

19,08

Рассеяние фононов на парамагнитных ионах европия и самария в феррите висмута

© Р.Г. Митаров¹, С.Н. Каллаев^{2,¶}, А.М. Бакмаев², Л.А. Резниченко³, А.Т. Темиров¹

¹ Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия

² Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

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

¶ E-mail: kallaev-s@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 5 марта 2020 г.

Принята к публикации 10 марта 2020 г.

Исследована температурная зависимость температуропроводности и теплопроводности мультиферроиков BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$. Обнаружено, что замещение ионов висмута редкоземельными ионами европия и самария в феррите висмута приводит к уменьшению фононной теплопроводности в широкой области температур. Установлено, что понижение теплопроводности феррита висмута обусловлено резонансным рассеянием фононов на парамагнитных уровнях ионов европия и самария.

Ключевые слова: мультиферроики, теплопроводность, температуропроводность, РЗ-ионы.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49487.034

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 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 BiFeO_3 классифицируется как ромбоэдрическая, относящаяся к точечной группе симметрии $R3c$. В области температур, ниже точки Нееля T_N феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая приводит к тому, что в среднем по объему магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта и намагниченности является разрушение пространственно-модулированной структуры. Одним из способов подавления модулированной структуры может быть легирование BiFeO_3 редкоземельными элементами (РЗЭ) [2]. Замещение ионов висмута ионами РЗ-элементов приводит к изменению различных фи-

зических параметров феррита висмута [3]. При этом замещение висмута различными редкоземельными элементами, а также увеличение их концентрации, приводит к изменениям фазового состава образуемых соединений. 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. Остается открытым вопрос влияния $4f$ -электронов РЗЭ на физические свойства мультиферроиков на основе BiFeO_3 . Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков BiFeO_3 , легированных редкоземельными элементами.

В настоящей работе исследованы температуропроводность (термодиффузия) и теплопроводность феррита висмута легированного редкоземельными ионами самария и европия. Проведен также сравнительный анализ теплопроводности BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$ с целью выяснения влияния $4f$ -электронов РЗ-ионов на их теплофизические свойства.

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$. Керамики были получены по обычной керамической технологии, путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения 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 первого 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 $900^\circ\text{C}\text{--}950^\circ\text{C}$. 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 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 температуропроводности (термодиффузии) проводилось на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH методом лазерной вспышки. Образец для измерения термодиффузии представлял собой пластину диаметром 12.5 и толщиной 1 мм. Погрешность измерения термодиффузии не выше 5%. Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\lambda = \eta C_p \rho$ (где η — температуропроводность, ρ — плотность образца, C_p — теплоемкость). Результаты исследования теплоемкости C_p этих образцов, полученные на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH, приведены в [3,4].

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены температурные зависимости термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$ в интервале температур 300–620 К. При замещении диамагнитных ионов висмута редкоземельными ионами самария и европия теплопроводность феррита висмута уменьшается (рис. 1, *b*). Это может быть обусловлено рассеянием фононов на парамагнитных уровнях РЗ-ионов. Главной особенностью редкоземельных ионов является наличие в них внутренних $4f$ -оболочек, которые заполнены частично. $4f$ -оболочки в РЗЭ лежат глубоко в атоме, поэтому кристаллическое поле решетки расщепляет их уровни на небольшую величину (~ 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 поглощению фононов и, как следствие, к уменьшению теплопроводности кристаллической решетки и увеличению теплоемкости. Таким образом, парамаг-

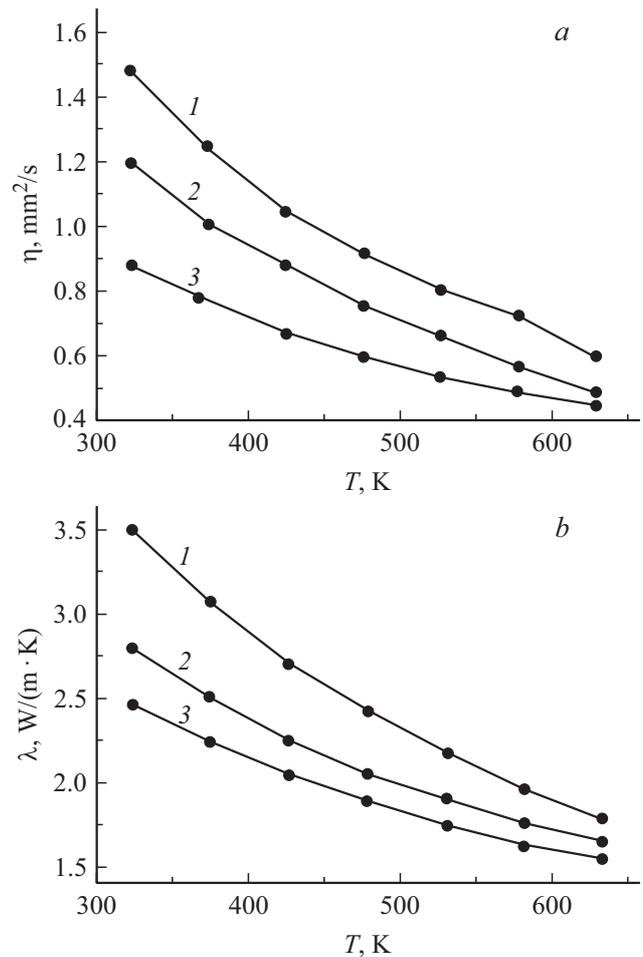


Рис. 1. Температурные зависимости температуропроводности (а) и теплопроводности (б) мультиферроиков BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$.

нитные РЗ-ионы являются дефектами, рассеивающими фононы за счет резонансного рассеяния фононов, и это приводит к уменьшению теплопроводности соединений, содержащих РЗ-ионы ($-\Delta\lambda_{\text{res}}$) и увеличению теплоемкости (C_f), благодаря термическому возбуждению $4f$ -электронов РЗЭ (эффект Шоттки) [6,7]. Абсолютная величина и температурная зависимость $-\Delta\lambda_{\text{res}}(T)$ зависят от концентрации РЗ-ионов, расположения этих ионов в кристаллической решетке, относительного вклада того или иного механизма рассеяния фононов и температурного интервала [5]. Для ионов европия Eu^{3+} и самария Sm^{3+} основными состояниями являются 7F_0 и ${}^6H_{5/2}$ соответственно. Для мультиплетного терма этих состояний характерно относительно небольшой энергетический зазор между основным и первым возбужденным состоянием ионов европия и самария 7F_1 и ${}^6H_{7/2}$ соответственно (≈ 300 и 1000 cm^{-1}) [8]. Такие расстояния между уровнями мультиплетов сравнимы с энергиями фононов при достаточно низких температурах и колебания кристаллической решетки могут переводить ионы европия и самария на более высокие уровни мульт-

типлета и это приводит к поглощению фононов и как следствие, к уменьшению теплопроводности ($-\Delta\lambda_{\text{res}}$).

Есть два способа выделения $-\Delta\lambda_{\text{res}}$: теоретический [9,10] и экспериментальный [5]. Для выделения $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ мы воспользовались экспериментальным методом. При этом $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ определяется как разность теплопроводностей

$$-\Delta\lambda_{\text{res}} = \lambda_1 - \lambda_2, \quad (1)$$

где λ_1, λ_2 — теплопроводности $\text{Bi}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{FeO}_3$ (Re — редкоземельные элементы Eu, Sm) и BiFeO_3 соответственно.

Такая процедура выделения $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ не должна вносить заметной погрешности в определение этой величины. Это обусловлено тем, что исследованные составы близки между собой по массе, химическим связям, они кристаллизуются в одной и той же структуре, имеют близкие параметры кристаллической решетки, плотности, температуры плавления, а радиусы ионов самария Sm^{3+} и европия Eu^{3+} очень близки [11]. Поэтому можно

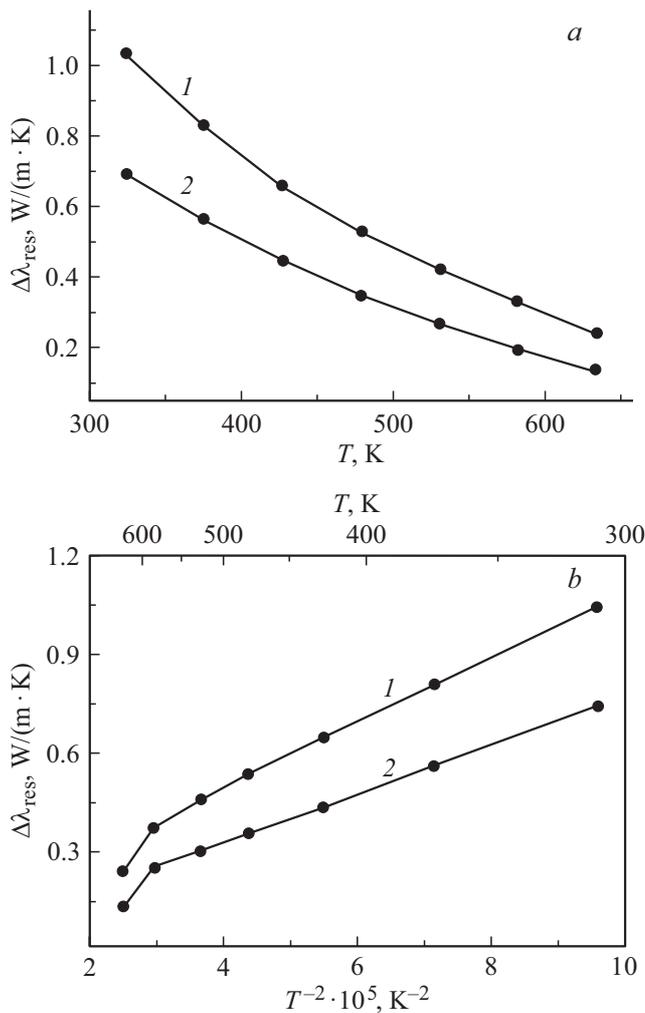


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности $\delta\lambda_{\text{res}}$ для мультиферроиков $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$: *a* — $\Delta\lambda_{\text{res}}(T)$ и *b* — $\Delta\lambda_{\text{res}}(T^{-2})$.

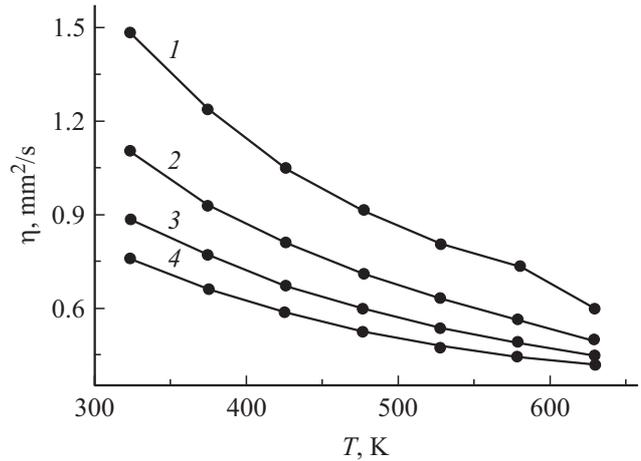


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$: $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3) и 0.20 (4).

считать, что рассеяние фононов в них отличается только рассеянием на мультиплетных уровнях РЗ-элементов. На рис. 2 приведена рассчитанная согласно формуле (1) величина $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ и ее зависимость от температуры для $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$. Оказалось, что $-\Delta\lambda$ пропорциональна T^{-2} (рис. 2, *b*), как и предсказывает теория: $-\Delta\lambda_{\text{res}} \sim T^{-2}$ [8,9]. При приближении температуры к точке Нееля ($T_N = 643 \text{ K}$) наблюдается отклонение от этой зависимости. Абсолютная величина $-\Delta\lambda$ зависит от концентрации РЗ-ионов и это находит экспериментальное подтверждение. С увеличением концентрации РЗ-ионов термодиффузия (соответственно и теплопроводность) $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ уменьшается (рис. 3) и это обусловлено резонансным рассеянием фононов на мультиплетных уровнях ионов европия.

4. Заключение

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

- 1) уменьшение теплопроводности феррита висмута при легировании РЗ-ионами самария и европия обусловлено рассеянием фононов на мультиплетных уровнях этих ионов;
- 2) экспериментально определена величина $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ — уменьшение теплопроводности кристаллической решетки за счет резонансного рассеяния фононов на мультиплетных уровнях ионов европия и самария $-\Delta\lambda_{\text{res}}$ и ее температурная зависимость: $-\Delta\lambda_{\text{res}} \sim T^{-2}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027602 (2009).
- [3] S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, S.M. Omarov, R.G. Mitarov, A.R. Bilalov, L.A. Reznichenko. J. Alloys Comp. **695**, 3044 (2017).
- [4] С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, З.М. Омаров, А.Я. Курбайтаев, Л.А. Резниченко, С.В. Хасбулатов. ФТТ **58**, 664 (2016).
- [5] Р.Г. Митаров, Л.С. Парфеньева, В.В. Попов, И.А. Смирнов. ФТТ **42**, 2147 (2000).
- [6] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [7] Р.Г. Митаров. ТВТ **46**, 951 (2008).
- [8] G.H. Dieke. Intersci. Publ., N. Y. 457 (1968).
- [9] I.A. Smirnov, V.S. Oskotskii, L.S. Parfeneva. High Temp. High Pressure **21**, 237 (1989).
- [10] Л.Н. Васильев, Н.И. Джабаров, В.С. Оскотский, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов. ФТТ **26**, 2710 (1984).
- [11] К.П. Андрушин, А.А. Павелко, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Л.А. Резниченко. Письма в ЖТФ **37**, 54 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская