

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+538.955

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ АГЛОМЕРАТОВ
МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$

© 2019 г. Е. В. Владимирова¹, *, А. В. Дмитриев¹, М. В. Кандауров¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*E-mail: Vladimirova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 06.11.2018 г.

После доработки 06.11.2018 г.

Принята к публикации 07.12.2018 г.

Мультиферроик $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$ синтезирован методами ультразвукового спрей-пиролиза, самовоспламеняющегося синтеза и термогидролиза. Показано, что способ синтеза влияет на размер, форму и взаимное расположение частиц в агломератах. Установлена зависимость магнитных свойств от морфологии агломератов. Методом ультразвукового спрей-пиролиза получены пористые сферические частицы с рекордными значениями коэрцитивной силы.

Ключевые слова: феррит висмута, синтез, нанопорошки, магнитные свойства

DOI: 10.1134/S0044457X19060163

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время продолжает расти интерес к мультиферроикам — материалам, проявляющим одновременно магнитное и электрическое упорядочение. Наличие двух типов упорядочения порождает магнитоэлектрический эффект, что позволяет преобразовывать намагниченность в электрическое поле и наоборот. Феррит висмута BiFeO_3 (ВFO) является единственным однофазным мультиферроиком, проявляющим магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре за счет высоких температур сегнетоэлектрического ($T_C = 830$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочения. Это делает его перспективным материалом для применения в устройствах хранения информации, спинтроники и микроэлектроники [1–5].

ВFO обладает ромбоэдрически искаженной структурой перовскита (пр. гр. $R3c$). Объемный ВFO имеет спиральную пространственно модулированную спиновую структуру с периодом 62 нм. Для появления ферромагнетизма необходимо прервать антиферромагнитную циклоиду допированием в одну из катионных подрешеток или переводом ВFO в наноразмерное состояние. Авторы [6] исследовали магнитные свойства наночастиц ВFO различного размера и обнаружили, что наночастицы со средним диаметром 245 нм практически не проявляют ферромагнетизма и ведут себя как объемный ВFO, а для нанопорошков со средним диаметром от 95 до 14 нм намагниченность увеличивается с уменьшением разме-

ра частиц почти линейно. Практически значимые величины намагниченности ВFO получали в нанотрубках, нанопроводах, в эпитаксиальных и пористых пленках, представляющих собой наноструктурированные агломераты [7–10]. Как правило, изменение свойств связывают с размером нанокристаллов, формирующих агломераты. Многие авторы объясняют возникающий магнитный момент прерыванием антиферромагнитного упорядочения на поверхности частицы при снижении ее размера меньше периода спиновой циклоиды [6, 7]. В то же время появление ферромагнитных свойств в этих материалах может быть связано с морфологией наноструктуры, определяемой как размер, форма и пространственная организация наночастиц. В работе [11] методом гидротермального синтеза получили ВFO в виде микросфер, микрокубов и субмикрокубов и установили зависимость магнитных и каталитических свойств ВFO от формы агломератов. Авторы работы [12], исследуя получение пленок ВFO из растворов, содержащих винную кислоту, обнаружили зависимость свойств от скорости испарения и отметили, что свойства ВFO определяются морфологией пленок. Несмотря на ряд опубликованных работ, влияние морфологии агломератов на свойства ВFO остается пока недостаточно изученным. Решение данной задачи осложняется проблемой получения однофазных образцов ВFO из-за существования инконгруэтно плавящихся фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [13, 14]. Для получения порошков BiFeO_3 использовали методы гидротермального синтеза [9, 11, 15, 16], золь-гель

[17, 18], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в том числе методы Печини [19, 20] и глицин-нитратный [21]. Однако в большинстве работ в полученных образцах присутствовали следы побочных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [17, 18, 20]. Введение небольшого количества $3d$ -металла в B -подрешетку приводит к стабилизации кристаллической структуры перовскита и уменьшению содержания примесных фаз [22–25].

Цель работы – получение однофазных ферритов висмута $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$ (BFMO) с использованием различных методов синтеза и установление корреляции между их кристаллометрическими характеристиками и магнитными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

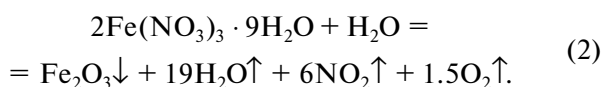
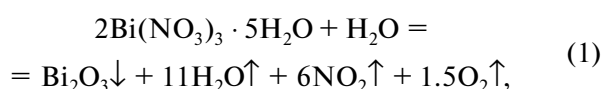
Заданная морфология может быть получена в ходе золь-гель процесса из одного и того же исходного раствора в различных условиях образования и разложения геля, что регулируется изменением температуры термолиза и скорости испарения геля. Формирование порошков BFMO различной морфологии достигали использованием нескольких методов синтеза: ультразвукового спрей-пиролиза (USP), двух вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и термогидролиза (TG). При всех применяемых способах синтеза исходные компоненты (металлическое железо, оксид висмута и оксид марганца) растворяли в азотной кислоте с нагреванием и перемешиванием, затем разбавляли до концентрации 0.16 моль/л, что соответствовало 50 г/л в пересчете на готовый феррит висмута.

Синтез образца I методом USP проводили в установке, описанной в [26]. К раствору нитратов металлов добавляли винную кислоту из расчета 1 моль $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на моль каждого металла. Полученный раствор подавали в емкость ультразвукового распылителя с частотой 1.7 МГц, потоком воздуха раствор направляли в вертикальную трубчатую печь. Печь была разделена на три температурные зоны: зону сушки капель аэрозоля, зону синтеза и зону подсушивания готового порошка перед электрофильтром. Процесс проводили при температуре сушки 350°C и температуре синтеза 760°C . Скорость подачи аэрозоля составляла 0.027 м/с, что соответствовало времени синтеза 37 с. Готовый порошок улавливался электрофильтром.

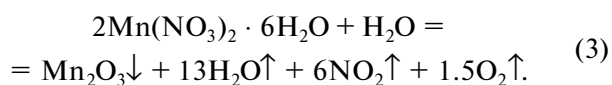
Метод СВС использовали в двух вариантах: с лимонной кислотой $\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3$ (CS-I) и с цитратом аммония $\text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4)_3$ (CS-II) в качестве хелатирующего агента и органического топлива. К раствору нитратов добавляли соответствующие органические компоненты и упарива-

ли до получения геля, который разлагался с самовозгоранием. В первом случае наблюдалось спокойное горение (образец II), во втором – разложение со взрывом (образец III).

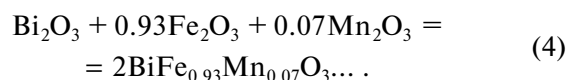
Для проведения термогидролиза (образец IV) раствор, содержащий нитраты железа, марганца и висмута упаривали до сухих солей, помещали в трубчатый реактор, нагретый до 780°C , через который пропускали водяной пар. Установка для термогидролиза описана в работе [27]. Под воздействием паров воды нитраты железа и висмута подвергались гидролизу; образующийся летучий продукт удалялся из зоны реакции с током газоносителя (смесь воздуха и водяного пара). Этот процесс приводил к образованию оксидов железа и висмута в соответствии с уравнениями (1), (2):



Нитрат марганца разлагался до оксида MnO_2 , который при температуре выше 600°C восстанавливался до Mn_2O_3 , поэтому суммарную реакцию термогидролиза нитрата марганца можно выразить уравнением (3):



Образующиеся в результате гидролиза оксиды вступали во взаимодействие с образованием конечного продукта:



Аттестация образцов

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором в CuK_α -излучении в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° с шагом 0.03° . Анализ рентгенограмм осуществляли с помощью программы PowderCell.

Морфологию образцов, их химический состав и равномерность распределения химических элементов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной (77 K) сорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity 2390t.

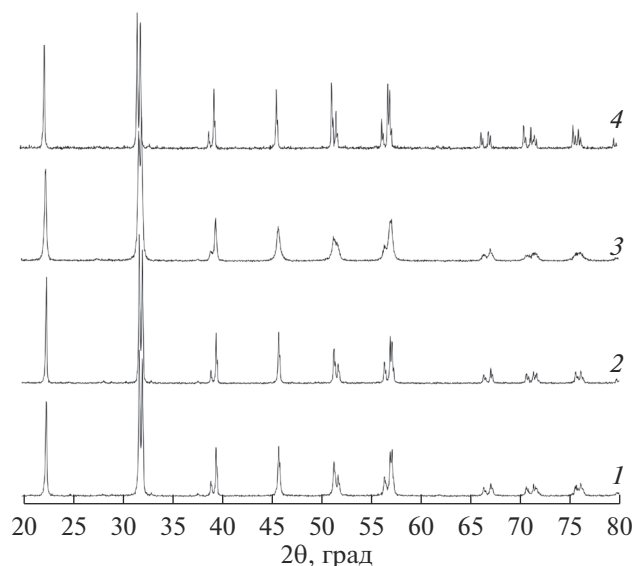


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, полученных методами: 1 – термогидролиза (образец IV), 2 – СВС с цитратом аммония (образец III), 3 – ультразвуковым спрей-пиролизом (образец I), 4 – Печини (образец II).

Магнитные характеристики синтезированных образцов получены на магнитометре Cryogenic VSM-5T при комнатной температуре в полях до 5 Т.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описанными способами были получены однофазные образцы 4 варианта (рис. 1). Рефлексы XRPD соответствовали ферриту BiFeO_3 со структурой перовскита и пр. гр. $R3c$ (ICSD Collection Code 15299). Параметры элементарных ячеек, а также значения областей когерентного рассеяния, определенные по ширине на половине высоты, приведены в табл. 1.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), частицы ферритов, синтезированных методами Печини (II) и термогидролиза

(IV), практически не отличались. Они представляли собой сросшиеся плотные агломераты неправильной формы размером около 2 мкм, состоящие из более мелких частиц. Образцы, полученные с использованием цитрата аммония (III), состояли из пористых агломератов. Ферриты, синтезированные методом ультразвукового спрей-пиролиза (I), кардинально отличались от полученных золь-гель методами. Это правильные сферы размером от 0.5 до 1.2 мкм, имеющие многочисленные поры (вставка на рис. 2в). Результаты локального энергодисперсионного микроанализа всех образцов показали равномерное распределение элементов по всему объему вещества и соответствие заданной стехиометрии.

Образование частиц при разных способах синтеза можно представить с помощью схемы (рис. 3). При спрей-пиролизе (образец I) раствор распылялся в аэрозоль. В печи происходила сушка и синтез частиц феррита; образование наноструктурированных частиц можно представить как золь-гель синтез в пределах одной капли. Каждая капля аэрозоля на первой стадии проходила зону сушки, где сначала образовывался золь, который при дальнейшем удалении растворителя переходил в гель. В результате формировалась наноструктура в виде сфер, состоящих из гидратированных оксидов железа и висмута. Структура оболочки на этой стадии определялась двумя конкурирующими процессами: диффузией растворенных компонентов к центру капли и испарением растворителя. Если скорость испарения больше скорости диффузии, оболочка образуется раньше, чем вся жидкость испарится, дальнейшее испарение идет через оболочку, образуя в ней поры. Ранее [28] нами исследовано влияние температуры сушки и концентрации исходного раствора на морфологию образующихся ВFO. Подобраны условия спрей-пиролиза, позволяющие получить частицы с высоко развитой поверхностью. После сушки эти частицы попадали в зону синтеза, где формировалась фаза ВFO с сохране-

Таблица 1. Характеристики образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$

Способ синтеза	USP, образец I	TG, образец IV	CS-I, образец II	CS-II, образец III
a , нм	5.5743	5.5739	5.5801	5.5750
c , нм	13.8323	13.8477	13.8723	13.8513
c'/a'	1.0130	1.0211	1.0149	1.0143
ОКР, нм	42	78	68	65
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	2.28	0.79	0.62	1.27
H_c , Т	0.58	0.21	0.18	0.28
M_r , эме/г	0.14	0.03	0.02	0.02
M_{5T} , эме/г	0.97	0.52	0.55	0.47

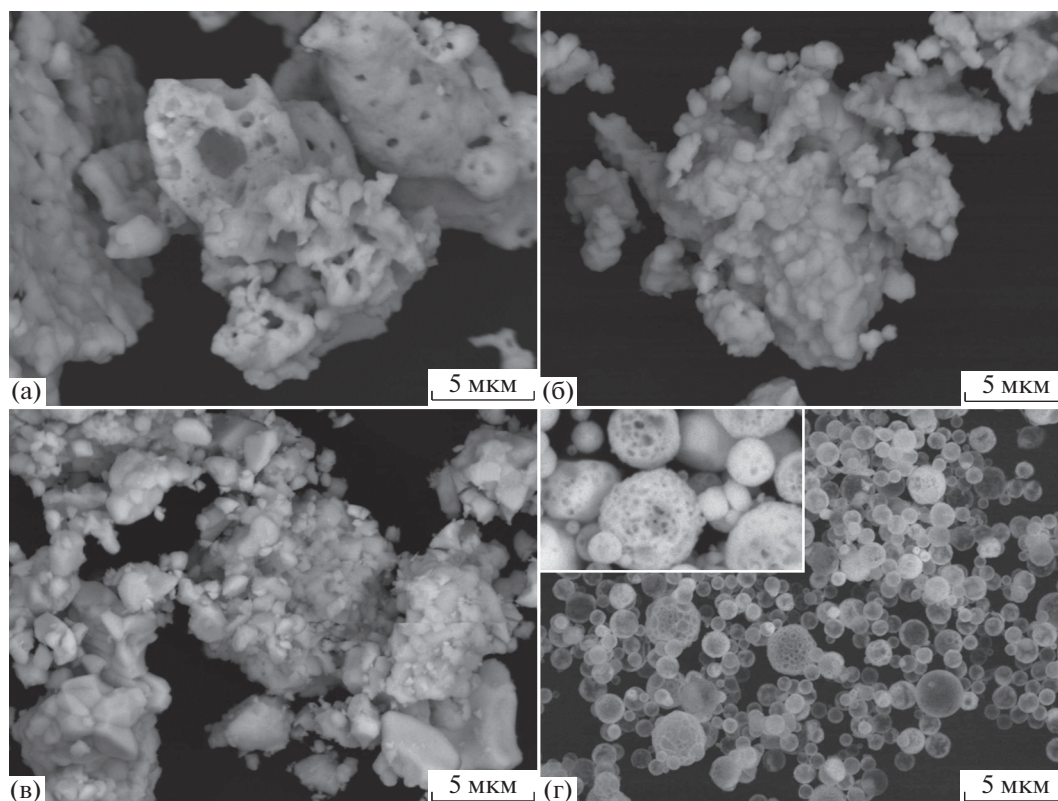
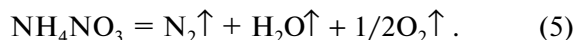


Рис. 2. СЭМ-изображение образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, полученных методами: а – СВС с цитратом аммония (образец III), б – Печини (образец II), в – термогидролиза (образец IV) и г – спрей-пиролиза (образец I).

нием сложившейся в процессе сушки морфологии.

В методе СВС (образец II) в раствор нитратов металлов вводили органическое топливо. При удалении растворителя и небольшом нагревании нитрат-ион окислял органическое соединение с выделением большого количества энергии.

При использовании в качестве хелатирующего агента и органического топлива цитрата аммония (CS-II) (образец III) в азотнокислом растворе в результате реакций ионного обмена может образовываться нитрат аммония, который при нагревании разлагается с выделением большого количества газообразных продуктов:



Эта реакция катализировалась ионами железа и висмута и проходила в режиме взрыва [29]. Повышенное газовыделение приводило к образованию пористых агломератов, обладающих большей удельной поверхностью, чем при SC-I (рис. 3в).

При термогидролизе (образец IV) отсутствовала стадия образования геля. Частицы гидратированных нитратов под действием паров воды и температуры теряли свою гидратную оболочку,

превращались в оксиды, и далее реакция проходила по твердофазному механизму (рис. 3г).

В результате проведенной работы получены однофазные агломераты ВФМО различной морфологии. Изменения в морфологии частиц порошка должны проявляться в магнитных свойствах, чувствительных к наноструктурированию [30, 31]. Исследования магнитных характеристик синтезированных образцов показали, что все они проявляют ферромагнитные свойства. На рис. 4. приведены петли гистерезиса ферритов, синтезированных разными способами. Для образцов, полученных термогидролизом (IV) и вариантами СВС (II, III), их вид согласуется с приведенным в литературе [23–25, 31–33]. Петли достаточно узкие, насыщение в полях до 5 Т не достигается. Значения остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и намагниченности в максимальном поле приведены в таблице. Значения намагниченности и коэрцитивной силы исследованных образцов значительно превосходят известные из литературы. Так, для ферритов висмута, допированных марганцем, синтезированных золь-гель методом, намагниченность в поле 5 Т составила 0.01–0.06 эме/г [23, 24], а значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности – 0.05 Т и 0.005 эме/г соответственно [24].

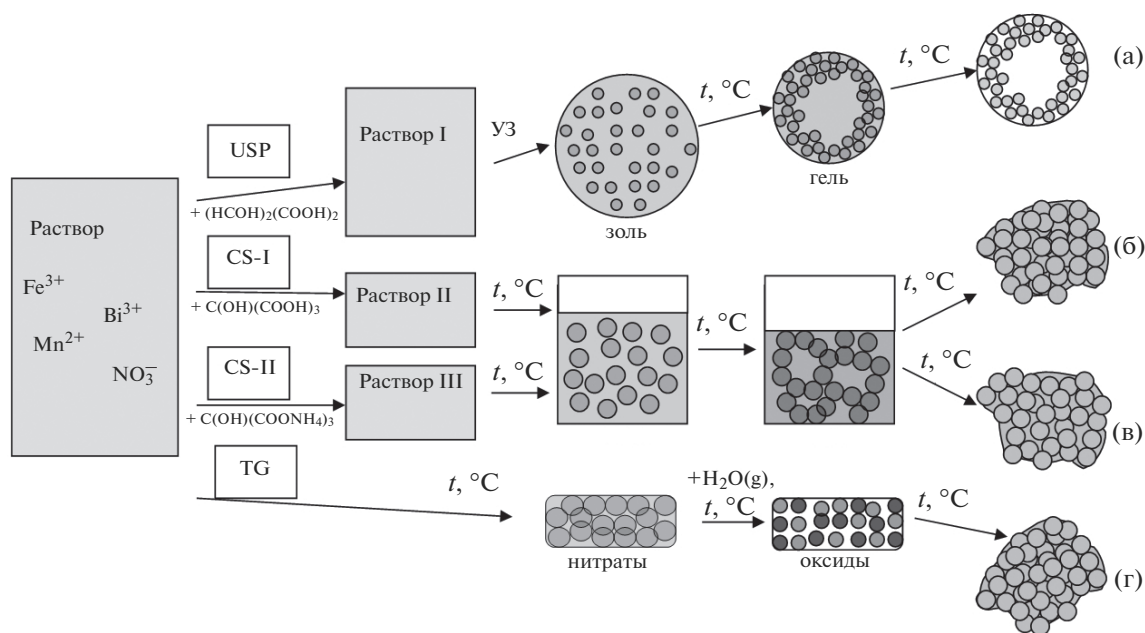


Рис. 3. Схема образования агломератов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$ в реакции: а – спрей-пиролиза (образец I), б – СВС с лимонной кислотой (образец II), в – СВС с цитратом аммония (образец III) и г – термогидролиза (образец IV).

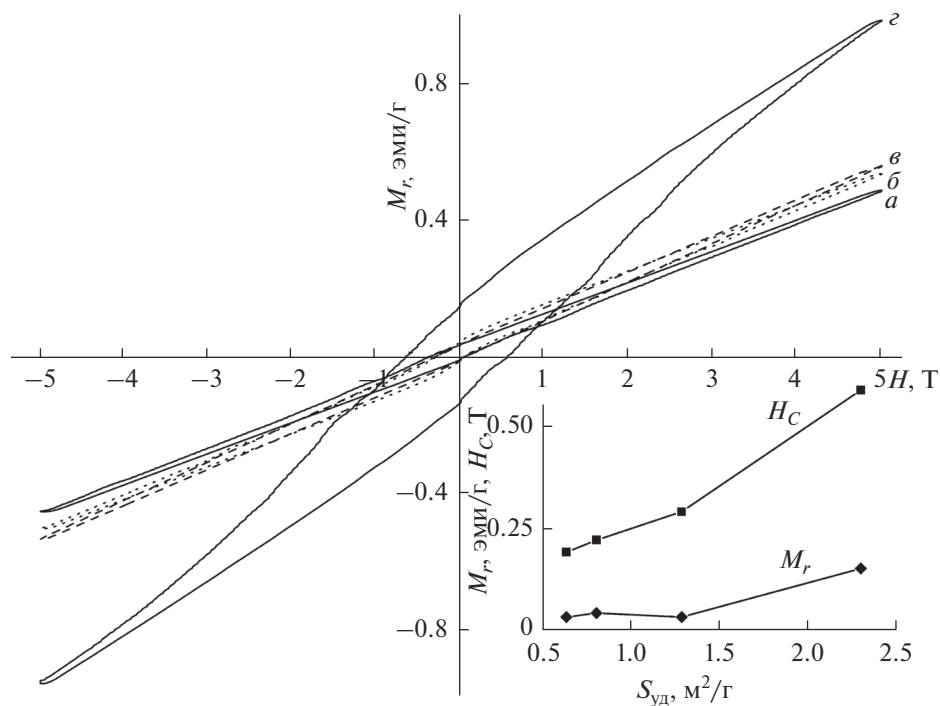


Рис. 4. Петли гистерезиса ферритов $\text{BiFe}_{0.97}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, полученных а – методом Печини (образец II), б – СВС с цитратом аммония (образец III), в – термогидролизом нитратов (образец IV) и спрей-пиролизом (образец I). На вставке – зависимость коэрцитивной силы и остаточной намагниченности образцов от удельной поверхности.

Магнитные характеристики феррита, полученного спрей-пиролизом, в несколько раз превышают показатели других образцов (табл. 1). Достигнутые значения коэрцитивной силы являются рекордными для порошков микронного размера. В работе [32] отмечалось, что свойства ВФО в значительной степени обусловлены наличием ионов Fe^{2+} , замещающих вакансии в подрешетке кислорода. Авторы работы [33], отжигая образцы ВФО при 550°C в течение 2 ч, обнаружили падение намагниченности, что связали с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} . Полученные нами образцы были подвергнуты аналогичному отжигу, однако вариации магнитных характеристик не выявлено, следовательно, подобные изменения не могут быть вызваны наличием ионов Fe^{2+} . Как правило, слабый ферромагнетизм однофазных ВФО связывают с размером наночастиц, составляющих агломераты. В исследованных образцах размер наночастиц находится в диапазоне 40–70 нм. Только у образца I, полученного спрей-пиролизом, размер составляющих агломераты частиц меньше периода антиферромагнитной циклоиды, именно этим можно объяснить высокие значения намагниченности в данном образце.

Нельзя исключить влияние поверхности образцов на их магнитные свойства. Наличие некомпенсированных спинов на поверхности может привести к увеличению намагниченности и коэрцитивной силы. Из результатов адсорбционных измерений, представленных в табл. 1, видно, что образец I обладает наибольшей удельной поверхностью. Корреляции между намагниченностью и величиной удельной поверхности не наблюдается, однако прослеживается рост коэрцитивной силы с увеличением $S_{\text{уд}}$ (см. вставку на рис. 4).

Обычно появление в феррите висмута ферромагнетизма связывают с искажением кристаллической решетки. Степенью искажения может служить соотношение псевдокубических параметров c'/a' , где $a' = a/\sqrt{2}$ и $c' = c/2\sqrt{3}$ [34]. Уменьшение параметра c'/a' до единицы соответствует идеальному кубическому перовскиту и приводит к разрушению антиферромагнитной циклоиды. Наименьшее значение этого параметра у образца I (табл. 1), однако для других образцов четкой корреляции между c'/a' и магнитными характеристиками не наблюдалось.

Таким образом, можно предположить, что усиление магнитных свойств ВФМО связано с особенностями их наноструктурирования в агломератах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что способ синтеза влияет на морфологиче-

ские, структурные и магнитные характеристики допированного феррита висмута $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$. Метод спрей-пиролиза позволяет получить образцы с частицами сферической формы, обладающие рекордными значениями коэрцитивной силы и намагниченности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена частично в рамках государственного задания научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-00893а). Авторы выражают благодарность Д.Г. Келлерман за проведение магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bea H., Paruch P.* // Nat. Mater. 2009. V. 8. P. 168. doi 10.1038/nmat2393
2. *Catalan G., Scott J.F.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 24. P. 2463. doi 10.1002/adma.200802849
3. *Martin L.W.* // Dalton Trans. Cambridge, England. 2010. V. 39. № 45. P. 10813. doi 10.1039/c0dt00576b
4. *Pyatakov A.P., Zvezdin A.K.* // Phys. Usp. 2012. V. 55. P. 557. doi 10.3367/UFNe.0182.201206b.0593 [*Пятаков А.П., Звездин А.К.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.].
5. *Dai Z., Fujita Y., Akishige Y.* // Mater. Lett. B. 2011. V. 65. № 13. P. 2036. doi 10.1016/j.matlet.2011.04.029
6. *Park T.-J., Papaefthymiou G.C., Viescas A.J. et al.* // Nano Lett. 2007. V. 7. № 3. P. 766. doi 10.1021/nl063039w
7. *Zhang Q., Sandoa D., Valanoor N.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 19. P. 4092. doi 10.1039/C6TC00243A
8. *Chang H.-W., Yuan F.-T., Shih C.-W. et al.* // J. Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 435. doi 10.1186/1556-276X-7-435
9. *Chen Z., Zhan G., He X. et al.* // J. Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46. № 3. P. 309. doi 10.1002/crat.201000545
10. *Manzoor A., Hasanain S.K., Mumtaz A. et al.* // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. P. 1310. doi 10.1007/s11051-012-1310-x
11. *Li S., Lin Yu.-H., Zhang B.-P. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 2903. doi 10.1021/jp910401u
12. *Zhang Q., Valanoor N., Standard O.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 3. P. 582. doi 10.1039/C4TC02371D
13. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др.* // J. Siber. Feder. Univers., Chemistry. 2012. V. 2. № 5. P. 146. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18065355>
14. *Maurya D., Thota H., Nalwa K.S., Garg A.* // J. Alloys. Compd. 2009. V. 477. № 1. P. 780. doi 10.1016/j.jallcom.2008.10.155
15. *Wang C.A., Pang H.Z., Zhang A.H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2015. V. 70. P. 595. doi 10.1016/j.materresbull.2015.05.027
16. *Chen Z., Zha G., He X. et al.* // J. Cryst. Res. Technol. 2011. V. 46. № 11. P. 309. doi 10.1002/crat.201000545

17. Kim J.K., Kim S.Su., Kim W.J. // J. Mater Lett. 2005. V. 59. № 29–30. P. 4006. doi 10.1016/j.matlet.2005.07.050
18. Wang D., Wang M., Liu F. et al. // Ceramics Int. 2015. V. 41. № 7. P. 8768. doi 10.1016/j.ceramint.2015.03.100
19. Wu H., Xue P., Lu Y., Zhu X. // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 471. doi 10.1016/j.jallcom.2017.10.087
20. Ferri E.A.V., Santos I.A., Radovanovic E. et al. // J. Braz. Chem. 2008. V. 19. № 6. P. 1153. doi 10.1590/S0103-50532008000600015
21. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusev V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256. doi 10.1134/S1070363216100030 [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.]
22. Chen J., Dai H., Li T. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2015. V. 28. № 9. P. 2751. doi 10.1007/s10948-015-3093-7
23. Arya G., Kumar A., Ram M., Negi N.S. // Int. J. Advan. Engineering Technol. 2013. V. 5. № 2. P. 245. doi 10.7323/ijaet/v5_iss2
24. Yan F., Xing G., Wang R., Li L. // Scientific Reports. 2015. V. 5. № 9128. doi 10.1038/srep09128
25. Yang C.-H., Kan D., Takeuchi I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 46. P. 15953. doi 10.1039/C2CP43082G
26. Дмитриев А.В., Владимиров Е.В., Кандауров М.В. и др. // Физика тв. тела. 2017. Т. 59. № 12. С. 2338. doi 10.21883/ФТТ.2017.12.45228.167
27. Васильев В.Г., Владимиров Е.В., Чистякова Т.С. и др. // Пат. РФ № 2424183 от 14.08.2009. опубл. 20.07.2011 бюл. № 20.
28. Dmitriev A.V., Vladimirova E.V., Kandaurov M.V. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 743. P. 654. doi 10.1016/j.jallcom.2018.02.035
29. Теория взрывчатых веществ / Под ред. Андреева К.К. и др. М.: Оборонгиз, 1963.
30. Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 24. P. 2463. doi 10.1002/adma.200802849
31. Wu H., Zhou J., Liang L. et al. // J. Nanomater. 2014. doi 10.1155/2014/471485
32. Khomchenko V.A., Paixao J.A. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 21. P. 214105. doi 10.1063/1.4903315
33. Afzal A.M., Umair M., Dastgeer G. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 399. № 1. P. 77. doi 10.1016/j.jmmm.2015.09.062
34. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A., Grande T. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 26. P. 6478. doi 10.1021/cm071827w