

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1$)

¹Затюпо А.А., ¹Башкиров Л.А., ¹Петров Г.С., ²Лобановский Л.С., ²Труханов С.В.,
²Галяс И.М., ¹Великанова И.А.

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, ул. Свердлова 13а
²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, ул. П. Бровки 19

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию сегнетомагнетиков (мультиферроиков), среди которых наиболее интересными с практической точки зрения являются материалы, проявляющие магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре. На их основе разрабатываются принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтроники, сенсоры магнитного поля, устройства сверхвысокочастотной техники, магнитофотоники 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 проявление магнитоэлектрических свойств в BiFeO_3 возможно лишь при подавлении характерной для этого соединения неоднородной пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Это имеет место в тонких пленках феррита висмута, а также при незначительном замещении ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и др.) [1, 2, 4, 5] или щелочноземельных элементов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) [1, 2] и ионов Fe^{3+} сегнетоактивными ионами Nb^{5+} , Ti^{4+} [1, 2].

Целью данной работы являлось установление закономерностей влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} ионами Sm^{3+} , La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} , In^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$.

Синтез поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,05; 0,10$) осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 . В зависимости от состава температура и длительность обжига образцов на воздухе варьировались в пределах: $T = (800 - 850)^\circ\text{C}$ и время обжига от 30 мин до 1,5 ч. При этом, чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ 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 77–1000 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в системах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmInO}_3$ при замещении 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} образуется ряд твердых растворов, о чем свидетельствует постепенное уменьшение параметра a и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита (таблица 1). При этом образцы ферритов-галлатов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,10$)

содержали значительно большее количество примесей парамагнитного $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и антиферромагнитного $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, чем образцы ферритов-индатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,10$) (рисунки 1а и 1б).

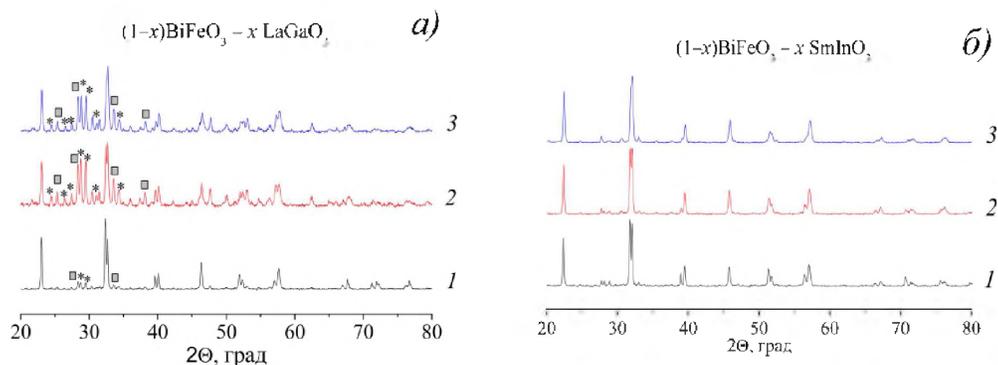


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (а) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ (б) при различной степени замещения x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; * – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; □ – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$				$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$			
Состав	$a, \text{Å}$	Угол α , град.	$V, \text{Å}^3$	Состав	$a, \text{Å}$	Угол α , град.	$V, \text{Å}^3$
0,0	3,9618	89,433	62,175	0,0	3,9618	89,433	62,175
0,05	3,9537	89,479	61,794	0,05	3,9625	89,454	62,210
0,1	3,9467	89,487	61,470	0,1	3,9547	89,588	61,845

Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$), измеренной методом Фарадея, для образцов ферритов-галлатов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и ферритов-индатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ содержат аномалию в виде скачка (рисунок 2а и 2б). Температуры скачка $\sigma_{\text{уд}}$ для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ равны 628 и 622 К, т.е. практически совпадают с температурой Нееля феррита висмута BiFeO_3 ($T_N = 626 \text{ K}$) (рисунок 2а, вставка).

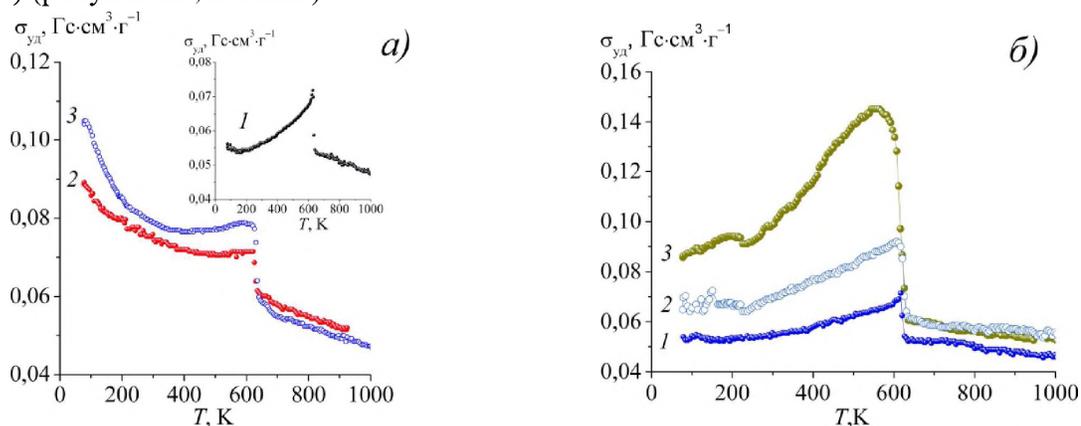


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (а) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ (б) при x : 0 – 1; 0,05 – 2; 0,1 – 3

Однако, если температурная зависимость намагниченности для BiFeO_3 и образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ при температурах ниже температуры Нееля содержит участок линейного уменьшения $\sigma_{\text{уд}}$, то для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ он отсутствует, и при снижении температуры величина $\sigma_{\text{уд}}$ сначала почти не изменяется, а затем начинает сильно увеличиваться. Температура Нееля образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с

$x = 0,05; 0,1$ и BiFeO_3 практически равны. Следовательно, можно допустить, что антиферромагнетизм этих образцов может быть обусловлен именно присутствием в них фазы BiFeO_3 . Однако рентгенофазовый анализ показал постепенное уменьшение параметра a и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита при замещении 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами La^{3+} , Ga^{3+} (таблица 1). Для образцов ферритов-индатов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ с увеличением степени замещения x наблюдается рост величины скачка $\Delta\chi_{\text{мол}}$ при магнитном фазовом переходе антиферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик, которая составляет соответственно $1,2 \cdot 10^{-3}$ и $3,3 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$. При этом величина $\Delta\chi_{\text{мол}}$ для BiFeO_3 равна $0,76 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$. Экстраполяция участка линейного уменьшения $\chi_{\text{мол}}$ при охлаждении образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ от температуры 600–200 К до температуры $T = 0$ К показывает, что для BiFeO_3 $\chi_{\text{мол}, T=0\text{К}} = 1,53 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$, а для $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ $\chi_{i \text{ в } T=0\text{К}}$ составляет $1,87 \cdot 10^{-3}$ и $1,72 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/\text{моль}$ соответственно. Известно, что для одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика теоретическое значение $\frac{\chi_{\text{мол}, \text{поликрист}, T=0\text{К}}}{\chi_{\text{мол}, T\text{К}}} = 0,667$

[6]. Согласно нашим данным, это значение для феррита висмута составляет 0,55, а для ферритов-индатов $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ 0,52 и 0,30 соответственно. Таким образом, в исследованных системах $\text{BiFeO}_3 - \text{LaGaO}_3$, $\text{BiFeO}_3 - \text{SmInO}_3$ замещение 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами La^{3+} , Ga^{3+} и Sm^{3+} , In^{3+} приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} и появлению незначительных количеств ферромагнитной фазы. Присутствие ферромагнитной фазы в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ проявляется также на полевых зависимостях намагниченности при 6 К в виде наличия небольшой величины удельной самопроизвольной намагниченности ($\sigma_0 = 0,50$ и $0,55$ $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ соответственно), небольшого гистерезиса и остаточной удельной намагниченности ($\sigma_r = 0,02$ и $0,08$ $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ соответственно) (рисунок 3а и 3б).

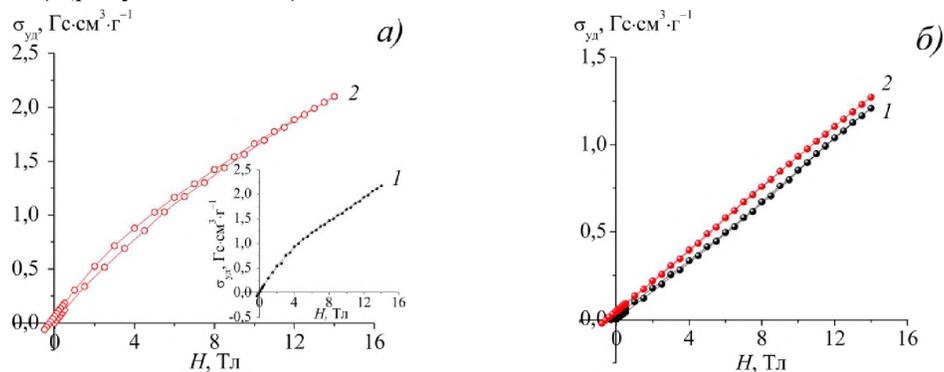


Рисунок 3 – Полевые зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) при температурах 6 К (а) и 300 К (б) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различной степени замещения x : 0,05 – 1; 0,1 – 2

- [1] G. Catalan, J. F. Scott. *Advanced Materials* **21**, 2463 (2009).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *Успехи физических наук* **182**, 593 (2012).
- [3] J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, A. Loidl. *The European Physical Journal B* **75**, 451 (2010).
- [4] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 204 (2009).
- [5] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. *Физика твердого тела* **51**, 518 (2009).
- [6] Г.С. Кринчик. *Физика магнитных явлений*. МГУ, М. (1976). 367 с.