

DOI:10.5604/20830157.1109265

ODDZIAŁYWANIA NADSUBTELNE W CERAMICE $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ WYTWORZONEJ PRZEZ AKTYWACJĘ MECHANICZNĄ

Bożena Malesa¹, Mariusz Mazurek²¹Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Katedra i Zakład Medycyny Nuklearnej, ²Politechnika Lubelska, Instytut Elektroniki i Technik Informatycznych

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań strukturalnych i magnetycznych dla ceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ otrzymanej w procesie aktywacji mechanicznej. Badania struktury i oddziaływań nadsubtelnych przeprowadzono odpowiednio metodami dyfrakcji promieniowania X oraz spektroskopii efektu Mössbauera.

Słowa kluczowe: materiały multiferroiczne, aktywacja mechaniczna, oddziaływania nadsubtelne, spektroskopia mössbauerowska

HYPERFINE INTERACTIONS IN $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ CERAMICS PREPARED BY MECHANICAL ACTIVATION

Abstract. In this work the results of structural and magnetic investigations for $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ ceramics prepared by mechanical activation are presented. The structural analysis and hyperfine interactions investigations were performed by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.

Keywords: multiferroic materials, mechanical activation, hyperfine interactions, Mössbauer spectroscopy

Wstęp

Materiały multiferroiczne stanowią tworzywa nowej generacji łączące w sobie co najmniej dwa stany uporządkowania np. ferroelektryczny oraz antyferromagnetyczny, a niekiedy również ferroelastyczny. Szczególne znaczenie mają materiały, które są jednocześnie ferroelektryczne i ferromagnetyczne, ponieważ występuje w nich wysoki współczynnik sprzężenia magnetoelektrycznego. Ze względu na swoje charakterystyczne cechy fizyczne, multiferroiki stały się w ostatnim okresie przedmiotem licznych badań zarówno teoretycznych jak i aplikacyjnych. Duży wpływ na rozwój tych badań miały nowe sposoby wytwarzania i charakteryzacji monokryształów i cienkich warstw, a także rozwój metod obliczeniowych, które pomagają projektować nowe materiały o szczególnych właściwościach [13].

Występowanie w obrębie jednego materiału uporządkowania ferroelektrycznego i ferromagnetycznego stwarza wiele możliwości zastosowań, np. w elementach pamięci masowych, przetwornikach energii, czujnikach, itp.. Jednak najbardziej spektakularnym wykorzystaniem praktycznym multiferroików jest zastosowanie tych materiałów do zapisu informacji. W porównaniu do standardowych materiałów magnetycznych lub ferroelektrycznych w multiferroikach istnieje możliwość zmiany zwrotu dwóch wektorów, tj. wektora namagnesowania i wektora polaryzacji, a więc możliwość realizacji 4 stanów logicznych. Inną metodą realizacji tej idei pamięci nowej generacji jest wykorzystanie materiałów multiferroicznych w złączach tunelowych, w których multiferroik stanowi barierę tunelową [14]. W literaturze istnieje wiele propozycji praktycznego wykorzystania unikatowych właściwości materiałów multiferroicznych. Najbardziej realne wydają się jednak zastosowania multiferroików jako sensorów pola magnetycznego [11].

Dobrze znanym, jednofazowym multiferroikiem jest żelazian bizmutu BiFeO_3 (struktura romboedryczna), który posiada multiferroiczne właściwości w temperaturze pokojowej (przemiana ferroelektryczna zachodzi w $T_C = 1123$ K, przemiana antyferromagnetyczna w temperaturze $T_N = 643$ K) [9]. W materiałach tego rodzaju przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego można zmieniać magnetyzację zaś zewnętrznym polem magnetycznym sterować polaryzacją elektryczną. Do niekorzystnych cech związku BiFeO_3 należy tendencja do tworzenia się wielofazowego składu podczas syntezy materiału oraz niestabilność struktury krystalicznej. Poprawę tych właściwości można uzyskać poprzez tworzenie roztworów stałych żelazianu bizmutu z ferroelektrykami o stabilnej strukturze, takimi jak np. tytanian baru BaTiO_3 (struktura tetragonalna).

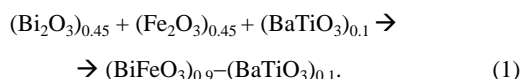
Standardowa technologia wytwarzania materiałów ceramicznych obejmuje takie etapy, jak: odważenie i zmieszanie

składników (odpowiednich tlenków metali, ziem rzadkich, itd.), prasowanie, syntezę wstępną w określonej temperaturze, mielenie produktów syntezy, kolejne prasowanie i spiekanie w temperaturze wyższej niż temperatura syntezy [10]. W celu przeprowadzenia badań strukturalnych i magnetycznych otrzymane spieki ceramiczne są ponownie sproszkowane. W niniejszej pracy proponowana jest inna technologia wytwarzania analogicznych materiałów, tj. aktywacja mechaniczna. W pierwszym etapie składowe tlenki są zmieszane w odpowiednich ilościach i poddane długotrwałemu mieleniu w kulowym młynie planetarnym. Otrzymany produkt proszkowy jest następnie poddawany obróbce termicznej, tj. stopniowemu nagrzewaniu od temperatury pokojowej do maksymalnej temperatury wynikającej z zastosowanego kalorymetru albo izotermicznemu wygrzewaniu w piecu oporowym. Jak wcześniej wykazano, proponowana technologia aktywacji mechanicznej pozwoliła otrzymać multiferroiczne związki Aurivilliusa [6].

Celem pracy było wytworzenie metodą aktywacji mechanicznej ceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_x$, dla koncentracji $x = 0.1$ oraz poznanie jej właściwości strukturalnych i analiza parametrów oddziaływań nadsubtelnych. Badany związek jest roztworem stałym ferroelektryka-antyferromagnetyku (BiFeO_3) i ferroelektryka (BaTiO_3). Do badań strukturalnych użyto standardowej metody dyfrakcji promieni X. Do badań oddziaływań nadsubtelnych zastosowano spektroskopię efektu Mössbauera, która pozwala określić efekty oddziaływań jąder ^{57}Fe z otaczającymi je polami elektrycznym i magnetycznym. Wyróżniamy trzy rodzaje oddziaływań nadsubtelnych: (1) elektryczne oddziaływanie monopolew dodatniego ładunku jądra atomowego z elektronami typu s , (2) oddziaływanie kwadrupolew momentu elektrycznego jądra z gradientem pola elektrycznego wytwarzanego przez elektrony powłok atomowych oraz (3) oddziaływanie momentu magnetycznego jądra z polem magnetycznym występującym w obszarze jądra [12]. Efektem powyższych oddziaływań są zmiany energii jądrowych poziomów energetycznych i ich rozszczepienia, które są odzwierciedlone w mierzonym widmie mössbauerowskim. Efekt oddziaływania monopolew elektrycznego objawia się w widmie pojedynczą linią przesuniętą względem zera na skali prędkości, co pozwala wyznaczyć parametr zwany przesunięciem izomerycznym δ . W wyniku oddziaływania kwadrupolew następuje rozszczepienie wzbudzonego poziomu jądrowego ^{57}Fe na dwa podpoziomy – w widmie obserwujemy tzw. dublet i wyznaczamy parametr zwany rozszczepieniem kwadrupolew Δ . Trzeci typ oddziaływania prowadzi do rozszczepienia poziomów podstawowego i wzbudzonego jądra ^{57}Fe , które w widmie ujawnia się jako sekstet. Ten rodzaj oddziaływania pozwala wyznaczyć wartość indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego B_{hf} w obszarze jądra ^{57}Fe .

1. Eksperyment

W celu otrzymania roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ wykorzystano tlenki BaTiO_3 , Bi_2O_3 oraz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w postaci proszku o wysokiej czystości. Odpowiednie ilości składników zważono i zmieszano ze sobą, zgodnie z zachowaniem następującej stechiometrii:



Po odważeniu tlenków mieszaninę mielono przez 2h, 5h, 10h, 20h, 50h, i 100h w wysokoenergetycznym młynie kulowym typu Fritsch Pulverisette P5. Proces syntezy odbywał się w atmosferze ochronnej argonu z użyciem kul ze stali nierdzewnej. Po procesie mielenia przeprowadzono obróbkę termiczną mechanicznie aktywowanego roztworu stałego.

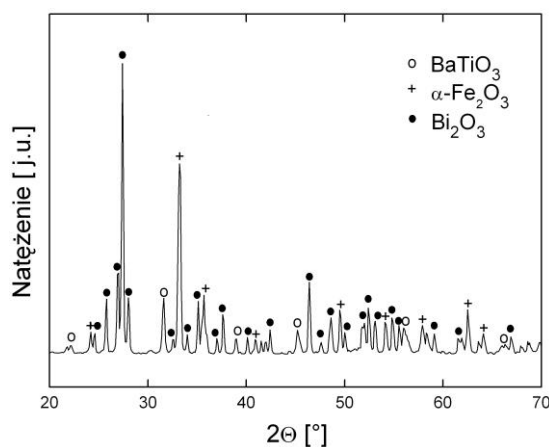
Nagrzewanie aktywowanej mechanicznie mieszaniny proszków odbyło się w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 993K w kalorymtrze Perkin Elmer DSC7. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 20K/min.. Wyrzwanie izotermiczne przeprowadzono w piecu oporowym w temperaturach 1073K i 1173K w ciągu 1 godziny. Obydwa procesy obróbki termicznej wykonano w powietrzu.

Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykonano stosując dyfraktometr RIGAKU Miniflex 2, pracujący w geometrii $\Theta-2\Theta$ z użyciem lampy Cu. Pomiary odbyły się w temperaturze pokojowej.

Pomiarów widm mössbauerowskich próbek dokonano przy użyciu spektrometru typu POLON pracującego w geometrii transmisyjnej w temperaturze pokojowej. Jako źródła promieniowania użyto izotopu ^{57}Co osadzonego w matrycy chromowej lub rodowej. W celu przeprowadzenia pomiarów proszkowa próbka została umieszczona pomiędzy dwiema warstwami folii samoprzylepnej. Zarówno przed jak i po pomiarze próbki spektrometr został skalibrowany przy użyciu metalowej folii $\alpha\text{-Fe}$ o grubości ok. 25 μm .

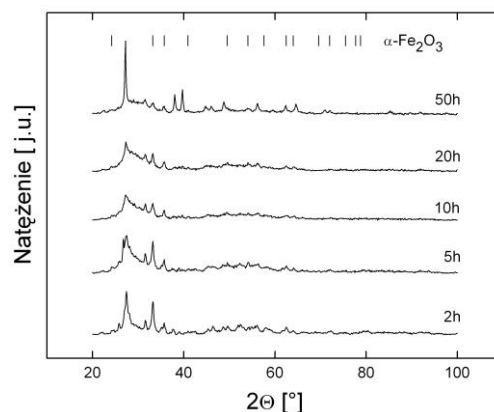
2. Wyniki badań i dyskusja

Wykonując pomiary dyfraktometryczne sukcesywnie po określonych okresach mielenia mieszaniny tlenków można obserwować proces przemian strukturalnych. Na rys. 1 przedstawiono dyfraktogram dla mieszaniny wyjściowej. Widoczne są wszystkie refleksy dyfrakcyjne charakterystyczne dla składowych tlenków BaTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz Bi_2O_3 .



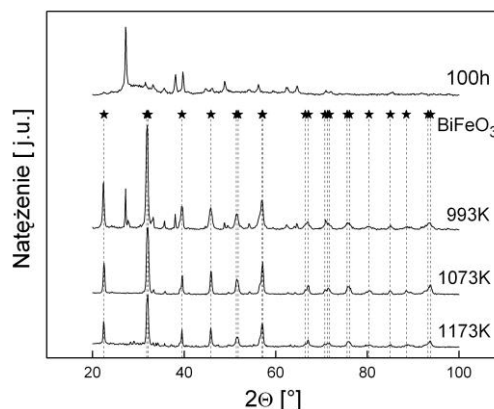
Rys. 1. Dyfraktogram dla mieszaniny wyjściowej składników ceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$

Zestaw dyfraktogramów dla próbek pobranych z młyna po okresach mielenia od 2h do 50h przedstawia rys. 2. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem czasu mielenia niektóre refleksy dyfrakcyjne pochodzące od składowych tlenków zanikają, zmniejszają swoje natężenie, ulegają przesunięciu i poszerzeniu.



Rys. 2. Zestawienie dyfraktogramów ceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ dla próbek mielonych przez 2-50 h. Zaznaczono położenie linii dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

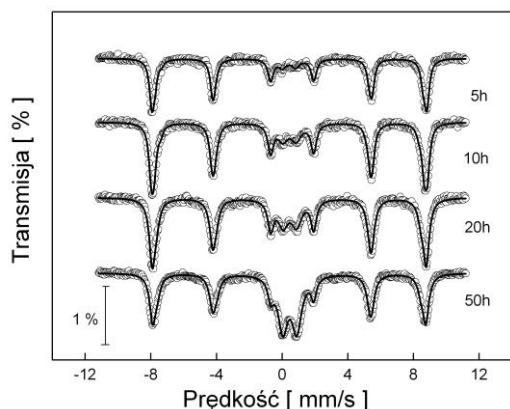
W dyfraktogramach dla próbek mielonych przez 5–50h widoczne jest rozmyte halo w zakresie kątów 2Θ od 24° do 36° , na tle którego wyodrębnione są refleksy pochodzące od hematytu oraz prawdopodobnie od fazy $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (najsilniejszy refleks przy $2\Theta = 27^\circ$). Można przypuszczać, że zaobserwowane rozmycie jest związane z postępującym rozdrobnieniem i częściową amorfizacją prekursorów. Po 100 h mielenia (rys. 3) w dyfraktogramie oprócz wyraźnych refleksów związanych z fazą silenitową ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) występują także mniejsze refleksy pochodzące od rozdrobnionych substratów mielenia, tj. BaTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz Bi_2O_3 . Można zatem stwierdzić, że po 100-godzinnym procesie aktywacji mechanicznej pożądany roztwór stały $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ nie utworzył się.



Rys. 3. Zestawienie dyfraktogramów ceramiki $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ dla próbki mielonej przez 100 h a następnie nagrzewanej do 993 K oraz wygrzewanej w 1073 K i 1173 K. Znakami * zaznaczono położenie linii dla BiFeO_3 (JCPDS PDF 20-0169)

Procesy termiczne powodują radykalną zmianę w strukturze mielonego materiału. Na dyfraktogramach próbek: nagrzewanej stopniowo do 993 K oraz wygrzewanych izotermicznie w 1073 K i 1173 K (rys. 3) można zaobserwować dobrze wykształcone refleksy. Ich położenia kątowe są w przybliżeniu zgodne z położeniem refleksów dyfrakcyjnych dla czystego związku BiFeO_3 , co świadczy o tym, że otrzymany roztwór stały $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ zachowuje strukturę romboedryczną. Wyznaczone z dyfraktogramów parametry sieci $a = b = 5.5887(20) \text{ \AA}$, $c = 13.7756(40) \text{ \AA}$ nieznacznie różnią się od parametrów dla czystego BiFeO_3 ($a = b = 5.581 \text{ \AA}$, $c = 13.876 \text{ \AA}$, [7]), tak więc 10% zawartość tytanu baru nie powoduje zmiany układu krystalograficznego a jedynie niewielkie zmniejszenie objętości komórki elementarnej. Można dodać, że proces nagrzewania zmielonego materiału do temperatury 993K nie pozwala otrzymać czystego roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ (na dyfraktogramie widoczne są nadal refleksy od hematytu i od fazy $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, rys. 3). Natomiast w wyniku obróbki termicznej w wyższych temperaturach powstaje pożądany materiał z dużo mniejszą ilością zanieczyszczeń.

Badania wykonane przy pomocy spektroskopii mössbauerowskiej potwierdziły wyniki otrzymane z analizy dyfraktogramów mierzonych próbek. Zestaw widm mössbauerowskich zarejestrowanych dla próbek pobranych po poszczególnych okresach mielenia przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Widma mössbauerowskie ceramicznych próbek $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ dla różnych okresów mielenia opracowane numerycznie metodą dyskretnych składowych

Można zauważyć, że wszystkie widma są superpozycją sekstetu linii oraz dubletu w centralnej części widma. Numeryczne opracowanie widma doświadczalnego polega na wpasowaniu w punkty doświadczalne linii teoretycznej. Jakość dopasowania określa współczynnik χ^2 . Widma otrzymane dla próbek materiału mielonego przez okres od 5h do 100h zostały opracowane metodą dyskretnych składowych. Do każdego z widm na rys. 4 i widma dla próbki mielonej przez 100h (rys. 5) dopasowano jeden dublet oraz jeden sekstet przy czym parametr dopasowania χ^2 mieścił się w zakresie 1,1 – 1,9. W wyniku obróbki numerycznej uzyskano zestaw parametrów oddziaływań nadsubtelnych charakteryzujących poszczególne składowe. W tabeli 1 zgromadzono wartości następujących parametrów oddziaływań nadsubtelnych: indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego, przesunięcia izomerycznego względem $\alpha\text{-Fe}$, rozszczepienia kwadropolowego oraz szerokości poławkowej linii widmowej. Można stwierdzić, że widoczny w analizowanych widmach sekstet jest związany z występowaniem nieprzereagowanego tlenku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Wartości parametrów nadsubtelnych tej składowej są zbliżone do danych charakterystycznych dla hematytu ($B_{hf} = 51,75\text{T}$, $\delta = 0,37\text{ mm/s}$, $\Delta = -0,197\text{ mm/s}$ [2]). Spadek wartości B_{hf} oraz rosnąca szerokość linii widmowych są związane z postępującym rozdrobnieniem i deformacjami struktury krystalicznej $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Składowa dubletowa o parametrach $\delta \sim 0,32\text{ mm/s}$ i $\Delta \sim 0,84\text{ mm/s}$ może świadczyć o występowaniu w otrzymanym materiale paramagnetycznego związku $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (wyznaczone parametry są w dobrej zgodności z opublikowanymi danymi [5]). Związek ten stanowi zanieczyszczenie, którego obecność potwierdza spektroskopia mössbauerowska.

Wraz ze wzrostem czasu mielenia obserwowane jest zmniejszenie udziału sekstetu pochodzącego od hematytu (wielkość A w Tabeli 1). Po 100h procesu aktywacji mechanicznej w widmie mössbauerowskim nie zaobserwowano składowej związanej z roztworem stałym $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$. O ile w dyfraktogramach rentgenowskich widoczne są refleksy od nieprzereagowanych składników wyjściowych, o tyle spektroskopia mössbauerowska nie pozwala zaobserwować składowych pochodzących od związków, które nie zawierają żelaza, np. Bi_2O_3 , BaTiO_3 . Można dodać, że szerokości poławkowe linii widmowych dla składowych sekstetów i dubletów są większe od szerokości naturalnej ($\sim 0,12\text{ mm/s}$), czego przyczyną są deformacje strukturalne, takie jak: rozdrobnienie ziaren, odkształcenia sieci krystalicznej, wysoki stopień naprężeń w mielonym mechanicznie materiale itp.

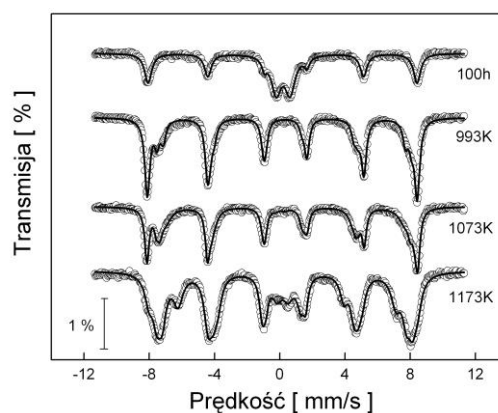
Na rys. 5 zestawiono widma mössbauerowskie dla badanego materiału po 100h mielenia oraz po poddaniu go obróbce termicznej. Analizując kształt poszczególnych widm można

stwierdzić, że w próbce mielonej przez 100h oraz nagrzewanej do 993K i wygrzewanej w 1073K składowa pochodząca od hematytu stanowi znaczący wkład w widmie.

Tabela 1. Wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych wyznaczone w opracowaniu numerycznym widm mössbauerowskich próbek dla różnych okresów mielenia: B_{hf} – indukcja nadsubtelnego pola magnetycznego, δ – przesunięcie izomeryczne względem $\alpha\text{-Fe}$, Δ – rozszczepienie kwadropolowe, Γ – szerokość poławkowa linii widmowej, A – udział składowej w widmie; niepewności pomiaru są podane w nawiasach dla ostatniej znaczącej cyfry; D – dublet, S – sekstet.

Okres mielenia	Składowa w widmie	B_{hf} [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]
5 h	D	--	0,27(2)	0,82(2)	0,31(3)	9
	S	51,8(1)	0,38(1)	-0,18(1)	0,21(1)	91
10 h	D	--	0,31(1)	0,82(1)	0,40(2)	15
	S	51,7(1)	0,37(1)	-0,18(1)	0,23(1)	85
20 h	D	--	0,32(1)	0,82(1)	0,39(1)	21
	S	51,7(2)	0,38(1)	-0,18(1)	0,24(1)	79
50 h	D	--	0,32(1)	0,84(1)	0,35(1)	39
	S	51,5(2)	0,38(1)	-0,18(1)	0,26(1)	61
100 h	D	--	0,32(1)	0,84(1)	0,36(1)	46
	S	51,3(3)	0,37(1)	-0,18(1)	0,25(1)	54

Proces wygrzewania w wyższej temperaturze (1173K) pozwala na otrzymanie bardziej jednorodnego materiału, tzn. hematyt w większym stopniu ulega rozpuszczeniu w strukturze badanego roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$. Z tego powodu w widmie mössbauerowskim sekstet pochodzący od hematytu nie jest wyraźnie wyodrębniony, lecz ukryty w widmie.



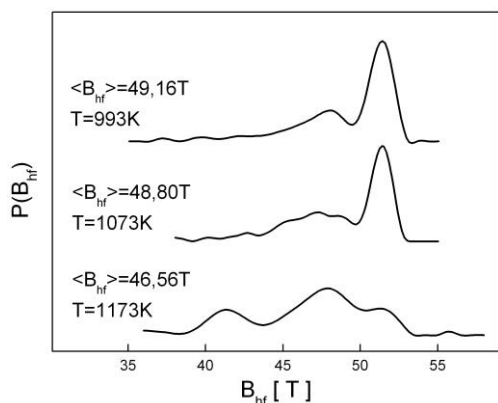
Rys. 5. Widma mössbauerowskie ceramicznych próbek $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}-(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ otrzymanej w procesie aktywacji mechanicznej po 100 h oraz poddanej obróbce termicznej w różnych temperaturach

Opracowanie numeryczne widm dla próbek mielonego przez 100h materiału a następnie poddanego procesom obróbki termicznej zostało najpierw wykonane metodą dopasowywania dyskretnych składowych. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych wyznaczone w opracowaniu numerycznym widm mössbauerowskich próbek poddanych obróbce termicznej w różnych temperaturach, T – temperatura procesu.

T [K]	Składowa w widmie	B_{hf} [T]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]
993	S1	51,5(7)	0,37(1)	-0,22(1)	0,16(1)	45
	S2	47,9(4)	0,38(1)	-0,01(2)	0,37(1)	55
1073	S1	51,7(9)	0,37(1)	-0,22(1)	0,15(1)	34
	S2	47,9(3)	0,38(1)	0,10(2)	0,35(1)	66
1173	D	-	0,29 (9)	0,66(8)	0,38 (2)	8
	S1	51,5(3)	0,36(1)	-0,18(1)	0,17(1)	7
	S2	48,0(3)	0,36(1)	0,06(2)	0,38(1)	68
	S3	41,5(3)	0,36(1)	0,40(2)	0,28(1)	17

Poszczególne składowe oznaczają odpowiednio: S1 – sekstet pochodzący od hematytu, S2 i S3 – sekstety pochodzące od docelowego roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$, natomiast D – dublet od fazy silenitowej. Kształt widm Mössbauera uzasadnia także użycie metody quasi-ciągłego rozkładu pól nadsubtelnych do opracowania numerycznego [3]. W wyniku tego opracowania uzyskano rozkłady prawdopodobieństwa wystąpienia nadsubtelnego pola magnetycznego o danej wartości, które przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Rozkłady pól nadsubtelnych w ceramice $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ otrzymanej w procesie aktywacji mechanicznej przez 100 h oraz poddanej obróbce termicznej w różnych temperaturach

Tworzenie się roztworu stałego tytanianu baru w żelazianie bizmutu polega na różnych zmianach strukturalnych, m.in. w miejsca jonów Fe podstawiają się jony Ti, jony Bi są zastępowane jonami Ba. Proces taki jest przypadkowy i jony ^{57}Fe będące sondami Mössbauera reagują na wszelkie zmiany w ich najbliższym sąsiedztwie. Zmiany te manifestują się zaś w kształcie widma Mössbauera. Wyznaczone rozkłady (rys. 6) świadczą o tym, że w badanym roztworze stałym $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ występują nadsubtelne pola magnetyczne w szerokim zakresie zmian indukcji, tj. od 40T do 54T. Każde pole o danej wartości indukcji i prawdopodobieństwa jego wystąpienia odpowiada określonej konfiguracji atomowej w strefie najbliższego otoczenia ^{57}Fe . W rozkładach dla próbki nagrzewanej do 993K i wygrzewanej w 1073K widoczny jest wyraźnie wierzchołek w okolicy 51,5T potwierdzający obecność hematytu. Poza nim występuje rozkład pól nadsubtelnych z maksimum w pobliżu 47–48T o znacznie mniejszym prawdopodobieństwie. W rozkładzie otrzymanym dla próbki wygrzewanej w 1173K widoczne są 3 maksima dla 41,3T, 48T i 51,5T. Wartości średnie nadsubtelnego pola magnetycznego obliczone z rozkładu wynoszą odpowiednio 49,16T dla próbki nagrzewanej do 993K, 48,80T dla próbki wygrzewanej w 1073K oraz 46,56T dla próbki wygrzewanej w 1173K.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że tylko w przypadku procesu wygrzewania w temperaturze 1173K powstał pożądany roztwór stały z niewielką ilością zanieczyszczeń paramagnetycznym związkem $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ oraz nieprzereagowanym hematytem. Parametry oddziaływań nadsubtelnych otrzymanego roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ można porównać z analogicznymi parametrami dla czystego związku BiFeO_3 (tj. $B_{\text{hf}} = 49,686\text{T}$, $\delta = 0,38\text{ mm/s}$, $\Delta = -0,057\text{ mm/s}$ [1]). Znaczne obniżenie wartości indukcji pola nadsubtelnego w badanym roztworze stałym odzwierciedla osłabienie energii oddziaływań magnetycznych tkwiących w materiale. Podobny efekt zaobserwowano w $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ otrzymanym metodą soli stopionych [8] oraz standardową technologią ceramiczną [4].

3. Wnioski

Stosując metodę aktywacji mechanicznej otrzymano materiał ceramiczny w postaci roztworu stałego $(\text{BiFeO}_3)_{0,9}\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$. Proces tworzenia się ceramiki był monitorowany przy pomocy

dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i spektroskopii Mössbauera. W oparciu o wyniki badań dyfraktometrycznych i Mössbauera można stwierdzić, że tytanian baru wbudowuje się w strukturę żelazianu bizmutu tworząc roztwór stały posiadający strukturę romboedryczną. Technologia aktywacji mechanicznej z późniejszą obróbką termiczną pozwala uzyskać nowy typ materiału ceramicznego, jednak ze względu na wytworzone w procesie fazy zanieczyszczające wymaga dalszych modyfikacji, np. zmiana materiału kul mielących. Pomimo dodania 10% tytanianu baru do żelazianu bizmutu zachowany jest układ krystalograficzny BiFeO_3 . Proces aktywacji mechanicznej powoduje różne deformacje strukturalne (naprężenia, odkształcenia sieci, defekty, itp.). Deformacje te oraz przypadkowe obsadzenie przez jony Fe, Ti, Ba, Bi położeń w sieci krystalograficznej wpływają na właściwości magnetyczne wytworzonej ceramiki, m.in. na wartość indukcji nadsubtelnego pola magnetycznego.

Literatura

- [1] Blaauw C., van der Woude F.: Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . *Journal Physics C: Solid State Physics* 6/1973, s. 1422-1431.
- [2] Cornell R.M., Schwertmann U.: The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo 1996.
- [3] Hesse J., Rübartsch A.: Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 7/1974, s. 526-532.
- [4] Kowal K., Jartych E., Guzdek P., Stoch P., Lisińska-Czekaj A., Czekaj D.: X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and magnetoelectric effect studies of $(\text{BiFeO}_3)_x\text{--}(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ solid solutions. *Nukleonika* 1/2013, s. 57-61.
- [5] MacKenzie K.J.D., Dougherty T., Barrell J.: The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure. *Journal of the European Ceramic Society* 28/2008, s. 499-504.
- [6] Mazurek M., Jartych E., Oleszak D.: Structure and hyperfine interactions of multiferroic $\text{Bi}_{m+1}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$ ceramics prepared by mechanical activation. *Nukleonika* 1/2013, s. 143-147.
- [7] Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I.: Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mössbauer studies. *Solid State Communications* 140/2006, s. 359-363.
- [8] Park T.J., Papaefthymiou G.D., Viescas A.J., Lee Y., Zhou H., Wong S.S.: Composition-dependent magnetic properties of $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ solid solution nanostructures *Physical Review B* 82/2010, s. 024431/1-10.
- [9] Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.: Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal Physics C: Solid State Physics* 15/1982, s. 4835-4846.
- [10] Surowiak Z.: *Elektroceramika ferroelektryczna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004.
- [11] Surowiak Z., Bochenek D.: *Ferroikowe materiały inteligentne*. *Elektronika* 6/2007, s. 50-60.
- [12] Thosar B.V., Srivastava J.K., Iyengar P.K., Bhargava S.C.: *Advances in Mössbauer Spectroscopy: Applications to Physics, Chemistry and Biology*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York 1983.
- [13] Xu Y.: *Ferroelectric materials and their application*. North Holland, Amsterdam 1991.
- [14] Yin Y-W., Raju M., Hu W-J., et al.: Multiferroic tunnel junctions. *Frontiers of Physics* 7/2012, s. 380-385.

Mgr Bożena Malesa

e-mail: bozena_malesa@wp.pl

Absolwentka Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS w Lublinie, gdzie w 2010 roku ukończyła studia magisterskie na kierunku Fizyka. Od roku 2011 doktorantka Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej. Od listopada 2012 roku pracuje na stanowisku starszego technika w Katedrze i Zakładzie Medycyny Nuklearnej Uniwersytetu Medycznego w Lublinie.



Mgr Mariusz Mazurek

e-mail: mariusz.mazurek@pollub.pl

W roku 2007 ukończył studia magisterskie w Katolickim Uniwersytecie Lubelskim w zakresie filozofii przyrody nieożywionej ze specjalizacją z fizyki. W 2008 r. został zatrudniony na stanowisku asystenta w Politechnice Lubelskiej, obecnie pracuje w Zakładzie Elektroniki i Fizyki Technicznej Instytutu Elektroniki i Technik Informatycznych. W działalności naukowej zajmuje się spektroskopią Mössbauera i jej zastosowaniami, m.in. w badaniu właściwości strukturalnych, elektrycznych i magnetycznych związków Aurivilliusa.



otrzymano/received: 04.02.2014

przyjęto do druku/accepted: 30.03.2014