

УДК 537.622

- А. А. Затюпо**, ассистент (БГТУ);
Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Л. С. Лобановский, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
С. В. Труханов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
А. И. Галяс, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Показано, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения. При этом замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} способствует стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии.

Solid solutions of $\text{BiFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$ were synthesized by a solid-state method. It is found peculiarities of the influence of isovalent substitution of Bi^{3+} and Fe^{3+} ions in BiFeO_3 by Sm^{3+} , Co^{3+} ions on the crystal structure and magnetic properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. It is shown that the substitution of 3–25% of the Bi^{3+} , Fe^{3+} ions in BiFeO_3 by Sm^{3+} , Co^{3+} ions leads to the gradual destruction of the antiferromagnetic and conception of ferromagnetic ordering. In this case replacing up to 10% of the Sm^{3+} and Co^{3+} ions in SmCoO_3 by Bi^{3+} and Fe^{3+} ions leads to the stabilization of Co^{3+} ions in a diamagnetic state.

Введение. Соединение BiFeO_3 относится к классу сегнетомагнетиков (мультиферроиков), т. е. веществ с одновременным электрическим дипольным и магнитным спиновым упорядочением. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Все это позволяет говорить о мультиферроиках как о возможных материалах для создания принципиально новых устройств в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти и спиновой электроники, сенсоров магнитного поля и др. [1–3].

Феррит висмута BiFeO_3 является единственным материалом, проявляющим как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) при комнатной температуре, что открывает широкие перспективы для его практического применения. Однако существование в BiFeO_3 пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа (каждый ион железа окружен шестью ионами железа с неколлинеарным антиферромагнитным упорядочением спинов), период модуляции которой несоизмерен с периодом кристаллической ре-

шетки, приводит к практически полному подавлению магнитоэлектрического эффекта в объемных образцах BiFeO_3 . Переходу к соразмерному ферромагнитному упорядочению способствует приложении больших магнитных полей (не менее 20 Тл), замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов или ионов Fe^{3+} ионами других металлов.

В связи с этим в данной работе проведены исследования магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, образованных в результате одновременного изовалентного замещения в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами Sm^{3+} и эквивалентного количества ионов железа Fe^{3+} ионами Co^{3+} .

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Sm_2O_3 и Co_3O_4 . Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи на протяжении 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 800°C на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм². Условия синтеза на воздухе образцов данной системы

в зависимости от состава варьировались в широких пределах: $T = 850\text{--}1250^\circ\text{C}$ и длительностью от 30 мин до 8 ч. Чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) полученных образцов при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Результаты и их обсуждение. Из данных рентгенофазового анализа образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ (рис. 1) следует, что в данной системе образуются твердые растворы со структурой перовскита, как на основе BiFeO_3 , так и на основе SmCoO_3 , хотя некоторые из них содержат примесные фазы ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, CoFe_2O_4 .

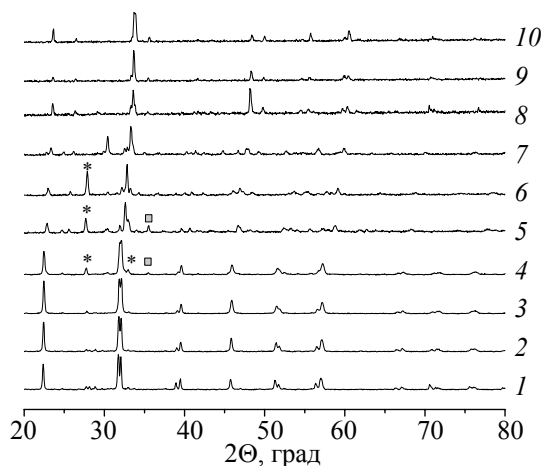


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x :
1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,25; 6 – 0,5;
7 – 0,75; 8 – 0,9; 9 – 0,95; 10 – 1,0;
* – фаза $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$; □ – CoFe_2O_4

Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризовалась ромбоэдрически искаженной ячейкой перовскита с параметрами $a = 3,963 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89^\circ 44'$, что согласуется с литературными данными [4]. При увеличении степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} и ионов Bi^{3+}

ионами Sm^{3+} до 0,1 наблюдается постепенное приближение к концентрационному переходу от ромбоэдрически искаженной структуры перовскита BiFeO_3 к орторомбически искаженной структуре перовскита, которую имеют твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,1 \leq x \leq 1,0$ (рис. 1).

Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, приведены на рис. 2.

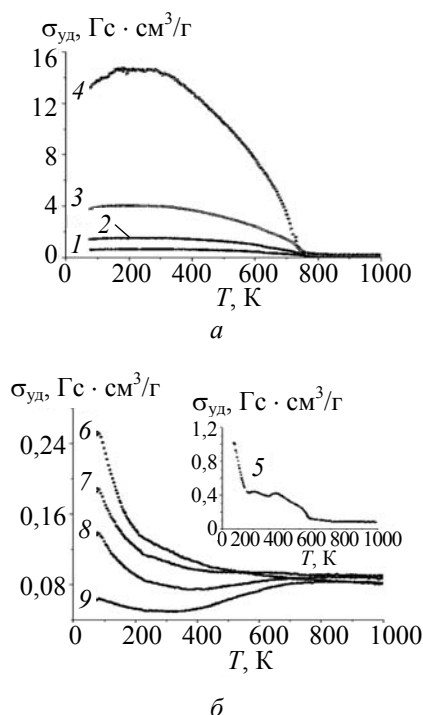


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от температуры T для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x :
1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,25; 5 – 0,5; 6 – 0,75;
7 – 0,9; 8 – 0,95; 9 – 1,0

Из рис. 2 видно, что увеличение степени замещения x диамагнитных ионов Bi^{3+} парамагнитными ионами Sm^{3+} и парамагнитных ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} , которые при температурах ниже 300 К находятся в диамагнитном низкоспиновом (LS) состоянии, а при более высоких температурах – в парамагнитном промежуточно- (IS) или высокоспиновом (HS) состояниях, приводит к постепенному повышению удельной намагниченности. Например, при 300 К $\sigma_{\text{уд}}$ для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03$ равна 0,63 $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а для образцов с $x = 0,05, 0,10, 0,25$ она равна 1,49; 3,97; 14,34 $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ соответственно. При этом значительное увеличение удельной намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при повышении x от 0,03 до 0,25 можно объяснить присутствием в

образцах с $x = 0,1$ и $0,25$ ферромагнитной фазы феррита CoFe_2O_4 . Увеличение $\sigma_{\text{уд}}$ при росте степени замещения x может являться также следствием структурного искажения при введении ионов самария с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$) [5], чем у ионов висмута ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$) [5], которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры BiFeO_3 и появлению слабого ферромагнетизма. Например, о таком разрушении пространственно-модулированной структуры при замещении ионов Bi^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} с образованием твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ сообщалось в работах [6, 7].

Следует отметить, что вид кривых температурных зависимостей $\sigma_{\text{уд}}$ твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,03 \leq x \leq 0,5$) (рис. 2, а) свидетельствует о присутствии в образцах ферромагнитной фазы, для которой температура Кюри (T_c) изменяется незначительно. Так, для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05; 0,10; 0,25$ T_c равна 789; 778; 767; 739 К соответственно. Однако на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения 10 и 25% присутствует рентгеновский пик самого интенсивного рефлекса феррита CoFe_2O_4 ($2\theta = 35,43^\circ$, $d = 2,53144 \text{ \AA}$), для которого температура Кюри и удельная намагниченность насыщения (σ_s) при 0 К равны 793 К и 90 Гс · см³/г соответственно [8]. Это сильно затрудняет интерпретацию магнитных свойств данных твердых растворов. Однако есть основание считать, что ферромагнетизм образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) обусловлен не только присутствием ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , но и слабым ферромагнетизмом основной фазы, поскольку на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05$ примесь CoFe_2O_4 отсутствует, но температурные зависимости удельной намагниченности этих образцов (рис. 2, а) показывают наличие в них ферромагнитной фазы.

На температурных зависимостях намагниченности образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $x = 0,03$ и $0,05$, в которых отсутствует примесь CoFe_2O_4 , а также с $x = 0,1$ и $0,25$ с примесью ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 наблюдались разного вида аномалии, показывающие, что замещение в BiFeO_3 до 25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Sm^{3+} , Co^{3+} не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} в базовом соединении BiFeO_3 .

Температурные зависимости удельной намагниченности для SmCoO_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,95$ (рис. 2, б, кривые 8, 9) показывают, что, действительно, спиновый переход ионов Co^{3+} из диамагнитного LS в парамагнитное IS и/или HS состояние в SmCoO_3 происходит в интервале температур 300–650 К (при увеличении температуры $\sigma_{\text{уд}}$ не уменьшается, как должно быть

для парамагнетика, а увеличивается), а в твердом растворе с $x = 0,95$ спиновый переход наблюдается в интервале температур 400–800 К. Зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от T для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,9$ (рис. 2, б, кривая 7) уже не имеет участка увеличения $\sigma_{\text{уд}}$ при повышении температуры. Следовательно, в этом твердом растворе спиновый переход ионов Co^{3+} в интервале температур 77–1000 К не наблюдается, и ионы Co^{3+} находятся в диамагнитном низкоспиновом состоянии вплоть до 1000 К.

Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,1$), измеренные при температурах 7 и 300 К, приведены на рис. 3.

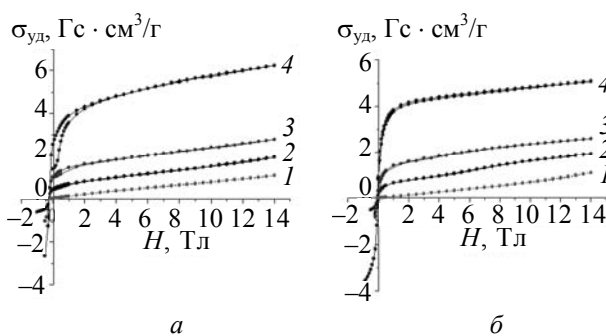


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от напряженности магнитного поля (H) при температурах 7 К (а) и 300 К (б) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при степени замещения x : 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,1

Установлено, что в малых магнитных полях ($H < 2\text{--}5$ Тл), как при температуре 7 К, так и при 300 К, рост удельной намагниченности ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,03 \leq x \leq 0,25$ при увеличении магнитного поля не является линейным. Однако при дальнейшем увеличении поля до 14 Тл наблюдается линейная зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от H :

$$\sigma_{\text{уд}} = \sigma_0 + \chi H,$$

где σ_0 – величина спонтанной намагниченности, полученная при экстраполяции участка линейной зависимости $\sigma_{\text{уд}}$ от H до $H = 0$; χH – намагниченность за счет парапроцесса.

При температуре 300 К кривые размагничивания для исследованных ферритов-кобальтитов показывают отсутствие остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c), которые наблюдаются на полевых зависимостях $\sigma_{\text{уд}}$ при температуре 7 К (таблица). Это наглядно подтверждает наличие ферромагнитной фазы как в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03; 0,05$, в которых отсутствует примесь феррита кобальта CoFe_2O_4 , так и в образцах с $x = 0,1; 0,25$, в которых эта ферромагнитная фаза присутствует.

Величины самопроизвольной удельной намагниченности (σ_0) и удельной намагниченности в магнитном поле 14 Тл (σ_{14}), удельной остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c) при 7 и 300 К для $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Состав x	$T = 7 \text{ К}$				$T = 300 \text{ К}$	
	$\sigma_0, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_{14}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_r, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$H_c, \text{кЭ}$	$\sigma_0, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	$\sigma_{14}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$
0,03	0,6	1,9	0,5	2,0	0,6	1,9
0,05	1,5	2,8	1,0	2,0	1,6	2,6
0,1	4,5	6,3	2,5	2,0	4,0	5,0
0,25	17,2	20,6	11,9	2,0	15,3	16,4
0,5	1,5	4,0	0,7	3,0	0,4	1,7

Отметим, что в [9] приведены результаты исследования намагниченности никеля при температурах несколько выше ферромагнитной температуры Кюри, в так называемой переходной области. Показано, что переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит постепенно, и в переходной области температур сосуществуют оба состояния. По мере удаления температуры от температуры Кюри полевая зависимость постепенно переходит от кривых, состоящих из участков с нелинейной зависимостью в малых полях и с линейной зависимостью в сильных магнитных полях, при которых намагниченность увеличивается за счет парапроцесса, к единой линейной зависимости, как в малых, так и больших полях.

Полученные полевые и температурные зависимости удельной намагниченности для твердых растворов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,03 \leq x \leq 0,25$ также показывают, что частичное замещение ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в антиферромагнитном феррите висмута BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, и имеется переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения.

В твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,75 \leq x \leq 1,0$ отсутствует магнитное упорядочение парамагнитных ионов, и в интервале температур 5–1000 К они являются парамагнитными (рис. 2, б). Однако линейная зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от H до 14 Тл наблюдается при $T = 300 \text{ К}$ (рис. 4, б), а при 7 К она отсутствует (рис. 4, а).

Заключение. Твердофазным методом синтезированы твердые растворы системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$. Установлено, что в данной системе образуются твердые растворы ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, как со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита ($0 \leq x \leq 0,05$), так и орторомбически искаженного ($0,1 \leq x \leq 1,0$) перовскита. По результатам исследований показано, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения, и имеется переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения. Установлено, что замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} способствует стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода диамагнитных ионов Co^{3+} в парамагнитное состояние: от 300 К для SmCoO_3 до 1000 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках задания 1.02 ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике».

Литература

1. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
2. Catalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
3. Khikhlovskiy, V. V. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO_3) – a candidate multiferroic material in nanoscience / V. V. Khikhlovskiy

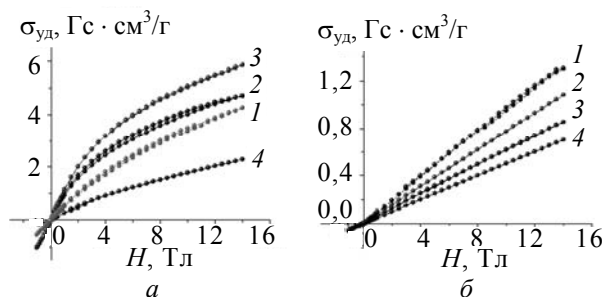


Рис. 4. Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от напряженности магнитного поля (H) при температурах 7 К (а) и 300 К (б) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при степени замещения x : 1 – 0,75; 2 – 0,9; 3 – 0,95; 4 – 1,0

lovskiy [Electronic resource]. – 2010. – Mode of access: <http://www.rug.nl/zernike/education/topmasternanoscience/NS190Khikhlovskiy.pdf>. – Date of access: 22.03.2012.

4. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.

5. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.

6. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ / V. A. Khomchenko [et al.] // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – P. 238–241.

7. Mansour, A.-H. X-ray diffraction and magnetization studies of BiFeO₃ multiferroic compounds substituted by Sm³⁺, Gd³⁺, Ca²⁺ / A.-H. Mansour // Cryst. Res. Technol. – 2010. – Vol. 45, N 1. – P. 89–93.

8. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.

9. Белов, К. П. Магнитные превращения / К. П. Белов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 259 с.

Поступила 20.02.2013