

# Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков $\text{BiFeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ в области высоких температур

С. Н. Каллаев<sup>1)</sup>, А. Г. Бакмаев, Л. А. Резниченко<sup>+</sup>

Институт физики, Дагестанский научный центр РАН, 367003 Махачкала, Россия

<sup>+</sup> Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов на Дону, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2013 г.

Проведены исследования термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в области высоких температур (300–1200 К). Установлены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры.

DOI: 10.7868/S0370274X13080079

**1. Введение.** В последние годы к соединениям на основе феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) проявляется повышенный интерес, ввиду того что эти материалы являются перспективными для создания магнитоэлектрических устройств и обладают сильной взаимосвязью структуры с магнитными и электрическими свойствами. Одним из достоинств  $\text{BiFeO}_3$  служат экстремально высокие температуры сегнетоэлектрического ( $T_c \sim 1083$  К) и антиферромагнитного ( $T_N \sim 643$  К) упорядочения [1]. При комнатной температуре феррит висмута имеет пространственную группу  $R3c$ . Его 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  $Pbnm$  [1]. 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, приводящим к появлению магнитоэлектрического эффекта, является допирование феррита висмута редкоземельными элементами.

Исследования керамических составов на основе  $\text{BiFeO}_3$  с помощью структурных, электрических и магнитных методов проводились в ряде работ, анализ которых представлен в обзорах [2, 3]. Однако остается много нерешенных вопросов, касающихся природы высокотемпературных фазовых переходов и аномального поведения физических свойств в этом соединении в широком температурном диапазоне.

Более того, структура кристалла и ее изменения с температурой в настоящее время являются предметом обсуждения. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$ . Исследования тепловых транспортных свойств этих материалов, насколько нам известно, вообще не проводилось.

В данной работе приведены результаты исследований термодиффузии (коэффициенты диффузии фононов) и теплопроводности мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в широком интервале температур (300–1200 К), включая области высокотемпературных фазовых переходов.

**2. Образцы и эксперимент.** Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ . Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез твердых растворов проводился методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты. Синтез системы был осуществлен в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига  $T_1 = 800$  °С (в течение 10 ч), второго –  $T_2 = (800–820)$  °С (4 ч). Придания порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Температуры спекания находились в интервале (870–900) °С. Было установлено, что полученные твердые растворы обладают достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной плотностей (89–94%), соответствующими предельно достижимым по обычной керамической технологии (90–95%), что сви-

<sup>1)</sup>e-mail: kallaev-s@rambler.ru

детельствует о достаточно хорошем качестве керамики.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 на  $\text{Fe}_{K\alpha}$ - и  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Определялись фазовый состав, параметры ячейки и степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. По данным рентгеновской дифракции было определено, что соединение  $\text{BiFeO}_3$  имеет при комнатной температуре ромбоэдрическую ячейку с параметрами  $a = 3.965 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89^\circ 24'$ .

Исследования термодиффузии и теплопроводности проводились методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Размеры образца составляли: диаметр 12.5 мм, толщина 1 мм. Измерение теплоемкости осуществлялось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Скорость изменения температуры равнялась 5 К/мин.

**3. Результаты и их обсуждения.** На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости термодиф-

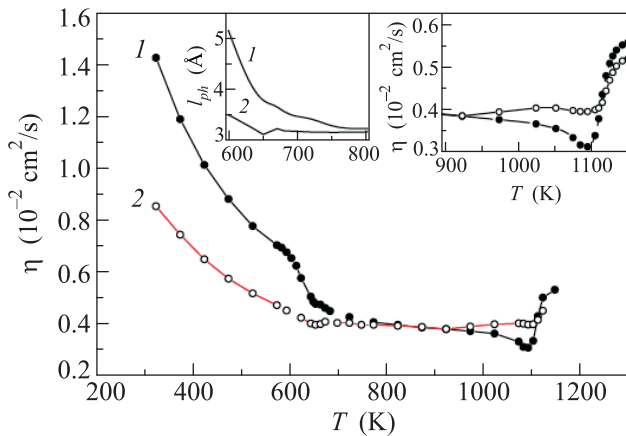


Рис. 1. Температурная зависимость термодиффузии  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2). На вставках: температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов в области антиферромагнитного перехода (слева) и термодиффузии в области сегнетоэлектрического перехода (справа)

фузии  $\eta$  и теплопроводности  $\lambda$  образцов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в интервале температур 300–1200 К. На зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются заметные аномалии в области температур сегнетоэлектрического ( $T_c \sim 1093 \text{ K}$ ) и антиферромагнитного ( $T_N \sim 643 \text{ K}$ ) фазовых переходов.

Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и термодиффузии 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

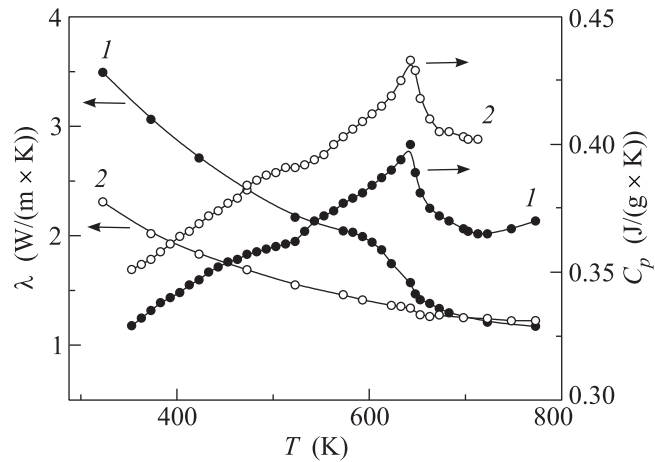


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности и теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2)

объема,  $v_s$  – скорость звука). Величины  $\eta$ ,  $\lambda_{ph}$  и  $C_p$  ( $C_p \approx C_v$ ) определяются из эксперимента (см. рис. 1 и 2), а данные для скорости звука взяты из работы [4]. Независимые оценки  $l_{ph}$  из измерений теплопроводности и термодиффузии приводят к одной и той же величине ( $l_{ph} \sim 3.3 \text{ \AA}$  при  $T > T_N$ ) и температурной зависимости, представленной на вставке к рис. 1. Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрон [5], 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 янтеллеровские по своей природе искажения кислородных октаэдров  $\text{FeO}_6$ , которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также под действием внешних воздействий [6]. Подобные искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в рассматриваемых материалах.

Как видно из рис. 1, в области температур  $T_N < T < T_c$  при нагревании чистого  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается небольшое уменьшение термодиффузии, которое может быть обусловлено увеличением центров рассеяния фононов за счет искажений решетки с ростом температуры. Согласно данным по дифракции нейтронов [7] 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 ( $T_c \sim 1093\text{ K}$ ) для  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается минимум термодиффузии. Он является следствием изменения как скорости звука, так и длины свободного пробега фонона, т.к.  $\eta \sim v_s l_{ph}$ . Известно, что в области сегнетоэлектрического перехода имеют место минимум скорости распространения звука и пик поглощения звука. Причина этого состоит во взаимодействии деформации (связанной со звуковой волной) со спонтанной поляризацией (релаксационное поглощение) и взаимодействии звуковой волны с термическими флуктуациями поляризации (флуктуационное поглощение) [8]. Из рис. 1 видно, что для состава  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  минимум на зависимости  $\eta(T)$  в области сегнетоэлектрического фазового перехода размывается. Это может быть связано с тем, что при замещении висмута лантаном происходят статические искажения решетки. Они вызывают появление локальных деформаций и соответствующей поляризации, связанной с пьезоэлектрическим эффектом. В силу дальнедействующего характера упругих и кулоновских сил наличие деформированных поляризованных областей проявляет себя как внутреннее смещающее электрическое поле, которое размывает переход. Отсюда следует, что легирование лантаном подавляет искажения решетки в области  $T_c$ , связанные со смещениями кислородных октаэдров и ионов Bi и Fe, что приводит к уменьшению рассеяния фононов.

При переходе в неполярную фазу Pbnm ( $T > T_c$ ) происходят снятие искажений решетки, вызванных искажениями кислородных октаэдров  $\text{FeO}_6$  и полярными сдвигами ионов Bi и Fe [7], и сжатие решетки [2, 9]. Все это приводит к существенному уменьшению центров рассеяния и, соответственно, к заметному росту длины свободного пробега фононов и увеличению термодиффузии в области  $T > T_c$  (см. рис. 1).

Из рис. 1 и 2 видно, что при  $T \leq T_N$  с понижением температуры термодиффузия и теплопроводность образцов растут. Это явление обычно присуще диэлектрическим магнитным материалам и обусловлено резким возрастанием средней длины свободного пробега фононов (см. вставку к рис. 1), поскольку переход в магнитоупорядоченную фазу, как правило, сопровождается снятием искажений Яна-Теллера (ниже  $T_N$  электрон-решеточное взаимодействие подавляется упорядоченной системой спинов) [10] и сжатием решетки [5]. В области антиферромагнитного перехода  $T_N$  состава  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  на зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются минимумы. Появление таких минимумов в феррите висмута, легированном лантаном, 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) [11].

Уменьшение величины теплопроводности  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  ниже  $T_N$  (см. рис. 2) связано с появлением дополнительных локальных искажений кристаллической решетки (т.е. центров рассеяния фононов) за счет замещения ионов висмута ионами большего радиуса (ионами лантана). Легирование приводит также и к смещению температуры  $T_N$  (максимума теплоемкости) в область высоких температур на величину  $\Delta T \approx 3.0\text{ K}$ .

Итак, анализ результатов проведенных исследований совместно с взятыми из литературы данными структурных и акустических исследований свидетельствует о том, что в качестве основного механизма рассеяния фононов в мультиферроиках  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  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 лантаном приводит к существенному изменению температурных аномалий термодиффузии и теплопроводности вблизи фазовых переходов: размыванию сегнетоэлектрического перехода  $T_c$  и появлению минимума в области антиферромагнитного перехода  $T_N$ .

Авторы благодарны Р.М. Ферзилаеву за помощь в работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ и ФПЦ “Наука и научно-педагогические кадры инновационной России”.

1. G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2936 (1965).
2. G. Catalan and F. Scott, *Adv. Mat.* **21**, 2463 (2009).
3. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**(6), 594 (2012).
4. E. P. Smirnova, A. Sotnicov, S. Kitorov et al., *Eur. Phys. J. B* **83**, 39 (2011).
5. А. А. Амиров, А. Б. Батдалов, С. Н. Каллаев и др., *ФТТ* **51**, 1123 (2009).
6. P. G. Radaelli, M. Marezio, Y. Hwang et al., *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
7. D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
8. Р. Блинц, Б. Жекш, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, М.: Мир, 1975, 398 с.
9. S. M. Selbach, Th. Tybell, M.-A. Einarsrud et al., *J. Sol. St. Chem.* **183**, 1205 (2010).
10. H. Fujshiro, S. Sugavara, and M. Ikebe, *Physica B* **316**, 331 (2002).
11. M. Ikebe, H. Fujshiro, and Y. Konno, *J. Phys. Socie. Jpn.* **67**, 1083 (1998).