

05.06.11

Магнитоэлектрические свойства мультиферроиков BiFeO_3 замещенных цинком

© Д.М. Юсупов^{1,2}, А.А. Амиров^{1,2}, И.И. Макоед³, Y.A. Chaudhary⁴, S.T. Bendre⁴

¹ Институт физики ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Лаборатория новых магнитных материалов института физико-математических наук
и информационных технологий, Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия

³ Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
Брест, Беларусь

⁴ Department of Physics, School of Physical Sciences, North Maharashtra University,
Jalgaon, Maharashtra, India

E-mail: dibir.usupov@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 января 2020 г.

В окончательной редакции 12 января 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Проведены исследования магнитоэлектрических свойств керамических образцов мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ в области магнитных полей от 0 до 80 кОе при комнатной температуре. Все образцы имеют линейные зависимости магнитоэлектрического коэффициента α_{ME} с малыми горбообразными максимумами α_{ME} как при 10, так и при 85 кГц. Проведенные магнитоэлектрические исследования в образцах серий феррита висмута с двойным замещением Zn показывают, что двойное замещение ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} ионами Zn^{2+} не дают желаемого усиления магнитоэлектрических свойств по сравнению с ординарным замещением Zn^{2+} .

Ключевые слова: мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, электромеханический резонанс, магнитоспособность.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49601.070

1. Введение

К мультиферроикам в последнее время проявляется повышенный интерес благодаря сосуществованию в них магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения, а соединения на основе BiFeO_3 являются одними из перспективных магнитоэлектрических материалов, которые активно исследуются на сегодняшний день. Феррит висмута имеет ромбоэдрическую структуру перовскита с антиферромагнитным упорядочением G-типа ниже температуры Нееля $T_N \sim 643$ К и является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_N \sim 1083$ К [1–3]. Большинство работ посвящено исследованию материалов, где был замещен Bi редкоземельными элементами [4–8]. Исследования показали, что замещение Bi приводит к изменению магнитных и электрических свойств данного соединения. Кроме того, одним из вариантов для усиления магнитоэлектрических параметров является двойное замещение висмута, как это показано в работе [9]. Исследования в этом направлении обнаружили влияние концентрации замещающих ионов не только на магнитоэлектрические параметры, но и на структуру, магнитные и электрические свойства BiFeO_3 [10,11]. Если влияние замещения Bi на свойства BiFeO_3 понятно, то информации об исследовании, в котором замещены ионы железа относительно мало. Отдельный интерес представляет

изучение свойств феррита висмута, в котором вместо привычного редкоземельного замещения используется немагнитный ион. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование магнитоэлектрических свойств феррита висмута, в котором трехвалентный ион железа Fe^{3+} замещен двухвалентным ионом цинка Zn^{2+} , а также в случае двойного замещения ионами Zn^{2+} ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} .

2. Методика эксперимента

Керамические образцы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) были получены методом жидкофазной реакции из прекурсоров $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые были использованы в качестве окислителей, а $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ использовался как катализатор для сжигания. Для этого были рассчитаны соотношения окислителя и сжигаемого катализатора с учетом валентностей окислителей нитратов металлов и восстановителя глицина, которые затем полностью растворены в стехиометрическом соотношении. Затем смесь нагревалась до испарения излишков воды и возникновения самовозгорания. Полученные в результате реакции порошки BiFeO_3 с различной концентрацией

добавки Zn были отшлифованы и прокалены при температуре 650°C в течение 4 h. После этого порошки гранулировались путем приложения одноосного давления и использования в качестве связки поливинилового спирта. И, наконец, полученные гранулы спекались при выбранных для каждой концентрации Zn температурах в течение 30 min.

Проведенные исследования структуры методами рентгеновской дифракции (XRD) и мессбауэровской спектроскопии подтвердили наличие структуры типа феррита висмута с небольшим содержанием паразитной фазы сложных оксидов силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [12–15].

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в изменении электрической поляризации материала во внешнем магнитном поле (прямой МЭ-эффект) или в изменении намагниченности материала во внешнем электрическом поле (обратный МЭ-эффект).

Из всех имеющихся для измерения магнитоэлектрического эффекта методик, наиболее простым является метод, основанный на измерении переменного напряжения возникающего на концах образца при помещении его в переменное магнитное поле и описана в работе [12]. В данном методе магнитоэлектрический коэффициент α_{ME} определяется из выражения

$$\alpha_{\text{ME}} = \frac{dU}{h \cdot dH}, \quad (1)$$

где h — толщина образца, dH — величина приложенного переменного магнитного поля, dU — величина переменного напряжения, возникающего на концах образца при приложении переменного магнитного поля. Преимущество этой методики состоит в том, что она позволяет фиксировать даже малые значения напряжения при приложении переменного магнитного поля. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 10 Oe и создавалась катушками Гельмгольца, которые позволяют создать однородно-переменное поле по всей длине образца. Модулированный переменным полем напряжение образца измеряется селективным нановольтметром SR830, который же является источником переменного тока для модуляционной катушки. Прибор SR830 позволяет проводить измерения сигнала на частоте генерации колебаний генератора низких частот. Исследования проводились при двух частотах генерации переменного поля, 10 и 85 kHz. Это обусловлено тем, что частота 85 kHz находится в области электромеханического резонанса, в области которого значения МЭ-коэффициента демонстрируют резкое увеличение сигнала.

Другим не менее важным магнитоэлектрическим параметром является магнитоэлектрический эффект (МДЭ) или магнитоёмкость. Методика измерения магнитоёмкости достаточно проста и представляет собой задачу определения диэлектрической проницаемости плоского конденсатора, помещенного в источник магнитного поля [14]. Диэлектрическая проницаемость ε

рассчитывается из выражения емкости плоского конденсатора

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость вещества, d — расстояние между обкладками конденсатора, S — площадь обкладки конденсатора, а $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Для измерения емкости образца используется универсальный цифровой LCR-мост. Конечная формула для расчета магнитоёмкости выглядит следующим образом:

$$MC = \frac{\Delta\varepsilon(H)}{\Delta\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \quad (3)$$

где $\varepsilon(H)$ — диэлектрическая проницаемость в магнитном поле, а $\varepsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость в отсутствии магнитного поля. Измерения магнитоёмкости также проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены значения магнитоэлектрического коэффициента напряженности α_{ME} в зависимости от постоянного магнитного поля, измеренного при комнатной температуре для керамики $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2). Наглядно видно, что МЭ-коэффициент для образца с концентрацией $x = 0.15$ значительно увеличивается по сравнению с образцами с $x = 0.05, 0.1$ и 0.2 . Это может быть связано с сильным магнитным упорядочением образца с $x = 0.15$ по сравнению с другими концентрациями. В частности, для образца с $x = 0.15$, проведенный методом рентгеновской дифракции анализ структуры, а также исследования мессбауэровских спектров, подтвердил образование вследствие термообработки железосодержащей примесной магнитной фазы [13,15]. Более того, результаты магнитных и диэлектрических измерений и их теоретическое рассмотрение демонстрируют лучшую магнитоэлектрическую связь в образце с концентрацией $x = 0.15$ и обладает более высокими значениями намагниченности по сравнению с другими составами [13,16]. Все образцы имеют линейные зависимости МЭ-коэффициента α_{ME} с малыми горбообразными максимумами α_{ME} в области 20 kOe для образца с $x = 0.15$ и 60 kOe для образца с $x = 0.2$ как при с 10, так и при 85 kHz. Эти аномалии наблюдаются впервые, еще не сообщались в литературе для Zn-легированных образцов BiFeO_3 , и могут быть объяснены, как результаты изменений электронной и магнитной структуры, создаваемых магнитным полем, и замещения ионов Fe^{3+} на Zn^{2+} . Сравнение полевых зависимостей МЭ коэффициента обеих серий замещенного феррита висмута, показывает, что при частоте модуляции 85 kHz для образца $x = 0.2$, значение α_{ME} выше по сравнению с образцами $x = 0.05; 0.1$, чем в аналогичном случае при 10 kHz. Это обусловлено тем, что для образца $x = 0.2$ на резонансной частоте α_{ME} демонстрирует более высокие

значения. Наблюдаемые частоты электромеханического резонанса для образцов серии $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ находятся в области 83–85 kHz, не имеют четкой зависимости от концентрации и определяются индивидуальными механическими свойствами и геометрическими размерами образцов.

На рис. 2 приведены магнитополевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента по напряжению α_{ME} для серии $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.025$; 0.05; 0.075 и 0.1) с двойным замещением Zn при комнатной температуре. Из рисунка можно заметить, что все образцы имеют линейную зависимость МЭ-коэффициента от магнитного поля. Для $x = 0.05$ и 0.1 наблюдаются аналогичные „горбы“ в поле 40 и 50 kOe, как при 10 kHz, так и при 85 kHz, а сами значения МЭ-коэффициента для образцов с двойным замещением значительно ниже, чем для серии, где замещено только железо. Такое поведение возможно обусловлено следующим фактором: замещение Zn^{2+} приводит к локальным структурным искажениям и зависит от соотношения

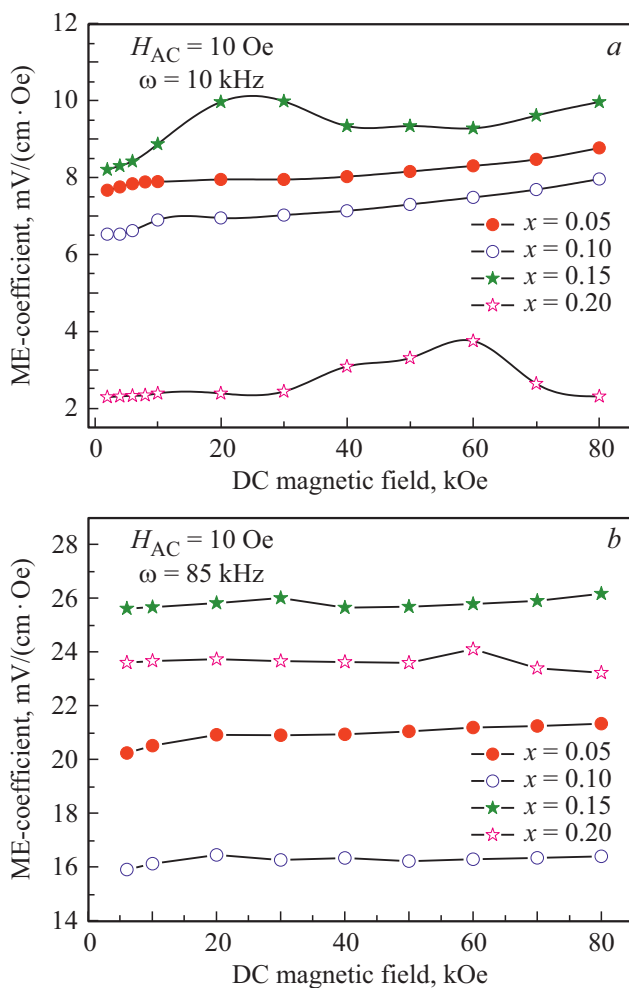


Рис. 1. Магнитополевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента для образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2) при комнатной температуре: *a* — при частоте 10 kHz, *b* — при частоте 85 kHz.

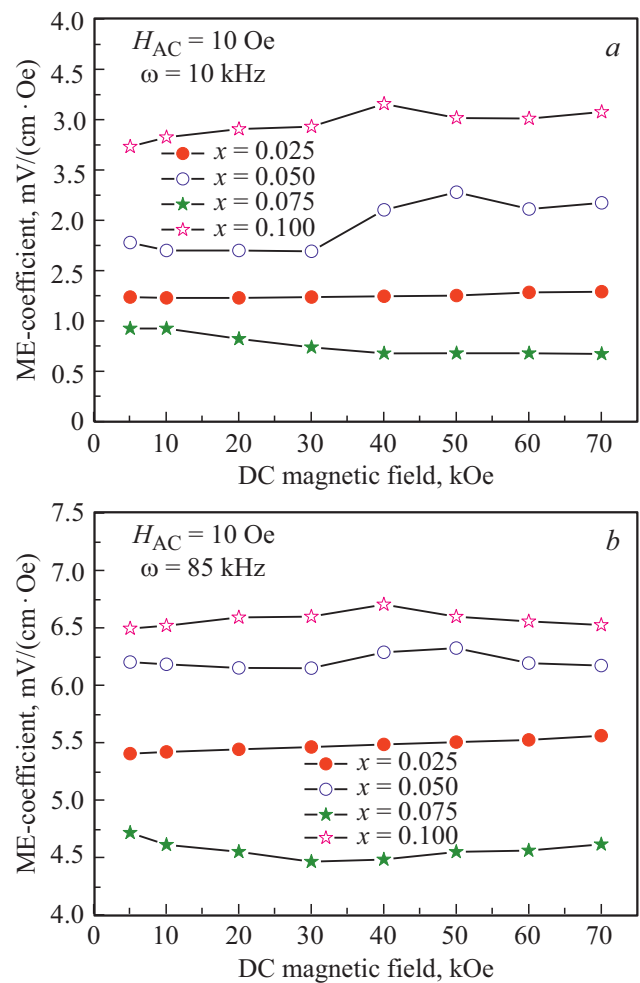


Рис. 2. Магнитополевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) при комнатной температуре. *a* — при частоте 10 kHz, *b* — при частоте 85 kHz.

ионных радиусов Zn^{2+} и Bi^{3+} , а увеличение степени замещения более $x = 0.2$ и к ухудшению дипольного упорядочения. Возможно, подобный эффект оказывается в случае двойного замещения Zn^{2+} приводя к ухудшению его электрических свойств. Данный вопрос детально изучен в работе [17] для случая редкоземельного замещения, случай двойным замещением Zn^{2+} изучен слабо и требует подтверждения с помощью детальных структурных и магнитных измерений.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости магнетоемкости измеренного в магнитном поле 70 kOe при комнатной температуре для серий образцов феррита висмута с ординарным и двойным замещением цинка. Все образцы за исключением состава с концентрацией $x = 0.05$ с ординарным замещением Zn демонстрируют отрицательные значения магнетоемкости. Сравнительно большое значение магнетоемкости около 10% возможно связано откликом магнитной паразитной примесной фазы с большим магнитным моментом, который

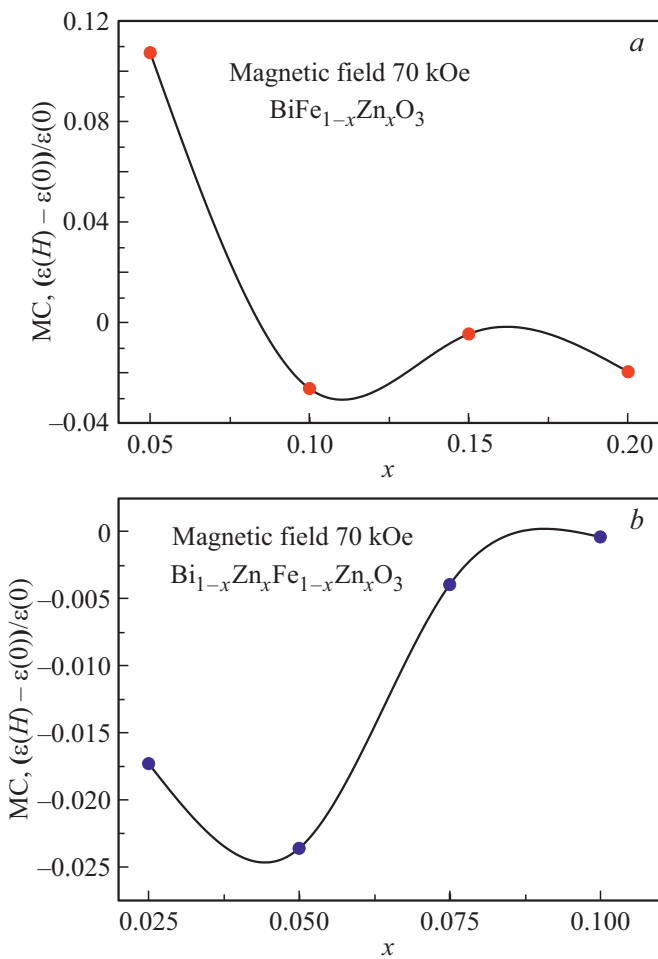


Рис. 3. Зависимость магнитоэлектрической от концентрации замещения Zn серии: *a* — $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2), *b* — $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1).

наблюдается в замещенных образцах феррита висмута с небольшими концентрациями замещения. Магнитоэлектрическая серия $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ с $x > 0.05$ слабо зависит от концентрации, в то время как для $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ рост x приводит к тому, что при $x = 0.1$ диэлектрическая проницаемость образца практически не зависит от магнитного поля.

4. Заключение

Таким образом, проведенные магнитоэлектрические исследования в образцах серий феррита висмута с ординарным и двойным замещением Zn показывают, что двойное замещение ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} ионами Zn^{2+} не дают желаемого усиления магнитоэлектрических свойств, а рост концентрации замещения к $x = 0.1$ в случае двойного замещения приводит к тому что диэлектрическая проницаемость образца практически не зависит от магнитного поля.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программы 5-100 Балтийского Федерального университета им. И. Канта, а также в рамках государственного задания ФАНО России № АААА-А17-117021310366-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. *Solid Status Commun.* **8**, 1073 (1970).
- [2] P. Fischer, M. Polomska. *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
- [3] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [4] G L. Bras, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot, P. Bonville. *Phys. Rev. B* **80**, 13441 (2009).
- [5] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **182**, 6, 594 (2012).
- [6] R. Rai, S.K. Mishra, N.K. Singh, S. Sharma, A.L. Kholkin. *Curr. Appl. Phys.* **11**, 508 (2011).
- [7] V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoed, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov. *J. Phys. D* **45**, 125002 (2012).
- [8] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 1246 (2011).
- [9] V.R. Palkar, D.C. Kundaliya, S.K. Malik, S. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* 212102(1)–212102(3) (2004).
- [10] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. *ФТТ* **51**, 6, 1123 (2009).
- [11] А.А. Amirov, I.K. Kamilov, D.M. Yusupov, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, I.A. Verbenko. *Phys. Proc.* **75**, 10 (2015).
- [12] Y.A. Chaudhari, A. Singh, E.M. Abuassaj, R. Chatterjee, S.T. Bendre. *J. Alloys Compd.* **518**, 51 (2012).
- [13] А.А. Amirov, Y.A. Chaudhari, S.T. Bendre, K.A. Chichay, V.V. Rodionova, D.M. Yusupov, Z.M. Omarov. *Eur. Phys. J. B* **91**, 63 (2018).
- [14] А.А. Амиров, И.К. Камилов, А.Б. Батдалов, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. *Письма в ЖТФ* **34**, 72 (2008).
- [15] А.А. Амиров, М.М. Гусейнов, Д.М. Юсупов, Н.З. Абдулкадирова, Y.A. Chaudhary, S.T. Bendre. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **7**, 108 (2018).
- [16] А.А. Amirov, I.I. Makoed, Y.A. Chaudhari, S.T. Bendre, D.M. Yusupov, A.Sh. Asvarov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko. *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 3283 (2018).
- [17] И.И. Макоед, А.Ф. Ревинский. *ФТТ* **57**, 1742 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская