

# 08 Особенности магнитного поведения наноматериалов на основе ферритов висмута

© Н.А. Ломанова, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

В работе изучены магнитные свойства нанокристаллических материалов на основе перовскитоподобного ( $\text{BiFeO}_3$ ) и муллитоподобного ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) ферритов висмута. Образцы  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  синтезированы методом растворного горения и имеют средние размеры кристаллитов  $48 \pm 2$  и  $60 \pm 3$  nm, соответственно. При комнатной температуре они находятся в магнитоупорядоченном состоянии и имеют более высокую суммарную намагниченность по сравнению с литературными данными о наноматериалах аналогичного состава, которая, при этом, выше у материала на основе  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Оба материала имеют похожий характер экспериментальных зависимостей намагниченности от температуры и их анализ может быть выполнен с использованием модели Хилла. Показано, что представленная модель полезна для прогнозирования температурного поведения намагниченности ферритов висмута различной структуры и представляет интерес в сфере разработки перспективных магнитных сред.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, глицин-нитратное горение, магнитные свойства, модель Хилла.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59580.6517PA

## 1. Введение

Ферриты висмута,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , представляют интерес для различных областей наноэлектроники, поскольку являются полупроводниками, перспективными магнитными материалами, в частности, мультиферроиками. Важно, что перовскитоподобный ортоферрит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) — высокотемпературный мультиферроик, имеющий температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние выше комнатной (температура Нееля  $T_N = 640$  К [1]), что позволяет использовать этот материал при нормальных условиях.

Объемный  $\text{BiFeO}_3$  является антиферромагнетиком и обладает пространственной модуляцией намагниченности (спиновая циклоида с периодом  $\lambda_C = 62$  nm), подавление которой является одной из важных технологических задач и происходит, в частности, при уменьшении размеров частиц [2,3]. Феррит висмута  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеет муллитоподобную структуру и в объемном виде ниже комнатной температуры является антиферромагнетиком с  $T_N = 237\text{--}265$  К [4]. Слабый ферромагнетизм в этих материалах возникает из-за сдвига антиферромагнитных подрешеток железа и реализации обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория [5,6].

О перспективах использования наноматериалов на основе ферритов висмута существует много работ (см. обзор [2] и ссылки в нем). В наноразмерной форме эти материалы обладают повышенным магнитным откликом [3,7,8]. Это вызвано размерными и поверхностными эффектами в нанокристаллах, проявляющимися в увеличении общей намагниченности за счет сдвига спинов на поверхности частиц.

При переходе в наноразмерную область повышается роль размерных и поверхностных эффектов наночастиц, которые сильно влияют на свойства и зависят от технологии получения этих материалов [2,3,8]. Такие возможности, как управление функциональным откликом, в частности, магнитным поведением ферритов висмута [8], посредством изменения состава, морфологии и химической предыстории исходной композиции, позволяет этой области материаловедения активно развиваться на протяжении десятилетий.

Изучение температурного поведения намагниченности важно для понимания процессов, происходящих в этих материалах, поскольку оно открывает возможность для управления магнитными характеристиками до температур, превышающих комнатную. Целью работы было исследование магнитных характеристик нанокристаллических ферритов висмута,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , и анализ полученных данных с помощью теоретической модели, позволяющей прогнозировать температурное поведение намагниченности ферритов висмута различной структуры.

## 2. Синтез и характеристика образцов

Образцы  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  синтезированы методом глицин-нитратного горения. Подробно методика синтеза описана в работах [7–9]. Фазовый состав образцов определен на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгеновские дифрактограммы образцов приведены на рис. 1, а. Согласно данным РФА, основные продукты в образцах изоструктурны ромбоэдрической

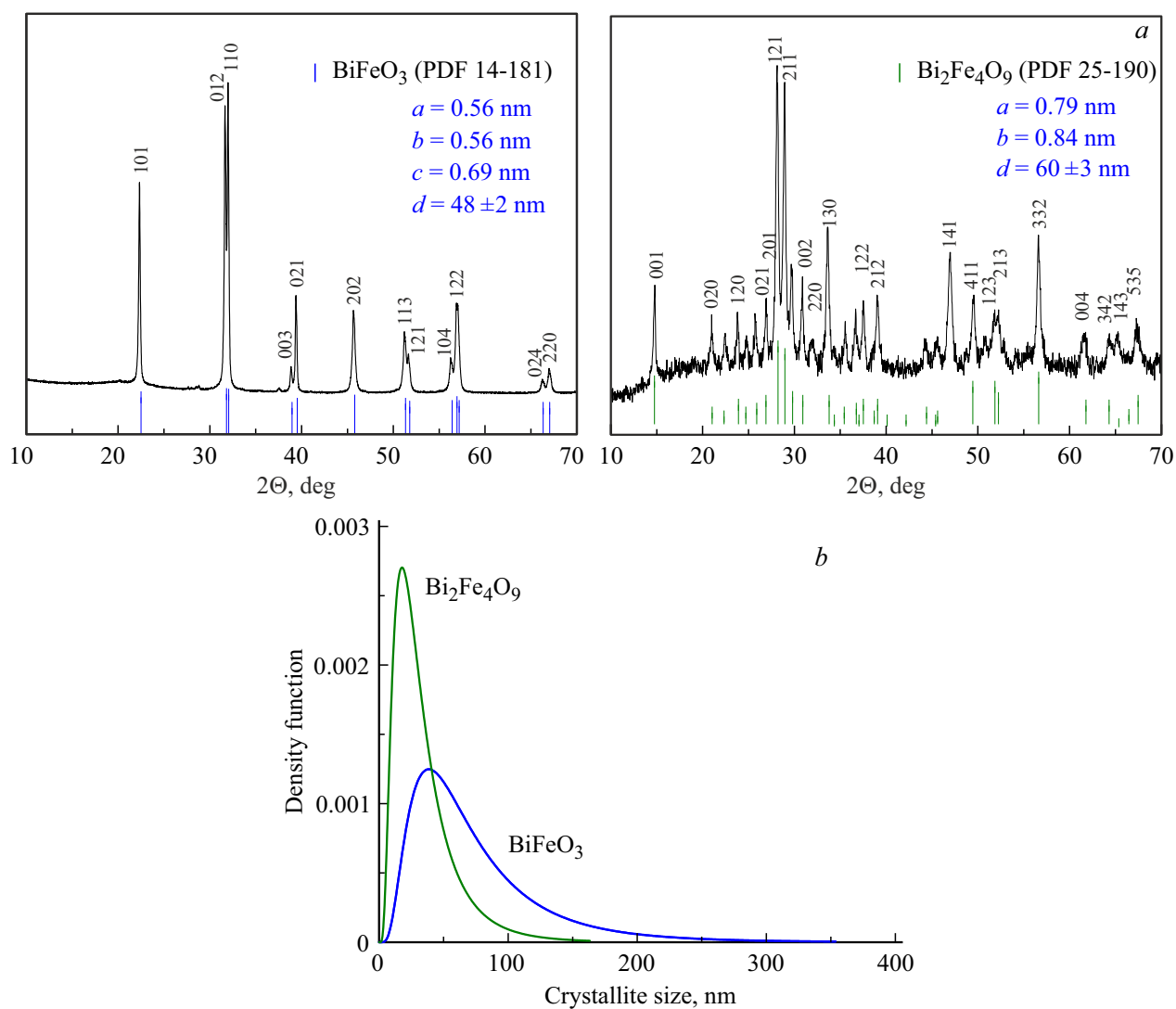


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и распределение кристаллитов по размерам (б).

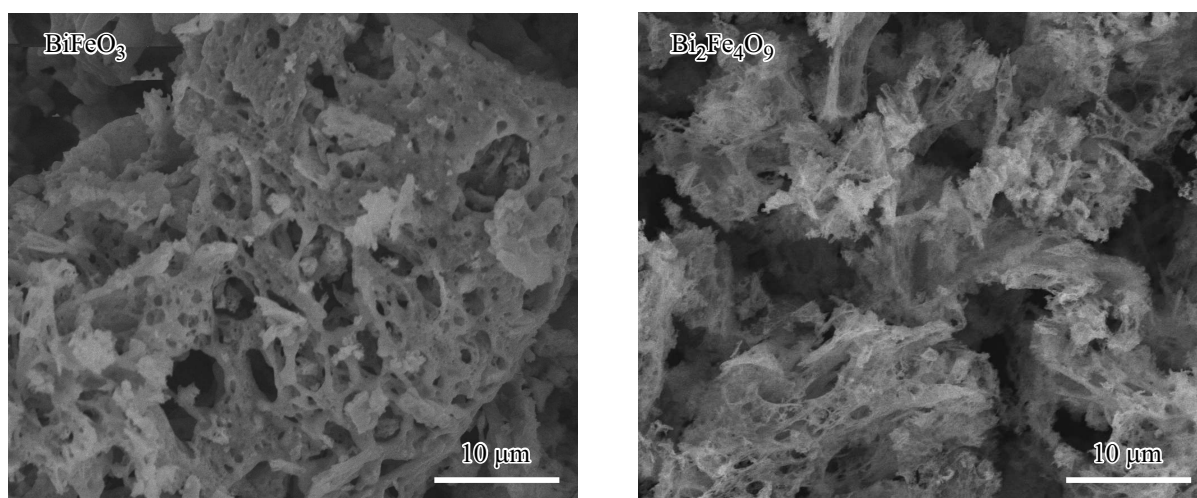


Рис. 2. SEM-изображения полученных материалов.

фазе  $\text{BiFeO}_3$  (PDF 14-181) и орторомбической фазе  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (PDF 25-90), примесных фаз не зафиксировано. Средний размер кристаллитов, определенный по основным рефлексам  $\text{BiFeO}_3$  (012/110) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (121/211), приведен на рис. 1, *a*. Распределение кристаллитов по размерам определялось в приближении логнормального закона распределения в программном комплексе SmartLab по модели Halder-Wagner и приведено на рис. 1, *b*. Микроструктура полученных материалов приведена на рис. 2 и определялась на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200. Определено, что полученные порошки представляют собой пористые агрегаты частиц, сформировавшиеся в результате интенсивного газообразования при горении исходных композиций.

Полевые и температурные зависимости намагниченности  $M$  измерялись на вибрационном магнитометре системы PPMS (Quantum Design). Зависимости  $M(H)$  определялись при 300 К. Зависимости  $M(T)$  измерены при внешнем магнитном поле 100 Ое.

### 3. Результаты магнитных исследований

Кривые намагничивания  $M(H)$  обоих материалов, представленные на рис. 3, имеют гистерезис при комнатной температуре, что свидетельствует об их магнитоупорядоченном состоянии. Форма петли гистерезиса  $\text{BiFeO}_3$  имеет тип „осиной талии“. Такой тип характерен для смеси многодоменных и однодоменных частиц с преобладающей многодоменной фазой [10], что согласуется с распределением частиц по размерам (рис. 1, *b*).

Кривые  $M(H)$  не выходят на насыщение, хотя кривая  $\text{BiFeO}_3$  близка к этому, что указывает на наличие суперпарамагнитного вклада в общий магнитный отклик образцов. Как свидетельствует распределение кристаллитов по размерам (рис. 1, *b*), порошки представляют собой ансамбль наночастиц различной дисперсности. Мелкодисперсная фракция в образцах может быть образована либо веществом рентгеноаморфной части продукта синтеза, либо областями поверхности частиц. Ненасыщающее поведение петли предполагает наличие конкурирующих антиферромагнитных взаимодействий в наночастицах ферритов висмута, имеющих упорядоченное АФМ-ядро и некомпенсированные спины на поверхности [11].

Можно видеть, что образец  $\text{BiFeO}_3$  имеет меньшую суммарную намагниченность по сравнению со вторым образцом. Помимо влияния состава (меньшее количество магнитных катионов), более слабый магнитный отклик образца  $\text{BiFeO}_3$  связывается с наличием спиновой циклоиды, подавляющей намагниченность. Хотя, как показано в предыдущей работе [12], эта магнитная структура сохраняется и в наночастицах ортоферрита висмута со средним размером кристаллитов  $d > \lambda_c$ , поскольку существует распределение частиц по размерам. Следует

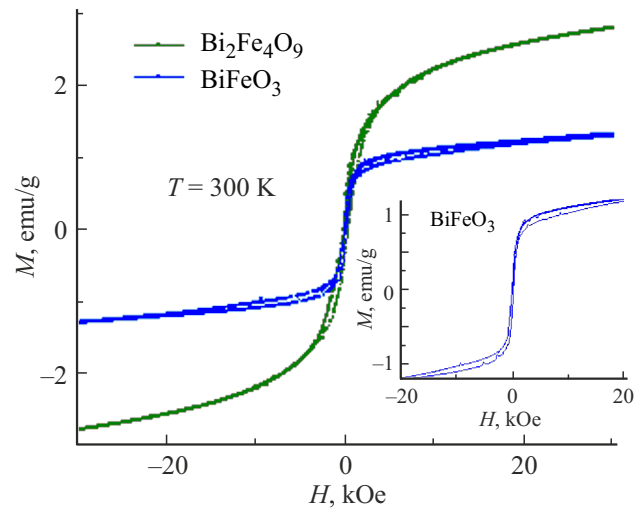


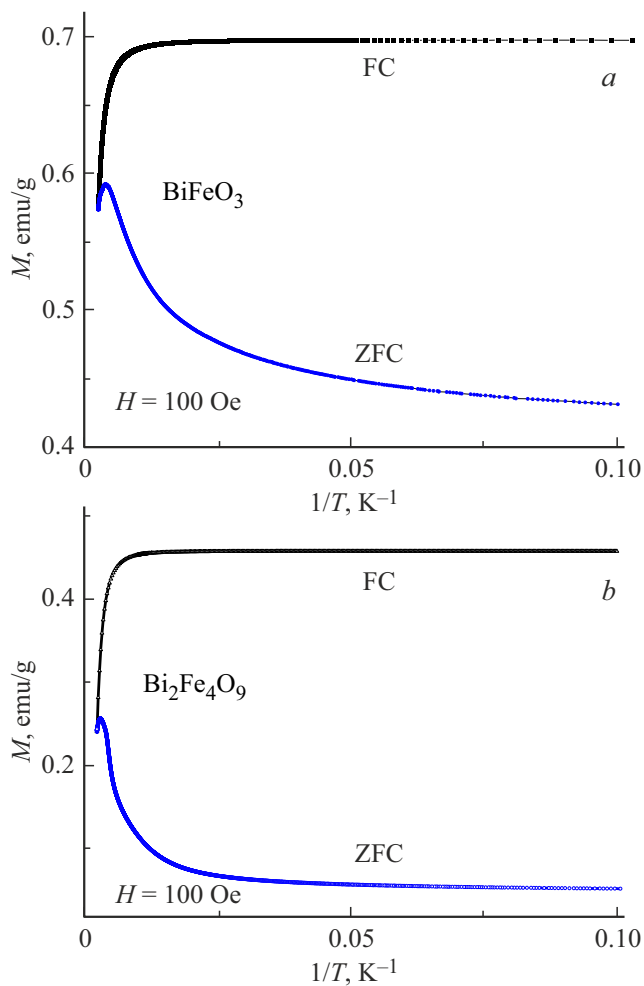
Рис. 3. Зависимости намагниченности  $M$  образцов от внешнего магнитного поля  $H$ . На вкладке кривая  $M(H)$   $\text{BiFeO}_3$ , измеренная при 300 К в малых полях.

отметить, что величина  $M$  обоих образцов больше по сравнению с материалами аналогичного состава с близкими значениями  $d$ , указанными в работах [3,13,14] при той же величине  $H$ . Большие значения  $M$  в таких образцах фиксируются обычно при размере частиц менее 15–20 nm [3,15]. В нашем эксперименте при 300 К и 20 kOe зафиксированы значения  $M = 1.2$  и 2.5 emu/g для  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , соответственно.

На рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности образцов, построенные для более детального обсуждения, в координатах Арениуса. Можно видеть, что для материалов различной структуры ход экспериментальных зависимостей намагниченности аналогичен и может быть описан в рамках одной теоретической модели. Вблизи низких значений аргумента (около комнатной температуры) кривые FC/ZFC имеют типичное для нанопорошком расхождение. Обнаружено, что кривые FC можно эффективно аппроксимировать с помощью функции Хилла (1). Такое совпадение представляется очевидным, поскольку процесс изменения намагниченности определяется температурой и взаимодействием соседних наночастиц материала, напоминающем образование или разрушение связи между ближайшими соседними гранулами, что типично также и для некоторых биологических объектов. Подгоночные параметры в этом случае можно использовать для количественной характеристики магнитных свойств материалов различного состава

$$M(x) = M_m \frac{x^n}{k^n + x^n}, \quad (1)$$

где  $M$  — намагниченность,  $M_m$  — максимальное значение, достигаемое  $M$  с ростом температуры,  $x = 1/T$  — обратная температура,  $n$  — коэффициент Хилла,  $k$  — константа, определяющая значение функции на половине ее высоты.



**Рис. 4.** Зависимости намагниченности образцов  $\text{BiFeO}_3$  (a) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (b) от обратной температуры.

Кривая FC образца  $\text{BiFeO}_3$  (рис. 4, a) аппроксимирована моделью Хилла со следующим набором параметров:  $M_m = 0.7$ ,  $k = 0.001$ ,  $n = 2.32$ . Для образца  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (рис. 4, b) использованы следующие параметры:  $M_m = 0.46$ ,  $k = 0.002$ ,  $n = 3.29$ . Можно видеть, что большая величина  $M_m$  при повышении температуры достигается в материале на основе  $\text{BiFeO}_3$ , имеющем меньшее среднее значение  $d$ . При этом, для этого образца характерно также меньшее значение  $n$ , которое характеризует формирование суммарного магнитного отклика и резкость падения FC/ZFC намагниченности с ростом температуры вследствие того, что в материале больше несвязанных магнитных моментов. Это согласуется с его более широким распределением кристаллитов по размерам (рис. 1, b), свидетельствующем, что в образце  $\text{BiFeO}_3$  большее содержание ультрадисперсной фракции.

Ход кривых FC указывает, что магнитное поле упорядочивает магнитные моменты частиц и они выстраиваются по полю. Температура оказывает разупорядочивающее действие на суммарный магнитный момент в локальном окружении более крупных частиц. При

дальнейшем уменьшении обратной температуры возникает эффект разупорядочения ориентации магнитных моментов, приводящий к уменьшению намагниченности.

Поведение кривых ZFC показывает, что в низкотемпературной области соседние взаимодействующие частицы находятся в состоянии с минимумом энергии, т.е. их суммарные магнитные моменты скомпенсированы (антипараллельная ориентация). С увеличением температуры происходит разупорядочивание магнитных моментов частиц меньшего размера, и суммарная намагниченность ансамбля наночастиц возрастает.

ZFC-зависимости, отстроенные в координатах Аррениуса, далеки от линейности, что свидетельствует о нелинейном характере взаимодействия соседних наночастиц. Для обоих образцов эти зависимости достигают максимума в области низких значений аргумента, т.е. высоких температур. При дальнейшем увеличении температуры, зависимости претерпевают падение. Так, для  $\text{BiFeO}_3$  температура, после достижения которой начинается нисходящий тренд в поведении экспериментальной зависимости, равна 250 К. Для образца  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  эта температура достигает 300 К. Эта особая точка на зависимостях, по-видимому, характеризует начало трансформации магнитных свойств в парамагнитное состояние. В эксперименте зафиксировано разное распределение по размерам кристаллитов в этих образцах (рис. 1, b). Более широкое распределение для образца  $\text{BiFeO}_3$  объясняет нахождение части его вещества в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре.

Таким образом, построение Аррениуса функции намагниченности образцов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  позволяет выявить наличие максимума, характеризующего начало перехода этих материалов в парамагнитное состояние. Зависимость FC от обратной температуры удастся количественно описать моделью Хилла, параметры которой позволяют сравнивать магнетики различного состава и структуры.

## 4. Заключение

Методом глицин-нитратного горения синтезированы нанокристаллические материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с размерами кристаллитов 48 и 60 nm. Образцы обладают магнитным порядком при комнатной температуре и более высокой намагниченностью по сравнению с материалами аналогичного состава. При 300 К и 20 kOe значения намагниченности для  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  составляют 1.2 и 2.5 emu/g, соответственно. Показано, что температурное поведение намагниченности количественно описывается моделью Хилла, параметры которой выявляют отличия в величинах достигаемой максимальной величины намагничивания и характере связывания магнитных моментов. Полученный результат позволяет прогнозировать магнитное поведение материалов на основе ферритов висмута различной

структуры при повышении температуры, что полезно для создания новых магнитных сред.

## Благодарности

Авторы благодарят Волкова Михаила Павловича (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за магнитометрию образцов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.P. Акбашев, A.P. Кауль. Успехи химии **80**, 12, 1211 (2011).
- [2] J. Wu, Zh. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang. Progr. Mat. Sci. **84**, 335 (2016).
- [3] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. Nano Lett. **7**, 766 (2007).
- [4] M. Pooladi, I. Sharifi, M. Behzadipour. Ceram. Int. **46**, 18453 (2020).
- [5] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
- [6] T. Moriya. Phys. Rev. B **120**, 91 (1960).
- [7] N.A. Lomanova, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, S.G. Yastrebov, K. Kenges, V.L. Ugolkov, A.V. Osipov, Siyuan Tao, I.V. Buryanenko, V.G. Semenov. Inorg. Chem. Commun. **161**, 112109 (2024).
- [8] N.A. Lomanova, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. Ferroelectrics **569**, 1, 240 (2020).
- [9] A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, E.V. Kudyukov, T.Yu. Zhulanova, A.E. Permyakova, O.V. Russkikh. Nanosyst.: Phys. Chem. Math. **14**, 571 (2023).
- [10] T. Magno de Lima Alves, B.F. Amorim, M.A. Morales Torres, C.G. Bezerra, S.N. de Medeiros, P.L. Gastelois, L.E. Fernandez Outon, W.A. de Almeida Macedo. RSC Adv. **7**, 22187 (2017).
- [11] N.S. Parvathy, R. Govindaraj. Sci. Rep. **12**, 4758 (2022).
- [12] N.E. Gervits, A.V. Tkachev, S.V. Zhurenko, A.V. Gunbin, A.V. Bogach, N.A. Lomanova, D.P. Danilovich, I.S. Pavlov, A.L. Vasiliev, A.A. Gippius. Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 37, 25526 (2023).
- [13] S.A.N.H. Lavasani, O. Mirzaee, H. Shokrollahi, A.K. Moghadam, M. Salami Ceram. Int. **43**, 12120 (2017).
- [14] Q. Zhang, W. Gong, J. Wang, X. Ning, Zh. Wang, X. Zhao, W. Ren, Zh. Zhang. J. Phys. Chem. C **115**, 25241 (2011).
- [15] O.V. Proskurina, K.I. Babich, S.M. Tikhanova, K.D. Martinson, V.N. Nevedomskiy, V.G. Semenov, R.Sh. Abiev, V.V. Gusarov. Nanosystems: Phys. Chem. Math. **15**, 3, 369 (2024).

Редактор К.В. Емцев