

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$

М.М. Матаев¹, Г.С. Патрин^{2,3}, М.Р. Абдраймова¹, Ж.И. Турсинова¹, Г.Ю. Юркин^{2,3}

- ¹ Казахский Государственный Женский Педагогический Университет, улица Айтеке би, 99, Алматы, 050000, Казахстан
- ² Сибирский федеральный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия
- ³ Институт физики им.Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036, Россия

E-mail: patrin@iph.krasn.ru

В работе представлены результаты экспериментального исследования впервые синтезированного соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что полученное соединение имеет кубическую симметрию, определены параметры решетки. Методом электронно-микроскопических измерений получено, что в целом элементный состав, измеренный в разных частях образцов, соответствует формуле $\text{Bi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$. Из магнитных измерений следует, что соединение имеет магнитный порядок с температурой магнитного упорядочения $T_C = 700$ К.

Интерес к системам, обладающим одновременно несколькими типами порядка (мультиферроики) [1], обусловлен как возможными практическими применениями, так и решением ряда задач фундаментальной физики конденсированного состояния. Одним из первых и наиболее изученных в этом классе веществ является кристалл BiFeO_3 [2, 3], который обладает высокими температурами электрического ($T_C \approx 1100$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочений. Как известно, магнитные свойства определяются наличием ионов переходных элементов (3d- или 4f-ионы), а сегнетоэлектрические свойства модельных оксидных соединений определяются, как правило, присутствием «тяжелых» элементов в состоянии с пустыми d-орбиталями [4], например, пары ионов Bi^{3+} или Pb^{2+} . Разработка новых мультиферроиков ведется как в направлении поиска новых кристаллов, так и в направлении создания синтетических структур (в частности, многослойных пленочных структур).

Заметно усилился интерес к мультиферроикам, находящимися в наноразмерном состоянии [5]. В этом случае открываются более широкие возможности в конструировании материалов с заданными характеристиками и проявляются новые ранее не присущие объемным материалам свойства. Так одним из развиваемых подходов

является создание порошков или слоистых систем на основе известных материалов [6], например, ферроэлектрик-магнитная шпинель. Определенный прогресс достигнут в системе $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$. Однако простое механическое смешивание исходных материалов не позволяет создать принципиально новые соединения.

В последнее время растет интерес к магнитным, сегнетоэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам оксидов на основе висмута. Поэтому мы предприняли попытку химическим путем синтезировать соединение наноразмерного масштаба, обладающее свойствами мультиферроиков на основе Bi, чтобы понять химические и структурные факторы, влияющие на магнитное упорядочение.

Учитывая высокую агрессивность расплавов на основе Bi_2O_3 к различным тигельным материалам (включая Pt), соединение $\text{Bi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$ получали методом твердофазного синтеза из исходных оксидов (особой чистоты). Кристаллы были синтезированы из смеси соответствующих по стехиометрии оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 марки (х.ч.), и карбонатов щелочно-земельных металлов квалификации (о.с.ч.). Твердофазный синтез осуществлялся на основании термических данных об исходных компонентах с учетом условий Таммана для керамических реакций. Сначала проводился предварительный отжиг рассчитанной смеси исходных компонентов, для чего они тщательно перемешивались и перетирались в агатовый ступке. Затем для активации исходных веществ, подвергались размельчению на шаровой планетарной мельнице в течение 10-20 минут, после чего помещались в алундовые тигли и отжигались в силитовой печи. Отжиг проводили в четыре этапа. Первый этап – 600°C в течение 12 часов, затем 700°C в течение 12 часов, 800°C в течение 12 часов и 900°C в течение 5 часов.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре Miniflex 600 (фирма Rigaku), электронно-микроскопические исследования были выполнены на микроскопе JSM-7001F #630 (фирма JEOL), распределения кристаллитов по размерам были получены на установке CPS Disc Centrifuge, Model DC 24000, магнитные измерения проводились на магнетометре MPMS-XL, действующем на основе эффекта квантовой интерференции.

На рис.1. приведена рентгенограмма синтезированных образцов. Полученные кристаллы имеют кубическую сингонию, с параметрами решетки $a = b = c = 3,9216 \text{ \AA}$. Рентгеновская плотность вещества равна $\rho = 7683 \text{ кг/м}^3$.

Электронно-микроскопическое изображение кристаллитов показали, что имеется значительный разброс по размерам кристаллитов. Была сделана оценка элементного состава полученных кристаллов, для чего были взяты микропробы из разных частей порошка. В целом элементный состав, измеренный в разных частях образцов,

соответствует номиналу. Если формулу соединения записать в виде $\text{Vi}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_z\text{O}_{10}$, то содержание элементов находится в пределах $x = 1.8 - 2.1$, $y = 1$, $z = 3.7 - 4.1$, вопрос о содержании кислорода остается открытым. При этом замечена закономерность, что чем крупнее кристаллит, тем ближе по составу он соответствует номиналу.

На вставке рис.1 представлена функция распределение $f(d)$ кристаллитов по размерам. При данной технологии получения поликристаллов $\text{Vi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$ максимум в распределении имеет место при $d \approx 1.5$ мкм. Как видно из кривой распределения массив частиц по размерам заключен преимущественно в области < 6 мкм. Весь интервал распределения частиц (блоков) по размерам простирается от 50 нм до 30 мкм (отдельные кристаллиты).

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при температурах $T = 4$ К и $T = 300$ К представлены на рис.2. Намагниченность была снята в полях до 4 МА/м. Как видно из рисунка кривые имеют типичный для ферромагнетиков вид. На кривых $M(H)$ петли гистерезиса «схлопываются» в окрестности поля $H_S \approx 400$ кА/м, а далее наблюдается парапроцесс. Причем наклон прямолинейной части кривой $M(H)$ имеет одну и ту же величину в интервале полей $H = 0.8 - 4$ МА/м, и это наблюдается как в гелиевых температурах, так и в комнатных. Также видно, что коэрцитивная сила является небольшой и составляет $H_C \sim 8$ кА/м.

На рис.3 приведена температурная зависимость намагниченности, снятая в поле $H = 400$ кА/м. Зависимость $M(T)$ показывает, что имеет место магнитное упорядочение. Здесь же на вставке показана температурная зависимость dM/dT , откуда следует, что величина температуры магнитного упорядочения $T_C \approx 700$ К.

Чтобы понять полученные результаты, необходимо определиться с каким материалом мы имеем дело. Прежде всего, из кривых намагничивания следует, а именно из величины коэрцитивного поля, что полученный кристалл имеет малую магнитную анизотропию. Поскольку магнитоактивным центром является только ион железа, то он должен находиться в трехвалентном состоянии (состояние 6S). Из химической формулы соединения $\text{Vi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10} = \text{Vi}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + 2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при условии сохранения валентных состояний элементов можно предложить следующие комбинации: 1) $\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2 \cdot \text{ViFeO}_3$, 2) $\text{BaFe}_4\text{O}_7 + \text{Vi}_2\text{O}_3$, 3) $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{BaO}$ и 4) $\text{ViBaFeO}_4 + \text{ViFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. В полученной рентгенограмме следов Vi_2O_3 и BaO не обнаружено, а это означает, что соединения типа BaFe_4O_7 и $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ образовываться не должны, тем более, что они имеют некубическую симметрию и не проявляются в рентгеновских спектрах.. Таким образом, случаи 2) и 3) исключаются из рассмотрения. Кристаллы ViFeO_3 ($T_C \approx 643$ К), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T_N \approx 960$ К) и

BaFe_2O_4 ($T_C \approx 726 \text{ K}$) также имеют некубическую симметрию и температуры магнитного перехода не совпадающие с температурой, определенной в данном эксперименте. В результате получаем, что доминирующей должна быть фаза $\text{Bi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$. Фаза BiBaFeO_4 (еще в литературе не описана) в принципе тоже может присутствовать, но в силу малого содержания железа, это соединение должно быть парамагнитным.

Не исключено, что последние перечисленные фазы могут присутствовать как примеси, но содержание их чрезвычайно мало и не проявляется в рентгеновском спектре и в магнитном поведении. Для более детальных исследований будут привлечены дополнительные методы, например, электронный магнитный резонанс и Мёссбауэровская спектроскопия.

Авторы выражают благодарность С.М. Жаркову за электронно-микроскопические исследования и П.О. Суходоеву за проведение измерений по определению функции распределения частиц по размерам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eerenstein W., Mathur N.D., & Scott J.F. // Nature. 2006. V.442. P.759-765.
2. Смоленский Г.А., Чупис И.Е // УФН. 1982.-Т.138. С.415-448.
3. Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. V.21. P.2463–2485.
4. Cohen R.E. // Nature. 1992. V.358. P.136–138.
5. Alguero M., Gregg J.M., & Mitoseriu L. // Why nanoscale ferroelectrics and multiferroics? In book: Nanoscale ferroelectrics and multiferroics: Key processing and characterization issues, and nanoscale effects. (Eds. by M. Alguero, J.M. Gregg, & L. Mitoseriu). John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK. 2016. V.1. P.26-45.
6. Hu Z., Sun N.X. // Epitaxial multiferroic heterostructures. In book: Composite magnetoelectrics materials, structures, and applications (Eds. by G. Srinivasan, S. Priya & N. X. Sun). Elsevier Ltd. Waltham, USA. 2015. P.87-102.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис.1. Рентгенограмма кристалла $\text{Vi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$. На вставке приведена функция распределения кристаллитов по размерам.
- Рис.2. Полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{Vi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$.
1 – $T = 4.2 \text{ K}$, 2 – $T = 300 \text{ K}$.
- Рис.3. Температурная зависимость намагниченности поликристалла $\text{Vi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$. Поле измерения $H = 400 \text{ кА/м}$. На вставке приведена зависимость производной намагниченности по температуре.

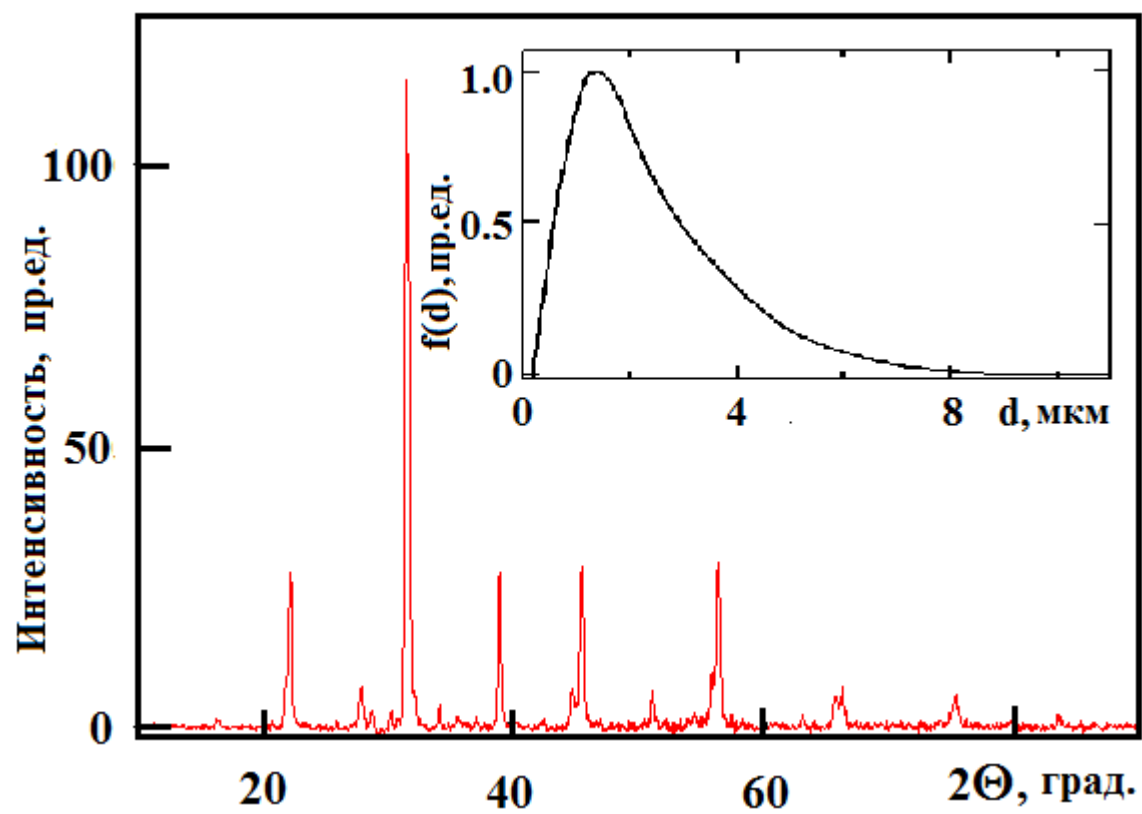


Рис.1.

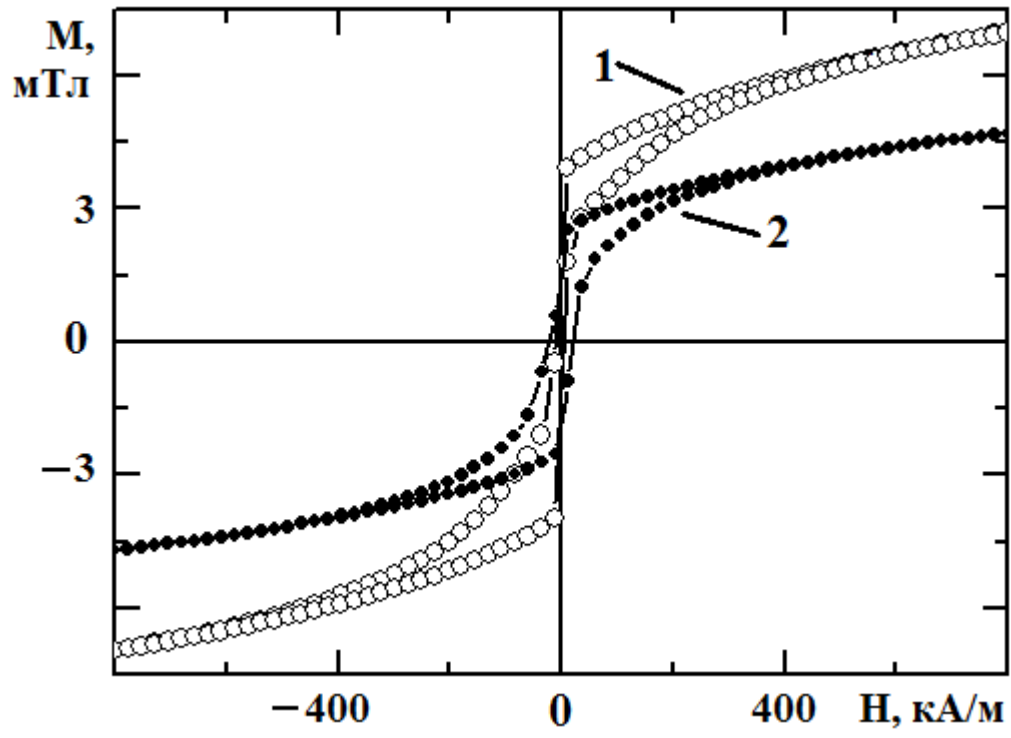


Рис.2.

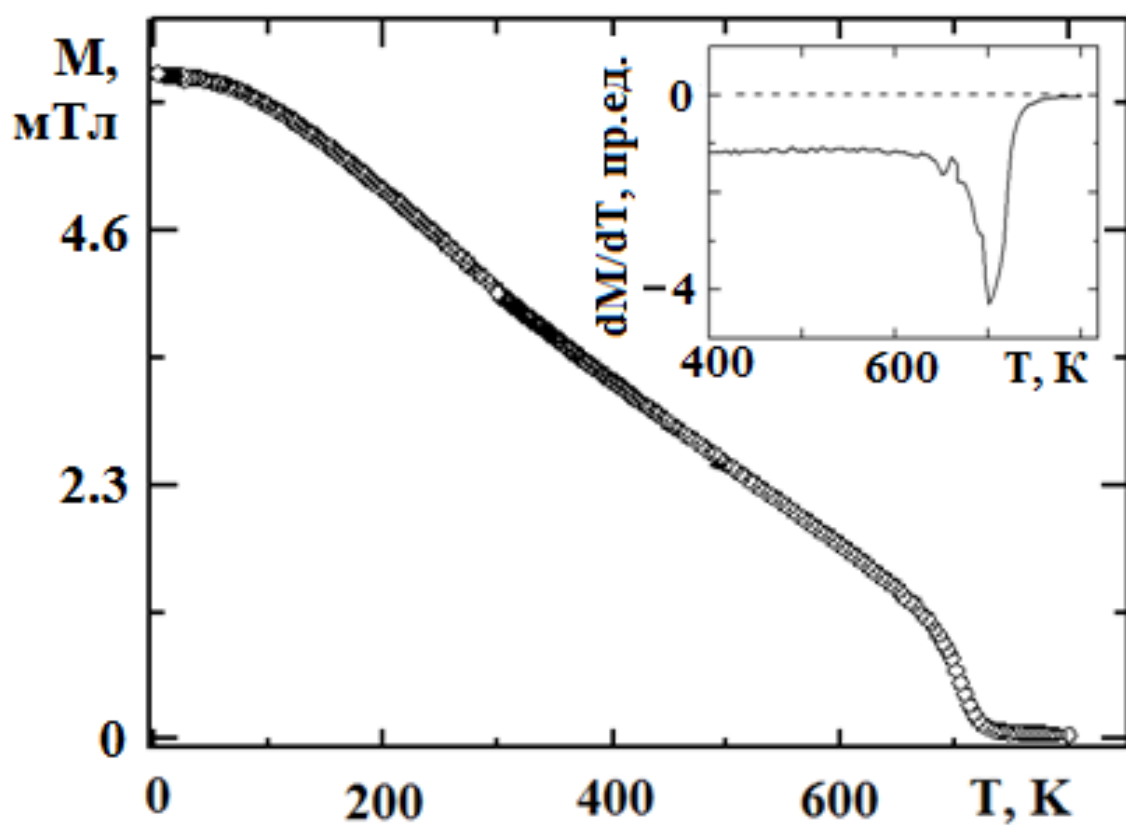


Рис.3.