

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 54.165-2

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

М.В. Кандауров, Е.В. Владимирова, А.В. Дмитриев
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
kandaurovmisha@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.330

Аннотация: Приводятся экспериментальные данные по синтезу и свойствам твердого раствора $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Установлена протяженность твердого раствора ($0 \leq x \leq 0,20$), исследованы морфология частиц и магнитные свойства образцов в зависимости от содержания допанта. Обнаружена нелинейная концентрационная зависимость магнитных характеристик $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с максимумом при содержании марганца 5–7 мольных %.

Ключевые слова: феррит висмута, допирование, золь-гель метод, морфология, агломераты, твёрдый раствор, фазовый состав, магнитные свойства

1. Введение

В последнее время все больше возрастает потребность в функциональных материалах со специальными свойствами, например, магнитоэлектрическими. Одним из таких материалов является феррит висмута BiFeO_3 . На сегодняшний день он является самым известным мультиферроиком с перспективой применения в качестве запоминающих устройств для хранения данных, различных датчиков, а также для устройств спинтроники [1]. BiFeO_3 относится к структурному типу перовскита с пространственной группой симметрии $R3c$. Получение BiFeO_3 осложнено существованием инконгруэтно плавящихся фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [2].

Получение феррита висмута методом классического твердофазного синтеза является сложным и осуществление подобного в одну стадию практически невозможно [3-5]. Поэтому на данном этапе актуальной является проблема получения однофазных образцов состава BiFeO_3 . Одним из способов стабилизации структуры BiFeO_3 и повышения его ферромагнитных свойств является допирование в катионную подрешетку. Феррит висмута допускает два возможных типа замещения – по катиону A и по катиону B . Замещение железа марганцем, который является $3d$ металлом, к тому же приводит к появлению ферромагнитных свойств.

Авторы [6] показали, что в образцах с увеличением содержания марганца происходит уменьшение параметров решетки, что оказывает химическое давление на кристаллическую структуру. Искажение, вызванное этим давлением, способствует разрушению

антиферромагнитной циклоиды, что сказывается на росте магнитных характеристик. Так же на это влияет частичная замена суперобменов: антиферромагнитного $Fe^{+3}-O-Fe^{+3}$ на ферромагнитный $Fe^{+3}-O-Mn^{+4}$.

Исследовательская группа университета Химачал-Прадеш [7] изучала ряд составов ферритов висмута, синтезированных при помощи золь-гель метода с применением винной кислоты в качестве хелатирующего агента. Отмечается образование побочных фаз и уменьшение размеров кристаллитов с увеличением содержания марганца в образцах, однако, у состава с 5% Mn было обнаружено полное подавление побочных фаз. Исследование магнитных характеристик показало наличие спонтанной намагниченности в чистом феррите висмута, что может говорить о разрушении антиферромагнитной циклоиды, связанным с уменьшением размера кристаллитов (как особенность применяемого метода). Максимум намагниченности в 0,02 эме/г в поле 8 кЭ наблюдается для состава $BiFe_{0,95}Mn_{0,05}O_3$, что объясняется согласованным влиянием размера частиц и присутствием марганца в B -подрешетке. Таким образом, допирование марганцем влияет не только на физические свойства, но также сказывается на развитости морфологии образцов и появлении пор в объеме.

В литературе имеются разрозненные данные о свойствах отдельных составов феррита висмута, допированного марганцем. Целью настоящей работы было систематическое исследование условий образования, протяженности, морфологии и магнитных свойств твердого раствора $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$.

2. Методика изготовления образцов и измерений

Ферриты состава $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) синтезировали методом Печини. В качестве исходных компонентов использовали металлическое железо и оксиды висмута и марганца. В горячей разбавленной (1:4) азотной кислоте растворяли железо, затем Mn_2O_3 и Bi_2O_3 . Навеску лимонной кислоты, взятой из расчета 1 моль кислоты на 1 моль металлов, растворяли в дистиллированной воде и приливали к получившемуся раствору нитратов. Раствор перемешивали при температуре 80 °С в течение 3 часов, затем добавляли этиленгликоль в соотношении с лимонной кислотой 1:1 и 1:1,8. Полученный раствор упаривали до образования геля, который затем разлагался на плитке с воспламенением. Полученные прекурсоры отжигали при температурах от 600 до 800 °С с контролем фазового состава после каждой ступени. Дифракционный анализ проводили на XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором в CuK_α излучении с поликристаллическим кремнием, используемым в

качестве внутреннего стандарта. Анализ рентгенограмм осуществляли с помощью программного пакета PowderCell 2.4. Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250. Соответствие химического состава заданной стехиометрии и равномерность распределения химических элементов подтверждали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Магнитные характеристики синтезированных образцов получены на магнитометре Cryogenic VSM-5T при комнатной температуре в полях до 5 Тл.

3. Эксперимент и обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ показал, что образование фазы перовскита начинается уже при 600°C (см. рис. 1 а). Звездочками обозначены рефлексы, принадлежащие BiFeO_3 [8]. Термообработка прекурсоров в ступенчатом режиме с отжигом на каждой температуре в течение 5 часов приводит к тому, что в конечном продукте присутствуют в следовых количествах примесные фазы. Подбор режимов отжига показал, что однофазный феррит образуется при одноступенчатой термообработке прекурсора при 780°C в течение 5 часов (см. рис. 1 б). Изменение соотношения лимонной кислоты и этиленгликоля не влияет ни на фазовый состав, ни на морфологию синтезированных образцов.

Установлено, что твердый раствор образуется в интервале $0 \leq x \leq 0,20$. Все полученные ферриты имеют структуру перовскита с пространственной группой $R3c$. Для установления протяженности твердого раствора только результатов рентгенофазового анализа недостаточно, т.к. наличие на рентгенограммах пиков примесной фазы может быть связано не с двухфазной областью на фазовой диаграмме, а со сложностями синтеза. Поэтому область твердого раствора $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ определили по концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки.

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки приведена на рис. 2 а,б. С ростом степени допирования параметры нелинейно меняются, при этом прекращение изменения параметров после $x = 0,20$ свидетельствует о протяженности твердого раствора $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0,20$.

Искажение кристаллической ячейки является причиной появления в феррите висмута ферромагнетизма. В качестве приближенного критерия искажения используют отношение приведенных параметров c'/a' , где $a' = a/\sqrt{2}$ и $c' = c/2\sqrt{3}$. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость приведенного параметра c'/a' .

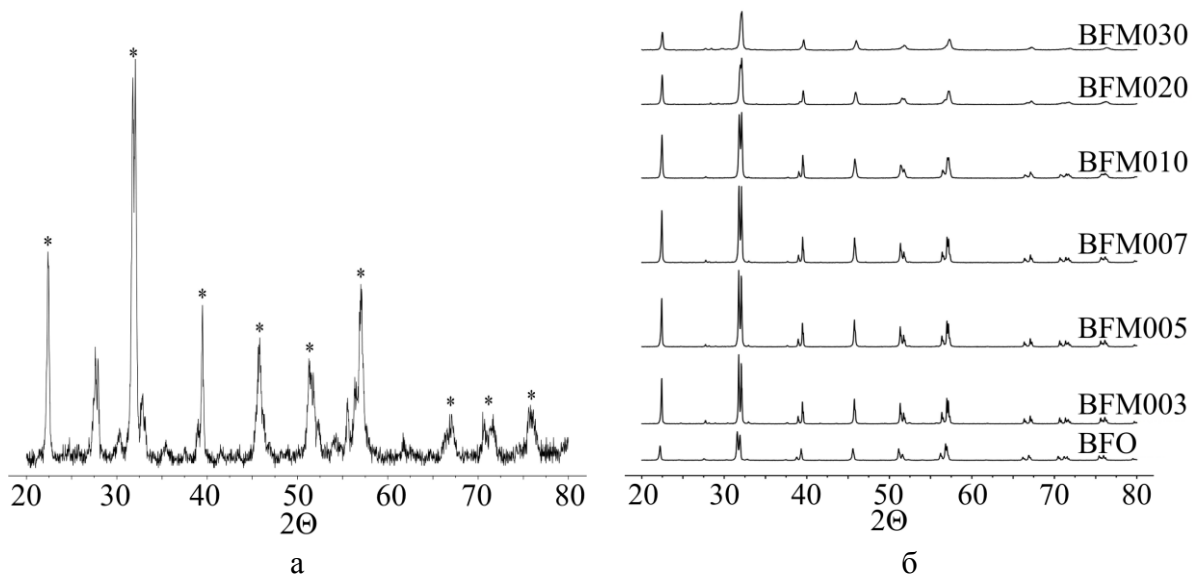


Рис. 1. а – дифрактограмма разложенного прекурсора, б – дифрактограммы образцов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,3$), отожженных при $780^\circ C$.

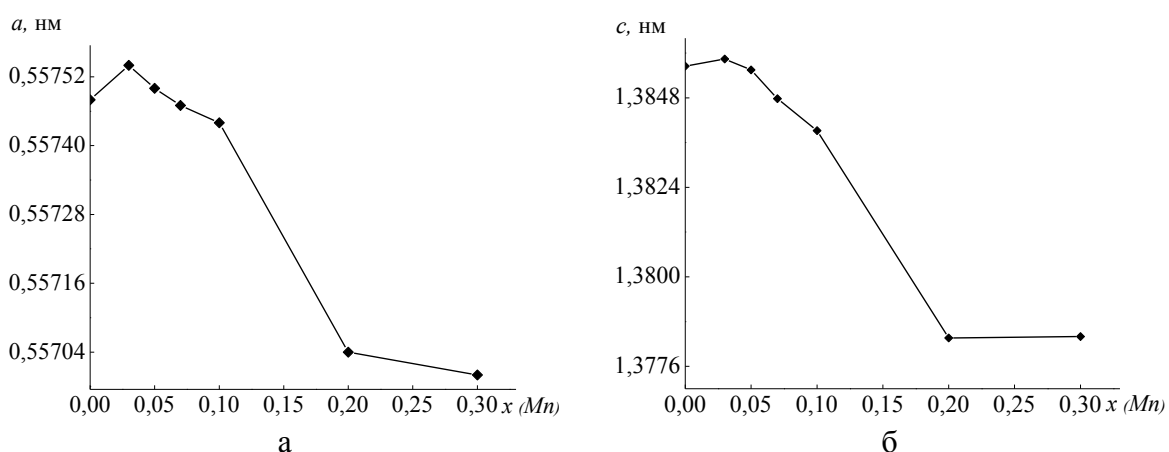


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки образцов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,3$): а – a , б – c .

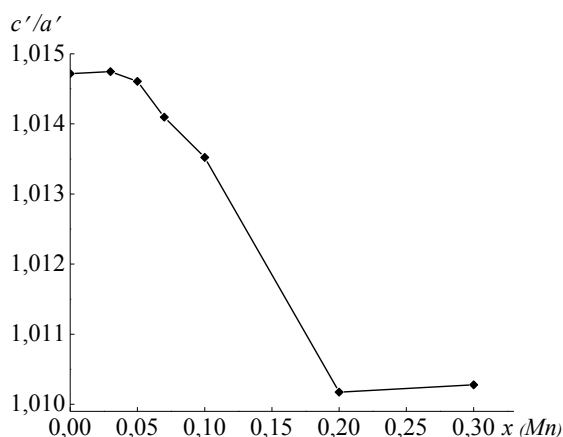


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенных параметров образцов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,3$).

РЭМ-изображения ферритов нескольких составов приведены на рис. 4. Все они представляют собой агломераты, состоящие из частиц неправильной формы. Степень замещения влияет на морфологию образцов. Так недопированный $BiFeO_3$ состоит из крупных спеченных агломератов размером около 5 мкм; составы $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ с $x=0,05$ и $0,07$ состоят из агломератов около 1 мкм. Размер кристаллитов, рассчитанный при помощи алгоритма Лебейла, находится в диапазоне 50–90 нм. При повышении содержания марганца более 7% происходит более плотное спекание частиц в агломераты. В литературе [7] также отмечено уменьшение размеров кристаллитов с увеличением содержания марганца в образцах до 5%.

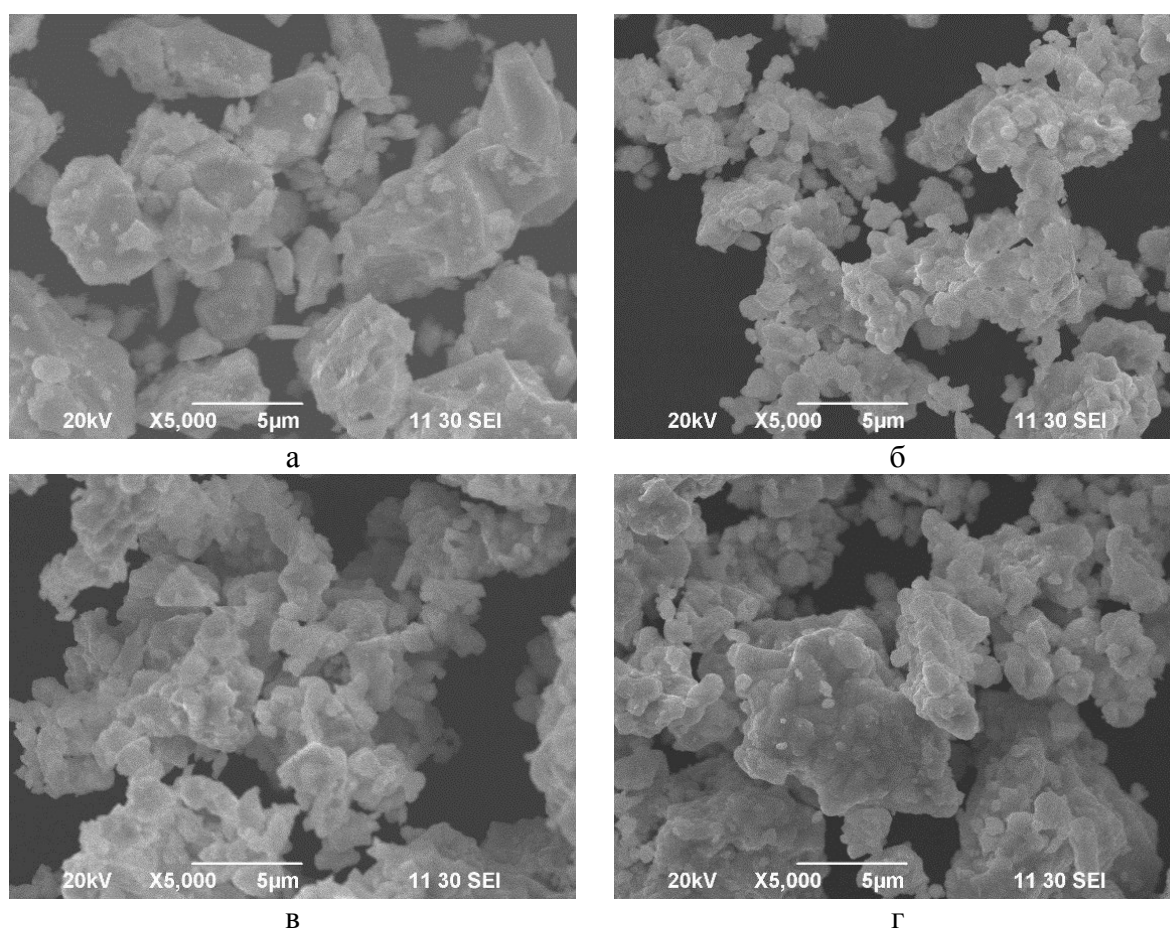


Рис. 4. РЭМ-изображение ферритов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$: а – $x=0$, б – $x=0,05$, в – $x=0,07$, г – $x=0,10$.

Исследование магнитных свойств показало, что все образцы проявляют слабый ферромагнитный эффект, зависящий от состава. Полевые зависимости намагниченности образцов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ имели вид, характерный для феррита висмута [6], насыщение в полях до 5 Тл не

достигается, присутствует гистерезис, соответствующий слабому ферромагнитному эффекту. На рис. 5 приведены концентрационные зависимости остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы. Они проходят через максимум в области концентраций $x = 0,05$. В литературе [7] авторами обнаружен рост M_r при увеличении содержания Mn до 5 мол. % и сделан вывод о линейной зависимости. Однако, проведенные нами исследования в более широкой области концентраций свидетельствуют об экстремальном поведении магнитных характеристик. Нелинейный характер изменения свойств можно объяснить одновременным действием нескольких факторов (концентрация допанта, параметры элементарной ячейки, размер кристаллитов), которые действуют согласованно или несогласованно.

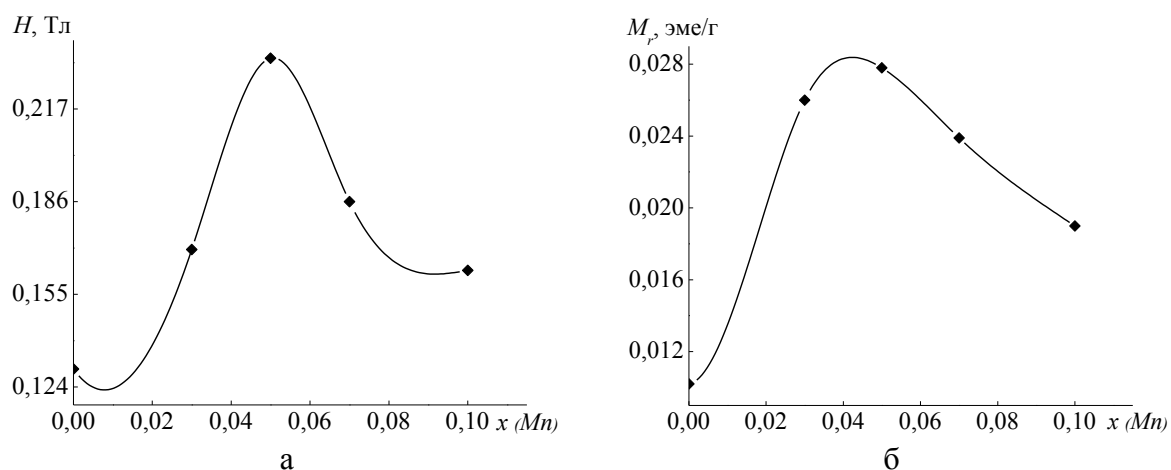


Рис. 5. Концентрационные зависимости ферритов $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$: а – коэрцитивной силы, б – остаточной намагниченности.

4. Заключение

Методом Печини синтезированы образцы состава $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,3$), определена область гомогенности твердого раствора $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$) и изучена зависимость морфологии образцов и их магнитных характеристик от концентрации допанта. Установлено, что наибольшими значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы обладают составы с содержанием марганца около 5 мольных %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00893).

Авторы выражают благодарность Д.Г. Келлерман за помощь в проведении магнитных измерений.

Библиографический список:

1. **Звездин, А.К.** Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники / А.К. Звездин, А.С. Логгинов, Г.А. Мешков, А.П. Пятаков // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – № 11. – С. 1604-1605.
2. **Денисов, В.М.** Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III). Получение и фазовые равновесия / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2012. – Т. 2. – № 5. – С. 146-167.
3. **Клындюк, А.И.** Синтез, структура и свойства *Nd*–, *Mn*–замещенных твёрдых растворов мультиферроиков на основе перовскитного феррита висмута / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Е.А. Тугова, А.И. Галяс, С.В. Труханов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 29 (55). – С. 3-9.
4. **Морозов, М.И.** Особенности образования $BiFeO_3$ в смеси оксидов висмута и железа (III) / М.И. Морозов, Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – Вып. 11. – С. 1772-1776.
5. **Bernardo, M.S.** Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3$ / M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peliteado, A.C. Caballero, M. Villegas // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – I. 16. – P. 3047-3053.
6. **Yan, F.** Tailoring surface phase transition and magnetic behaviors in $BiFeO_3$ via doping engineering / Feng Yan, Guozhong Xing, Rongming Wang, Lin Li // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Art. № 9128. – 7 p.
7. **Arya, G.** Structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of *Mn*–doped $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by sol-gel method / Ghanshyam Arya, Ashwani Kumar, Mast Ram and Nainjeet Singh Negi // International Journal of Advances in Engineering & Technology. – 2013. – V. 5. – I. 2. – P. 245-252.
8. **Moreau, J.M.** Ferroelectric $BiFeO_3$ X-ray and neutron diffraction study (ICSD card #15299) / J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – V. 32. – I. 6. – P. 1315-1320.

References:

1. **Zvezdin, A.K.** Mul'tiferroiki: perspektivnye materialy mikroelektroniki, spintroniki i sensornoj tekhniki / A.K. Zvezdin, A.S. Logginov, G.A. Meshkov, A.P. Pyatakov // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. – 2007. – V. 71. – no. 11. – P. 1604-1605.
2. **Denisov, V.M.** Oksidnye soedineniya sistemy oksid vismuta (III) – oksid zheleza (III). Poluchenie i fazovye ravnovesiya / V.M. Denisov, N.V. Belousova, V.P. Zhereb i dr. // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himiya. – 2012. – V. 2. – no. 5. – P. 146-167.
3. **Klyndyuk, A.I.** Sintez, struktura i svojstva *Nd*–, *Mn*–zameshchennyh tvorydyh rastvorov mul'tiferroikov na osnove perovskitnogo ferrita vismuta / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, E.A. Tugova, A.I. Galyas, S.V. Truhanov // Izvestiya Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). – 2015. – no. 29 (55). – P. 3-9.

4. **Morozov, M.I.** Osobennosti obrazovaniya $BiFeO_3$ v smesi oksidov vismута i zheleza (III) / M.I. Morozov, N.A. Lomanova, V.V. Gusarov // ZHurnal obshchej himii. – 2003. – V. 73. – I. 11. – P. 1772-1776.
5. **Bernardo, M.S.** Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3$ / M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peliteado, A.C. Caballero, M. Villegas // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – I. 16. – P. 3047-3053.
6. **Yan, F.** Tailoring surface phase transition and magnetic behaviors in $BiFeO_3$ via doping engineering / Feng Yan, Guozhong Xing, Rongming Wang, Lin Li // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Art. № 9128. – 7 p.
7. **Arya, G.** Structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of Mn-doped $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by sol-gel method / Ghanshyam Arya, Ashwani Kumar, Mast Ram and Nainjeet Singh Negi // International Journal of Advances in Engineering & Technology. – 2013. – V. 5. – I. 2. – P. 245-252.
8. **Moreau, J.M.** Ferroelectric $BiFeO_3$ X-ray and neutron diffraction study (ICSD card #15299) / J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – V. 32. – I. 6. – P. 1315-1320.

**SOL-GEL FABRICATION, MORPHOLOGY AND MAGNETIC PROPERTIES OF
MULTIFERROICS $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$**

M.V. Kandaurov, E.V. Vladimirova, A.V. Dmitriev

The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.330

Abstract: Experimental data on the synthesis and properties of the solid solution $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ are given. The length of the solid solution ($0 \leq x \leq 0,20$) was established, the morphology of the particles and magnetic properties of the samples were investigated in dependence on the content of a dopant. Nonlinear concentration dependences of magnetic characteristics for $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ with a maximum at the manganese 5–7 mol. % content were found.

Keywords: bismuth ferrite, doping, sol-gel method, morphology, agglomerates, solid solution, phase composition, magnetic properties.

Кандауров Михаил Васильевич – аспирант, магистр химии, младший научный сотрудник ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Владимирова Елена Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Дмитриев Александр Витальевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Mikhail V. Kandaurov – postgraduate student, Master Degree of Chemistry, Junior Researcher, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Elena V. Vladimirova – Ph. D., Senior Researcher, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Alexander V. Dmitriev – Ph. D., Leading Researcher, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS