

08.1

Особенности взаимодействия нанокластеров BiFeO_3 , синтезированных методом растворного горения

© С.Г. Ястребов, Н.А. Ломанова

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

Поступило в Редакцию 27 июня 2020 г.

В окончательной редакции 15 сентября 2020 г.

Принято к публикации 15 сентября 2020 г.

Описаны особенности намагничивания нанокластеров BiFeO_3 с размерами около 50 нм, синтезированных в условиях растворного горения. Показано, что при синтезе с различным видом органического топлива магнитный отклик нанокластеров может существенно изменяться. При использовании винной кислоты магнитное поведение материала может быть описано моделью невзаимодействующих частиц, а при использовании сахарозы может быть использована модель агрегированных частиц с аморфной или фрактальной магнитной оболочкой.

Ключевые слова: магнитные материалы, ортоферрит висмута, нанокластеры.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.01.50448.18437

Перовскитоподобные мультиферроики привлекают внимание исследователей в связи с их примечательными магнитными и электрофизическими свойствами, о чем свидетельствуют многочисленные работы [1–15]. Ортоферрит висмута (BiFeO_3) является мультиферроиком с высокими температурами магнитного ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1103$ К) упорядочения, что позволяет использовать материалы на его основе при температурах выше комнатной [1]. Одним из перспективных направлений их использования являются устройства хранения и обработки данных [1,3]. Проблемой объемных материалов является подавление магнитоэлектрического эффекта, так как ниже T_N ортоферрит висмута является антиферромагнетиком G -типа, имеющим пространственно-модулированную спиновую структуру с периодом около $d_c = 62 \pm 2$ нм [10]. Поэтому большой интерес представляют нанокристаллические материалы с размерами нанокристаллов меньше d_c . Как правило, в качестве основного фактора, влияющего на функциональные свойства этих материалов, в ранних работах (см., например, [5]) указывался размерный. В более поздних работах [12–14] сообщается, что магнитные свойства нанопорошков BiFeO_3 с близкими размерами кристаллитов могут существенно различаться. В частности, в [12] показано, что условия синтеза влияют на поверхностное состояние нанокластеров и магнитные характеристики материалов. Использование нанокластеров усиливает роль поверхностного вклада в функциональный отклик материала и позволяет изменять его характеристики также в зависимости от морфологии наночастиц, наличия или отсутствия у них оболочки, пространственного расположения, поверхностного состояния и т. д. Исследования в этом направлении довольно фрагментарны, и целью настоящей работы является восполнение имеющихся пробелов. Выполненные исследова-

ния позволили выявить различия во взаимодействии магнитных нанокластеров BiFeO_3 и сделать выводы об использовании разработанных методов и подходов для модификации свойств магнитных перовскитоподобных материалов с пониженной размерностью.

Образцы ортоферрита висмута (BiFeO_3) синтезировались методом растворного горения [6–9,12,14,15]. Исходными реагентами для синтеза были нитраты висмута и железа, взятые в стехиометрии соединения BiFeO_3 . Для изменения условий синтеза использовалось разное органическое топливо: винная кислота или сахароза (маркировка образцов T и S соответственно). Для получения раствора смесь нитратов растворялась в дистиллированной воде с добавлением HNO_3 . Затем добавлялось органическое топливо и полученные растворы выпаривались до самовоспламенения. Образовавшиеся после горения смеси порошки обжигались в муфельной печи при температурах 350 и 550°C в течение 2 h. Подробно технология синтеза описана в [6].

Фазовый состав определялся методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Rigaku SmartLab 3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенофазовый анализ показал, что полученные материалы однофазны и имеют средние размеры кристаллитов $d_{Sch} \approx 50 \pm 5$ нм (расчет по формуле Шеррера). Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 с приставкой EDAX (погрешность анализа не более $\pm 0.3\%$). Установлено, что в обоих образцах $\text{Bi}:\text{Fe} = 1.1:0.9$, что в пределах погрешности метода соответствует номинальному составу. Данные рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что при использовании обоих видов органического топлива синтезированы материалы с одинаковым элементарным и фазовым составом и близкими значе-

ниями средних размеров кристаллитов. Пикнометрическая плотность образцов ($\rho_{\text{пыси}}$), определенная методом гелиевой пикнометрии (Ultra Pycnometer 1000, Quanta Chrome), составила 5.7 g/cm^3 (образец *T*) и 7.7 g/cm^3 (образец *S*). Пониженное значение $\rho_{\text{пыси}}$ по сравнению с рентгеновской плотностью (8.7 g/cm^3), по-видимому, связано с наличием закрытых пор.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре PPMS Quantum Design в диапазоне температур 10–400 К. Температурные зависимости удельной намагниченности M изучались в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (zero field cooling, ZFC) и в ненулевом поле (field cooling, FC). В режиме ZFC образец охлаждался до 10 К в нулевом магнитном поле, а затем нагревался до 400 К в магнитном поле 100 Ое. В режиме FC образец и охлаждался, и нагревался в магнитном поле 100 Ое.

Для количественного описания экспериментальных зависимостей FC и ZFC использовалась следующая модель. Суммарный магнитный момент системы связанных магнитных моментов частиц, ориентированных антипараллельно (антиферромагнитное связывание), может быть описан двумя типами статистически независимых процессов. Первый из них носит активационный характер в зависимости от абсолютной температуры T , представляет собой вероятность P перехода этих моментов в парамагнитное состояние и описывается выражением с высотой барьера ΔE

$$P \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right). \quad (1)$$

Второй представляет вероятность нахождения частицы в парамагнитном состоянии и определяется функцией Ланжевена L , представляющей собой больцмановское статистическое среднее величины косинуса угла между вектором магнитного момента парамагнитной частицы и внешним магнитным полем:

$$L = C \left(b - \frac{s}{a} \right). \quad (2)$$

Здесь

$$a = \frac{1}{T} - \frac{T}{T_c},$$

T_c — температура перехода в магниторазупорядоченное состояние,

$$b = \frac{\exp\left(\frac{a}{s}\right) + \exp\left(-\frac{a}{s}\right)}{\exp\left(\frac{a}{s}\right) - \exp\left(-\frac{a}{s}\right)},$$

$s = \frac{1}{\mu B}$ — обратная магнитная энергия частицы, B — абсолютная величина потока вектора магнитной индукции, μ — магнитный момент частицы, μB — энергия, необходимая для переворота магнитного момента.

Известно, что общую вероятность независимых случайных процессов можно рассчитать с использованием теоремы умножения вероятностей

$$L_m = L \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right), \quad (3)$$

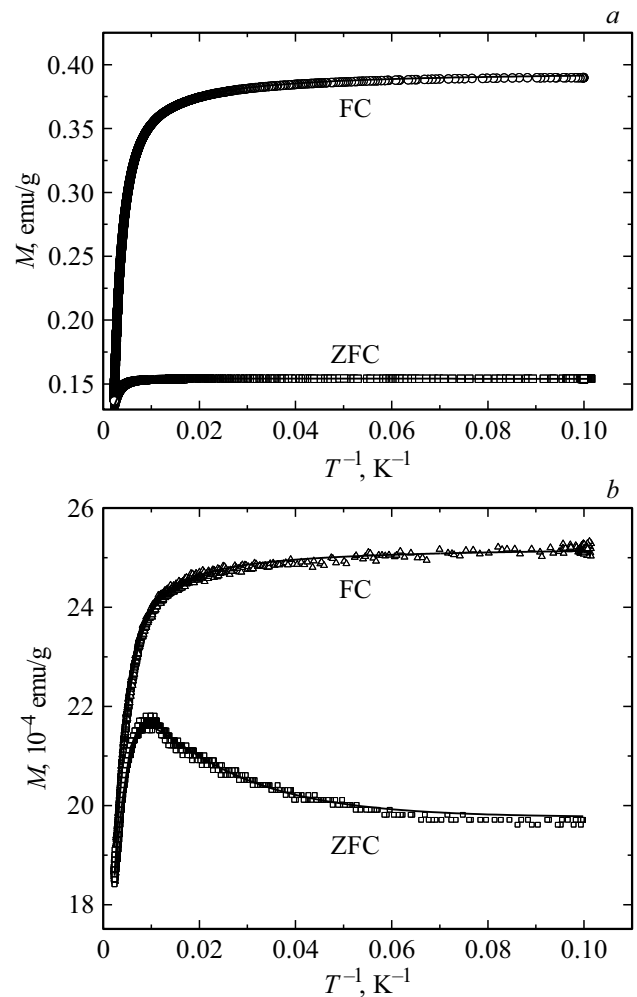


Рис. 1. Зависимости намагниченности M от обратной температуры, измеренные в режимах FC/ZFC для образца с винной кислотой (*a*) и образца с сахарозой (*b*). Сплошные кривые — результат расчета с помощью функции Ланжевена.

где L_m — модифицированная функция Ланжевена. Заметим, что при $\Delta E = 0$ выражение (3) представляет собой классическую функцию Ланжевена. Для соответствия эксперименту к выражению (1) добавлялась константа y_0 , позволяющая корректировать начальное значение намагниченности при $T = T_c$.

Зависимости намагниченности от обратной температуры, измеренные в режимах FC/ZFC, представлены на рис. 1, *a, b*. Можно видеть, что для обоих образцов кривые FC напоминают по форме функцию Ланжевена, а кривые ZFC отклоняются от нее в области малых значений обратной температуры. Особенно сильно этот эффект проявляется в образце *S*. Для образца *T* зависимость магнитного момента от обратной температуры, полученная методом ZFC, по форме похожа на кривую FC, однако достигает насыщения при более низких значениях магнитного момента. Для этого случая можно высказать предположение, что магнитные моменты соседних нанокластеров в режиме измерения ZFC попарно

Параметры модифицированной функции Ланжевена

Образец	y_0 , emu/g	T_c^{-1} , K^{-1}	C , emu/g	s , K^{-1}	ΔE , K
FC					
T	0	$1.4 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-6}$ (714 K)	$0.4 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4} \pm 1.9 \cdot 10^{-6}$	0
S	$1.8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$ (434 K)	$7 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	0
ZFC					
T	$1.3 \pm 7 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-3} \pm 5.5 \cdot 10^{-7}$ (400 K)	$2.155 \cdot 10^2 \pm 6.16 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-7}$	$0.39 \pm 6 \cdot 10^{-3}$
S	$2 \cdot 10^3 \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$3.76 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$ (265 K)	$3.7 \cdot 10^4 \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	51.00 ± 0.86

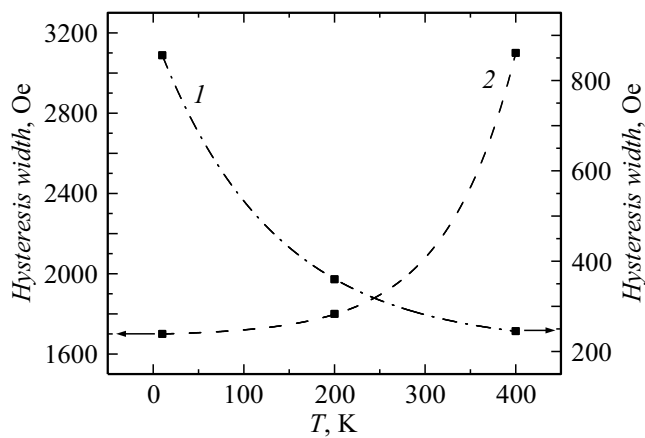


Рис. 2. Зависимость ширины петли гистерезиса, измеренной при нулевом значении намагниченности, от температуры для образцов с винной кислотой (1) и сахарозой (2).

связаны друг с другом по антиферромагнитному типу и не вносят вклада в суммарный магнитный момент. Количественно эта зависимость успешно описана модифицированной функцией Ланжевена (рис. 1, а, сплошная линия). Зависимость, полученную методом FC, подгоночные параметры (см. таблицу) также позволили хорошо описать. Несмотря на значительный разброс параметра T_c , т.е. температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние, предложенный метод оценки этой температуры выявляет направление тренда изменения указанного параметра при уменьшении размера магнитного кластера, что соответствует данным работы [2].

Зависимость ширины петли гистерезиса образцов от температуры приведена на рис. 2. Выполненный выше анализ свидетельствует о близости формы кривых температурной зависимости намагниченности к классической функции Ланжевена для образца T , т.е. для анализа можно применить модель невзаимодействующих частиц. Заметим, что для образца T ширина петли гистерезиса уменьшается с температурой. Величина коэрцитивной силы и, следовательно, ширина петли гистерезиса определяются барьером между трудной и легкой осями

намагниченности. С ростом температуры происходит термическое разупорядочение магнитных моментов при превышении температурой значения энергии, равной высоте барьера. В том случае, когда ширина кривой гистерезиса растет с температурой (образец S), увеличение ширины петли можно объяснить в рамках модели агрегированных частиц с аморфной оболочкой. В данном случае агрегация означает, что соседние пары частиц находятся на расстоянии взаимодействия магнитных моментов противоположной ориентации, т.е. взаимодействие приводит к антиферромагнитному связыванию магнитных моментов соседних частиц до тех пор, пока повышение температуры не разрушает его. При превышении температуры энергия взаимодействия соседних частиц уменьшается и происходит развязывание соседних магнитных моментов, которые начинают вносить вклад в намагниченность. Поскольку энергия взаимодействия зависит от расстояния между частицами, в рассматриваемом случае она определяется толщиной фрактальной оболочки, окружающей их. Эта толщина флуктуирует от пары к паре. Чем тоньше оболочка, тем больше энергия взаимодействия между магнитными моментами соседних частиц и тем более высокая температура требуется для их развязывания. Поэтому с ростом температуры в общую намагниченность образца в первую очередь вносят вклад частицы с наиболее толстой оболочкой. Коэрцитивная сила в этом случае, так же как и в рассмотренном выше случае (образец T), определяется преодолением барьера между осями намагниченности наночастиц. Наличие неупорядоченной или аморфной магнитной оболочки также вносит вклад в ширину петли гистерезиса, так как увеличивает барьер.

Величины пикнометрической плотности косвенно свидетельствуют в пользу гипотезы о вкладе в магнетизм образца S (имеющего большую величину $\rho_{\text{пыцн}}$) наночастицы с компактным кристаллическим ядром и с неупорядоченной или фрактальной оболочкой. Значение $\rho_{\text{пыцн}}$ в этом случае отражает плотность ядра и оболочки. Нельзя также исключить подобное строение наночастицы и в случае образца T с тем только отличием, что ее оболочка менее плотная.

В результате установлено, что магнитный отклик перовскитоподобных материалов на основе нанокластеров BiFeO_3 с размерами около 50 nm можно варьировать путем изменения типа органического топлива в исходной смеси. В рамках рассмотренных моделей показано, что при использовании винной кислоты магнитное поведение материала может быть описано моделью невзаимодействующих частиц, а при использовании сахарозы может быть применена модель агрегированных частиц с аморфной или фрактальной магнитной оболочкой.

Благодарности

Авторы благодарят М.П. Волкова за магнитометрию образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Wu, Zh. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang, *Prog. Mater. Sci.*, **84**, 335 (2016). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001
- [2] Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, С.А. Садыков, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, С.Н. Каллаев, А.Ф.А. Табит, Р.М. Эмиров, *Письма в ЖТФ*, **40** (21), 54 (2014). <https://journals.ioffe.ru/articles/41106>
- [3] M. Čebela, D. Zagorac, K. Batalović, J. Radaković, B. Stojadinović, V. Spasojević, R. Hercigonja, *Ceram. Int.*, **43** (1B), 1256 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.074
- [4] A.V. Dmitriev, E.V. Vladimirova, M.V. Kandaurov, D.G. Kellerman, M.V. Kuznetsov, L.U. Buldakova, R.F. Samigullina, *J. Alloys Compd.*, **777**, 586 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.387
- [5] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viascas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, *Nano Lett.*, **7** (3), 766 (2007). <https://doi.org/10.1021/nl063039w>
- [6] N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugol'kov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov, *J. Nanopart. Res.*, **20** (2), 17 (2018). DOI: 10.1007/s11051-018-4125-6
- [7] E.A. Tugova, O.N. Karpov, S.G. Yastrebov, N.A. Besedina, *Nano Express*, **1** (1), 010064 (2020). DOI: 10.1088/2632-959X/ab9bf3
- [8] О.Н. Карпов, М.В. Томкович, Е.А. Тугова, *ЖОХ*, **88** (10), 1692 (2018).
- [9] С.А. Садыков, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Рабаданов, Н.М.-Р. Алиханов, В.В. Самсонова, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.М. Эмиров, А.Х.Д. Хашафа, *ФТТ*, **58** (5), 929 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/43048>
- [10] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, *J. Phys. C*, **13** (10), 1931 (1980).
- [11] O.V. Almjashaeva, N.A. Lomanova, V.I. Popkov, O.V. Proskurina, E.A. Tugova, V.V. Gusarov, *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, **10** (4), 428 (2019). DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437
- [12] J.L. Ortiz-Quinonez, D. Díaz, I. Zumeta-Dubé, H. Arriola-Santamaría, I. Betancourt, P. Santiago-Jacinto, N. Nava-Etzana, *Inorg. Chem.*, **52** (18), 10306 (2013). DOI: 10.1021/ic400627c
- [13] R. Köferstein, *J. Alloys Compd.*, **590**, 324 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.120
- [14] M. Hasan, M.F. Islam, R. Mahbu, M.S. Hossain, M.A. Hakim, *Mater. Res. Bull.*, **73**, 179 (2016). DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.09.007
- [15] И.В. Плешаков, М.П. Волков, Н.А. Ломанова, Ю.И. Кузьмин, В.В. Гусаров, *Письма в ЖТФ*, **46** (21), 25 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50192.18414