

УДК 681.586

МАГНИТОСТРИКЦИЯ В ФЕРРИТ-ГРАНАТЕ $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2023 г. Ф. В. Зеленов¹, *, Т. Н. Тарасенко², О. Е. Ковалёв², З. Ф. Кравченко², В. В. Бурховецкий², В. И. Михайлов², А. В. Головчан²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

²Государственное бюджетное учреждение “Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина”, Донецк, Россия

*E-mail: fyodor.zelenov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследована температурная зависимость константы магнитострикции иттрий-висмутового феррита-граната с замещением ионов Fe^{3+} на Ga^{3+} . Приведено описание усовершенствованной технологии синтеза массивных образцов, результаты рентгеноструктурного анализа и исследования микроструктуры. Обнаружено изменение знака константы магнитострикции в зависимости от температуры, связанное со спин-ориентационным переходом.

DOI: 10.31857/S036767652270065X, EDN: HGСУХУ

ВВЕДЕНИЕ

Пленки железо-иттриевого граната, замещенного висмутом, используются в создании устройств магнитооптической памяти на основе эффектов Фарадея и Керра [1, 2] и обнаруживают линейный магнитоэлектрический эффект [3, 4], связанный с усилением магнитоэлектрической связи за счет ионов висмута [5]. В пленках $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ и в $Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ найдена электрическая поляризация и зависимость магнитоэлектрического взаимодействия от типа подложки [6, 7]. Взаимодействие между магнитной и электрической подсистемами реализуется за счет магнитоупругого и пьезоэлектрического взаимодействия, которое обнаружено в результате исследования магнитострикции и электрострикции пленок [8]. Пленки висмутового феррита граната обнаруживают максимум коэффициентов, магнитострикции и электрострикции в окрестности 200 К и смену знака константы магнитострикции в области комнатной температуры [8]. Смена знака связана с изменением поля магнитной анизотропии. Согласно первопринципным расчетам часть электронной плотности (δ) с ионов Bi^{3+} переходит на ионы $Fe^{3\pm\delta}$, что приводит к вырожденным состояниям ионов железа [5]. Это вырождение может быть снято по ян-теллеровскому каналу для ионов

железа, расположенных в тетраэдрических позициях, либо за счет спин-орбитального взаимодействия для ионов Fe в октаэдрах. Путем замещения ионов железа немагнитными ионами, отличающихся ионным радиусом, можно варьировать температуру Кюри, магнитную анизотропию и магнитостриксию.

Цель исследований: разработать технологию синтеза висмутового феррита-граната и усилить константу магнитострикции висмутового феррита-граната без использования редкоземельных элементов, установить температуру спин-ориентационного перехода. Решение этой задачи достигалось за счет замещения ионов железа в тетраэдрических позициях ионами галлия, т. к. ионный радиус Ga^{3+} меньше, чем Fe^{3+} .

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Синтез образцов на основе ферритов-гранатов железо-иттриевого граната методом твердофазной реакции низкоэффективен вследствие его высокой энергоемкости, к тому же процесс синтеза часто сопровождается образованием побочной фазы со структурой перовскита $YFeO_3$ [9]. Чтобы устранить этот недостаток и снизить температуру синтеза для получения висмутсодержа-

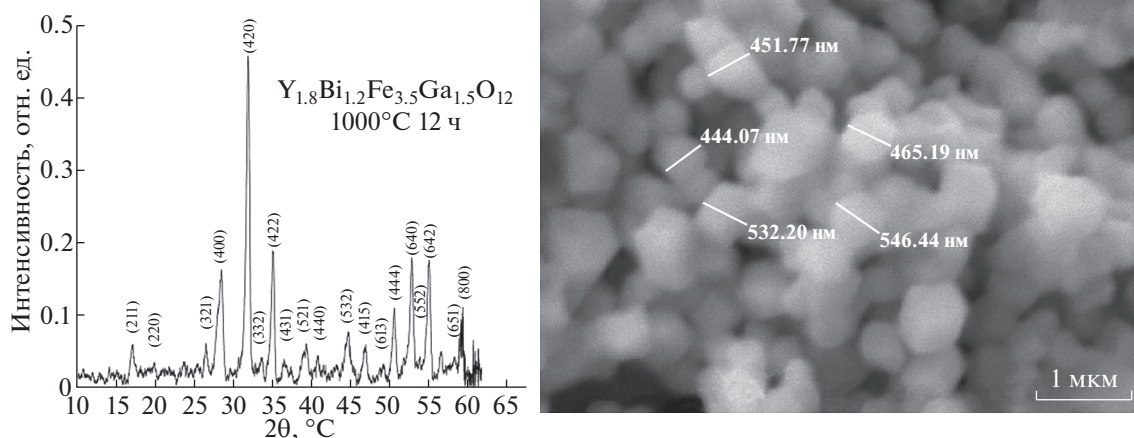


Рис. 1. Структурные исследования поликристаллического образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, синтезированного методом сжигания геля при использовании этиленгликоля режим III): рентгенодифрактограмма, полученная при комнатной температуре (а); результат изучения морфологии излома полученного образца (б).

шего феррограната $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ был применен метод сжигания геля с использованием поливинилового спирта [10].

Для получения однофазного граната $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ метод сжигания геля был модифицирован. Исходными веществами служили: окиси иттрия и висмута, металлический галлий и карбонильное железо (все марки ОСЧ), стехиометрические количества которых растворяли в разбавленной азотной кислоте. После растворения избыток азотной кислоты выпаривали и к раствору нитратов в качестве комплексообразователя добавляли лимонную кислоту, а в качестве гелеобразующего компонента — этиленгликоль. Реакционную смесь упаривали ($\sim 100^\circ C$) при непрерывном перемешивании до состояния геля, в котором первичные компоненты гомогенизированы на молекулярном уровне.

При увеличении температуры происходило медленное сгорание геля с образованием однородной смеси химически активных окислов в виде мелкодисперсного порошка. После охлаждения порошки перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при температурах 780 и $1000^\circ C$ с разными временами выдержки. Таким образом были получены 3 образца состава $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в режимах: I — $780^\circ C$ (5 ч), II — $780^\circ C$ (12 ч) и III — $1000^\circ C$ (12 ч).

Получены однофазные образцы, положение дифракционных рефлексов которых соответствует кубической структуре граната. Посторонние фазы не были обнаружены. Наилучшим режимом оказался режим № III: на рентгенограмме имеются острые дифракционные пики, что свидетельствует о хорошей кристаллизации (рис. 1а). Микроструктурные исследования выявили зависи-

мость среднего размера зерна d_{cp} от температуры и времени отжига: (I) ≈ 170 нм, (II) ≈ 230 нм и (III) ≈ 500 нм. Результаты исследования морфологии поверхности излома образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в режиме III представлены на рис. 1б.

Таким образом, показаны преимущества синтеза однофазных образцов $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ методом сжигания геля над традиционным методом твердофазного синтеза.

МАГНИТОСТРИКЦИЯ

Константа магнитострикции определялась по изменению сопротивления тензодатчика ZFLA-3-11 в магнитном поле $\lambda = (R(H) - R(0))/R(0) = (L(H) - L(0))/L(0)$. Измерение сопротивления проводилось при фиксированной температуре в течение 120 с без поля и в магнитном поле $H = 12.6$ кЭ. Средние значения изменения сопротивления представлены на рис. 2. Константа магнитострикции меняет знак при 220 К. Магнитострикция материала определяется упругими взаимодействиями и магнитными характеристиками, например, намагниченностью, анизотропией и обменными взаимодействиями [11]. Изменение знака магнитоупругих констант приведет к изменению знака констант магнитострикции и анизотропии [11]. Смена знака константы магнитострикции вызвана изменением знака магнитоупругих констант, что приведет к изменению знака константы анизотропии. Возможно, при этой температуре происходит спин-ориентационный переход.

Подобный эффект обнаружен в пленках $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ при изменении ориентации магнитного поля относительно нормали пленки наблюдалась небольшая анизотропия магнитострикции [8] с минимумом 30 граду-

сов относительно нормали пленки. При охлаждении ниже 280 К максимум магнитострикции достигается по направлениям [100], [010] и [001]. В объемных образцах иттрий-неодимовых ферритов гранатов Беловым с соавторами [12] обнаружена линейная зависимость констант магнитострикции от концентрации редкоземельного элемента, которая объясняется в рамках одноионной модели. Зависимость констант магнитострикции $Bi_3Fe_5O_{12}$ от температуры не описывается в рамках одноионной модели. В отличие от редкоземельных элементов ионы висмута не обладают собственным магнитным моментом. Однако на ядре висмута обнаружено внутреннее магнитное поле из ЯМР, которое соответствует магнитному моменту $0.1 \mu_B/\text{атом}$ [13] и объясняет уменьшение магнитного момента на $0.6 \mu_B$ в $Bi_3Fe_5O_{12}$ [14].

МОДЕЛЬ

Существуют два основных механизма магнитострикции [11], один из которых одноионный ($\lambda_{[100]}^2$) с наличием у магнитного иона орбитального магнитного момента. В магнитном поле поворот орбитального момента меняет электростатическое поле окружающих ионов, в результате

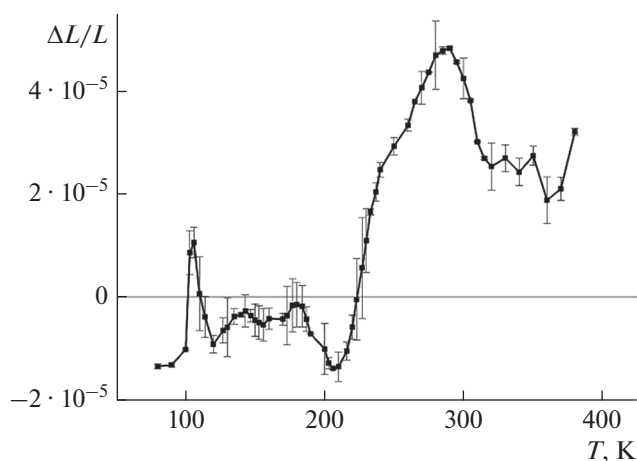


Рис. 2. Относительное изменение линейных размеров образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в магнитном поле 12 кЭ от температуры.

кристаллическая решетка испытывает анизотропные деформации. Обменная магнитострикция ($\lambda_{[100]}$) возникает при изменении обменного взаимодействия между магнитными ионами и связано со спиновыми корреляторами и можно представить в виде (1) [15]:

$$\lambda_{[100]}^2 \sim (D_{[100]}^2 - B_{[111]}^2) \left[\langle S_i^z \rangle^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + (D_{[100]}^2 - D_{[111]}^2) \left[\langle S^z(0) S^z(h) \rangle - \frac{1}{3} \langle \bar{S}(0) \bar{S}(h) \rangle \right], \quad (1)$$

где D — обменная магнитоупругая константа, B — постоянная одноионного взаимодействия с кристаллическим полем, $\langle \bar{S}(0) \bar{S}(h) \rangle$ — спин-спиновая корреляционная функция. Температурная зависимость констант магнитострикции описывается степенной функцией намагниченности (m). Так одноионная константа для $l = 2$ имеет вид $\lambda^2(T) = \lambda^2(0)m^3$, обменная магнитострикция $\lambda(T) = \lambda(0)m^2$. Смена знака констант магнитострикции возможна при изменении величины магнитоупругих констант в окрестности 220 К. Коррелятор $\langle \bar{S}(0) \bar{S}(h) \rangle$ между спинами ионов железа, находящихся в октаэдрических и тетраэдрических позициях, в феррите граната отрицателен. Отрицательная константа магнитострикции при низких температурах возможна, если константы $D_{[100]} > D_{[111]}$ и $B_{[100]}^2 > B_{[111]}^2$. Изменение соотношения между константами возможно при понижении симметрии кристалла. Валентная конфигурация Bi^{3+} есть $6s^2 6p^0$. В результате гибридизации волновых функций $Bi-O-Fe$ электронная плотность на связи $Bi-O$ меняется с участием P -орби-

талей ионов висмута $6s^2 - x 6p^x$, что приводит к спиновому моменту Bi^{3+} и к смещению ионов кислорода. Два электрона на s уровне участвуют в образовании ковалентной связи и приводят к несимметричному расположению катионов железа относительно иона висмута.

Магнитный момент на ионах железа меньше $5\mu_B$ и вычисление электронной структуры дает оценку спин-орбитального взаимодействия 39.4 мВ [5]. За счет смещения иона кислорода можно варьировать величину магнитного момента и магнитную анизотропию. Деформация октаэдров и тетраэдров или их повороты в результате смещения ионов висмута приводят к изменению углов обменных связей $Fe-O-Fe$, орбитального магнитного момента. Согласно теории Гуденафа антиферромагнитное взаимодействие реализуется если угол связей $Fe-O-Fe$ равен 180 град и ферромагнитное взаимодействие реализуется при 90 град. Магнитные характеристики и упругая энергия в висмутовом феррите граната определяются перераспределением электронной плотности между ионами висмута и железа. Упорядочение магнитных доменов приводит к ферромагнитному по-

рядку орбитальных магнитных моментов и к деформации образца [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для поликристаллов $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ определены оптимальные условия синтеза однофазных образцов с максимальным размером зерен, установленных из морфологии поверхности излома образца. Определена температурная зависимость константы магнитоstriction в магнитном поле 12 кЭ и найдена смена знака константы магнитоstriction при нагревании с отрицательного значения на положительное. Этот эффект объясняется изменением величин магнитоупругих констант, связанных с деформацией решетки с понижением симметрии кристалла.

Исследования выполнены при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-620.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
2. Chung K.H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. No. 09A930.
3. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 1–2. С. 124; Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V. et al. // JETP Lett. 2007. V. 86. No. 2. P. 115.
4. Popova E., Shengelaya A., Daraselia D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. No. 14. Art. No. 142404.
5. Oikawa T., Suzuki S., Nakao K. // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74. No. 1. P. 401.
6. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Ишибаши Т. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 3. С. 204; Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N., Ishibashi T. // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 3. P. 204.
7. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 10. С. 680; Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N. et al. // JETP Lett. 2020. V. 112. No. 10. P. 680.
8. Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 464. P. 44.
9. Лисневская И.В., Боброва И.А., Лупейко Т.Г. // Журн. неорг. хим. 2015. Т. 60. № 4. С. 496; Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. No. 4. P. 437.
10. Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V., Simonenko N.P. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4509.
11. Белов К.П. Магнитоstrictionные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987. 159 с.
12. Альмухаметов Р.Ф., Белов К.П., Волкова Н.В. // ФТТ. 1983. V. 25. № 5. С. 1499; Al'mukhametov R.F., Belov K.P., Volkova N.V. // Phys. Solid State. 1983. V. 25. No. 5. P. 1499.
13. Hosoe Y., Takashi K., Yasuoka H. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. No. 3. P. 731.
14. Adachi N., Okuda T., Denysenkov V.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 775.
15. Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. и др. // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 271.
16. Kulikova D.P., Gareev T.T., Nikolaeva E.P. et al. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2018. V. 1. No. 6. Art. No. 1800066.

The magnetostriction in garnet ferrite $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ synthesizing by the modified method of gel combustion using ethylene glycol

F. V. Zelenov^{a,*}, T. N. Tarasenko^b, O. E. Kovalev^b, Z. F. Kravchenko^b, V. V. Burkhovetskii^b, V. I. Mikhaylov^b, A. V. Golovchan^b

^a Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

^b Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 83114 Russia

*e-mail: fyodor.zelenov@yandex.ru

The temperature dependence of the magnetostriction constant of yttrium–bismuth iron garnet with Fe^{3+} ions replaced by Ga^{3+} has been studied. The description of the improved technology for the synthesis of bulk samples, the results of X-ray diffraction analysis and the study of the microstructure are given. A change in the sign of the magnetostriction constant versus temperature, which is associated with a spin-orientation transition, is found.