

06,11

Исследование магнитоэлектрического эффекта и термоэдс в композитном железозамещенном пиростаннате висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

© Л.В. Удод^{1,2}, С.С. Аплеснин^{1,2}, М.Н. Ситников², О.Б. Романова¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: luba@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2023 г.

В окончательной редакции 15 мая 2023 г.

Принята к публикации 3 июня 2023 г.

Методом твердофазной реакции синтезировано композитное соединение $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в соотношении 91/9%. Проведены исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) в интервале температур 800–400 К. Обнаружен гистерезис ВАХ. Исследовано магнитоэлектрическое взаимодействие и термоэдс. Установлены температуры преобладания четного и нечетного магнитоэлектрического эффекта. Обнаружена смена знака термоэдс.

Ключевые слова: композит, магнитоэлектрический эффект, ВАХ, гистерезис, термоэдс.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56154.83

1. Введение

Новое поколение материалов, востребованное в современных устройствах, явилось причиной интенсивного изучения мультиферроиков и сегнетоэлектриков. Взаимное влияние магнитной и электрической подсистем приводит к проявлению магнитоэлектрического эффекта. В мультиферроиках возникает индуцированная намагниченность в приложенных электрических полях и электрическая поляризация во внешнем магнитном поле. Магнитоэлектрическое взаимодействие было установлено в керамических материалах на основе феррита висмута $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_5\text{Tl}_3\text{FeO}_{15}$. Наибольшее значение коэффициента магнитоэлектрической связи ($\alpha_{\text{МЭ}}$) получено для соединения $\text{Bi}_5\text{Tl}_3\text{FeO}_{15}$ ($\alpha_{\text{МЭ}} \sim 10 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$). В случае твердых растворов $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ максимальный $\alpha_{\text{МЭ}}$ имеет порядок 1 и $2.7 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ соответственно. Величина магнитоэлектрической связи зависит от структуры твердых растворов. Магнитоэлектрический эффект (МЭ-эффект) найден в соединении $\text{Bi}_5\text{Tl}_3\text{FeO}_{15}$ без дальнего магнитного порядка. В случае твердых растворов $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ МЭ-эффект появляется после подавления циклоидальной спиновой структуры BiFeO_3 . Величина магнитоэлектрической связи зависит от концентрации титаната бария и неодима в структуре феррита висмута. Максимальные значения коэффициента магнитоэлектрической связи получены для составов в области структурных превращений [1].

Магнитоэлектрический эффект используется в датчиках магнитного поля [2–4], устройствах сбора энергии [5–7], памяти нового поколения [8–10], устройствах спинтроники (например, спиновые клапаны, магнитные туннельные переходы) [11–13], микроволновых устройствах, устройствах миллиметрового диапазона и миниатюрных антеннах [7], а также в беспроводных медицинских инструментах (например, для эндоскопии и визуализации мозга) [7]. Реализация таких инновационных устройств требует разработки материалов с возможно высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Синтез новых однофазных мультиферроиков с высоким значением коэффициента магнитоэлектрической связи является сложной задачей. До сих пор наиболее признанным однофазным мультиферроическим соединением является феррит висмута BiFeO_3 , в котором сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение сосуществуют при температуре окружающей среды (антиферромагнитная температура Нееля $T_N = 643 \text{ K}$, сегнетоэлектрическая температура Кюри $T_C = 1100 \text{ K}$) [14]. Однако из-за циклоидальной модуляции расположения спинов линейный магнитоэлектрический эффект в объемном поликристаллическом феррите висмута не наблюдается. В тонких пленках BiFeO_3 с исчезновением спиновой циклоиды, наблюдалась гигантская магнитоэлектрическая связь, $\alpha_{\text{МЕ}} \sim 3 \text{ V cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ [15].

Магнитоэлектрический эффект особенно велик в композиционных материалах. В дисперсных композитах, таких как $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)/ $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (терфенол-D) и $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3/$

$\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ значение $\alpha_{\text{МЕ}}$ порядка $100\text{--}130\text{ mV cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ [16]. Многослойные композиты также демонстрируют большее значение $\alpha_{\text{МЕ}}$, например, в ламинатах PZT/Terfenol-D $\alpha_{\text{МЕ}}$ достигает $\sim 4.7\text{ mV cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ [17] и $90\text{ mV cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ в ламинированных композитах PZT/Permendur [18]. Магнитоэлектрическая связь наблюдается и в наноструктурированных мультиферроидных керамических материалах (например, YMnO_3 [19]), полупроводниковых мембранах, гальванически заполненных магнитострикционным материалом (например, мембрана InP, заполненная Ni [20]), а также в тонких нанокompозитных пленках (например, CoFe_2O_4 [21]).

Особый интерес представляют композиционные материалы, включающие в себя различные фазы, свойства которых изменяются при деформации. Например, композиты, содержащие магнитную (ферро- или ферримагнитный материал) и сегнетоэлектрическую. В магнитных материалах имеет место магнитострикционная деформация под действием внешнего магнитного поля, а сегнетоэлектрические материалы обладают пьезоэффектом. Взаимодействие компонентов композита через деформацию на границах их раздела приводит к возникновению магнитоэлектрического эффекта [22].

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ относится к классу муллитоподобных соединений и проявляет свойства мультиферроиков, при комнатной температуре парамагнетик. Кристаллическая структура является орторомбической *Pbam* [23]. Интенсивное изучение муллита в последние годы обусловлено его широким применением, таким как полупроводниковые газовые сенсоры и как катализатор в окислении аммония [24,25]. Физические свойства $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ зависят от способа получения и размера зерна [26]. Объемный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученный твердофазным синтезом, обнаруживает ферроэлектрическую петлю гистерезиса при 250 К и антиферромагнитное упорядочение при 260 К [27], что свидетельствует о мультиферроидных свойствах.

Электрическая поляризация при комнатной температуре обнаруживает петли гистерезиса с закругленными концами. Закругленные концы возникают из-за больших токов утечки [26]. Образцы с размером зерна больше 200 нм при комнатной температуре имеют насыщенные петли гистерезиса [28]. Так, образец с размером зерна 900 нм имеет остаточную поляризацию $P_r = 0.21\text{ C/cm}^2$ и коэрцитивную силу $E_c = 19.5\text{ kV/cm}$ в поле 60 kV/cm . Эти данные свидетельствуют о ферроэлектрических свойствах. Кроме того, этот образец имеет наименьшую плотность токов утечки 10^{-6} A/cm^2 и наибольшую остаточную поляризацию 0.21 C/cm^2 [26].

Для образцов с размером зерна больше 200 нм токи утечки сильно уменьшаются и также характеризуются ферроэлектрической петлей гистерезиса при комнатной температуре. Керамические и нано кристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ обнаруживают магнитоэлектрический эффект [29].

Пиростаннат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ диэлектрик и при комнатной температуре принадлежит к моноклинной структуре (α -фаза) с пространственной группой *P1c1* [30]. Замещение олова железом в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ не меняет пространственную группу, а приводит к магнитному упорядочению. В результате взаимодействия между магнитной и ферроэлектрической подсистемами возникает магнитоэлектрический эффект [31]. Для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_7$, электрическая поляризация является линейной функцией электрического поля. С увеличением концентрации ионов железа для $x = 0.2$ в пиростаннате висмута обнаружен гистерезис электрической поляризации миграционного типа и магнитоэлектрический эффект. Нелинейное поведение намагниченности в магнитных полях до 50 кОе в парамагнитном состоянии при температурах до 200 К связывается с магнитоэлектрическим взаимодействием. Индуцируемая магнитным полем электрическая поляризация является четной функцией магнитного поля, за исключением области структурного фазового перехода, где преобладает линейный магнитоэлектрический эффект [31].

При разработке методик синтеза мультиферроиков (МФ) и возможного пути улучшения МЭ-свойств необходимо решить две задачи. Во-первых, найти способы получения МФ. Во-вторых, подобрать определенные структурные и магнитные параметры кристаллической решетки, приводящие к появлению МЭ-эффекта в объемных образцах. Улучшение МЭ-свойств объемных образцов может происходить путем приложения сильных магнитных полей или очень больших механических напряжений [32]. Однако аналогичный результат можно получить путем частичного замещения катионов или создания композитного соединения, что является аналогом механического давления на кристаллическую решетку, которое определенным образом изменяет структуру соединения и позволяет получить величины МЭ-эффекта на порядок выше [33].

В этом отношении большой интерес представляет композитное соединение $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в котором предполагается обнаружить МЭ-эффект.

Целью настоящей работы является изучение взаимного влияния различных кристаллографических и магнитных структур $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ на магнитоэлектрический эффект и термоэдс.

2. Образцы и методика эксперимента

Композитное соединение $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (BSFO/BFO) синтезировано методом твердофазной реакции. Данный метод является широко используемым для получения поликристаллических объемных материалов, а также обеспечивает широкий выбор исходных материалов, таких как оксиды. Преимуществом твердофазного синтеза является то, что твердые реагенты вступают в химическую реакцию при высокой температуре в отсутствие какого-либо растворителя, в результате чего

Параметры кристаллической структуры композитного соединения $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Пространственная группа	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$
	<i>Pbam</i>	<i>Pc</i>
<i>a</i> , Å	7.96795 (2)	15.0927 (5)
<i>b</i> , Å	8.45160 (3)	15.0830 (5)
<i>c</i> , Å	6.01100 (2)	21.3150 (8)
β , °	90 (2)	89.931 (2)
<i>V</i> , Å ³	404.792661 (3)	4852.2 (3)
2 θ range, °	5–90	
Rwp, %	9.06	
Rp, %	7.01	
RB, %	3.01	
χ^2	1.61	

образуется стабильный продукт. В качестве исходных реагентов были использованы мелкодисперсные порошки оксидов Bi_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 . Стехиометрическая смесь исходных компонентов тщательно перетиралась в агатовой ступке с этиловым спиртом до достижения гомогенного состояния. Шихта прессовалась при комнатной температуре и подвергалась отжигу при температурах 800–950°C в несколько этапов. Отжиг является средством управления структурными изменениями, свойствами и фазовым составом. Согласно рентгеноструктурным данным синтезированный композит содержит $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ — 91% и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ — 9%. Порошковая рентгенограмма снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker при комнатной температуре. В эксперименте использовался линейный детектор VANTEC и $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Пиростаннат висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ соответствует моноклинной ячейке *Pc* в α -фазе $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [31], $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ — орторомбической структуре *Pbam* [34]. Для уточнения структуры методом Ритвельда использовались начальные структуры этих фаз. Уточнение реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [35] и дало низкие R-факторы недостоверности (таблица, рис. 1).

Морфологические исследования, качественный и полуквантитативный элементарный состав были выполнены на Scanning electron microscope (SEM) Hitachi S5500 на полированной аргоном поверхности образца. Сканирование проводилось в различных микрообластях образца и дает идентичность результатов. Анализ микрофотографии композита BSFO/BFO (рис. 2) показал плотное, неравномерное распределение зерен $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, окруженных матрицей $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ и наличие пор. Форма зерен $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в виде пластинок темного цвета с усеченными углами и неровными краями. Подобная форма пластинок наблюдалась при синтезе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ гидротермальным методом со средним размером зерна 450 нм [36].

Наблюдаемый элементный состав фаз: Bi, Sn, Fe, O для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ (рис. 3, а) и Bi, Fe, O для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

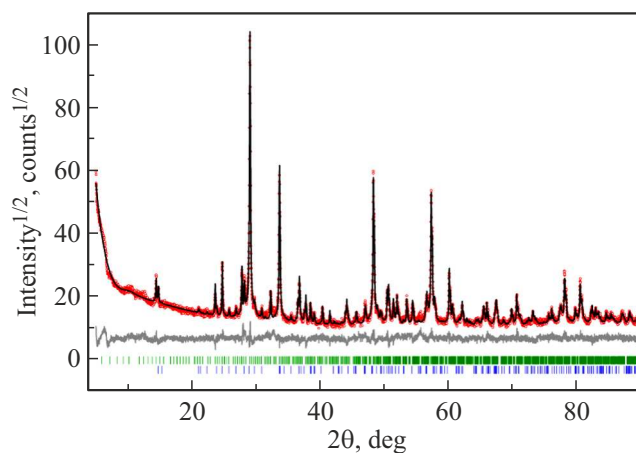


Рис. 1. Разностная рентгенограмма $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

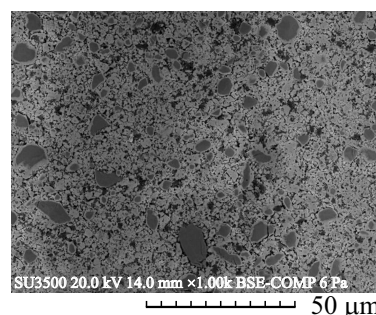


Рис. 2. Микрофотография $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

(рис. 3, б) указывают на хорошее качество композитного образца. Средний размер зерна составляет 1 μm [37].

Магнитоэлектрическое взаимодействие установлено из измерений индуцированной электрической поляризации в магнитных полях до 13 кОе. Термоэлектрическое напряжение на противоположных гранях образца регистрировалось мультиметром 34410A Agilent Technologies в температурном интервале 80–500 К. Исследования электрических свойств на постоянном токе выполнены двухзондовым методом на установке 34410A Agilent Technologies в температурной области 80–400 К.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Вольт-амперная характеристика (ВАХ)

Вольт-амперные характеристики BSFO/BFO обнаруживают гистерезис (рис. 4), который смещен по оси силы тока в результате наличия не скомпенсированного заряда, создаваемого дефектами в катионной и анионной подсистемах. Ширина петли гистерезиса ВАХ композитного соединения практически не меняется до 160 К (вставка рис. 4, а), от 200 К наблюдается рост, при $T = 360$ К имеет максимальное значение. С повышением температуры, после 360 К, гистерезис приобретает не

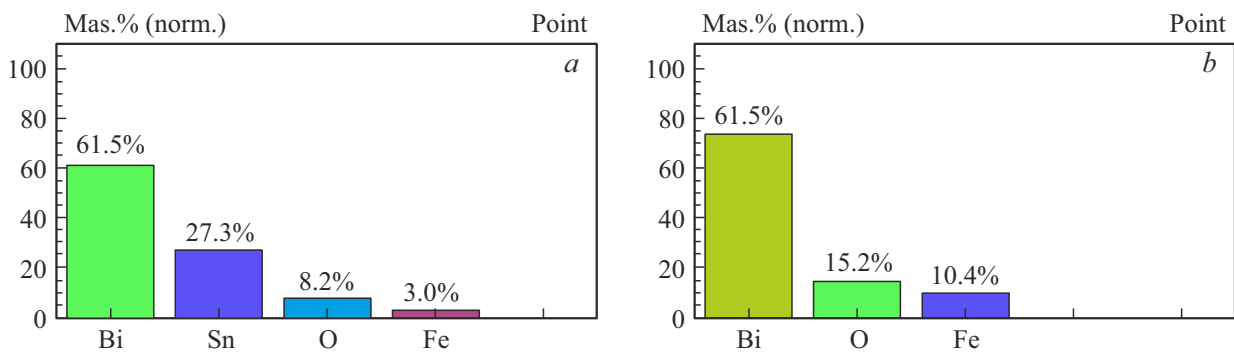


Рис. 3. Элементный состав фаз композита $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$: *a* — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$, *b* — $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

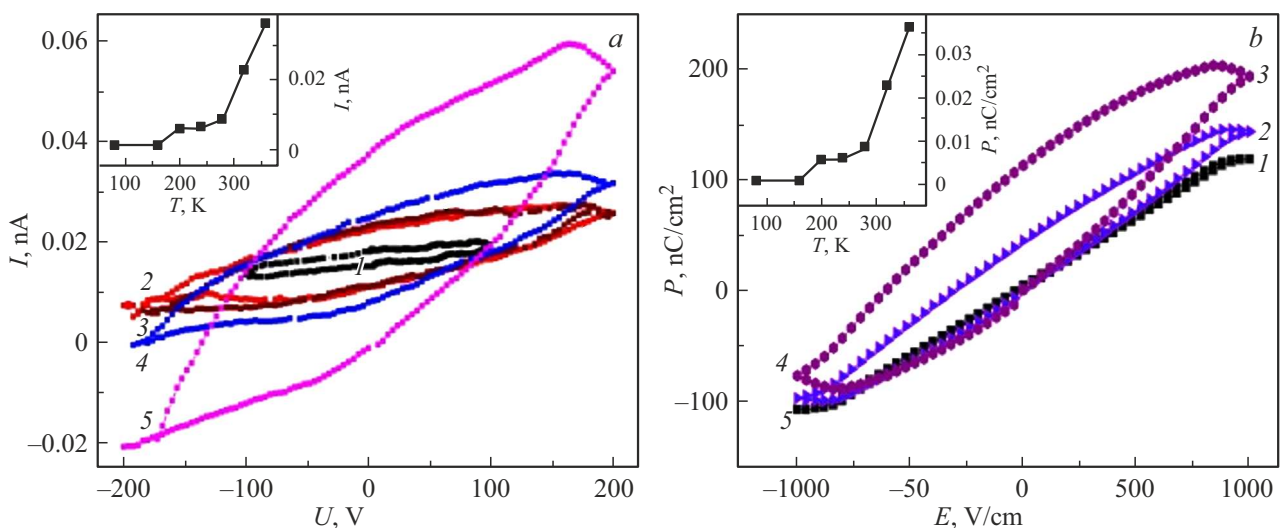


Рис. 4. *a* — вольт-амперная характеристика $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при различных температурах. Кривая 1 соответствует $T = 80$, 2 — 200, 3 — 240, 4 — 280, 5 — 320 К. На вставке представлена температурная зависимость ширины гистерезиса ВАХ $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. *b* — полевая зависимость остаточной поляризации $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при различных температурах. Кривая 1 соответствует $T = 80$, 2 — 300, 3 — 360 К. На вставке представлена температурная зависимость остаточной поляризации $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

симметричную форму. При 390 К появляется перетяжка гистерезиса, максимум ширины гистерезиса смещается к 100 В и при дальнейшем нагревании практически исчезает.

Гистерезис ВАХ обусловлен ферроэлектрической поляризацией рис. 4, *b*, создаваемой полярной связью Bi–O с неподеленной электронной парой на ионе висмута. Поляризация в муллите ниже температуры Нееля, обусловлена формированием неоднородного магнитного состояния и неподеленной электронной парой на ионе висмута. Гистерезис в области температур 80–160 К практически отсутствует, при 240–450 К остаточная поляризация растет по экспоненциальному закону (вставка рис. 4, *b*). Остаточная поляризация в нулевом поле обусловлена как станнатом, так и муллитом.

Согласно литературным данным [26], керамический $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ проявляет сегнетоэлектрические свойства, при комнатной температуре на частоте 10 Hz наблюдается

петля гистерезиса электрической поляризации. Форма петли зависит от размера зерна. Образцы с размером зерна 60 nm имеют закругленные концы петли, что объясняется большими токами утечки. Когда размер зерна более 200 nm, P–E петля при комнатной температуре не насыщена. Муллит с размером зерна 900 nm характеризуется остаточной поляризацией $P_r = \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и коэрцитивным полем $E_c = 19.5 \text{ kV}/\text{cm}$ в электрическом поле 60 kV/cm [26]. В других источниках [27] сообщается, что при комнатной температуре из-за токов утечки ферроэлектрический гистерезис не обнаруживается. P–E петля наблюдается при низких температурах $T = 250 \text{ K}$, на частоте 1 Hz, в области магнитного упорядочения муллита.

3.2. Магнитоэлектрический эффект

Магнитоэлектрическое взаимодействие BSFO/BFO установим из индуцированной электрической поляризации в магнитном поле. На рис. 5 представлена полевая

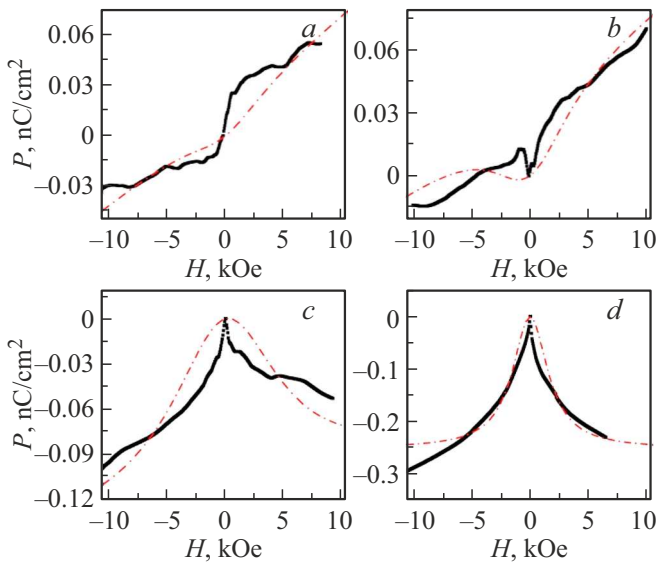


Рис. 5. Полевая зависимость поляризации $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при различных температурах. Штрих-пунктирные линии соответствуют теоретическим расчетам по формуле (1). $a - T = 100$, $b - 240$, $c - 280$, $d - 380$ К.

зависимость поляризации при температурах 100, 240, 280 и 380 К. Параметр магнитоэлектрического взаимодействия меняет знак в области температуры магнитного перехода в муллите.

Поляризация, индуцированная магнитным полем, описывается как

$$P = aH + b \frac{H^2}{1 + dH^2}, \quad (1)$$

где a, b, d — подгоночные параметры. Магнитоэлектрическое взаимодействие обусловлено спин-орбитальным взаимодействием с линейной зависимостью от поля и с квадратичной зависимостью от поля.

В интервале температур 100–240 К поляризация является нечетной функцией магнитного поля, связанная с неоднородным магнитным состоянием муллита. В работе [38] обнаружено, что для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ характерно неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение спинов с ферромагнитным порядком по одной из компонент спина.

В области температур 225–235 К наблюдается аномалия $\chi(T)$ в композитном соединении BSFO/BFO, которая вызвана магнитным фазовым переходом в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Величина остаточной намагниченности при нагревании уменьшается в четыре раза до $T = 100$ К с дальнейшим увеличением в 6 раз [37]. Полевая зависимость намагниченности BSFO/BFO в интервале температур 4–300 К обнаруживает гистерезис. Такое магнитное поведение композита объясняется в модели магнитных поляронов в антиферромагнитной матрице с учетом орбитальных угловых магнитных моментов. Отдельный электрон может создавать ферромагнитную микрообласть и ло-

кализироваться в ней, образуя феррон. Ферромагнитная микрообласть (радиус феррона) определяется конкуренцией между кинетической энергией носителей заряда и обменной энергией локализованных спинов. Примесные электроны в результате $s-d$ взаимодействия индуцируют неколлинеарную конфигурацию спинов в микрообласти. Обменная энергия уменьшается при нагреве в результате уменьшения корреляции между направлениями соседних спинов. При нагревании радиус ферронов увеличивается и в результате взаимодействия между электронами, захваченными кислородными вакансиями, возможно образование слабой намагниченности [39].

Поляризация в композите BSFO/BFO является нечетной функцией магнитного поля в окрестности $\alpha \rightarrow \beta$ структурного перехода при 360 К и обусловлена скоплением заряженных дефектов на кристаллографических границах. В пиростаннате висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ $\alpha \rightarrow \beta$ переход реализуется при $T = 400$ К [30]. С увеличением концентрации ионов железа температура перехода сдвигается в сторону низких температур. В $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_7$ $\alpha \rightarrow \beta''$ переход наблюдается при 350 К [40]. Пиростаннат висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_7$ имеет нецентросимметричную искаженную структуру [40], что создает предпосылки к возникновению электрической поляризации и, как следствие, магнитоэлектрического эффекта [41].

Линейный магнитоэлектрический эффект убывает с повышением температуры, так при температуре 100 К величина линейной компоненты составляет $5.6 \cdot 10^{-12}$, $4 \cdot 10^{-12}$ при $T = 240$ К, $1.8 \cdot 10^{-12}$ при $T = 280$ К и исчезает при $T = 380$ К. Линейный магнитоэлектрический эффект возможен в кристаллах без центра симметрии в парамагнитной фазе. Например, в молекулярных комплексах иттербия ионы иттербия во внешнем магнитном поле индуцируют электрическую поляризацию [42]. Линейный продольный магнитоэлектрический эффект, обнаруженный в монокристалле $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$,

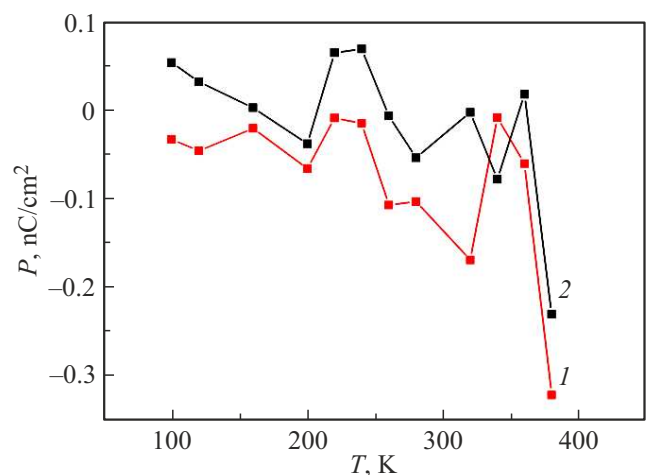


Рис. 6. Температурная зависимость поляризации $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Кривая 1 соответствует поляризации, измеренной в положительном магнитном поле, 2 — отрицательное магнитное поле.

отнесли к парамагнитным центрам [43]. Этот эффект вызван образованием квазищели в электронном спектре возбуждения оксидов висмута. В двумерных материалах (2D Dirac), например MoS_2 , линейный магнитоэлектрический эффект связывается с наличием „долин“ в спектре электронных возбуждений [44]. Эти результаты хорошо согласуются с теоретической моделью „долин“, описываемых топологическим инвариантом кривизны Берри [44].

На рис. 6 приведена температурная зависимость магнитоэлектрического эффекта в магнитном поле $+10 \text{ kOe}$ (кривая 1) и -10 kOe . Кривые имеют нелинейный вид, в области магнитного перехода в муллите $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ проявляется широкий максимум.

3.3. Термоэдс

На рис. 7 представлена температурная зависимость коэффициента термоэдс BSFO/BFO в температурном диапазоне 80–520 K при нагревании. Величина $\alpha(T)$ при температурах 253 и 310 K меняет знак, что говорит о смене типа носителей тока.

Максимум по абсолютной величине на температурной зависимости коэффициента термоэдс в области 115 K объясняется структурным фазовым переходом в пиростаннате висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$. Замещение ионов Sn^{4+} ионами Fe^{3+} индуцирует искажения кристаллической структуры, и рост концентрации ионов Fe^{3+} приводит к фазовым переходам типа смещения. Так в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ с концентраций $x = 0.2$ при $T = 140 \text{ K}$ обнаружен переход из моноклинной в триклинную симметрию [40]. Сдвиг температуры фазового перехода в композите BSFO/BFO в сторону меньших температур зависит от двух факторов. Это увеличение концентрации Fe^{3+} и сосуществование двух кристаллических структур с разными пространственными группами.

При температуре $T = 366 \text{ K}$ на кривой $\alpha(T)$ наблюдается широкая аномалия. Эта температура коррели-

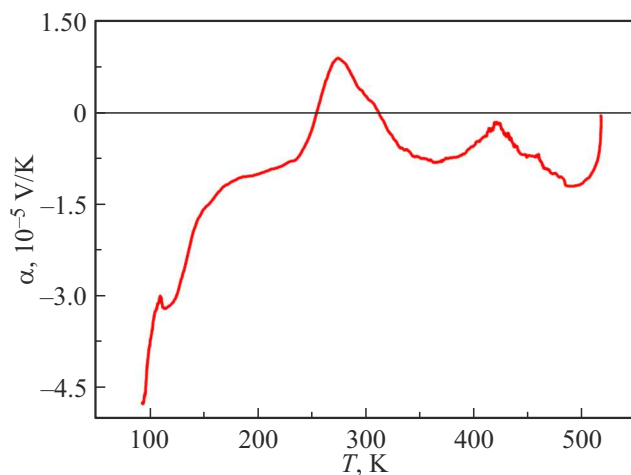


Рис. 7. Температурная зависимость термоэдс $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

рует с данными МЭ-эффекта и согласуется с началом $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в пиростаннате висмута. Максимум по абсолютной величине на кривой $\alpha(T)$ в интервале 480–515 K вызван структурным переходом связанным с исчезновением центра инверсии в пиростаннате висмута.

Величина термоэдс преимущественно имеет отрицательное значение. Железо-замещенный пиростаннат висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_7$ не меняет тип проводимости на всем интервале температур и имеет положительное значение термоэдс [45]. Смена знака коэффициента термоэдс по концентрации железа, возможно, обусловлена ростом кислородных вакансий в композите, что подтверждается увеличением остаточной намагниченности муллита в матрице пиростанната висмута по сравнению с поликристаллическим муллитом [37].

4. Заключение

Найден гистерезис ВАХ и максимальное значение ширины гистерезиса в области $\alpha-\beta$ перехода в пиростаннате висмута и дальнейшее его исчезновение. Определена взаимосвязь гистерезиса ВАХ композита BSFO/BFO с ферроэлектрической поляризацией муллита.

Обнаружен магнитоэлектрический эффект и найдены температурные области преобладания нечетной функции магнитного поля. Определена температура исчезновения линейного магнитоэлектрического эффекта в β -фазе $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$.

Установлена смена знака термоэдс, связанная со структурными переходами.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Jartych, T. Pikula, K. Kowal, J. Dzik, P. Guzdek, D. Czekaj. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 234 (2016).
- [2] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, R.V. Petrov, Y.V. Kiliba, F.I. Bukashev, A.Y. Smirnov, D.N. Eliseev. *Ferroelectr.* **280**, 199 (2002).
- [3] N.H. Duc, D.T. Huong Giang. *J. Alloy Compd.* **449**, 214 (2008).
- [4] D.T. Huong Giang, N.H. Duc. *Sensor Actuat. A-Phys.* **149**, 229 (2009).
- [5] S. Dong, J. Zhai, J.F. Li, D. Viehland, S. Priya. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103511 (2008).
- [6] X. Bai, Y. Wen, J. Yang, P. Li, J. Qiu, Y. Zhu. *J. Appl. Phys.* **111**, 07A938 (2012).
- [7] G. Srinivasan, S. Priya, N. Sun. *Composite magnetoelectrics: materials, structures, and applications*. Woodhead Publishing, Cambridge. (2015). 380 p.

- [8] M. Bibes, A. Barthelemy. *Nature Mater* **7**, 425 (2008).
- [9] J. Hu, Z. Li, J. Wang, C.W. Nan. *J. Appl. Phys.* **107**, 093912 (2010).
- [10] Z. Shi, C. Wang, X. Liu, C. Nan. *Chinese Sci. Bull.* **53**, 2135 (2008).
- [11] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthelemy, M. Bibes. *Annu Rev. Mater. Res.* **44**, 91 (2014).
- [12] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert. *Nature Mater.* **6**, 296 (2007).
- [13] L.W. Martin, Y.H. Chu, Q. Zhan, R. Ramesh, S.J. Han, S.X. Wang, M. Warusawithana, D.G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 172513 (2007).
- [14] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [15] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [16] J.P. Rivera. *J. Eur. Phys. B* **71**, 299 (2009).
- [17] J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H.E. Kim. *Jpn J. Appl. Phys.* **40**, 4948 (2001).
- [18] U. Laletsin, N. Padubnaya, G. Srinivasan, C.P. DeVreugd. *Appl. Phys. A* **78**, 33 (2004).
- [19] T.C. Han, W.L. Hsu, W.D. Lee. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 201 (2011).
- [20] M.D. Gerngross, J. Carstensen, H. Föll. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 379 (2012).
- [21] X. Liu, S. Liu, M.G. Han, L. Zhao, H. Deng, J. Li, Y. Zhu, L. Krusin-Elbaum, S. O'Brien. *Res. Lett.* **8**, 374 (2013).
- [22] A.A. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. *УФН* **188**, 12, 1288 (2018).
- [23] A. Kirsch, M.M. Murshed, F.J. Litterst, T.M. Gesing. *J. Phys. Chem. C* **123**, 5, 3161 (2019).
- [24] H. Koizumi, N. Niizeki, T. Ikeda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**, 495 (1964).
- [25] N.I. Zakharchenko. *Russ. J. Appl. Chem.* **73**, 2047 (2000).
- [26] Z.M. Tian, S.L. Yuan, X.L. Wang, X.F. Zheng, S.Y. Yin, C.H. Wang, L. Liu. *J. Appl. Phys.* **106**, 103912 (2009).
- [27] A.K. Singh, S.D. Kaushik, B. Kumar, P.K. Mishra, A. Venimadhav, V. Siruguri, S. Patnaik. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132910 (2008).
- [28] M. Kumar, K.L. Yadav. *J. Appl. Phys.* **100**, 074111 (2006).
- [29] Hui Shen, Li Shen, Zhonghai Lin, Meihua Li, Yanli Liu. *J. Alloys Compd.* **924**, 166535 (2022).
- [30] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, M.S. Molokeev. *ФТТ* **56**, 7, 1315 (2014).
- [31] L. Udod, S. Aplesnin, M. Sitnikov, O. Romanova, O. Bayukov, A. Vorotinov, D. Velikanov, G. Patrin. *Eur. Phys. J. Plus.* **135**, 776 (2020).
- [32] И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко. *Инноватика и экспертиза* **1**, 12, 40 (2014).
- [33] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 6, 593 (2012).
- [34] M.K. Verma, V. Kumar, T. Das, R.K. Sonwani, V.S. Rai, D. Prajapati, K. Sahoo, V.K. Kushwaha, A. Gupta, K. Mandal. *J. Miner. Mater. Char. Eng.* **9**, 444 (2021).
- [35] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [36] Jian-Tao Han, Yun-Hui Huang, Rui-Jie Jia, Guang-Cun Shan, Rui-Qian Guo, Wei Huang. *J. Cryst. Growth* **294**, 469 (2006).
- [37] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, D.A. Velikanov, M.N. Molokeev, O.B. Romanova, A.V. Shabanov. *JMMM* **559**, 169530 (2022).
- [38] K. Jindal, Sh. Ameer, M. Tomar, P.K. Jha, V. Gupta. *Mater. Today: Proc.* **47**, 8, 1637 (2021).
- [39] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [40] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova, M.N. Molokeev. *J. Alloys Compd.* **804**, 281 (2019).
- [41] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **179**, 887 (2009).
- [42] Jérôme Long, M.S. Ivanov, V.A. Khomchenko, E. Mamtontova, Jean-Marc Thibaud, Jérôme Rouquette, Mickaël Beaudhuin, Dominique Granier, Rute A.S. Ferreira, Luis D. Carlos, Bruno Donnadiou, Marta S.C. Henriques, José António Paixão, Yannick Guari, J. Larionova. *Science* **367**, 671 (2020).
- [43] V.I. Nizhankovskii, A.I. Kharkovskii, V.G. Orlov. *Ferroelectrics* **279**, 157 (2002).
- [44] Jieun Lee, Zefang Wang, Hongchao Xie, Kin Fai Mak, Jie Shan. *Nature Mater.* **16**, 887 (2017).
- [45] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova. *Ceram. Int.* **47**, 1704 (2021).

Редактор К.В. Емцев