УДК 536.631

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-37-42

С.Н. Каллаев^{1, 2}, С.А. Садыков², З.М. Омаров¹, А.Г. Бакмаев¹, С.В. Хасбулатов³, Б.Н. Салихов²

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

¹ *Институт физики ДНЦ РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; kallaev-s@rambler.ru;*

² *Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;*

³ *Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета; Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194*

Исследованы теплофизические свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) в области температур 130–800 К. Обнаружено, что незначительное замещение висмута празеодимом приводит к заметному смещению температуры антиферромагнитного перехода T_N и увеличению теплоемкости в области температур $T > 240$ К. На температурных зависимостях теплоемкости и теплопроводности легированных составов при $T > T_N$ обнаружены новые аномалии, характерные для фазовых переходов. Рассмотрены основные механизмы теплопереноса фоонов и определена зависимость средней длины свободного пробега от температуры.

Ключевые слова: *феррит висмута, празеодим, теплоемкость, теплопроводность, фазовый переход.*

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям мультиферроиков, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение. Этот интерес вызван перспективностью таких материалов для практических приложений, в частности, для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники и др. К числу таких соединений относится феррит висмута BiFeO_3 , в котором реализуется сегнетоэлектрический (при $T_c \sim 1083$ К) и антиферромагнитный (при $T_N \sim 643$ К) фазовые переходы [1]. При комнатной температуре феррит висмута имеет пространственную группу $R3c$: кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. BiFeO_3 в области температур ниже точки Нееля T_N обладает пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Для возникновения магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить его пространственно-модулированную структуру, что может быть достигнуто допированием феррита висмута редкоземельными элементами.

Многочисленные исследования поликристаллических $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (где Re – редкоземельный элемент) показывают, что нет единого мнения о последовательности структурных фазовых переходов и температурных интервалов существования различных фаз при замещении висмута разными редкоземельными элементами.

Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ также существенно отличается от структурных изменений, обнаруженных в составах BiFeO_3 с замещением другими редкоземельными ионами [3, 4]. В работах [5,

6] показано, что в составах $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ при повышении температуры может формироваться двух- и трехфазные структурные состояния (стабильные в определенном интервале температур), в которых могут сосуществовать ромбоэдрическая и орторомбические фазы. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков феррита висмута, легированных различными редкоземельными элементами. В частности, калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о характере физических явлений в анализируемых материалах. Следует отметить, что исследование теплофизических свойств системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, насколько нам известно, вообще не проводилось.

В настоящей работе приведены результаты исследования теплоемкости и теплопроводности мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) в широкой области температур – 130–800 К.

2. Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 10$ ч), второго – $T_2 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ ($\tau_2 = 5$ ч). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры синтеза произведен путем выбора из различных температур спекания $T_{\text{сп}}$, лежащих в интервале $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 на $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ и $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении. 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.

Измерения теплоемкости образцов проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®] фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 мм и толщиной 1 мм. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3 %.

Исследования температуропроводности и теплопроводности проводились методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Размеры образца: диаметр 12,5 мм и толщина 1 мм. Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\lambda = \eta C_p \rho$ (где η – температуропроводность, ρ – плотность образца, C_p – теплоемкость).

3. Результаты и обсуждения

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы при концентрации $\text{Pr}_x < 0.12$ содержат небольшое количество примесных соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, а при концентрации $x \geq 0.12$ образуются беспримесные твердые растворы. Анализ дифракционных отражений выявил несколько концентрационных областей, отличающихся фазовым составом: в интервале $0.0 \leq x < 0.10$ существует ромбоэдрическая (R3c) фаза, свойственная BiFeO_3 . При $0.10 < x \leq 0.20$ реализуется трехфазное состояние:

ромбоэдрическая R3c и две орторомбические P_1 типа PbZrO_3 и P_2 типа GdFeO_3 с преобладанием первой. В интервале $0.20 < x \leq 0.30$ фаза R3c исчезает и сосуществуют две P_1 и P_2 фазы. Подобное наблюдали и при исследованиях твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [4] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ [5–7].

На рис. 1 представлены результаты исследований теплоемкости C_p твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ в интервале температур 150–800 К. Как видно из рисунка, на температурных зависимостях теплоемкости на всех составах наблюдаются аномалии в области температуры антиферромагнитного фазового перехода T_N . Причем с увеличением концентрации $0 < x \leq 0.15$ температура T_N смещается в область высоких температур, а для составов с $x \geq 0.2$ T_N начинает смещаться в обратную сторону (в область низких температур). На основании результатов исследования теплоемкости построена фазовая диаграмма $T_N - x$ для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, которая приведена на вставке рис. 1.

Следует отметить, что незначительное замещение висмута празеодимом приводит к увеличению абсолютной величины теплоемкости в широкой области температур выше $T \geq 240$ К.

Для составов с $x = 0.10, 0.15$ и 0.20 на температурных зависимостях теплоемкости и теплопроводности (рис. 1 и 2) выше T_N наблюдаются вторые аномалии при температурах $T = 755$ К и $T \approx 710$ К, характерные для фазовых переходов. Согласно структурным исследованиям $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ [5, 6] можно предположить, что аномалии теплоемкости при $T \approx 710$ К (на рис. 1) для составов с $x = 0.15$ и 0.20 могут быть обусловлены фазовым переходом между антиполярной и неполярной орторомбическими структурами P_{nat} и P_{nma} , а аномальное поведение теплоемкости состава с $x = 0.10$ при $T \approx 755$ К связано со структурным фазовым переходом между ромбоэдрической R3c и орторомбической структурами P_{nma} .

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ с $x = 0(1)$, $x = 0.05$, $(2) x = 0.10(3)$, $x = 0.15(4)$, $x = 0.20(5)$. На вставке фазовая диаграмма

Рассмотрим механизм теплопереноса фононов в поликристаллическом мультиферроике $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. На вставке рис. 2 представлена температурная зависимость длины свободного пробега фонона l , которую можно рассчитать из выражения Дебая $l = 3\lambda/C_p v$ (где λ – теплопроводность, C_p – теплоемкость, v – скорость звука [8]). Как видно из вставки на рис. 2, величина l изменяется от 3 до 5 ангстрем. Отсюда следует, что длина свободного пробега фононов намного меньше размеров кристаллитов (которые обычно порядка нескольких микрон [9]), поэтому можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов. Таким образом, можно предположить, что в $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ структурные искажения (центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов, имеют величину порядка постоянной решетки. Согласно структурным исследованиям по дифракции нейтронов [10], такими центрами могут быть искажения параметров решетки и изменения объема элементарной ячейки, вызванные вращением кислородных октаэдров, – увеличивается угол связи между соседними октаэдрами FeO_6 и полярными сдвигами ионов висмута и железа от своих исходных позиций.

В области температур ниже T_N с уменьшением температуры теплопроводность образцов увеличивается, что связано с резким возрастанием средней длины свободного пробега фононов (см. вставку на рис. 2), поскольку при переходе в магнитную фазу электрон-решеточное взаимодействие подавляется упорядоченной системой спинов [11], а также происходит сжатие решетки [9]. В области температур выше T_N (как видно из рис. 2) при нагревании уменьшение теплопроводности чистого BiFeO_3 может быть связано с увеличением центров рассеяния фононов за счет искажений решетки с ростом температуры [10].

Уменьшение величины теплопроводности системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ с увеличением концентрации ниже T_N (см. рис. 2) связано с тем, что появляются дополнительные локальные искажения кристаллической решетки (т. е. центры рассеяния фононов) за счет замещения ионов висмута на ионы меньшего радиуса празеодима.

Таким образом, небольшое замещение висмута празеодимом в поликристаллическом феррите висмута приводит к заметному изменению температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности в широкой области температур, а также к смещению температуры антиферромагнитного перехода T_N .

Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности и длины свободного пробега фононов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ с $x=0(1), 0.05(2), 0.10(3), 0.15(4), 0.20(5)$

Литература

1. Smolenskii G.A. and Yudin V.M. Weak ferromagnetism of some $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ perovskites // Sov. Phys. Solid State – 1965. – V. 6. – P. 2936–2942.
2. Catalan G. and Scott F. Physics and applications of bismuth ferrite // Adv. Mat. – 2009. – V. 21. – P. 2463–2485.
3. Lee J.-H., Choi H.J., Lee D., Kim M.G., Bark C.W., Ryu S., Oak M.-A., Jang H.M. Variations of ferroelectric off-centering distortion and 3d–4p orbital mixing in La-doped BiFeO_3 multiferroics // Phys. Rev. – 2010. – B 82. – P. 045 113.
4. Карпинский Д.В., Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот Г.М., Сиколенко В.В., Ефимов В., Товар М. Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып. 4. – С. 673–678.
5. Карпинский Д.В., Троянчук И.О., Сиколенко В.В., Ефимов В., Ефимова Е., Силибин М.В., Чобот Г.М., Willinger E. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып. 11. – С. 2191–2196.

6. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Sikolenko V.V., Efimov V., Efimova E., Willinger M., Salak A.N., Kholkin A.L. Phase coexistence in $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ceramics // J. Mater. Sci. – 2014. – V. 49 (20). – P. 6937–6943.
7. Zhang J., Wu Yu-Jie, Chen Xiao-Jia. Structural evolution and enhanced magnetization of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – V. 382. – P. 1–6.
8. Smirnova E.P., Sotnicov A., Kitorov S., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. Acoustic properties of multiferroic BiFeO_3 over the temperature range 4.2–830 K // Eur. Phys. J. B. – 2011. – B. 83. – P. 39–45.
9. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С. 1123–1126.
10. Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D., Lightfoot P. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : Crystal structure of the orthorhombic beta phase // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – P. 027602.
11. Fujishiro H., Sugawara Sh., Ikebe M. Anomalous phonon transport enhancement at first-order ferromagnetic transition in $(\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ // Physica. – 2002. – V. 316–317. – P. 331–334.

Поступила в редакцию 22 января 2018 г.

UDC 536.631

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-37-42

Thermophysical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ multiferroics

S.N. Kallaev^{1, 2}, S.A. Sadykov², Z.M. Omarov¹, A.G. Bakmaev¹,
S.V. Hasbulatov³, B.N. Salikhov²

¹ Institute of Physics, Dagestan Scientific Center; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yarag-skiy st., 94; kallaev-s@rambler.ru;

² Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;

³ Scientific Research Institute of Physics, Southern Federal University; Russia, Rostov-on-Don, Stachka av., 194

The thermophysical properties of $\text{Bi}_x\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ multiferroics ($0 \leq x \leq 0.20$) in the temperature range 130–800 K were studied. It was found that a slight substitution of bismuth with praseodymium results in a noticeable shift in the temperature of the antiferromagnetic transition T_N and the increase in the heat capacity in the temperature region of $T > 240\text{K}$. The temperature dependences of the heat capacity and thermal conductivity of doped compositions at $T > T_N$ revealed new anomalies characteristic of phase transitions. The basic mechanisms of the heat transfer of phonons are considered and the dependence of the mean free path on temperature is determined.

Keywords: bismuth ferrite, praseodymium, heat capacity, thermal conductivity, phase t

Received 22 January, 2018