НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2013, том 49, № 6, с. 658–662

УДК 621.318.1

НАМАГНИЧЕННОСТЬ, МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ, ЭФФЕКТИВНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ИОНОВ Fe^{3+} В ФЕРРИТЕ $Bi_2Fe_4O_9$

© 2013 г. А. А. Затюпо*, Л. А. Башкиров*, И. О. Троянчук**, Г. С. Петров*, А. И. Галяс**, Л. С. Лобановский**, С. В. Труханов**, И. М. Сирота***

*Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск

***Институт проблем управления Российской академии наук, Москва

e-mail: zatsiupa@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2012 г.

Твердофазным методом получен феррит $Bi_2Fe_4O_9$ с параметрами орторомбической кристаллической решетки $a = 7.9595$ Å, $b = 8.4297$ Å, $c = 5.9912$ Å, $V = 401.987$ Å^3. Полученная в интервале 5–950 K температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости позволила установить, что $Bi_2Fe_4O_9$ является антиферромагнетиком, температура Нееля которого равна 258 K. В интервале 280–750 K молярная магнитная восприимчивость изменяется по закону Кюри–Вейсса, что позволило определить постоянную Вейсса ($\Theta = -1468$ K) и эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{эф}^{Fe^{3+}} = 6.37\ \mu_B$). Измерения полевых зависимостей намагниченности не выявили магнитного гистерезиса, что указывает на отсутствие в образце $Bi_2Fe_4O_9$ слабого ферромагнетизма.

DOI: 10.7868/S0002337X13060201

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута $Bi_2Fe_4O_9$ является перспективным катализатором окисления аммиака до NO, хорошим фотокатализатором разложения вредных органических соединений в воде и на воздухе, а также материалом для изготовления химических сенсоров газов [1–4].

В последнее десятилетие значительно увеличился интерес к исследованию каталитических и магнитных свойств $Bi_2Fe_4O_9$ [5–7]. Это связано с тем, что он часто является примесной фазой в образцах феррита висмута $BiFeO_3$ со структурой перовскита [8–10], являющегося в настоящее время самым перспективным сегнетомагнетиком. В $BiFeO_3$ при комнатной температуре одновременно наблюдается магнитное и электрическое упорядочение спинов и электрических диполей [11–14], что позволяет разрабатывать принципиально новые электронные устройства, в том числе устройства записи и считывания информации.

Установлено, что $Bi_2Fe_4O_9$, как и феррит висмута $BiFeO_3$, является антиферромагнетиком. При этом в ряде работ [2, 3, 7] показано, что в $Bi_2Fe_4O_9$, наряду с антиферромагнитным упорядочением спинов ионов Fe^{3+}, наблюдается слабый ферромагнетизм, который в основном характерен для наноразмерных кристаллов этого феррита. В [15, 16] слабый ферромагнетизм в $Bi_2Fe_4O_9$, полученном гидротермальным методом, не обнаружен.

Цель данной работы – исследование в интервале температур 5–950 K магнитной восприимчивости в магнитном поле 0.86 Тл, намагниченности при температурах 5 и 300 K в полях до 10 Тл феррита $Bi_2Fe_4O_9$ и определение эффективного магнитного момента ионов Fe^{3+} в этом соединении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$Bi_2Fe_4O_9$ синтезировали методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3 ("ч.д.а."). Порошки исходных соединений, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице Pulverizette 6 с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 и высотой 5–7 мм и затем обжигали при 1070 K на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5 × 5 мм и обжигали при 1070 K на воздухе в течение 4 ч.

Дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α-излучения. Параметры кристаллической решетки $Bi_2Fe_4O_9$ определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки ICDD JCPDS.

Удельную намагниченность соединения $Bi_2Fe_4O_9$ при 5 и 300 K в полях до 10 Тл и удельную магнитную восприимчивость в магнитном поле 0.86 Тл в интервале температур 5–300 K измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–950 K[1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФА (рис. 1) показал, что полученный образец $Bi_2Fe_4O_9$ является однофазным, имеет орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. *Pbam*) с параметрами решетки a = 7.9595 Å, b = = 8.4297 Å, c = 5.9912 Å, V = 401.987 Å^3, которые хорошо согласуются с данными [17] (a = 7.9500 Å, b = 8.4280 Å, c = 6.0050 Å, V = 402.35 Å^3).

Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) и молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{мол}$) для $Bi_2Fe_4O_9$, полученные в магнитном поле 0.86 Тл вибрационным методом в интервале температур 5–300 K (рис. 2а) и методом Фарадея в интервале 77–950 K (рис. 2б), хорошо согласуются между собой. Температурные зависимости $\sigma_{уд}$ и $\chi_{мол}$ для $Bi_2Fe_4O_9$ имеют максимум, наиболее выраженный на зависимостях, полученных в интервале 77–950 K (рис. 2б).

Температура, отвечающая максимуму этих зависимостей, полученных в интервалах 5–300 и 77–950 K, составляет 258 K и отвечает температуре Нееля (T_N), при которой $Bi_2Fe_4O_9$ переходит из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Это значение T_N практически совпадает с величиной, определенной в [7, 18] (T_N = 260 K) для поликристаллических образцов $Bi_2Fe_4O_9$, и на 20 K выше, чем значение для монокристалла $Bi_2Fe_4O_9$, исследованного [19] (T_N = 238 K). Температурные зависимости $\sigma_{уд}$ и $\chi_{мол}$ для $Bi_2Fe_4O_9$ при нагревании и охлаждении совпадают при температурах 650–900 K (значительно выше T_N) и различаются в интервале 258–650 K (рис. 2б). В интервале температур 5–300 K зависимости $\chi_{мол}$ ($\chi_{уд}$) от температуры подобны аналогичным зависимостям, приведенным в [7, 18, 20]. При этом следует отметить, что зависимость $\chi_{мол}(T)$, полученная для монокристалла $Bi_2Fe_4O_9$ для случая, когда направление магнитного поля H = 0.1 Тл перпендикулярно оси кристалла c [18], хорошо согласуется с нашими данными. Например, максимальные значения $\chi_{мол}$ при T_N, полученные нами и в работе [18], равны 10.58×10^{-3} Гс см^3/моль и 10.2×10^{-3} э.м.е./моль соответственно. Значения $\chi_{мол}$ при $T \to 0$ K, полученные на основе наших данных и работы [18], равны 7.52×10^{-3} Гс см^3/моль и 7.2×10^{-3} э.м.е./моль соответственно. Для поликристаллического образца (порошка) одноосного антиферромагнетика магнитная восприимчивость определяется выражением $\chi_{поликр} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$ [21, 22], где $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ – магнитная восприимчивость при параллельной и перпендикулярной взаимной ориентации внешнего поля и направления вектора спонтанной намагниченности. Установлено [22], что при T = 0 K магнитная восприимчивость $\chi_{\parallel} = 0$, а $\chi_{\perp}$ не зависит от температуры и равняется $\chi_{мол,T_N}$ при T_N. Отсюда следует, что при T = 0 K

$$\chi_{мол,поликрист,T=0\,K} = \frac{2}{3}\chi_{мол,T_N},$$

т.е.

$$\frac{\chi_{мол,поликрист,T=0\,K}}{\chi_{мол,T_N}} = \frac{2}{3}.$$

Отношения

$$\frac{\chi_{мол,поликрист,T=0\,K}}{\chi_{мол,T_N}},$$

рассчитанные с использованием соответствующих величин, полученных нами и в [18], оказались равными 0.71 и 0.70 соответственно, т.е. практически равны и отличаются незначительно от теоретического значения 2/3.

Зависимость $1/\chi_{мол}(T)$ для $Bi_2Fe_4O_9$ (рис. 3) является линейной в интервале температур 280–750 K, что свидетельствует о выполнении закона Кюри–Вейсса, согласно которому температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости описывается уравнением

$$\chi_{мол} = \frac{C_м}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где $C_м$ – молярная постоянная Кюри, Θ – постоянная Вейсса (парамагнитная температура Кюри).

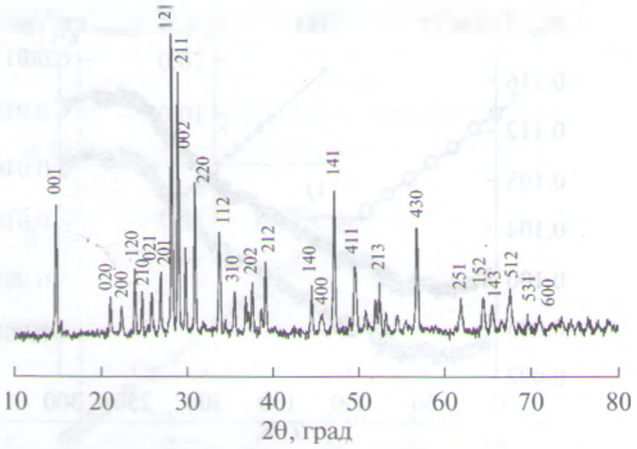

Рис. 1. Дифрактограмма феррита $Bi_2Fe_4O_9$.

[1] Измерения выполнены в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

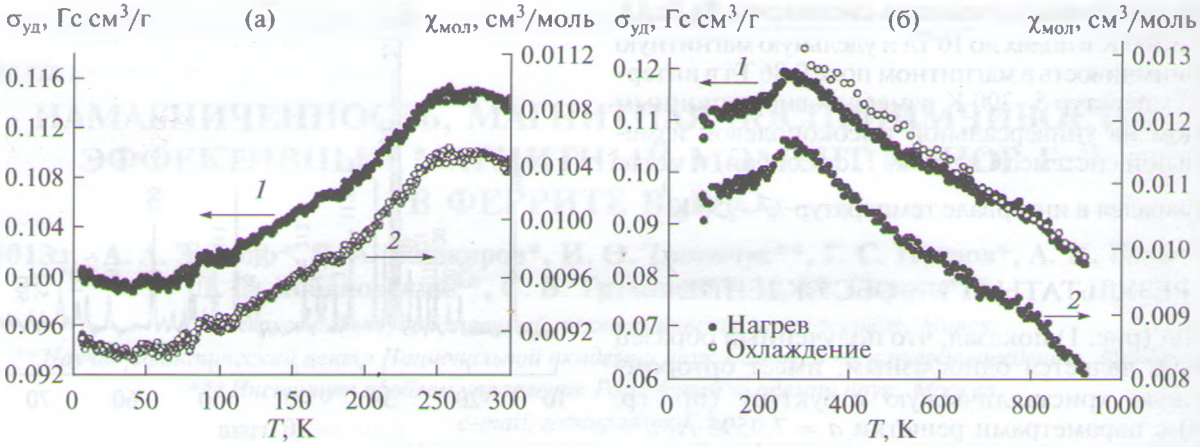

Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности (*1*) и молярной магнитной восприимчивости (*2*) феррита $Bi_2Fe_4O_9$ в интервалах температур 5–300 (а) и 77–950 K (б).

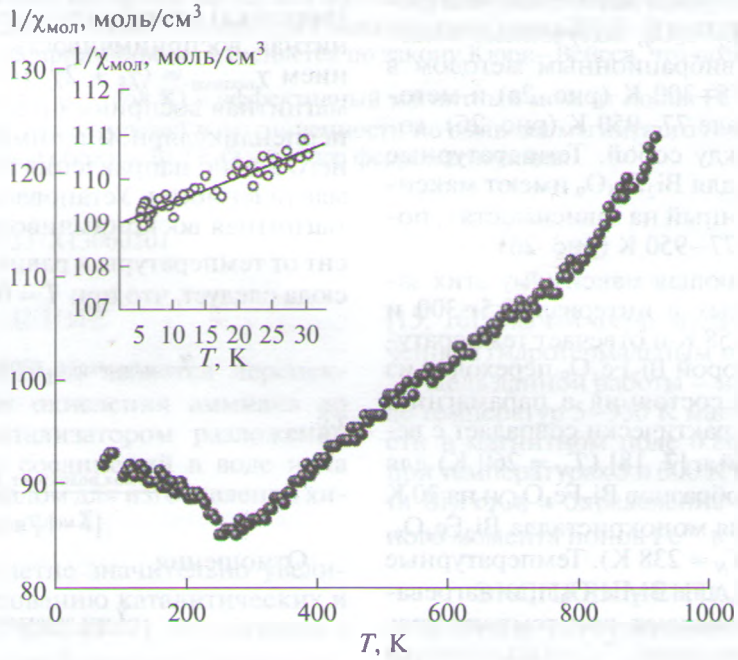

Рис. 3. Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости для $Bi_2Fe_4O_9$ в интервалах температур 77–950 и 5–30 K (вставка).

Для интервала температур 280–750 K методом наименьших квадратов получено уравнение линейной зависимости $1/\chi_{мол}(T)$:

$$1/\chi_{мол} = a + bT,$$

по коэффициентам a и b которого рассчитаны величины молярной постоянной Кюри $C_м$ = = 20.325 см³ K/моль и постоянной Вейсса Θ = = −1468 K, величина которой практически равна значению Θ = −1433.7 K, определенному в [20] для наноразмерных кристаллов $Bi_2Fe_4O_9$. Величина и отрицательный знак постоянной Вейсса и значение отношения $\frac{|\Theta|}{T_N} = 5.7$ хорошо согласуются с отношением значений этих параметров для $Bi_2Fe_4O_9$, полученных авторами [18] ($\Theta = -1670$ K, $T_N = 238$ K, $\frac{|\Theta|}{T_N} = 7$).

Согласно теории молекулярного поля для двуподрешеточных антиферромагнетиков, величина

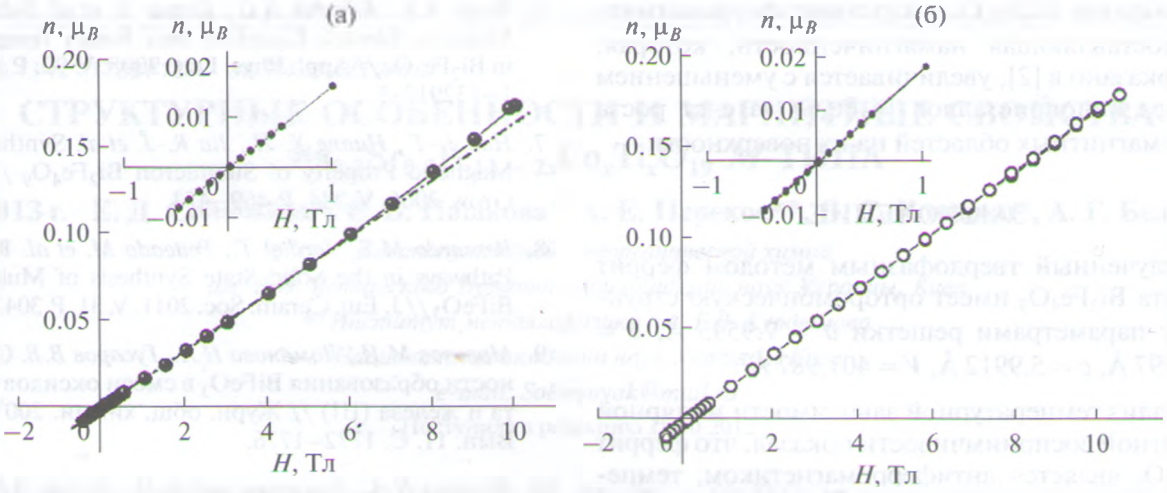

Рис. 4. Зависимости намагниченности одной формульной единицы $Bi_2Fe_4O_9$ от напряженности магнитного поля при температурах 5 (а), 300 K (б). На вставках приведены те же зависимости в поле до 1 Тл.

магнитной восприимчивости при температуре Нееля ($\chi_{мол,T_N}$) определяется уравнением (2) [22]:

$$\chi_{мол,T_N} = \frac{C_м}{T_N - \Theta}. \quad (2)$$

Рассчитанная по уравнению (2) ($C_м$ = = 20.325 см^3 K/моль, Θ = −1468 K) величина $\chi_{мол,T_N}$ равна 11.78 × 10^{-3} см^3/моль, и она лишь на 12% больше величины $\chi_{мол,T_N}$, полученной экспериментально (10.58 × 10^{-3} см^3/моль). Такое незначительное различие значений $\chi_{мол,T_N}$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2), а также отрицательный знак постоянной Вейсса (парамагнитной температуры Кюри) и величина отношения $\frac{|\Theta|}{T_N}$ = 5.7 указывают на наличие в $Bi_2Fe_4O_9$ отрицательного обменного взаимодействия, приводящего к антиферромагнитному расположению магнитных моментов двух подрешеток (октаэдрических и тетраэдрических), в которых расположены ионы Fe^{3+}.

Эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в $Bi_2Fe_4O_9$ в интервалах температур выполнения закона Кюри–Вейсса (280–750 K; рис. 3) и (5–30 K; рис. 3, вставка) рассчитан по формуле

$$\mu_{эф}^{Fe^{3+}} = 2.828\sqrt{\frac{C_м}{4}}, \quad (3)$$

где $2.828 = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}}$ (k_B – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; μ_B – магнетон Бора), $\frac{C_м}{4}$ – молярная постоянная Кюри на один моль ионов Fe^{3+} в $Bi_2Fe_4O_9$.

Установлено, что в интервале температур 280–750 K эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{эф}^{Fe^{3+}}$) в феррите $Bi_2Fe_4O_9$ равен 6.37μ_B. Это значение практически совпадает с величиной $\mu_{эф}^{Fe^{3+}}$ = 6.3(3)μ_B, полученной в [18] для поликристаллического образца $Bi_2Fe_4O_9$ в области температур выше T_N = 238 K. Определено, что постоянная Кюри $C_м$ для интервала температур 5–30 K (рис. 3, вставка) равна 18.958 см^3 K/моль, а рассчитанный по формуле (3) с использованием этой величины $C_м$ эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в $Bi_2Fe_4O_9$ равен 6.16μ_B. Полученные значения $\mu_{эф}^{Fe^{3+}}$ в $Bi_2Fe_4O_9$ (6.37μ_B, 6.16μ_B) лишь несколько выше теоретического значения (5.92 μ_B) эффективного магнитного момента свободных ионов Fe^{3+}, находящихся в высокоспиновом состоянии, рассчитанного по уравнению

$$\mu_{эф}^{Fe^{3+}} = \sqrt{n(n+2)},$$

где n = 5 – число неспаренных *3d*-электронов ионов Fe^{3+}.

Зависимость намагниченности (n, μ_B) одной формульной единицы $Bi_2Fe_4O_9$ от напряженности магнитного поля (H) при температуре 300 K, которая лежит выше T_N = 258 K, является линейной вплоть до 10 Тл (рис. 4б), а при температуре 5 K, которая ниже температуры T_N, линейная зависимость намагниченности от поля наблюдается до ~7 Тл. В более высоких полях имеется небольшое отклонение от этой зависимости (рис. 4а).

Заметим, что при изменении знака магнитного поля на обратный петля гистерезиса не наблюдается как в области больших полей, так и малых (рис. 4, вставка). Следовательно, в исследован-

ном образце $Bi_2Fe_4O_9$ отсутствует ферромагнитная составляющая намагниченности, которая, как показано в [2], увеличивается с уменьшением размера нанокристаллов $Bi_2Fe_4O_9$ за счет роста ферромагнитных областей на их поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный твердофазным методом феррит висмута $Bi_2Fe_4O_9$ имеет орторомбическую структуру с параметрами решетки a = 7.9595 Å, b = = 8.4297 Å, c = 5.9912 Å, V = 401.987 Å^3.

Анализ температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости показал, что феррит $Bi_2Fe_4O_9$ является антиферромагнетиком, температура Нееля которого равна 258 K. В интервале температур 280–750 K молярная магнитная проницаемость изменяется по закону Кюри–Вейсса, что позволило определить постоянную Кюри ($C_м$ = = 20.325 см^3 K/моль), постоянную Вейсса (Θ = = –1468 K) и эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{эф}^{Fe^{3+}}$ = 6.37μ_B), который отличается незначительно от теоретического значения 5.92μ_B для ионов Fe^{3+}, находящихся в высокоспиновом состоянии.

Полевая зависимость намагниченности $Bi_2Fe_4O_9$ при 300 и 5 K является линейной до 10 и 7 Тл соответственно, и при размагничивании петля гистерезиса не наблюдается, что указывает на отсутствие в исследованном образце $Bi_2Fe_4O_9$ слабого ферромагнетизма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruan Q.-J., Zhang W.-D.* Tunable Morphology of $Bi_2Fe_4O_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 4168–4173.
2. *Zhang Q., Gong W., Wang J. et al.* Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $Bi_2Fe_4O_9$ Semiconductor Nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 25241–25246.
3. *Zhang M., Yang H., Xian T. et al.* Polyacrylamide Gel Synthesis and Photocatalytic Performance of $Bi_2Fe_4O_9$ Nanoparticles // J. Alloys. Compd. 2011. V. 509. P. 809–812.
4. *Погосян А.С., Абовян Г.В., Арутюнян В.М. и др.* Газочувствительные датчики на основе ферритов висмута // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1349–1354.
5. *Du Y., Cheng Z.X., Dou S.X., Wang X.L.* Effect of Chromium Substitution on Structure and Magnetic Properties of $Bi_2Fe_4O_9$ // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 2251–2254.
6. *Singh A.K., Kaushik S.D., Kumar B. et al.* Substantial Magneto-Electric Coupling near Room Temperature in $Bi_2Fe_4O_9$ // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 132910-1–132910-3
7. *Han J.-T., Huang Y.-H., Jia R.-J. et al.* Synthesis and Magnetic Property of Submicron $Bi_2Fe_4O_9$ // J. Cr. Grow. 2006. V. 294. P. 469–473.
8. *Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M. et al.* Reaction Pathways in the Solid State Synthesis of Multiferroic $BiFeO_3$ // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047–3053.
9. *Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* Особенности образования $BiFeO_3$ в смеси оксидов висмута и железа (III) // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772–1776.
10. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
11. *Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н.* Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
12. *Звездин А.К., Пятаков А.П.* Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // УФН. 2004. Т. 174. № 4. С. 465–470.
13. *Catalan G., Scott J.F.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2463–2485.
14. *Макоед И.И.* Получение и физические свойства мультиферроиков: монография. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
15. *Wang Y., Xu G., Yang L. et al.* Low-Temperature Synthesis of $Bi_2Fe_4O_9$ Nanoparticles Via a Hydrothermal Method // Ceram. Intern. 2009. V. 35. P. 51–53.
16. *Du Y.* Multiferroic Transition Metal Oxides: Structural, Magnetic, Ferroelectric and Thermal Properties: Doctor of Philosophy Thesis. University of Wollongong. Institute for Superconducting & Electronic Materials. 2011. http://ro.uow.edu.au/theses/3247
17. Powder Diffraction File. Swarthmore. Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Card № 00-025-0090.
18. *Ressouche E., Simonet V., Canals B. et al.* Magnetic Frustration in an Iron Based Cairo Pentagonal Lattice // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 26720-4–206720-7.
19. *Iliev M.N., Litvinchuk A.P., Hadjiev V.G. et al.* Phonon and Magnon Scattering of Antiferromagnetic $Bi_2Fe_4O_9$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 024302-1–024302-7.
20. *Park T.-J., Papaefthymiou G.C., Moodenbaugh A.R. et al.* Synthesis and Characterization of Submicron Single-Crystalline $Bi_2Fe_4O_9$ Cubes // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 2099–2105.
21. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
22. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1976. 367 с.