

05,06

Магнитные свойства порошков $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза

© А.В. Дмитриев, Е.В. Владимирова[✉], М.В. Кандауров, А.Ю. Чуфаров, Д.Г. Келлерман

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

[✉] E-mail: Vladimirova@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2017 г.)

Впервые методом ультразвукового спрей-пиролиза синтезированы образцы $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$ с различной удельной поверхностью. Полученные порошки состоят из пористых частиц сферической формы среднего размера $\sim 0.5 \mu\text{m}$ и обладают рекордными значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. Установлено, что магнитные свойства пористых частиц порошка определяются искажением кристаллической решетки и наличием нескомпенсированных магнитных моментов ионов железа на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 17-08-00893.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45228.167

1. Введение

Мультиферроики характеризуются связью электрических, магнитных и структурных параметров, которая приводит к одновременному возникновению сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения [1]. Это порождает либо линейный, либо более высокого порядка магнитоэлектрический эффект, что позволяет преобразовывать намагниченность в электрическое напряжение и наоборот. Поэтому мультиферроики имеют высокий потенциал применения в устройствах хранения информации, спинтроники и микроэлектроники, в том числе и в медицинских датчиках различного назначения [2–6].

Среди материалов данного класса наибольший интерес представляет феррит висмута BiFeO_3 (BFO). Симметрия кристалла BiFeO_3 допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма при комнатной температуре [7,8]. Однако, объемный BFO не пригоден для применения из-за наличия в магнитной структуре спиновой циклоиды с периодом 62 nm [9], сводящей слабый ферромагнетизм к нулю, что препятствует появлению линейного магнитоэлектрического эффекта. Причиной возникновения спиновой циклоиды является неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие, благодаря которому спонтанная электрическая поляризация индуцирует пространственную модуляцию спина. Изменение степени поляризации приводит к изменению магнитоэлектрической связи и перестройке спиновой структуры [9]. В первом приближении критерием степени поляризации может служить степень ромбоэдрического искажения ячейки — c/a [9]. Для того чтобы разрушить антиферромагнитную циклоиду, необходимо уменьшить отношение c/a , тем самым уменьшить степень поляризации. Это реализовано в эпитаксиальных пленках феррита висмута,

полученных на подложке из SrTiO_3 . За счет деформации структуры пленки удается увеличить намагниченность до 8.30 emu/g, в то время как максимальное значение намагниченности для недеформированных пленок колеблется от 0.03 до 0.17 emu/g [10,11]. Уменьшение размеров нанокристаллов ниже 30 nm, сопровождаемое увеличением доли поверхности, также приводит к увеличению намагниченности, вызванному искажениями кристаллической решетки и уменьшением отношения c/a [12,13]. Подобные изменения c/a наблюдаются и при замещении ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} , что позволяет рассматривать процессы замещения как эффект „химического давления“ [14]. В работе [15] предложен альтернативный подход к получению пленок с искаженной решеткой путем формирования пористой поверхности. Следует отметить, что авторы данной работы обнаружили в мезопористых пленках не только слабый ферромагнетизм, но и дополнительную намагниченность, связанную с наличием нескомпенсированных магнитных моментов на поверхности. Такие материалы представляют практический интерес для создания переключающих устройств и в качестве основы композитов, в которых возможно заполнение пор различными соединениями. Это открывает новый способ усиления ферромагнитных свойств путем формирования пористых объектов с сильно деформированной решеткой. Как отмечают авторы работы [15], возникновение анизотропной деформации может являться следствием влияния жесткой подложки на пористую пленку.

Синтез порошковых пористых материалов допускает возможность исключить влияние подложки, а исследование магнитных свойств таких материалов позволит установить истинную зависимость магнитных свойств от микроструктуры. До настоящего времени такие исследования не проводились, поскольку получение пористых порошков феррита висмута традиционными методами невозможно.

Настоящая работа посвящена изучению магнитных характеристик пористых порошков феррита висмута, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза (USP), который широко применяется для формирования пористых материалов с различной текстурой [16]. Преимущества метода USP заключаются в том, что при его использовании появляется уникальная возможность контролировать условия образования твердой частицы из капли жидкого раствора и получать частицы порошка с заданным химическим составом, пористостью и с различной текстурой [17].

В качестве объектов исследования выбран феррит висмута состава $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, поскольку, как следует из обзора литературы [18], существуют серьезные проблемы при получении однофазного недопированного ВФО. С другой стороны, установлено [19], что замещение части ионов железа на марганец приводит к частичному подавлению циклоиды, при этом максимальная величина намагниченности насыщения составляет 0.2 emu/g. Существующие надежные данные о магнитных свойствах феррита висмута, легированного марганцем, позволяют сравнить магнитные характеристики полученных пористых порошков с результатами исследований образцов, синтезированных традиционным золь-гель-методом.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления исходного раствора использовали реактив „железо металлическое карбонильное“ марки P10, оксиды марганца MnO_2 и висмута Bi_2O_3 квалификации ос. ч. Все компоненты, взятые в стехиометрическом соотношении, соответствующем конечному составу $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании и постоянном перемешивании. Винную кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, взятую из расчета 3 моля кислоты на 2 моля металла, растворяли в горячей дистиллированной воде и приливали к раствору нитратов металлов. Полученный раствор разбавляли водой до концентрации 20 г/л в пересчете на готовый продукт и выдерживали при температуре 80°C в течение 5 h при постоянном перемешивании.

Для проведения синтеза была создана лабораторная установка ультразвукового спрей-пиролиза [20]. Схема установки приведена на рис. 1.

Приготовленный раствор помещали в камеру 7, где он переводился в состояние аэрозоля со средним размером капель $\approx 5 \mu\text{m}$, который заданным потоком воздуха подавался в реактор 1. Нагреватель 2 обеспечивал предварительную сушку капель аэрозоля при 300°C. Остальные нагреватели (3, 4, 5) поддерживали постоянство температуры по длине реактора (760°C). В этой области реактора растворитель полностью удалялся и происходил синтез. Готовый продукт собирался в электрофильтре. Нагреватель электрофильтра поддерживал температуру на уровне 200°C, что предотвращало конденсацию паров растворителя. Синтез проводили на пяти скоростях прохождения реакционной зоны 0.014 м/с,

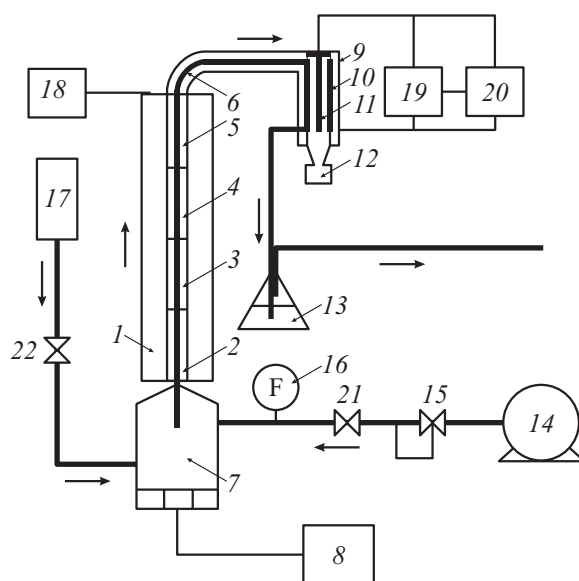


Рис. 1. Установка для проведения спрей-пиролиза. 1 — корпус реактора, 2, 3, 4, 5 — нагреватели, 6 — нагреватель электрофильтра, 7 — ультразвуковой распылитель, 8 — генератор 1.7 MHz, 9 — электрофильтр, 10 — осадительный электрод, 11 — коронирующий электрод, 12 — бункер сбора готового продукта, 13 — гидрозатвор, 14 — компрессор, 15 — регулятор давления, 16 — расходомер, 17 — система долива прекурсора, 18 — блок контроллеров нагревателей, 19 — регулируемый источник высокого напряжения 5–12 kV, 20 — система поддержания оптимального напряжения, 21, 22 — вентили.

0.027 м/с, 0.041 м/с и 0.1 м/с, что соответствует времени синтеза 71, 37, 24 и 10 с.

Дифракционный анализ проводили на XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с поликристаллическим кремнием, используемым в качестве внутреннего стандарта. Анализ рентгенограмм осуществляли с помощью программы PowderCell [21].

Морфологию образцов, их химический состав и равномерность распределения химических элементов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250.

Для исследования пористой структуры образцов использовали метод низкотемпературной (77 K) сорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity 2390t. Методами BET и ВЖН определены параметры пористости.

Магнитные характеристики синтезированных образцов получены на магнитометре Cryogenic VSM-5T при комнатной температуре в полях до 5 T.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы полученных образцов представлены на рис. 2. Все основные рефлексы соответствуют ферри-

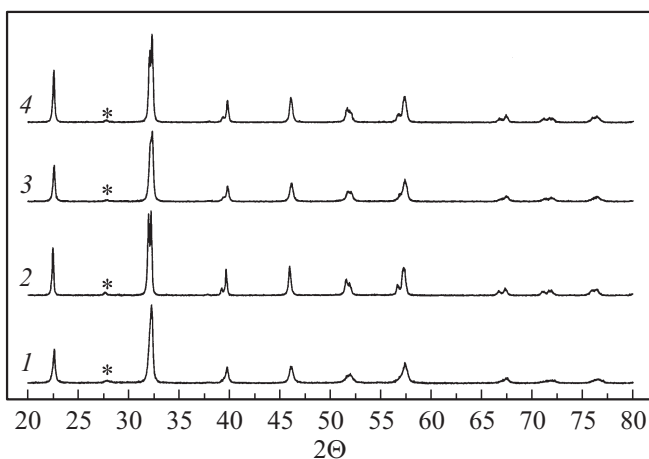
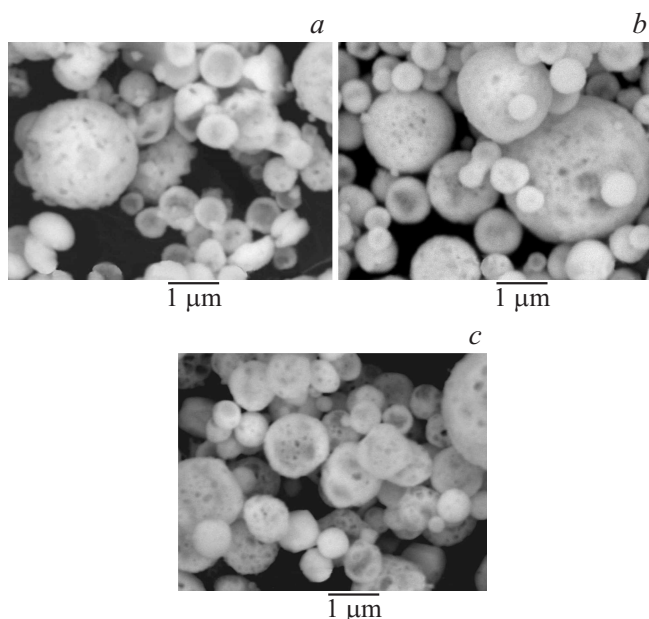
Таблица 1. Характеристики образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, синтезированных при разных скоростях потока

№ образца	1	2	3	4
$a_{\text{hex}}, \text{Å}$	5.557	5.567	5.569	5.569
$c_{\text{hex}}, \text{Å}$	13.772	13.807	13.782	13.813
$a = a_{\text{hex}}/\sqrt{2}, \text{Å}$	3.929	3.937	3.938	3.938
$c = c_{\text{hex}}/2\sqrt{3}, \text{Å}$	3.976	3.986	3.979	3.987
c/a	1.0119	1.0124	1.0104	1.0125
$V, \text{Å}^3$	61.378	61.783	61.706	61.830
CSR, nm	41.42	61.76	33.96	57.6
$S, \text{m}^2/\text{g}$	1.907	1.513	2.276	1.710

ту BiFeO_3 со структурой перовскита и пространственной группой $R3c$ (ICSD Collection Code 15299). Во всех образцах фиксируются рефлексы, принадлежащие фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, содержание которой не превышает 2.5 wt.% и уменьшается с увеличением времени синтеза. В ходе полнопрофильного анализа рентгенограмм с использованием структурных моделей соответствующих соединений рассчитаны массовые доли примесной фазы и определены параметры решетки основной фазы (табл. 1).

При помощи метода Ле Бейла с использованием подхода Klug & Alexander [22], позволяющего определить вклад микронапряжений и размерных эффектов в FWHM (полная ширина на половине высоты линии) были определены размеры областей когерентного рассеяния (CSR). Эти значения использованы для оценки размеров частиц. Для анализа искажений решетки использовали параметры ромбоэдрической ячейки: $a = a_{\text{hex}}/\sqrt{2}$ и $c = c_{\text{hex}}/2\sqrt{3}$. Полученные данные приведены в табл. 1.

Согласно результатам локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, для всех исследуемых образцов характерно заданное соотношение ионов металлов и равномерное распределение марганца. Эти данные позволяют заключить, что изменение параметров

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов синтезированных в течение 10 (1), 24 (2), 37 (3) и 71 с (4) (звездочкой обозначены наиболее сильные рефлексы, соответствующие фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$).**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, синтезированных в течение 71 (a), 24 (b) и 10 с (c).

решетки не связано с отклонением от стехиометрии или неравномерным распределением Mn в полученных образцах.

Исследование полученных порошков методом электронной микроскопии показало, что все образцы состоят из пористых частиц сферической формы (рис. 3), причем наибольшее количество частиц имеет диаметр $\approx 0.5 \mu\text{m}$. Все частицы представляют собой пористые агломераты нанокристаллов с различным количеством и размером пор (от 5 до 80 nm). Результаты измерений суммарной удельной поверхности представлены в табл. 1.

Из анализа приведенных в табл. 1 данных следует, что размеры частиц (ОКР) и удельная поверхность связаны обратной зависимостью. Однако, четкой корреляции между этими показателями и изменениями параметров решетки феррита висмута не наблюдается.

Результаты магнитных измерений (величины коэрцитивной силы, H_c , и остаточной намагниченности, M), представленные на рис. 4 и в табл. 2, указывают на ферромагнитное поведение всех образцов. Форма петли гистерезиса указывает на то, что в полях до 5 Т магнитное насыщение не достигается. Аналогичные результаты получены авторами [19] при исследовании наночастиц $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.075$), синтезированных золь-гель-методом.

Наблюдаемое при комнатной температуре ферромагнитное поведение образцов отражает исключительно свойства основной фазы $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, поскольку примесная фаза, следы которой обнаружены при рентгенофазовом анализе, не является ферромагнитной при комнатной температуре [23]. Отсутствие корреляции между магнитными свойствами и ОКР позволяет заключить, что увеличение значений H_c и M не связаны с уменьшением размеров нанокристаллов.

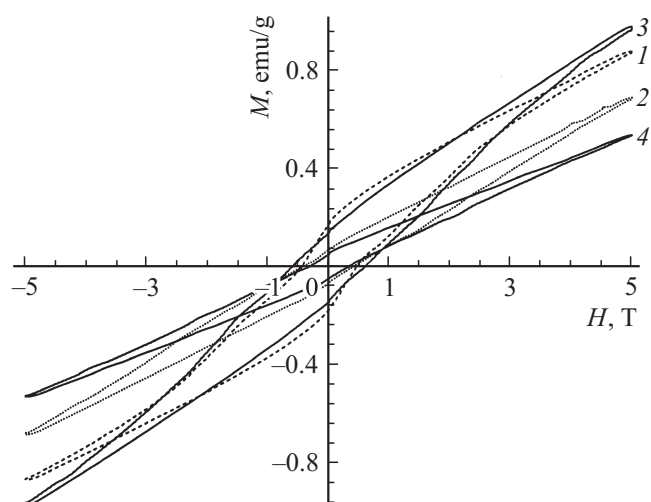


Рис. 4. Петли гистерезиса образцов, синтезированных в течение 10 (1), 24 (2), 37 (3) и 71 с (4).

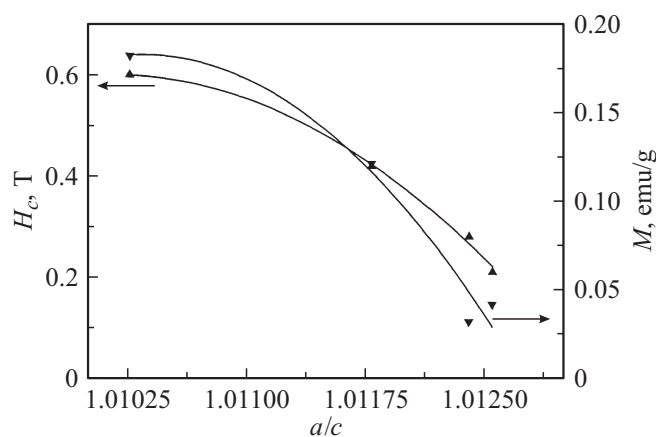


Рис. 5. Зависимость намагниченности и коэрцитивной силы от параметра ромбоэдрического искажения c/a образцов.

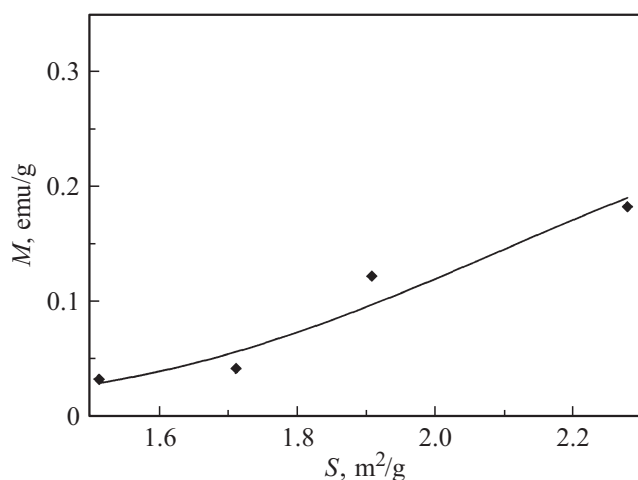


Рис. 6. Зависимость остаточной намагниченности от удельной поверхности образцов.

Таблица 2. Результаты магнитных измерений образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$

№ образца	1	2	3	4
H_c, T	0.42	0.28	0.60	0.21
$M, \text{emu/g}$	1.12	0.032	0.18	0.04

Как было отмечено выше, подавление циклоиды связано с искажением кристаллической решетки, когда уменьшение параметра c/a приводит к увеличению намагниченности и коэрцитивной силы. И действительно, как видно из рис. 5, для исследованных образцов наблюдается корреляция между параметром c/a и величинами H_c и M , другими словами, наблюдаемые изменения магнитных свойств указывают на подавление спиновой циклоиды.

На рис. 6 приведена зависимость остаточной намагниченности от удельной поверхности образцов. Монотонное увеличение B с ростом удельной поверхности позволяет предположить, что магнитные свойства пористых порошков определяются не только слабым ферромагнетизмом ионов железа, находящихся в узлах кристаллической решетки, но и нескомпенсированными магнитными моментами на поверхности.

Оценочные размеры нанокристаллов, составляющих частицы порошка, в наших образцах близки к размерам нанокристаллов в агломератах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, синтезированных золь-гель-методом авторами [19]. В то же время значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы пористых порошков, исследованных в настоящей работе, значительно превышают результаты, полученные в [19]. Так, в образцах, синтезированных золь-гель-методом, максимальное значение намагниченности насыщения наблюдалось для состава $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и составляло 0.2 emu/g , остаточная намагниченность не превышала 0.0025 emu/g . В то же время значение параметра c/a в образцах, полученных золь-гель-методом, превышает значение c/a исследуемых нами пористых образцов. Данные факты позволяют утверждать, что усиление ферромагнитных свойств порошков, полученных методом USP, связаны с увеличением искажения кристаллической решетки. Отмеченное выше отсутствие корреляции между структурными характеристиками и параметрами пористости не позволяют считать, что искажение решетки является результатом возникновения пор.

Наблюдаемое искажение решетки феррита висмута связано с особенностями метода USP. Образование частиц порошка можно рассматривать как результат самосборки [16,17]. В указанных работах было сделано заключение о том, что формирование текстуры частиц происходит на стадии испарения растворителя. Текстура образующихся частиц определяется градиентом концентрации растворенного вещества по радиусу капли. На стадии пересыщения раствора возникает

твердая фаза, при чем при высокой скорости испарения образование твердой фазы начинается с поверхности. Из сказанного следует, что скорость испарения определяет текстуру частиц порошка, и, значит, влияет на последующий процесс синтеза. Наличие твердой поверхности частицы снижает скорость испарения, в то же время увеличивается температура и начинается синтез. Сформированная частица с остатками раствора, попадая в зону синтеза, испытывает повышенное внутреннее давление, зависящее не только от пористости оболочки, но и от количества неиспарившегося раствора. Изменения структурных параметров является результатом воздействия давления паров растворителя на пористую оболочку. По нашему мнению, искажение решетки и связанное с ним усиление ферромагнетизма вызваны влиянием повышенного давления паров растворителя во время синтеза. Влияние давления на параметры решетки феррита висмута является широко известным фактом. Так, авторы работы [24] отмечали, что искажения решетки начинаются уже при небольшом повышении давления. Наличие пористой поверхности, видимо, усиливает это влияние. Замещение ионов железа на марганец так же вызывает искажение решетки, но оно значительно меньше искажений, зарегистрированных в пористых образцах, полученных методом USP.

В настоящей работе не исследовано влияние вакансий кислорода на магнитные свойства, хотя полностью исключить возможность их появления в пористых образцах нельзя. Установление дефектности по кислороду пористых порошков требует отдельного исследования.

4. Заключение

Впервые проведен синтез пористого феррита висмута методом ультразвукового спрей-пиролиза. Показано, что метод USP является перспективным способом синтеза пористых порошков феррита висмута, не требующих дополнительной обработки. Изменяя режимы синтеза, можно получать порошки с различной удельной поверхностью. Магнитные свойства пористых образцов в первую очередь определяются ромбоэдрическим искажением кристаллической решетки, приводящим к уменьшению степени поляризации и разрушению антиферромагнитной циклоиды. Отсутствие корреляции между параметрами структуры и пористости свидетельствует о том, что искажение решетки возникает во время синтеза в результате воздействия паров растворителя на формирующуюся пористую структуру, наличие пористой структуры не приводит к искажению кристаллической решетки.

Отличительной особенностью синтезированных образцов является появление нескомпенсированных магнитных моментов на поверхности, количество которых возрастает с увеличением удельной поверхности. Появление пор увеличивает удельную поверхность и, как следствие, остаточную намагниченность. Влияние поверхностных магнитных моментов ионов железа на коэрцитивную силу не обнаружено.

Список литературы

- [1] А.М. Кадошцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. Письма в ЖЭТФ **79**, 705 (2004).
- [2] H. Béa, P. Paruch. Nature Mater. **8**, 168 (2009).
- [3] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 24, 2463 (2009)
- [4] L.W. Martin. Dalton transactions. Cambridge, England **39**, 45, 10813 (2010).
- [5] А.К. Звездин, А.С. Логгинов, Г.А. Мешков, А.П. Пятаков. Изв. РАН, Сер. физ. **71**, 11, 1604 (2007).
- [6] Z. Dai, Y. Fujita, Y. Akishige. Mater. Lett. Elsevier B **65**, 13, 2036 (2011).
- [7] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. Solid State Commun. **8**, 1073 (1970).
- [8] P. Fischer, M. Polomska. J. Phys. C **13**, 1931 (1980).
- [9] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Успехи физических наук **182**, 593 (2012).
- [10] Q. Zhang, D. Sando, N. Valanoor. J. Mater. Chem. C **4**, 19, 4092 (2016).
- [11] Y. Wang, Q. Jiang, H. He, C.-W. Nan. Appl. Phys. Lett. **88**, 142503 (2006).
- [12] M. Sverre Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. Chem. Mater. **19**, 6478 (2007).
- [13] R. Mazumder, P.S. Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury. Appl. Phys. Lett. **91**, 062510 (2007).
- [14] C.-H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajand, J. Seidel. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 15953 (2012).
- [15] T.E. Quicke, L.T. Schelhas, R.A. Farrell, N. Petkov, Van H. Le, S.H. Tolbert. Nature Commun **6**, 6562 (2015). www.nature.com/naturecommunications
- [16] T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama. Adv. Pow. Technol. **25**, 3 (2014).
- [17] Bonex W. Mwakikunga. Critical Rev. Solid State Mater. Sci. **39**, 1, 46 (2014).
- [18] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [19] Gh. Arya, A. Kumar, M. Ram, N.S. Negi. Int. J. Adv. Eng. Technology **5**, 2, 245 (2013).
- [20] А.В. Дмитриев, Е.В. Владимирова, М.В. Кандауров, Д.Е. Подгорбунских. Заявка на изобретение № 2017110533. приоритет от 30.03.2017.
- [21] K. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Cryst. **29**, 301 (1996).
- [22] H.P. Klug, L.E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley-Interscience, N. Y. (1974). 966 p.
- [23] R. Kofenstein, T. Buttler, S.G. Ebbinghaus. J. Solid State Chem. **217**, 50 (2014).
- [24] M.S. Kartavtseva, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, T.V. Murzina. Thin Solid Films **518**, 4750 (2010).