируется приложенным электрическим полем или электрическая поляризация регулируется магнитным полем. Мультиферроики, в частности, соединения на основе феррита висмута BiFeO_3 , являются предметом интенсивных исследований, поскольку эти материалы обеспечивают широкий спектр приложений, включая устройства хранения данных, спинтронику, магнитоэлектрические сенсорные устройства и память с несколькими состояниями. Одним из достоинств BiFeO_3 являются экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитного (при $T_N \sim 643$ К) упорядочения [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу $R3c$. Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. В области температур, ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Одним из методов разрушения его пространственно-модулированной спиновой структуры, который приводит к появлению магнитоэлектрического эффекта, является допирование феррита висмута редкоземельными элементами. При этом замещение различными редкоземельными элементами, а также увеличение

концентрации редкоземельных ионов, приводит к изменениям фазового состава в образуемых соединениях. Анализ многочисленных публикаций по исследованиям керамических BiFeO_3 , модифицированных редкоземельными элементами, показывает, что нет единого мнения о последовательности структурных фазовых переходов и температурных интервалов существования различных фаз при замещении разными редкоземельными элементами, а также при изменении их концентрации. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе BiFeO_3 , легированных редкоземельными элементами.

Исследования керамических составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ с помощью структурных, электрических и магнитных методов проводилось в ряде работ [3,4]. Исследования теплофизических свойств $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$, насколько нам известно, вообще не проводились. Следует отметить, что ранее исследования теплофизических свойств некоторых составов на основе BiFeO_3 (с другими редкоземельными элементами) нами были представлены в ряде работ [5–7].

В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ в широком интервале температур 300–1200 К, включая области высокотемпературных фазовых переходов.

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ (где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$). Керамика была получена по обычной

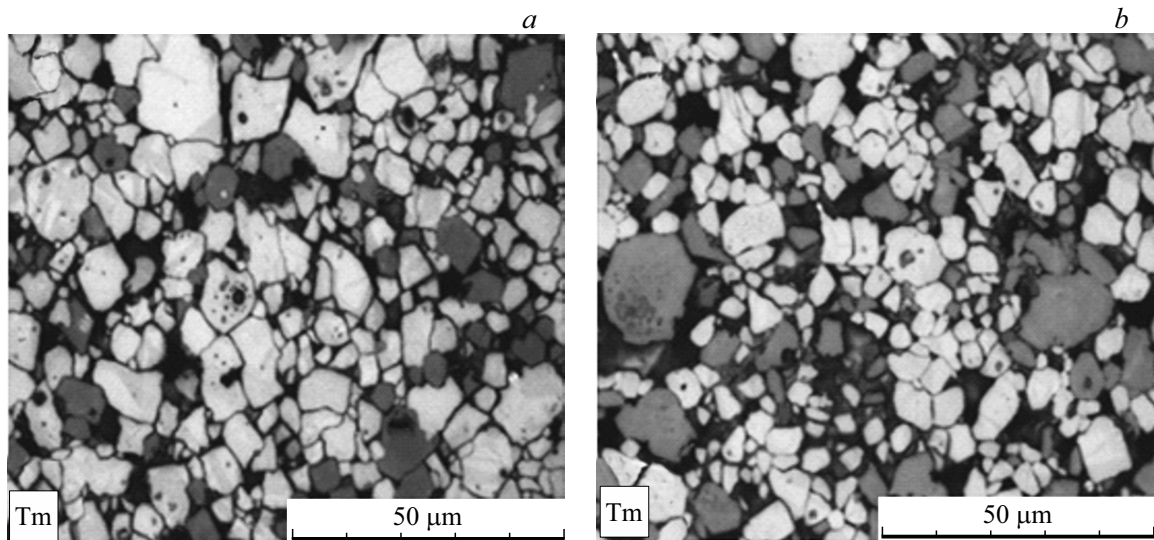


Рис. 1. Микроструктуры образцов керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$: $x = 0.10$ (a) и $x = 0.20$ (b) при комнатной температуре.

керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Tm_2O_3 высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолотом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 1073$ К ($\tau_1 = 10$ h), второго $T_2 = 1073\text{--}1123$ К ($\tau_2 = 5$ h). 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 $T_{\text{сп}}$, лежащих в интервале $1173\text{--}1223$ К. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре АДП-1 ($\text{CoK}\alpha$ излучении) в диапазоне температур $300\text{--}1000$ К. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры. Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной ($89\text{--}94\%$) плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии ($90\text{--}95\%$), что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик. Рентгенофазовые исследования показали, что все образцы содержали примесные фазы Bi_2FeO_4 ($a = 10.181$ Å, симметрия кубическая) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (симметрия ромбическая), сопутствующие образованию BiFeO_3 [8].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Теплофизические методы исследования“ Института физики ДФИЦ РАН. Исследования теплопроводности и теплоемкости проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash, фирмы NETZSCH (Германия). Относительная погрешность измерения не более 6%. Образцы плоскопараллельные: диаметр 12.7 mm и толщина 1 mm. Скорость изменения температуры

5 K/min. Дополнительное покрытие при измерении не использовалось. Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\lambda = \eta C_p \rho$, где η — температуропроводность, ρ — плотность образца, C_p — теплоемкость. 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.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны фотографии микроструктуры изученных твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$, где $x = 0.10$ и 0.20 . Видны поры — темные области округлой и неправильной формы. Они распределены по поверхности неоднородно. Четко проявляются границы кристаллитов: замкнутые темные линии вокруг более светлых областей (зерен керамики). Также наблюдаются серые области, скорее всего связанные с образованием примесных фаз.

Результаты исследований теплоемкости C_p твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$, где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ в интервале температур $300\text{--}800$ К представлены на рис. 2. Как видно из рисунков, на температурных зависимостях теплоемкости на всех составах наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . Легирование феррита висмута тулием приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур выше $T \geq 300$ К (рис. 2). Причем легирование тулием не приводит к заметному смещению температуры перехода T_N .

На температурных зависимостях C_p для составов $x = 0.10$ и 0.20 наблюдается вторая аномалия, характерная для фазового перехода, при температуре $T \approx 580$ К (ниже T_N). Следует отметить, что в этой области темпе-

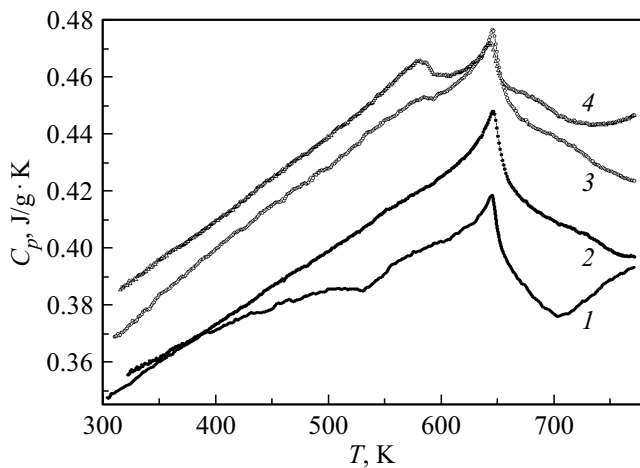


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$: $x = 0$ (1), $x = 0.0$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.20$ (4).

ратур на этих составах нами наблюдалась аномалия и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [9].

Согласно рентгеноструктурных исследований $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ [3,4] в составах с $x \geq 0.10$ при комнатной температуре реализуются две фазы: ромбоэдрическая $R3c$ и орторомбическая $Pnma$, поэтому можно предположить, что аномалия теплоемкости при $T \approx 584$ К для состава с $x = 0.10$ и 0.20 может быть обусловлена структурным фазовым переходом между ромбоэдрической и орторомбической структурами.

На рис. 3,4 приведены температурные зависимости температуропроводности η и теплопроводности λ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ в интервале температур 300–1200 К. На зависимостях $\eta(T)$ и $\lambda(T)$ наблюдаются аномалии в области температур сегнетоэлектрического $T_c \sim 1093$ К и антиферромагнитного $T_N \sim 643$ К фазовых переходов.

Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и температуропроводности рассчитаем длину свободного пробега фонона, используя известное соотношение $\eta = (1/3)C_v v_s l_{ph}$ и выражение Дебая для теплопроводности фононов $\lambda_{ph} = (1/3)C_v v_s l_{ph}$ (где λ_{ph} — теплопроводность, C_v — теплоемкость единицы объема). Величины η , λ_{ph} и C_p ($C_p \approx C_v$) определяются из эксперимента (см. рис. 2–4), данные скорости звука взяты из работы [10]. Независимые оценки l_{ph} из измерений теплопроводности и температуропроводности приводят к одной и той же величине $l_{ph} \sim 3.2$ Å (при $T > T_N$) и ее температурной зависимости, которая представлена на вставке рис. 3.

Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких μm , т.к. $l_{ph} \ll d$, где d — средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения (т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в мультиферроиках

на основе BiFeO_3 , имеют величину порядка постоянной решетки. В качестве таких центров рассеяния могут выступать локальные искажения решетки, в частности Ян-Теллеровские по своей природе, искажения кислородных октаэдров FeO_6 , которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также под действием внешних воздействий [11]. Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

Как видно из рис. 3, в области температур $T_N < T < T_c$ при нагревании чистого BiFeO_3 наблюдается небольшое уменьшение температуропроводности, которое может быть обусловлено увеличением центров рассеяния фононов за счет искажений решетки с ростом температуры. Согласно данным по дифракции нейтронов [12] этими центрами могут быть искажения параметров решетки и изменения объема элементарной

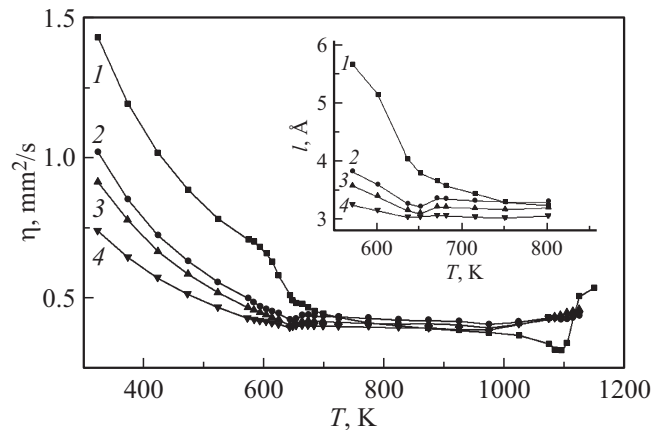


Рис. 3. Температурная зависимость температуропроводности η мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.20$ (4). На вставке температурная зависимость длины свободного пробега фононов мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.20$ (4).

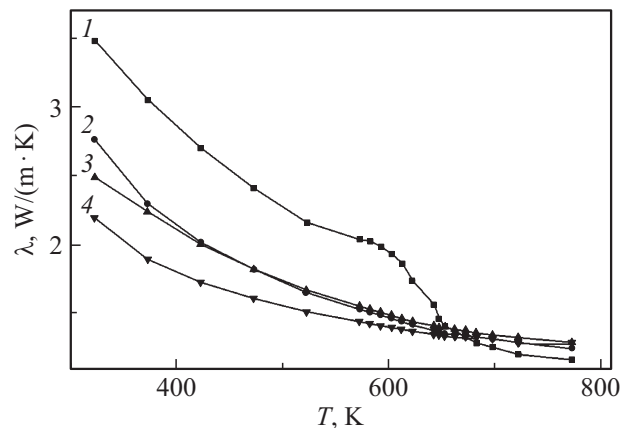


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности λ мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.20$ (4).

ячейки, вызванные вращением кислородных октаэдров (угол связи между соседними октаэдрами FeO_6 увеличивается) и полярными сдвигами ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} от своих исходных позиций по мере приближения к T_c .

В области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c \sim 1093$ К) для BiFeO_3 наблюдается минимум температуропроводности (рис. 3), который является следствием, как изменения скорости звука, так и длины свободного пробега фонона, т.к. $\eta \sim v_s l_{ph}$. Известно, что в области сегнетоэлектрического перехода имеет место минимум скорости распространения звука и пик поглощения звука, которое возникает из-за взаимодействия деформации (связанной со звуковой волной) со спонтанной поляризацией (релаксационное поглощение) и взаимодействия звуковой волны с термическими флуктуациями поляризации (флуктуационное поглощение) [13].

На рис. 3 видно, что минимум на зависимости $\eta(T)$ для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода размывается. Это может быть связано с тем, что при замещении висмута тулием происходят статические искажения решетки, которые вызывают появление локальных деформаций и соответствующей поляризации, связанной с пьезоэлектрическим эффектом. В силу дальнедействующего характера упругих и кулоновских сил наличие деформированных поляризованных областей проявляют себя как внутреннее смещающее электрическое поле, которое размывает переход. Отсюда следует, что легирование тулием подавляет искажения решетки в области T_c , связанные со смещениями кислородных октаэдров и ионов Bi и Fe , что приводит к уменьшению рассеяния фононов.

При $T > T_c$ в неполярной $Pbnm$ фазе октаэдры FeO_6 становятся регулярными, полярные сдвиги исчезают [14] и происходит резкое сжатие решетки [14,15]. Все это приводит к существенному уменьшению искажений решетки, т.е. центров рассеяния и соответственно, резкому росту длины свободного пробега фононов и заметному увеличению температуропроводности в области $T \geq T_c$ (см. рис. 3).

Из рис. 3 и 4 видно, что при $T \leq T_N$ с понижением температуры температуропроводность и теплопроводность образцов растет, что обычно присуще диэлектрическим магнитным материалам и обусловлено резким возрастанием средней длины свободного пробега фононов (см. вставку на рис.3), поскольку переход в магнитоупорядоченную фазу обычно сопровождается снятием искажений Яна-Теллера (ниже T_N электрон-решеточное взаимодействие подавляется упорядоченной системой спинов) [16] и сжатием решетки [17]. В области антиферромагнитного перехода T_N состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ на зависимостях $\eta(T)$ и $\lambda(T)$ наблюдаются минимумы. Появление минимума в феррите висмута легированного тулием в области перехода T_N может быть обусловлено уменьшением l_{ph} вследствие усиления рассеяния фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка (из-за наличия спинов у редкоземельных элементов) [18].

Уменьшение величины теплопроводности $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ниже T_N (рис. 3) связано с тем, что появляются дополнительные локальные искажения кристаллической решетки (т.е. центры рассеяния фононов) за счет замещения ионов висмута на ионы меньшего радиуса тулием.

4. Заключение

Результаты проведенных исследований и их анализ совместно с литературными данными структурных и акустических исследований свидетельствует о том, что в качестве основного механизма рассеяния фононов выступают локальные искажения кристаллической решетки, вызванные искажениями кислородных октаэдров FeO_6 и полярными сдвигами ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} от своих исходных позиций. Установлено, что легирование редкоземельным элементом тулием приводит к существенному изменению температурных аномалий теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности в области высоких температур. Обнаружена характерная для фазового перехода дополнительная аномалия при $T = 580$ К на температурных зависимостях теплоемкости для составов с $x \geq 0.10$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, V.M. Yudin. *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
- [2] G. Catalan, F. Scott. *Adv. Mater* **21**, 2463 (2009).
- [3] O. Kuz, Yu. Prots, L. Vasylechko. *Solid State Phenomena* **200**, 100 (2013).
- [4] Krishna Auromun, R.N.P. Choudhary. *Ceram. Int.* **200**, 20762 (2019).
- [5] С.Н. Каллаев, А.Г. Бакмаев, Л.А. Резниченко. *Письма в ЖЭТФ* **97**, 541 (2013).
- [6] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов, Р.М. Ферзилаев. *ФТТ* **60**, 9, 1811 (2018).
- [7] S.N. Kallaev, Z.M. Omarov, A.G. Bakmaev, R.G. Mitarov, L.A. Reznichenko, K. Bormanis. *J. Alloys Comp.* **695**, 3044 (2017).
- [8] А.А. Павелко, С.В. Хасбулатов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, Г.Г. Гаджиев, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин. *Сб. тр. III междунар. симпозиума (LFPM-2014)* **1**, Ростов-н-Д. (2014). 349 с.
- [9] С.В. Хасбулатов, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко. *Материалы Междунар. научно-техн. Конф. (INTERMATIC — 2016)* **3**, М., (2016). 69 с.
- [10] E.P. Smirnova, A. Sotnicov, S. Kitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Eur. Phys. J.* **83**, 39 (2011).
- [11] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.W. Cheong. *Phys. Rev.* **54**, 8992 (1996).

- [12] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [13] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1975). 398 с.
- [14] S.M. Selbach, Th. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. J. Solid State Chem. **183**, 1205 (2010).
- [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] G. Catalan, F. Scott. Adv. Mater **21**, 2463 (2009).
- [17] H. Fujishiro, S. Sugavara, M. Ikebe. Physica B **316–317**, 331 (2002).
- [18] M. Ikebe, H. Fujishiro, Y. Konno. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 4, 1083 (1998).

Редактор Д.В. Жуманов