

19,11

## Теплофизические свойства мультиферроиков $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ в области высоких температур

© А.И. Клындюк, А.А. Хорт

Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь

E-mail: klyndyuk@belstu.by

(Поступила в Редакцию 3 ноября 2015 г.  
В окончательной редакции 12 ноября 2015 г.)

Проведено изучение термодиффузии, теплоемкости и теплопроводности мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  в области высоких температур (300–1120 К). Определены преобладающие механизмы переноса фононов в области антиферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов. Установлена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X13-005, X16P-149).

### 1. Введение

В последнее время в качестве перспективной основы для разработки мульти-ферроиков нового поколения, предназначенных для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, спинтроники, СВЧ- и иных приборов, рассматривается ортоферрит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , характеризующийся экстремально высокими температурами антиферромагнитного ( $T_N \approx 643$  К) и сегнетоэлектрического ( $T_C \approx 1083$  К) упорядочения [1]. При комнатной температуре  $\text{BiFeO}_3$  имеет ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пространственная группа симметрии  $R3c$ ), близкую к кубической. При температурах ниже  $T_N$  ортоферрит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, несоразмерной его кристаллической структуре, вследствие чего в нем отсутствует линейный магнитоэлектрический эффект, а проявляется только значительно более слабый квадратичный [2,3]. Разрушение пространственно-модулированной спиновой структуры в  $\text{BiFeO}_3$  может быть достигнуто при использовании сильных магнитных полей [3], наноструктурировании [2,3], а также путем частичного замещения ионов железа ионами переходных металлов [2,4,5] или ионов висмута ионами редкоземельных элементов [2,3,6,7], причем последнее также увеличивает спонтанную поляризацию и намагниченность образующихся при этом твердых растворов (ТР) [2,7].

Исследованию кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств  $\text{BiFeO}_3$  и ТР на его основе посвящено значительное число работ (см., например, обзоры [2,3,8]), теплофизические же свойства этих материалов изучены недостаточно. Результаты исследования теплоемкости ортоферрита висмута  $\text{BiFeO}_3$  и его ТР с редкоземельными элементами  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ),  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  ( $0.05 < x < 0.20$ ) представлены в работах [9–11]. Теп-

ловое расширение ферритов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  изучалось авторами [9,12], а термодиффузия и теплопроводность этих мультиферроиков при повышенных температурах описаны в [13].

В настоящей работе приведены результаты исследования термодиффузии, теплоемкости и теплопроводности ортоферрита висмута  $\text{BiFeO}_3$  и его ТР  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  в широком интервале температур (300–1120 К), включающем области высокотемпературных фазовых переходов (антиферромагнитного и сегнетоэлектрического).

### 2. Методика эксперимента

Керамические образцы мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  были получены методом твердофазных реакций из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (хч),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (осч 2-4) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (осч 11-2) на воздухе при температуре 1073 К (8 h) с последующим спеканием на воздухе при температурах 1083–1113 К (5–10 h) [14]. Рентгеноструктурный анализ измельченных керамических спеков выполнялся методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). По данным рентгеновской дифракции установлено, что полученные ферриты при комнатной температуре кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. симметрии  $R3c$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.5576(2)$ ,  $0.5579(3)$ ,  $0.5579(3)$  nm и  $c = 1.386(1)$ ,  $1.383(1)$ ,  $1.384(1)$  nm (гексагональная установка) для  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [2,5,7]. Эффективная плотность  $\rho$  спеченной керамики определялась по массе и геометрическим размерам образцов.

Исследование термодиффузии (ТД)  $\eta$  керамики проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия) в

диапазоне температур 320–1120 К в атмосфере Ar в импульсном режиме. Размеры образцов были следующими: диаметр 12.6 mm, толщина 3 mm. Перед измерениями образцы шлифовались и на их торцы наносилось теплопроводящее графитовое покрытие. Обработку результатов измерений осуществляли при помощи программного средства Netzsch Proteus LFA Analysis, применяя математическую модель Кейпа–Лемона с учетом корректировки базовой линии. Установку предварительно калибровали с использованием стандартных образцов „пирокерам“ (NETZSCH) (тип детектора — InSb).

Теплоемкость  $C_p$  порошкообразных образцов измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 300–1000 К со скоростью нагрева  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  в атмосфере Ar. Исследуемые порошки предварительно прокаливались при максимальной температуре эксперимента, охлаждались, после чего производилась запись кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для расчета удельной теплоемкости ферритов использовались значения стандартной теплоемкости сапфира (NETZSCH). Обработка кривых ДСК осуществлялась при помощи программного средства Netzsch Proteus Thermal Analysis. Теплоты фазовых переходов, протекающих в исследуемых материалах, рассчитывались по интегральным площадям пиков на кривых ДСК с учетом базовой линии по модели Лапласа с помощью программного средства NETZSCH PeakSeparation 3.

Теплопроводность  $\lambda$  образцов рассчитывалась по формуле  $\lambda = \eta \rho C_p$  на основе экспериментально найденных значений их термодиффузии, эффективной плотности и удельной теплоемкости.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости ТД, теплоемкости и теплопроводности ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  в интервале температур 300–1120 К. На них наблюдаются заметные аномалии в областях температур антиферромагнитного ( $T_N = 588\text{--}649 \text{ K}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_C = 1053\text{--}1098 \text{ K}$ ) фазовых переходов (см. таблицу).

Значения температур и теплот фазовых переходов ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$

Феррит	АФМ ↔ ПМ		$\Delta H$ , J/mol	СЭ ↔ ПЭ $T_C$ , К (ТД)
	$T_N$ , К			
	ТД	ДСК		
$\text{BiFeO}_3$	643	643	396	1098
$\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$	649	646	327	1063
$\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$	595	588	266	1053

Примечание. АФМ — антиферромагнетик, ПМ — парамагнетик, СЭ — сегнетоэлектрик, ПЭ — параэлектрик.

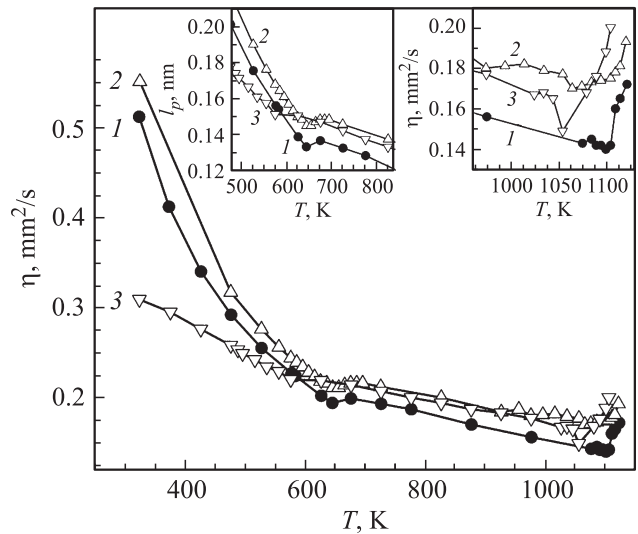


Рис. 1. Температурные зависимости термодиффузии керамики  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  (2) и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  (3). На вставках — температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов в области антиферромагнитного перехода (слева) и термодиффузии в области сегнетоэлектрического перехода (справа).

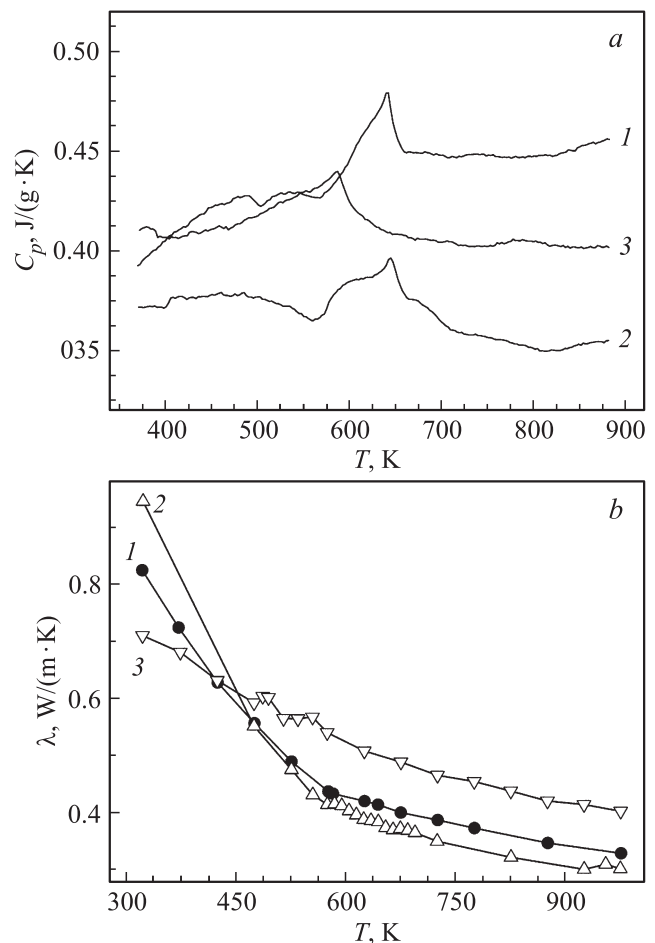


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости (a) и теплопроводности (b) ферритов  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  (2) и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  (3).

Для анализа температурных зависимостей  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  нами были рассчитаны значения длин свободного пробега фононов  $l_p$  в исследованных материалах с использованием выражений

$$\eta = (1/3)v_s l_p \lambda_p = (1/3)C_v v_s l_p.$$

Здесь  $v_s$  — скорость звука,  $l_p$  — фоновая составляющая теплопроводности,  $C_v$  — изохорная теплоемкость единицы объема. Значения  $\eta$ ,  $\lambda_p$  ( $\lambda_p \approx \lambda$  поскольку, в соответствии с результатами [14] для ортоферрита висмута и его производных электронная составляющая теплопроводности намного меньше фоновой:  $\lambda_e \ll \lambda_p$ ) и  $C_v$  ( $C_v \approx C_p \rho$ , где  $C_p$  — изобарная теплоемкость единицы массы, рассчитанная по результатам ДСК образцов) были определены нами экспериментально, а данные для скорости звука взяты из работы [15].

Независимые оценки  $l_p$  из измерений ТД и теплопроводности приводят к одним и тем же величинам ( $l_p \approx 0.12\text{--}0.15$  нм при  $T > T_N$ ) и температурной зависимости  $l_p$  (левая вставка на рис. 1). Учитывая найденные нами значения  $l_p$ , рассеянием фононов на границах кристаллитов, имеющих размеры порядка нескольких микрометров [16], можно пренебречь, поскольку  $l_p \ll d$ , где  $d$  — средний размер кристаллитов. Таким образом, центры рассеяния (структурные искажения), ограничивающие фоновый теплоперенос в мультиферроиках на основе ортоферрита висмута, имеют величину порядка постоянной решетки, а в качестве таких центров могут выступать различные локальные искажения кристаллической структуры, в частности ян-теллеровские искажения кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ), которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также при различных внешних воздействиях [17].

Как видно из рис. 1, в интервале температур  $T_N < T < T_C$  термодиффузия ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  несколько уменьшается, что, очевидно, связано с увеличением количества центров рассеяния фононов с ростом температуры за счет искажений решетки, которые, согласно данным по дифракции нейтронов [18], обусловлены вращением кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ) и „полярными“ смещениями ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) от их позиций в структуре идеального перовскита.

В области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается минимум ТД (правая вставка на рис. 1), что обусловлено изменением как скорости звука, так и длины свободного пробега фононов, поскольку  $\eta = (1/3)v_s l_p$ . Известно, что в области таких переходов имеют место минимум скорости распространения звука и пик его поглощения вследствие взаимодействия деформации (вызванной звуковой волной) со спонтанной поляризацией (релаксационное поглощение) и взаимодействия звуковой волны с термическими флуктуациями поляризации (флуктуационное поглощение) [19]. Для ТР  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  температура сегнетоэлектрического фазового перехода снижается на 35 и 45 К соответственно (см. таблицу и

правую вставку на рис. 1). Переход мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  из полярной ромбоэдрической (пр. гр.  $R3c$ ) в неполярную орторомбическую фазу (пр. гр.  $Pbnm$ ) (фазовый переход сегнетоэлектрик  $\rightarrow$  параэлектрик) приводит к снятию искажений кристаллической структуры [18] и сжатию решетки [2,12], в результате чего уменьшается количество центров рассеяния фононов, увеличиваются длины их свободного пробега и термодиффузия образцов при  $T > T_C$  (правая вставка на рис. 1).

При  $T < T_N$  термодиффузия и теплопроводность исследованных ферритов возрастают при уменьшении температуры (рис. 1, 2, *b*). Такое явление характерно для диэлектрических материалов и вызвано резким возрастанием длины свободного пробега фононов (см. левую вставку рис. 1), так как переход в магнитоупорядоченную фазу сопровождается снятием ян-теллеровских искажений [20] и сжатием решетки [9]. В окрестности  $T_N$  на зависимостях  $\eta(T)$  для ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  наблюдается минимум, наименее выраженный в ТР состава  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  (рис. 1).

Как видно из данных, представленных на рис. 2, *a* и в таблице, частичное замещение в  $\text{BiFeO}_3$  висмута неодимом приводит к увеличению, а замещение железа марганцем — к уменьшению температуры его перехода из антиферромагнитного состояния в парамагнитное (фазовый переход антиферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик), что хорошо согласуется с данными [2,9,11,13,16,21]. В ТР наблюдается также уменьшение теплоты этого перехода, что сильнее выражено в ТР с Mn.

## 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучены теплофизические свойства (термодиффузия, теплоемкость и теплопроводность) мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  в области высоких температур (300–1120 К). Анализ представленных данных совместно со взятыми из литературы результатами структурных и акустических исследований позволяет сделать заключение о том, что преобладающими центрами рассеяния фононов в материалах на основе ортоферрита висмута являются локальные искажения кристаллической структуры, вызванные вращением кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ) и смещениями ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) от их позиций в структуре идеального перовскита. Рассчитаны теплоты фазового перехода антиферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик для ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.М. Юдин. ФТТ **6**, 3668 (1965).
- [2] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [4] A. Kumar, K.L. Yadav. J. Phys. Chem. Solids **72**, 1189 (2011).

- [5] L. Chen, L. Zheng, Y. He, J. Zhang, Z. Mao, X. Chen. *J. Alloys Comp.* **633**, 216 (2015).
- [6] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, V.N. Shut. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4502 (2011).
- [7] A. Srivastava, H.K. Singh, V.P.S. Awana, O.N. Srivastava. *J. Alloys Comp.* **552**, 336 (2013).
- [8] M.S. Bernardo. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **53**, 1 (2014).
- [9] 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).
- [10] С.А. Каллаев, Р.Г. Митаров, З.М. Омаров, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко. *ЖЭТФ* **145**, 320 (2014).
- [11] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Биранов, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко, Р.М. Ферзилаев, С.А. Садыков. *ФТТ* **56**, 1360 (2014).
- [12] S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *J. Solid State Chem.* **183**, 1205 (2010).
- [13] С.Н. Каллаев, А.Г. Бакмаев, Л.А. Резниченко. *Письма в ЖЭТФ* **97**, 541 (2013).
- [14] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. *ФХС* **41**, 565 (2015).
- [15] E.P. Smirnova, A. Sotnikova, S. Kitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Eur. Phys. J. B* **83**, 39 (2011).
- [16] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Е.А. Тугова, А.И. Галяс, С.В. Труханов. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **29**(55), 3 (2015).
- [17] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, B. Batlogg. *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [18] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027 602 (2009).
- [19] R. Blinc, B. Zeks. *Soft modes in ferroelectrics and anti-ferroelectrics*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1974). 317 p. [Р. Блинц, Б. Жекш. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Мир, М. (1975). 398 с.]
- [20] H. Fujishiro, S. Sugawara, M. Ikebe. *Physica B* **316–317**, 331 (2002).
- [21] S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *Chem. Mater.* **21**, 5176 (2009).