

06.1

Магнитные характеристики нанокompозита на основе ферритов висмута

© И.В. Плешаков, М.П. Волков, Н.А. Ломанова[¶], Ю.И. Кузьмин, В.В. Гусаров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2020 г.

В окончательной редакции 27 июля 2020 г.

Принято к публикации 27 июля 2020 г.

Изучены процессы намагничивания нанокompозита $\text{BiFeO}_3\text{--Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученного методом глицин-нитратного горения. Показано, что магнитные характеристики индивидуальных соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и композита существенно различаются. Новые свойства синтезированного вещества связываются с наличием обменного взаимодействия на границах раздела между фазами.

Ключевые слова: магнитные свойства, железосодержащие сложные оксиды висмута, нанокompозиты.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50192.18414

Среди тех областей физики конденсированных сред, которые ориентированы на создание новых магнитных материалов, в последнее время выделилось направление, посвященное исследованию многофазных систем, состоящих из соединений с разным типом магнитного порядка [1–5]. Так, в работах [1,2] сообщается о том, что нанокompозиты на основе перовскитоподобного ортоферрита висмута BiFeO_3 и муллитоподобного феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ демонстрируют эффекты, связанные с обменным взаимодействием на границе раздела этих фаз. Вопросы об особенностях их формирования, природе взаимодействия и деталях механизма связи между их магнитными подсистемами сейчас широко обсуждаются в научной литературе.

Целью настоящей работы является проведение сравнительного анализа магнитных характеристик нанокompозита $\text{BiFeO}_3\text{--Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, отдельных соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, а также их смеси, полученных описанным далее способом.

Образцы синтезировались методом глицин-нитратного горения с использованием в качестве исходных реагентов нитрата висмута, нитрата железа и глицина. Продукты горения подвергались термообработке последовательно при 350 и 550°C, на каждом этапе в течение одного часа (аналогично методике, описанной в [6]). Соотношение реагентов подбиралось таким образом, чтобы получить либо индивидуальные соединения BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, либо состав $\text{BiFeO}_3\text{--Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с массовым соотношением $\text{BiFeO}_3\text{:Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 = 1\text{:}1$. Кроме того, в этом же соотношении из индивидуальных соединений BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ была приготовлена механическая смесь. Далее для повышения качества кристаллизации все образцы дополнительно термообработывались при 650°C в течение 20 min.

Фазовый состав этих материалов определялся на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (CuK_α -излучение). Рентгеновские дифрактограммы образцов композита и

смеси представлены на рис. 1. В целом фазовый состав всех образцов соответствовал заданному синтезом. На дифрактограммах образцов композита и смеси фиксируются только рефлексы фаз BiFeO_3 (PDF 14-181)

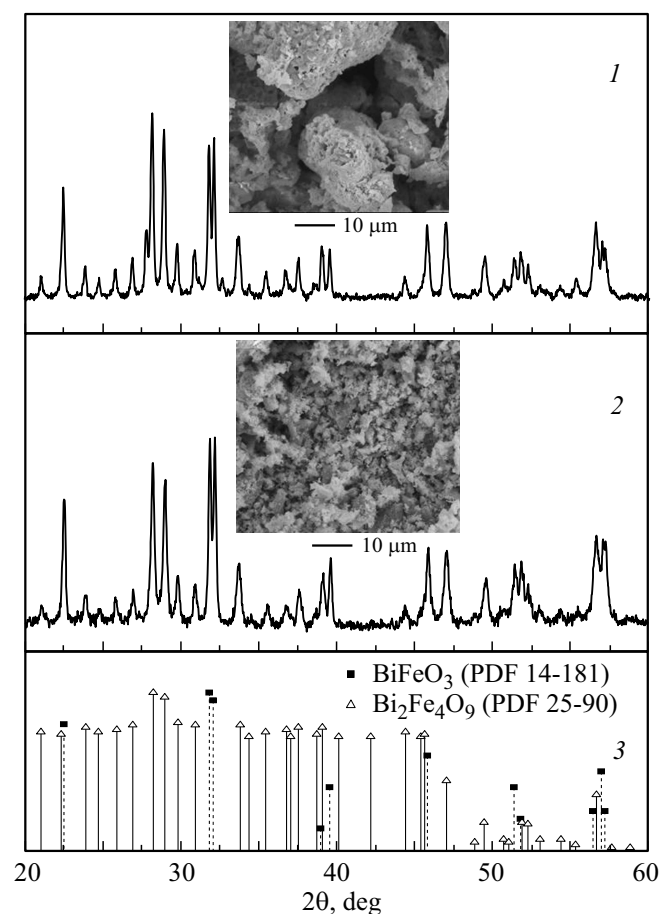


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композита (1) и смеси (2), штрих-диаграммы фаз BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (3). На вставках приведены СЭМ-изображения.

Размерные характеристики образцов

Образец	d , nm		D , μm
	BiFeO_3	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	—	60 ± 3	0.6 ± 0.1
BiFeO_3	70 ± 2	—	0.2 ± 0.1
Смесь	62 ± 3	37 ± 4	0.3 ± 0.1
Композит	70 ± 2	75 ± 2	1.0 ± 0.1

и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF 25-90), параметры элементарных ячеек которых во всех образцах совпадают с литературными данными [1,6,7]. В образце на основе BiFeO_3 были обнаружены следы примесей (например, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\sim 5\%$), не вносящих существенного вклада в величину полной намагниченности [3]. Средние размеры кристаллитов d всех синтезированных образцов, определенные по формуле Шеррера, приведены в таблице, из которой видно, что они имеют небольшие различия, зависящие от фазового состава, что может быть связано с технологически обусловленными пространственными ограничениями роста.

Микроструктура и элементный состав исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементного энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 с приставкой EDAX. Было установлено, что порошки синтезированных веществ состоят из пористых агрегатов (см. вставки к рис. 1). Средний размер частиц D , определенный по СЭМ-изображениям образцов в программном комплексе ImageJ, приведен в таблице. В состав частиц, таким образом, входит значительное количество нанокристаллов (от нескольких десятков до нескольких тысяч). Анализ элементного состава по площади образцов показал, что в пределах погрешности метода соотношение элементов $\text{Bi}:\text{Fe}$ соответствует номинальному.

Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра PPMS Quantum Design, на котором для всех образцов были получены кривые намагничивания $M(H)$ (M — удельная намагниченность, H — напряженность магнитного поля) при температурах $T = 5$ и 300 К.

Результаты экспериментов для индивидуальных соединений, BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, показаны на рис. 2. Видно, что у $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 2, кривые 1 и 2) намагниченность значительно больше, чем у BiFeO_3 (рис. 2, кривые 3 и 4), который, как известно, имеет пространственно-модулированную антиферромагнитную спиновую структуру с периодом циклоиды $\lambda_c \approx 62$ nm [8]. В нашем случае средний размер кристаллитов оказывается близким к критическому ($d \sim \lambda_c$, см. таблицу), т.е. циклоида должна частично разрушаться или искажаться. Как следствие, BiFeO_3 демонстрирует лишь небольшой магнитный отклик, по интенсивности практически одинаковый при обеих температурах, что соответствует

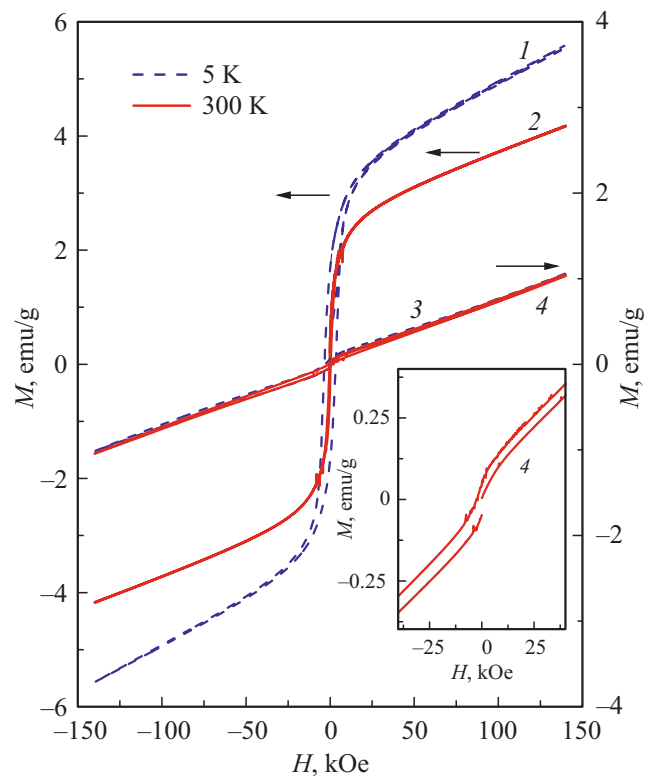


Рис. 2. Кривые намагничивания индивидуальных веществ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1, 2) и BiFeO_3 (3, 4). На вставке — особенности петли $M(H)$ BiFeO_3 в малых полях при 300 К.

данным ряда других работ [3–6,9]. На вставке к рис. 2 приведена кривая $M(H)$ ортоферрита висмута в малых полях при 300 К.

Согласно [10], магнетизм нанокристаллов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ сильно зависит от d , причем считается, что объем кристаллитов упорядочивается антиферромагнитно (с достаточно высокой температурой Нееля), а моменты ионов оболочки образуют спиновое стекло. В нашем случае (рис. 2, кривые 1 и 2) кривые намагничивания этого образца при $T = 5$ и 300 К подобны, что дает основание считать его магнитную структуру неизменяющейся в широком интервале температур (от гелиевой до комнатной). Наблюдавшееся здесь наибольшее значение намагниченности M_{max} (при $T = 5$ К и $H = 15$ kOe) существенно ниже намагниченности насыщения, рассчитанной для парамагнетика с известной для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ концентрацией ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии с полностью замороженным орбитальным моментом, т.е. упорядочение этого вещества действительно предполагает наличие разориентированных спинов.

Как показывает рис. 3, кривые $M(H)$ смеси (рис. 3, кривые 1 и 2) и суммы кривых (рис. 3, кривые 1-1 и 2-1), определенных для индивидуальных соединений при 5 и 300 К, практически совпадают (у смеси следует отметить только несколько увеличенное значение M_{max}). Совершенно иной результат был получен для нанокompозита (рис. 3, кривые 3 и 4). Видно, что при обеих

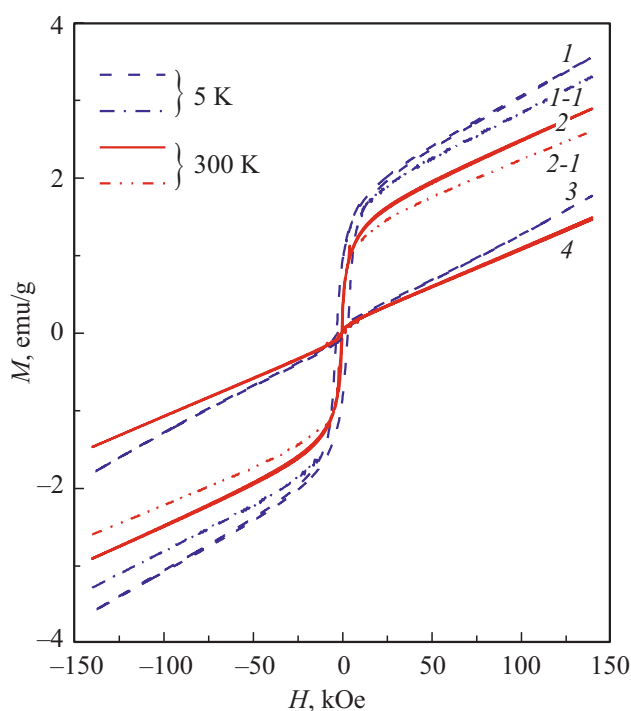


Рис. 3. Кривые намагничивания смеси (1, 2) и композита (3, 4). Кривые 1-1 и 2-1 получены сложением кривых $M(H)$ индивидуальных соединений с соответствующей весовой поправкой.

температурах кривые намагничивания этого образца функционально отличаются от соответствующих кривых смеси и обладают практически идеальным подобием кривым $M(H)$, зарегистрированным для BiFeO_3 (рис. 2, кривые 3 и 4), но со значительно большим M_{\max} (обратим внимание на характерный излом петли в малых полях). В качестве физического механизма, объясняющего данный эффект, может быть предложен имеющий обменную природу частичный перенос магнитного состояния от BiFeO_3 на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ через границу между ними. Предлагаемая модель аналогична использованной в [1], где рассматривалось взаимодействие между магнитными моментами $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и локальными нескомпенсированными моментами на границе антиферромагнетика BiFeO_3 , опосредованное интерфейсом в виде спинового стекла. Различие состоит в том, что в [1] изучался материал, имеющий состав с небольшим содержанием $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с кристаллитами значительно меньших размеров d , чем у кристаллитов BiFeO_3 . В нем также было зарегистрировано изменение магнитных характеристик, однако в нашем случае эффект взаимодействия проявился значительно сильнее и предположительно представлял собой распространение магнитного состояния одной из фракций на больший объем.

В нанокompозите межфазный контакт происходит между нанообъектами (кристаллитами BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) с характерным размером d , что и определяет значительное изменение магнитного отклика данного материала (рис. 3, кривые 3 и 4). В противоположность

этому в смеси соприкасаются преимущественно большие частицы с размерами D , и возникающее изменение $M(H)$ выражено очень слабо (рис. 3, кривые 1 и 2). Как уже отмечалось выше, в композитном материале кривые $M(H)$ строго подобны таким же кривым для BiFeO_3 (рис. 2, кривые 3 и 4), но при разных T они различаются по величине M_{\max} (рис. 3, кривые 3 и 4). Хотя конкретный механизм этого не вполне ясен, можно допустить, что параметры взаимодействия магнитных фракций зависят от температуры.

Качественная модель, принятая в работе для объяснения магнитных характеристик нанокompозита $\text{BiFeO}_3-\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, конечно, пока остается гипотетической, однако явления, обнаруженные нами экспериментально, убедительно показывают, что данный материал, по крайней мере для случая использованной технологии изготовления и при сравнимом объеме составляющих его фаз, проявляет необычные магнитные свойства, интересные с точки зрения физики и, возможно, полезные для практики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Maity T., Goswami S., Bhattacharya D., Roy S. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. N 10. P. 107201.
- [2] Maity T., Roy S. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 494. P. 165783.
- [3] Ortiz-Quinonez J.-L., Pal U., Villanueva M.S. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. N 10. P. 6152–6160. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00755
- [4] Lomakin M.S., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121064. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.121064
- [5] Беспрозванных Н.В., Еришов Д.С., Синельщикова О.Ю. // ЖОХ. 2019. Т. 89. В. 12. С. 1955–1960. DOI: 10.1134/S1070363219120211
- [6] Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Ugolkov V.L., Panchuk V.V., Semenov V.G., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. N 2. P. 17. DOI: 10.1007/s11051-018-4125-6
- [7] Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I., Proskurina O.V., Tugova E.A., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. N 4. P. 428–437. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
- [8] Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Streichele E. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 23. P. 4835–4846. DOI: 10.1088/0022-3719/15/23/020
- [9] Ortiz-Quinonez J.L., Diaz D., Zumeta-Dube I., Arriola-Santamaria H., Betancourt I., Santiago-Jacinto P., Nava-Etzana N. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. N 18. P. 10306–10317. DOI: 10.1021/ic400627c
- [10] Tian Z.M., Yuan S.L., Wang X.L., Zheng X.F., Yin S.Y., Wang C.H., Liu L. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. N 10. P. 103912. DOI: 10.1063/1.3259392