

11,19

## Процессы теплопереноса в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0-0.20$ )

© С.Н. Каллаев<sup>1</sup>, А.Г. Бакмаев<sup>1</sup>, Л.А. Резниченко<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов на Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Проведены исследования температуропроводности и теплопроводности мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.20$ ) в области высоких температур 300–1200 К. Установлено, что легирование редкоземельным элементом гольмием приводит к заметному увеличению теплоемкости в широкой области температур  $T > 300$  К и к существенному изменению температурных аномалий термодиффузии и теплопроводности области фазовых переходов. Рассмотрены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега от температуры. Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

**Ключевые слова:** мультиферроики, температуропроводность, теплопроводность, теплоперенос.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49244.04M

### 1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованию материалов, в которых одновременно реализуется магнитное и электрическое упорядочение (мультиферроики). Повышенный интерес к мультиферроикам, в частности, соединениям на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  обусловлен тем, что они являются перспективными для создания сенсорной техники, устройств магнитной записи/чтения информации на базе современной области спиновой электроники [1,2]. Одним из достоинств  $\text{BiFeO}_3$  являются экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического (при  $T_c \sim 1083$  К) и антиферромагнитного (при  $T_N \sim 643$  К) упорядочения [3]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу  $R3c$ . Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. При  $T_c \sim 1083$  К имеет место фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую фазу  $\text{Pbnm}$  [3]. В области температур, ниже точки Нееля  $T_N$  феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [4]. 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 образце-

мых соединениях. Анализ многочисленных публикаций по исследованиям керамических  $\text{BiFeO}_3$ , 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  $\text{BiFeO}_3$ , легированных редкоземельными элементами.

Исследования керамических составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$  с помощью структурных, электрических и магнитных методов проводилось в ряде работ [5–7]. Исследования тепловых транспортных свойств  $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$ , насколько нам известно, вообще не проводились. Следует отметить, что исследования теплопроводности и термодиффузии некоторых составов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  были представлены в работах [8,9].

В данной работе приведены результаты исследований температуропроводности и теплопроводности мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$  в широком интервале температур 300–1200 К, включая области высокотемпературных фазовых переходов.

### 2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{No}_x\text{FeO}_3$  (где  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ). Образцы были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза

с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез твердых растворов осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Синтез системы был осуществлен в две стадии с промежуточным помоллом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига  $T_1 = 800^\circ\text{C}$  (в течение 10 h), второго  $T_2 = 800\text{--}8500^\circ\text{C}$  (5 h). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигалось введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Температуры спекания находились в интервале  $900\text{--}950^\circ\text{C}$ .

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на  $\text{FeK}\alpha$ - и  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры. Рентгенофазовые исследования показали, что все образцы содержали примесные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  ( $a = 10.181 \text{ \AA}$ , симметрия кубическая) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $a = 7.965 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.994 \text{ \AA}$ , симметрия ромбическая), сопутствующие образованию  $\text{BiFeO}_3$ , и фазы со структурой типа граната  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (симметрия кубическая) для  $x > 0.05$ , концентрация которых варьировалась в зависимости от концентрации Ho [10]. Исследованием установлено, что 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.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Теплофизические методы исследования“ Института физики ДФИЦ РАН. Исследования температуропроводности и теплопроводности 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  $5 \text{ K/min}$ . Дополнительное покрытие при измерении не использовалось. Теплопроводность рассчитывалась по формуле  $\lambda = \eta \cdot C_p \cdot \rho$  (где  $\eta$  — коэффициент термодиффузии,  $\rho$  — плотность образца,  $C_p$  — теплоемкость,  $C_v$  — теплоемкость единицы объема), для  $C_p$  ( $C_p \approx C_v$ ). Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представляет собой пластину диаметром 4 и толщиной 1 mm соответственно.

### 3. Результаты и обсуждения

На рис. 1–3 приведены температурные зависимости температуропроводности  $\eta$  и теплопроводности  $\lambda$  образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  в интервале температур  $300\text{--}1200 \text{ K}$ . На зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются заметные аномалии в области температур сегнетоэлектрического

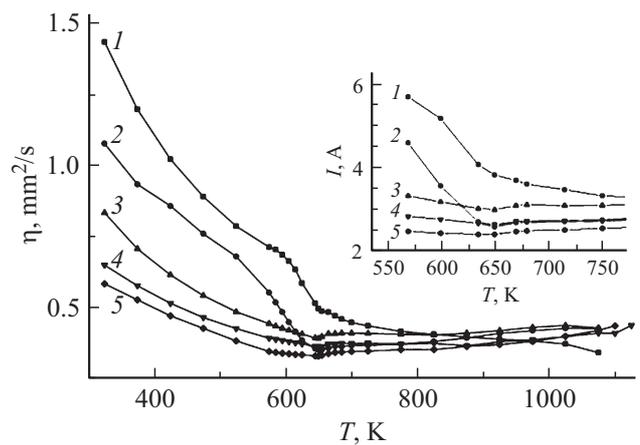


Рис. 1. Температурная зависимость температуропроводности  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.05$  (2),  $x = 0.10$  (3),  $x = 0.15$  (4) и  $x = 0.20$  (5). На вставке: температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в области антиферромагнитного перехода.

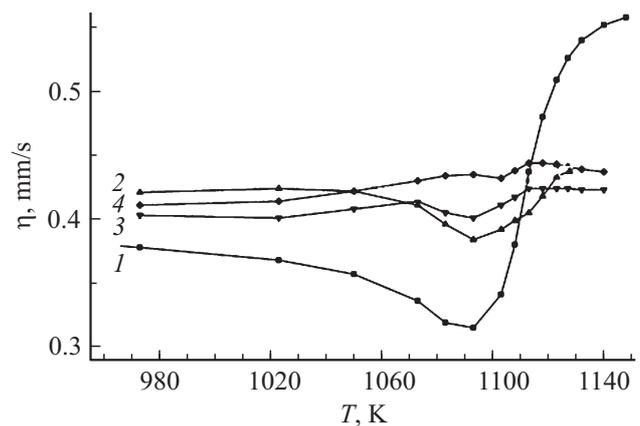


Рис. 2. Температурная зависимость температуропроводности  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.10$  (2),  $x = 0.15$  (3) и  $x = 0.20$  (4) в области сегнетоэлектрического перехода.

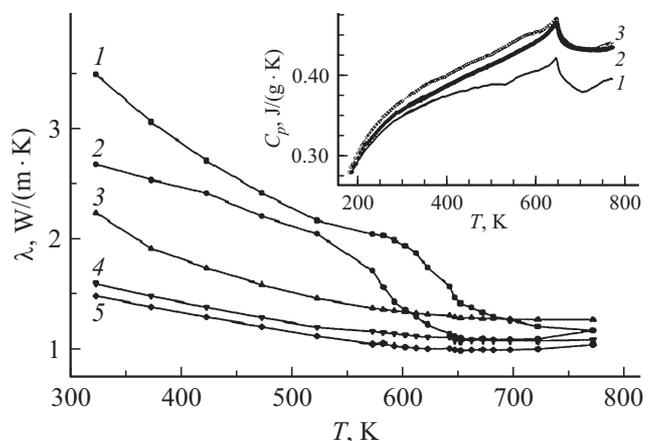


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.05$  (2),  $x = 0.10$  (3),  $x = 0.15$  (4) и  $x = 0.20$  (5). На вставке: температурная зависимость теплоемкости.

$T_c \sim 1093$  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  $\eta = (1/3)v_s l_{ph}$  и выражение Дебая для теплопроводности фононов  $\lambda_{ph} = (1/3)C_v v_s l_{ph}$  (где  $\lambda_{ph}$  — теплопроводность,  $C_v$  — теплоемкость единицы объема,  $v_s$  — скорость звука). Величины  $\eta$ ,  $\lambda_{ph}$  и  $C_p$  ( $C_p \approx C_v$ ) определяются из эксперимента (см. рис. 1,3), данные скорости звука взяты из работы [11]. Независимые оценки  $l_{ph}$  из измерений теплопроводности и термодиффузии приводят к одной и той же величине  $l_{ph} \sim 4, 2 \text{ \AA}$  (при  $T > T_N$ ) и ее температурной зависимости, которая представлена на вставке рис. 1. Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрон, 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  $\text{BiFeO}_3$ , 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  $\text{FeO}_6$ , которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также под действием внешних воздействий [12]. Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

Как видно из рис. 1, в области температур  $T_N < T < T_c$  при нагревании чистого  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается небольшое уменьшение температуропроводности, которое может быть обусловлено увеличением центров рассеяния фононов за счет искажений решетки с ростом температуры. Согласно данным по дифракции нейтронов [13] этими центрами могут быть искажения параметров решетки и изменения объема элементарной ячейки, вызванные вращением кислородных октаэдров (угол связи между соседними октаэдрами  $\text{FeO}_6$  увеличивается) и полярными сдвигами ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от своих исходных позиций по мере приближения к  $T_c$ .

В области сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c \sim 1093$  К) для  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается минимум термодиффузии (рис. 2), 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) [14].

На рис. 2 видно, что минимум на зависимости  $\eta(T)$  для составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  в области сегнетоэлектрического фазового перехода размывается. Это может быть связано с тем, что при замещении висмута гольмием

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 гольмием 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  $\text{FeO}_6$  становятся регулярными, полярные сдвиги исчезают [15] и происходит резкое сжатие решетки [4,15]. 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. 2).

Из рис. 1 и 3 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. 1), 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  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  на зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются минимумы. Появление минимума в феррите висмута легированного гольмием в области перехода  $T_N$  может быть обусловлено уменьшением  $l_{ph}$  в следствие усиления рассеяния фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка (из-за наличия спинов у редкоземельных элементов) [18].

Уменьшение величины теплопроводности  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$  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 гольмия.

#### 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  $\text{FeO}_6$  и полярными сдвигами ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от своих исходных позиций. Установлено, что легирование редкоземельным элементом гольмием приводит к существенному изменению температурных аномалий темпе-

ратуропроводности и теплопроводности вблизи фазовых переходов: появлению минимума в области антиферромагнитного перехода  $T_N$  и размытию сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ .

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I.C. Infante, A.P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétero, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A.K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes. *Nature Mater.* **12**, 641 (2013).
- [2] J.H. Lee, I. Fina, X. Marti, Y.H. Kim, D. Hesse, M. Alexe. *Adv. Mater.* **26**, 7078 (2014).
- [3] G.A. Smolenskii, V.M. Yudin. *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
- [4] G. Catalan, F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [5] N.V. Minh, N. Gia Quan. *J. Alloys Comp.* **509**, 2663 (2011).
- [6] T. Durga Rao, T. Karthik, A. Srinivas, S. Asthana. *Solid State Commun.* **152**, 2071 (2012).
- [7] Pittala Suresh, P.D. Babu, S. Srinath. *J. Appl. Phys.* **115**, 17D905 (2014).
- [8] С.Н. Каллаев, А.Г. Бакмаев, Л.А. Резниченко. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 541 (2013).
- [9] А.И. Клындюк, А.А. Хорт. *ФТТ* **58**, 6, 1243 (2016).
- [10] А.А. Павелко, С.В. Хасбулатов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, Г.Г. Гаджиев, А.Г. Бакмаев, В.А. Алешин. В сб.: Тр. третьего междунар. междисциплинарн. молодежн. симпозиума „LFPM-2014“ (Ростов-на-Дону) Т. 1, С. 349–358.
- [11] E.P. Smirnova, A. Sotnicov, S. Ktitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Eur. Phys. J.* **83**, 39 (2011).
- [12] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.W. Cheong. *Phys. Rev.* **54**, 8992 (1996).
- [13] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [14] Р. Блинц, Б. Жекш. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, М. (1975). 398 с.
- [15] S.M. Selbach, Th. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *J. Sol. St. Chem.* **183**, 1205 (2010).
- [16] H. Fujishiro, S. Sugavara, M. Ikebe. *Physica B* **316**, 331 (2002).
- [17] 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**, 1123 (2009).
- [18] M. Ikebe, H. Fujshiro, Y. Konno. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1083 (1998).

Редактор К.В. Емцев