

05,12

Магнитные свойства нанокристаллического материала на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

© И.В. Бурьяненко¹, В.Г. Семенов^{2,3}, Н.А. Ломанова^{4,¶}, А.В. Осипов⁵, М.П. Волков⁴, И.В. Плешаков⁴

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 января 2022 г.

В окончательной редакции 12 января 2022 г.

Принята к публикации 13 января 2022 г.

Изучены магнитные характеристики нанокристаллического материала на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, имеющего средний размер кристаллитов около 60 ± 3 нм. Полученный материал демонстрирует необычные магнитные свойства, проявляющиеся, в частности, в значительном увеличении величины намагниченности по сравнению с известной из литературы.

Ключевые слова: нанокристаллы, феррит висмута, муллит, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52334.274

1. Введение

Интерес к материалам на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с муллитоподобной структурой обусловлен возможностью их практического использования в магнитоэлектронике как мультиферроиков вблизи комнатной температуры [1,2], материалов для газовых сенсоров [3] и фотокатализаторов [4].

Соединение $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеет ромбическую элементарную ячейку (пр. гр. rbam) с параметрами $a = 7.9 \text{ \AA}$, $b = 8.4 \text{ \AA}$ и $c = 6.0 \text{ \AA}$ ($Z = 2$), в которой атомы железа локализуются в кислородных октаэдрах FeO_6 и тетраэдрах FeO_4 [5]. Спины железа в октаэдрах взаимодействуют по ферромагнитному типу, а в тетраэдрах антиферромагнитно связаны между собой и спинами железа в октаэдрах [6,7]. Ниже комнатной температуры объемный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 237\text{--}265 \text{ K}$ [7,8].

В керамических образцах отмечается наличие примесных фаз, которые могут влиять на магнитное поведение материала [8–10]. В работе [8] обнаружено, что для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ характерно коллинеарное ферромагнитное (FM) и неколлинеарное плоское антиферромагнитное (AFM) упорядочение спинов. Показано, что появление отличной от нуля намагниченности (около $3 \mu\text{B}/\text{unit}$) антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ может объясняться наличием вакансий в висмутовой подрешетке.

Метод растворного горения является эффективным для получения нанокристаллических ферритов различного состава, в том числе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, при достаточно

высокой температуре, поскольку быстрое протекание реакции горения не способствует рекристаллизационному росту частиц [11–22].

Нанокристаллические частицы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с размерами менее 60 нм имеют небольшой магнитный момент, возникновение которого связывается с состоянием вещества на поверхности. Во многих работах сообщается, что вблизи комнатной температуры намагниченность у нанокристаллических материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ может существовать, но она довольно мала [1,4,7,22]. (Некоторое ее повышение наблюдается у твердых растворов типа $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ в связи с перераспределением ионов железа в структуре [23]).

Мёссбауэровские исследования состояния ионов железа в сложных оксидах, в том числе нанокристаллических, дают полезную информацию о механизмах их образования и особенностях магнитного поведения [1,7,12,13,15–17,24–27]. Данные таких экспериментов, представленные в работах [1,7,17,27], продемонстрировали, что свойства наноматериалов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ могут заметно отличаться от свойств объемного вещества. В связи с этим, представляется целесообразным дальнейшее изучение факторов, позволяющих изменять магнитные характеристики нанокристаллических частиц $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Целью настоящей работы было исследование магнитных характеристик нанокристаллического материала на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученного методом глицин-нитратного горения.

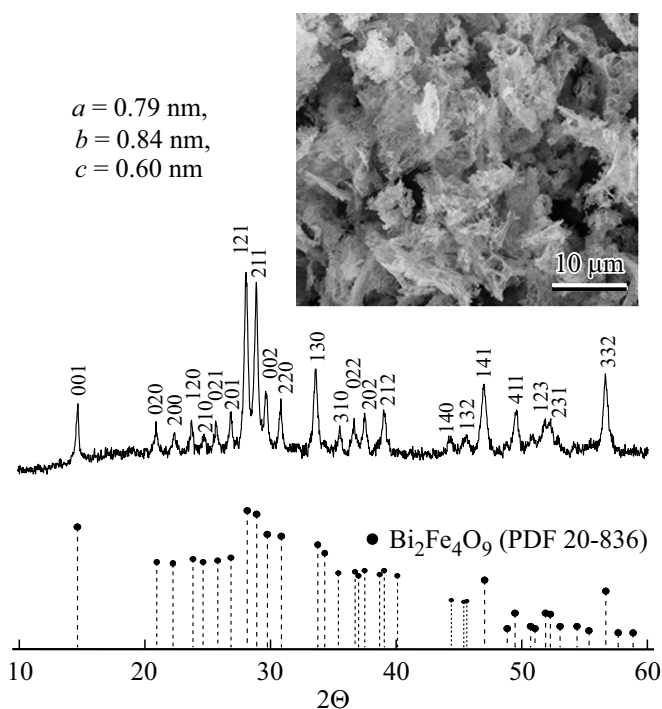


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма материала на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (на вкладке SEM-изображение образца).

2. Экспериментальная часть

Материал синтезировался методом глицин-нитратного горения с использованием в качестве исходных реагентов нитрата висмута, нитрата железа и глицина. Отношение количества молей глицина G и нитрат-ионов N составляло $G/N = 0.28$, что соответствовало реакции горения с 50% недостатком глицина для потенциального понижения температуры горения и получения целевого продукта с наименьшим размером кристаллитов.

Продукт горения, представляющий порошок бурого цвета, последовательно термообработывался при температурах 350, 550 и 650°C в течении 20 min. После завершающей стадии синтеза при 650°C данные рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) показали отсутствие заметных количеств объемных примесных фаз (рис. 1) и параметры элементарной ячейки основной фазы соответствовали $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF 20-836). Средний размер кристаллитов целевого продукта, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет $60 \pm 3 \text{ nm}$.

Микроструктура и элементный состав полученного материала определялись методами сканирующей электронной микроскопии и элементного энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Определено, что материал представлял собой пористые агрегаты частиц (рис. 1, вкладка). Среднее соотношение элементов в образце, составляло $\text{Bi}:\text{Fe} = 2.04:3.96$, т.е. в

пределах погрешности метода соответствовало заданной стехиометрии.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре системы PPMS (Quantum Design). Изучались зависимости удельной намагниченности M от поля H в диапазоне температур от гелиевых до превышающих комнатную, а также температурный ход M при постоянном поле $H = 200 \text{ Oe}$ в режимах FC (field cooling) и ZFC (zero field cooling).

Мёссбауэровское исследование образцов было выполнено на спектрометре WISSEL в геометрии на поглощение при комнатной температуре (источник — ^{57}Co в матрице родия, величины изомерных сдвигов IS приводятся относительно $IS \alpha\text{-Fe}$).

3. Результаты магнитных исследований

3.1. Магнитометрия

Петли намагничивания $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученные при разных температурах, показаны на рис. 2. Эти кривые имеют особенности, существенно отличающие их от соответствующих характеристик керамических, а также нанокристаллических образцов, синтезированных в различных условиях [1,2,7,8]. Прежде всего обращает на себя внимание то, что данный материал демонстрирует необычно высокую намагниченность, заметно превышающую значения, приведенные, например, в [1,7] (см. табл. 1). Установить значение M при насыщении невозможно, поскольку последнее, как видно из рис. 2, не достигается даже при очень больших H . При перемагничивании материала наблюдается гистерезис, особенно хорошо выраженный при низких температурах (табл. 1). На кривых $M(H)$ присутствует обычный для магнитоупорядоченных материалов излом, причем в интервале $-140 < H < 140 \text{ kOe}$ они сохраняют подобие вплоть до $T = 400 \text{ K}$.

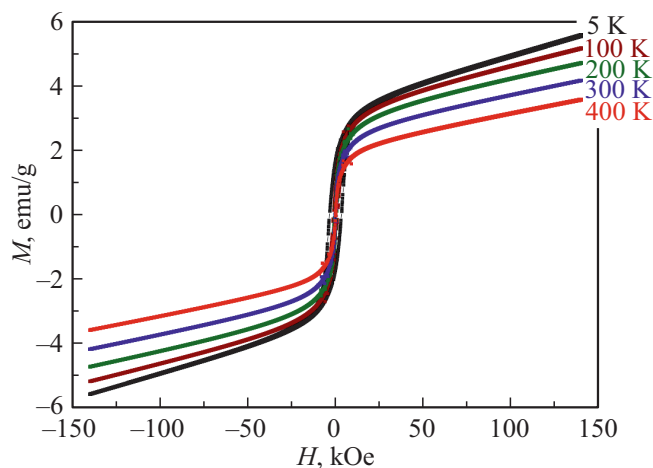


Рис. 2. Кривые намагничивания образца, измеренные при различных температурах.

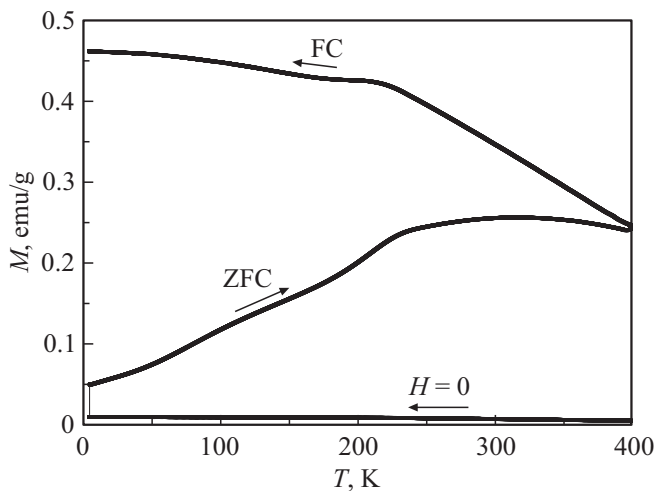


Рис. 3. Температурные зависимости FC/ZFC удельной намагниченности образца, измеренные при $H = 200$ Oe.

Результаты измерения $M(T)$ в FC и ZFC режимах показаны на рис. 3. В целом эти зависимости сходны с теми, которые наблюдаются в большинстве магнитных нанопорошках. Расхождение кривых происходит около 400 К, характерные максимумы (при $T > 200$ К) проявлены слабо и размыты. При этом следует отметить, что, по крайней мере на ZFC-кривой, можно определить наличие дополнительного максимума при $T \approx 100$ К.

3.2. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровский спектр, приведенный на рис. 4, показывает, что полученный материал при комнатной

Таблица 1. Магнитные характеристики образца

Температура, К	H_c , кОе	M_r , эму/г	M , эму/г (20 кОе)	
			эксперимент*	литература**
5	3.5	1.65	3.14	—
100	1.3	0.92	2.97	—
200	0.54	0.54	2.76	—
300	0.23	0.27	2.40	0.5 [1]; 1.1 [7]
400	0.10	0.12	2.00	—

Примечание.

* Экспериментальные данные для образца с размером кристаллитов 60 нм;

** Данные для образцов с размером кристаллитов 60–70 нм.

Таблица 2. Параметры мёссбауэровского спектра

Компонент	Γ , мм/с	IS , мм/с	QS , мм/с	H_{eff} , Т	A, %
Doublet 1	—	0.24	0.99	—	39
Doublet 2	—	0.36	0.42	—	41
Sextet	1.48	0.34	0.08	44.7	20
	0.35*	0.39*	-0.16*	51.2*	—

Примечание. *Параметры α -Fe₂O₃ [28].

температуре парамагнитен. Основная часть спектра описывается двумя дублетами, параметры которых близки к известным из работ [17,27] параметрам соединения Bi₂Fe₄O₉. Значения изомерного сдвига IS и квадрупольного расщепления $QS = 0.99$ и 0.42 мм/с типичны для ионов Fe³⁺ в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, соответственно (табл. 2). На спектре также можно выделить слабо выраженный секстет, параметры которого соответствуют оксиду железа α -Fe₂O₃, не зафиксированному методом рентгеновской дифрактометрии в виде объемной фазы. Отметим, что основной рефлекс (104) соединения α -Fe₂O₃ (PDF 1-1053) может накладываться на рефлекс (130) соединения Bi₂Fe₄O₉ (PDF 20-836), в связи с чем их было бы трудно различить рентгенографически.

4. Обсуждение результатов

Появление в образце фазы типа α -Fe₂O₃, обнаруженной в мёссбауэровском эксперименте, может объясняться пониженной температурой горения смеси при недостатке органического топлива, что также предполагает наличие в образце рентгеноаморфного оксида висмута, который, как правило, локализуется на границах зерен. Некоторое уменьшение величины сверхтонкого поля $H_{eff} = 44$ Т ($H_{eff} \approx 51$ Т для кристаллической фазы) и большая ширина линии $\Gamma = 1.48$ мм/с (у кристаллической фазы $\Gamma \sim 0.3$ мм/с) показывает, что гематитоподобная фаза является нанодисперсной. Согласно [13,16], образовавшиеся при близких условиях синтеза малые железосодержащие кластеры могут быть локализованы в закрытых порах, на границах зерен, а также на поверхности нанокристаллов. В работах [13,16,24] среди возможных механизмов, лежащих в основе сильного увеличения намагниченности подобных материалов, указывают присущее наночастицам влияние поверхности.

Величина QS свидетельствует о нарушении симметрии окружения иона железа. Возможно, что наличие α -Fe₂O₃ в материалах на основе Bi₂Fe₄O₉ в некоторых работах осталось незамеченным [27] в связи с более узким диапазоном измерения мёссбауэровского спектра. В [17,20] сообщается, что в таких материалах может наблюдаться некоторое количество железосодержащих и обогащенных висмутом объемных примесных фаз.

Необычные магнитные свойства синтезированного нами материала, по всей вероятности, следует связать с существованием на поверхности нанокристаллов Bi₂Fe₄O₉ подобного гематиту магнитоупорядоченного вещества. Большая намагниченность вряд ли могла бы быть объяснена только присутствием дополнительной фазы, точно соответствующей α -Fe₂O₃ — по магнитным характеристикам этот оксид в кристаллическом состоянии является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом, и его следовое количество в образце не могло бы дать существенного вклада в магнитный отклик. Изложенное выше указывает, однако, на то,

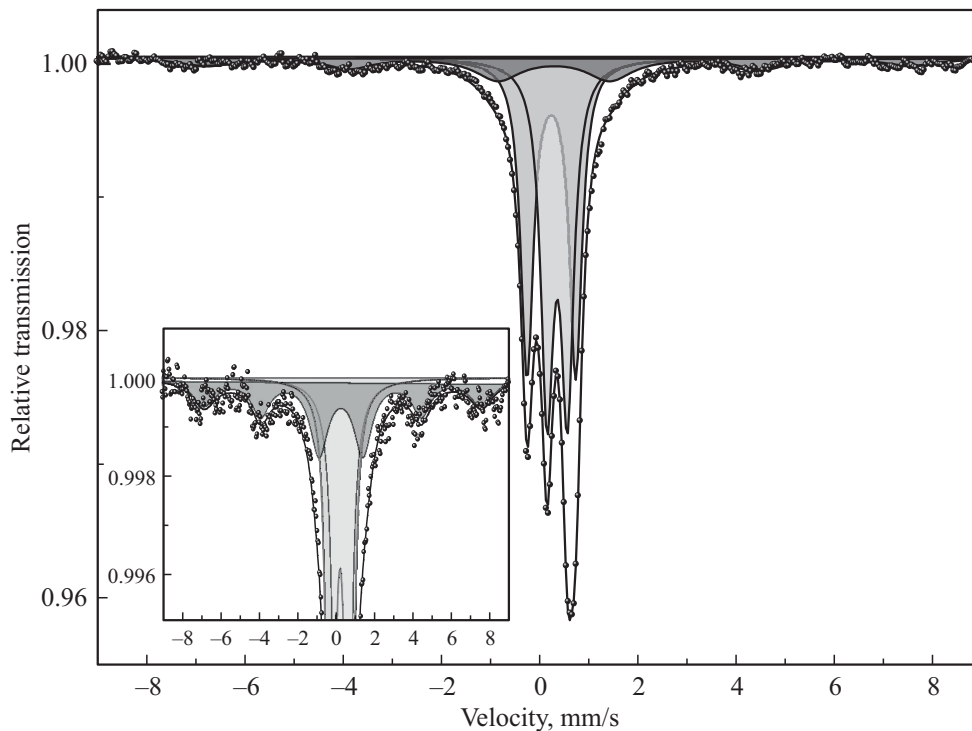


Рис. 4. Мёсбауэровский спектр материала на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (на вкладке увеличенная часть спектра).

что его структура сильно искажена. Появление значительной намагниченности заставляет предположить, что слабоферромагнитный порядок нарушен, и за счет изменения почти антипараллельной ориентации подрешеточных моментов у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возникает большой суммарный момент. Взаимодействие с веществом основного состава в приповерхностной области может приводить к утолщению магнитного слоя и дополнительному увеличению полной намагниченности. Такая схема подтверждается монотонным ростом M с увеличением H — возможно, что разориентированные моменты поворачиваются в больших полях (рис. 2). При малых полях система ведет себя как суперпарамагнетик с несколькими магнитными фракциями, что можно заключить на основании данных, приведенных на рис. 3.

Качественно сходное поведение кривых намагничивания до $T = 400$ К (рис. 2) свидетельствует о сохранении магнитного порядка как минимум до этой температуры. В то же время мёсбауэровский эксперимент показывает, что основное вещество в ядре нанокристаллитов при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии (данное утверждение согласуется с известными сведениями о температуре Нееля). Тем не менее, парамагнитный отклик которого (по оценке, выполненной для ионов Fe^{3+} с замороженным орбитальным моментом и полным моментом $J = 5/2$) при $T > 260$ К должен быть достаточно велик, не наблюдается (на такой эффект имеются косвенные указания и в других работах [1]). По всей вероятности, это может быть объяснено предположением о том, что магнитоупорядо-

ченная оболочка, сформированная на границах частиц и состоящая как из гематитоподобной фазы, так и, возможно, из прилегающих к ней слоев с наведенным магнетизмом, имеет достаточно большую толщину и обеспечивает магнитную экранировку ядра.

5. Заключение

Методом глицин-нитратного горения синтезирован нанокристаллический материал $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со средним размером кристаллитов 60 ± 3 nm, обладающий значительно повышенной намагниченностью (по сравнению с известной из литературы), причем характерной особенностью этого вещества является по крайней мере частичное сохранение магнитоупорядоченного состояния до высоких температур (400 К). Его необычные магнитные свойства связываются, предположительно, с возникновением у нанокристаллов поверхностного слоя, обеспеченного особенностями синтеза и преимущественно ответственного за магнитные характеристики системы.

Результаты работы могут быть полезны при создании новых магнитных материалов для магнитоэлектроники.

Благодарности

Авторы благодарят В.В. Гусарова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за обсуждение результатов и ценные замечания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3259392>
- [2] X.H. Wu, J. Miao, Y. Zhao, X.B. Meng, X.G. Xu, S.G. Wang, Y. Jiang. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **7**, 1–2, 116–120 (2013).
- [3] J. Yang, J. Gao, P. Fu, Zh. Chen, Sh. Wang, L. Liu, Zh. Lin. *Mater. Res. Express* **6**, 095083 (2019).
- [4] Q. Zhang, W. Gong, J. Wang, X. Ning, Zh. Wang, X. Zhao, W. Ren, Zh. Zhang. *J. Phys. Chem. C* **115**, 25241 (2011).
- [5] Q. Zhang, P. Kong, H. Zhao, X. Shen, Y. Li, X. Li, J. Liu, C. Jin, R. Yu. *High. Press. Res.* **33**, 745 (2013).
- [6] Z. Pchelkina, S. Streltsov. *Phys. Rev. B* **88**, 054424 (2013).
- [7] S.A.N.H. Lavasani, O. Mirzaee, H. Shokrollahi, A.K. Moghadam, M. Salami. *Ceram. Int.* **43**, 15, 12120 (2017).
- [8] K. Jindal, Sh. Ameer, M. Tomar, P.K. Jha, V. Gupta. *Materials Today: Proceed.* **47**, 8, 1637 (2021).
- [9] M.N. Iliiev, A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, M.M. Gospodinov, V. Skumryev, E. Ressouche. *Phys. Rev. B* **81**, 024302 (2010).
- [10] A.K. Singh, S.D. Kaushik, B. Kumar, P.K. Mishra, A. Venimadhav, V. Siruguri, S. Patnaik. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132910 (2008).
- [11] И.В. Плешаков, М.П. Волков, Н.А. Ломанова, Ю.И. Кузьмин, В.В. Гусаров. *Письма в ЖТФ* **46**, 21, 25 (2020).
- [12] K.D. Martinson, V.A. Ivanov, M.I. Chebanenko, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.I. Popkov. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **10**, 6, 694 (2019).
- [13] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, Д.П. Данилович, А.В. Осипов, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, И.В. Плешаков, М.П. Волков, В.В. Гусаров. *Неорганические материалы* **56**, 12, 1342 (2020).
- [14] K.D. Martinson, V.I. Popkov. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **12**, 5, 634 (2021) урн.
- [15] V.I. Popkov, K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.O. Enikееva, V.N. Nevedomskiy, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, M.P. Volkov, I.V. Pleshakov. *J. Alloy. Compd.* **859**, ArtNo 157812 (2021).
- [16] N.A. Lomanova, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *Ferroelectrics* **569**, 1, 240 (2020).
- [17] A. Panda, R. Govindaraj, K. Vinod, G. Amarendr. *AIP Conf. Proceed.* **1953**, 120058 (2018).
- [18] О.Н. Карпов, М.В. Томкович, Е.А. Тугова. *Журн. общ. химии* **88**, 10, 1692 (2018).
- [19] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen. *Mater. Chem. Phys.* **128**, 388 (2011).
- [20] E. Tugova, S. Yastrebov, O. Karpov, R. Smith. *J. Cryst. Growth* **467**, 88 (2017).
- [21] Е.А. Тугова, О.Н. Карпов. *Rare Met.* **40**, 7, 1778 (2021).
- [22] K.D. Martinson, V.A. Ivanov, M.I. Chebanenko, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.I. Popkov. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **10**, 6, 694 (2019).
- [23] Y.Y. Liang, J.X. Lei, X.X. Wang, L.G. Wang, C.M. Zhu. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30**, 1691 (2019).
- [24] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 766 (2007).
- [25] E.A. Tugova, A.A. Krasilin, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov. *Ceram. Int.* **46**, 15, 24526 (2020).
- [26] O.V. Proskurina, R.S. Abiev, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. *Chem. Eng. Proc. — Proc. Intensif.* **143**, 107598 (2019).
- [27] A. Kirsch, M.M. Murshed, P. Gaczynski, K.-D. Becker, Th.M. Gesing. *Z. Naturforsch.* **71**, 5, 447 (2016).
- [28] I.S. Lyubutin, C.R. Lin, Yu.V. Korzhetskiy, T.V. Dmitrieva, R.K. Chiang. *J. Appl. Phys.* **106**, 034311 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская