

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**Магнитные и электрические свойства нанопорошков
мультиферроиков**

Выполнил студент:

419 группы

Король Александр

Кириллович

Подпись студента

Научный руководитель:

Д.ф.-м.н., профессор

Перов Николай Сергеевич

Подпись научного руководителя

Допущен к защите:

Зав. кафедрой магнетизма _____

Д. ф.-м. н., профессор Перов Н.С.

Москва

2021

1

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	5
1.1 Мультиферроики	5
1.1.1 Общие сведения.....	5
1.1.2 Магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты.....	6
1.2 Феррит висмута	7
1.2.1 Общие характеристики.....	7
1.2.2 Влияние редкоземельных добавок на свойства соединения BiFeO ₃	8
1.2.3 Влияние размера частиц на свойства образцов.....	10
1.3 Методы изготовления нанопорошков	11
Глава 2. Изучаемые образцы и методика эксперимента	14
2.1 Изучаемые образцы.....	14
2.2 Методика измерений.....	16
Глава 3. Результаты измерений	20
3.1 Результаты измерений магнитных свойств	20
3.2 Результаты измерений электрических свойств.....	27
Основные результаты работы	30
Список литературы	32

Введение

История открытия и изучения мультиферроиков берет свое начало еще с 1894 года, когда знаменитый французский ученый Пьер Кюри высказал предположение о существовании кристаллов с определенным видом симметрии, в которых могут сосуществовать электрическое и магнитное упорядочения [1]. В 1956 году в своей работе Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц впервые дали теоретическое обоснование существованию магнитоэлектрического эффекта [2]. Чуть позже в 1959 году И. Е. Дзялошинский, используя труды Ландау и Лифшица, предсказал существование МЭ-эффекта в определенных видах кристаллов [3]. И лишь в 1961 году Д. Н. Астров, наконец, стал первым человеком, которому удалось экспериментально наблюдать изменение намагниченности в кристалле окиси хрома (Cr_2O_5) при его помещении во внешнее электрическое поле [4].

Будучи экспериментально открытыми еще в середине XX века, мультиферроики вызывают большой интерес в научных кругах и по сей день. Это связано в первую очередь с очень интересной взаимосвязью электрических, магнитных и структурных свойств в этих материалах. В частности, для мультиферроиков свойственны магнитоэлектрический эффект и магнитодиэлектрический эффект. Суть первого заключается в том, что при помещении материала во внешнее магнитное поле в нем возникает ненулевая электрическая поляризация (прямой эффект) или при помещении материала во внешнее электрическое поле в нем возникает ненулевая намагниченность (обратный эффект). Суть второго заключается в изменении диэлектрической проницаемости материала при его помещении во внешнее магнитное поле. Благодаря этим особенностям мультиферроики привлекли огромное внимание, из-за чего их изучению было посвящено очень много экспериментальных и теоретических работ.

Мультиферроики имеют большое практическое значение. Они применяются в совершенно разных областях науки: от спинтроники и

медицины до фотоники [5]. Так, например, мультиферроики позволяют создать новые датчики магнитного поля. Одним из их главных плюсов является то, что, в отличие от датчика Холла, они совершенно не требовали бы протекания электрического тока, и, как следствие, не имели бы тепловых потерь на нагрев токопроводящих элементов. При этом датчики на основе мультиферроиков превосходили бы датчик Холла в чувствительности, но в то же время были бы намного более дешевыми, чем СКВИД [6, 7].

Сегодня исследования мультиферроиков имеют как никогда большую актуальность. Одной из главных задач является поиск новых материалов, которые обладали бы ярко выраженными магнитоэлектрическими свойствами в сравнительно небольших полях и при комнатных температурах. Хотя мультиферроики и известны уже довольно давно, но поначалу они не привлекли к себе особого внимания с точки зрения практической пользы, ведь в первых мультиферроиках многие эффекты проявлялись либо в больших полях, либо при низких температурах. Особую популярность они приобрели лишь в начале XXI века, когда удалось обнаружить многие материалы, проявляющие свои мультиферроидные свойства при нужных для практических применений условиях [7]. Благодаря этому к сегодняшнему дню мультиферроики привлекают к себе всё большее внимание и вопрос их изучения стоит остро как никогда.

Объектами исследования в данной работе являются нанопорошки феррита висмута, допированные гольмием, изготовленные методом спрей-пиролиза аэрозоля: BiFeO_3 , $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$.

Целью данной работы является исследование влияния замещения висмута гольмием на магнитные и электрические свойства изучаемых образцов.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Мультиферроики

1.1.1 Общие сведения

В широком смысле слова мультиферроиками называются такие материалы, которые могут обладать двумя и более типами упорядочения: ферромагнитным, сегнетоэлектрическим и сегнетоэластичным (рис. 1). Материалы, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами одновременно, в русскоязычной литературе принято называть сегнетомагнетиками. Они обладают не только теми же самыми свойствами, что и обычные ферромагнетики и сегнетоэлектрики, но и еще несколькими уникальными свойствами, которые характерны только для них. Как уже было сказано, в частности, таковыми являются магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты.

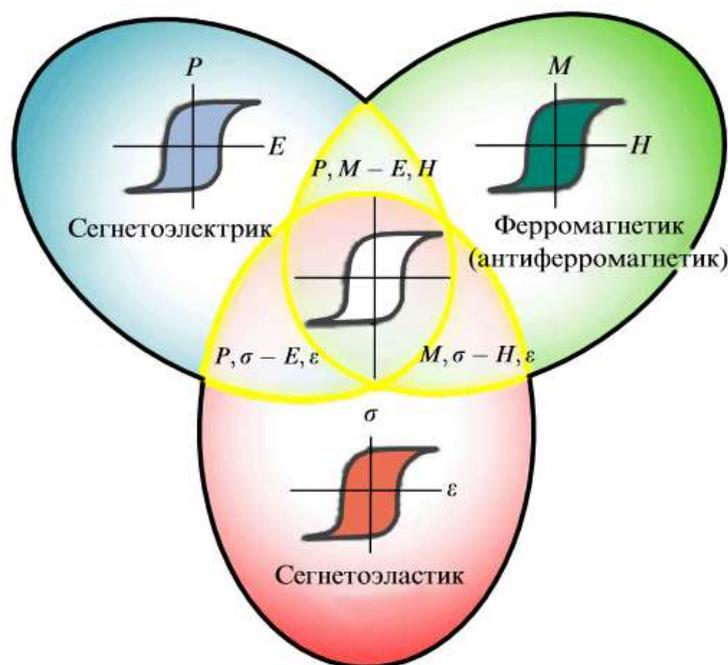


Рис. 1. Три вида ферроупорядоченных материалов. Каждый из них характеризуется соответствующими зависимостями, называемыми петлями гистерезиса: $P(E)$, $M(H)$, $\sigma(\epsilon)$, где P – электрическая поляризация, E – напряженность электрического поля, M – намагниченность, H – напряженность магнитного поля, σ – механическое напряжение, ϵ – деформация. На их пересечениях находятся мультиферроики [7].

1.1.2 Магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты

Прямым магнитоэлектрическим эффектом называется возникновение ненулевой электрической поляризации в материале при помещении его в магнитное поле. Обратным называется возникновение ненулевой намагниченности в материале при его помещении в электрическое поле. В обоих случаях чаще всего эффекты являются продольными, то есть векторы электрической поляризации и намагниченности параллельны (рис. 2).

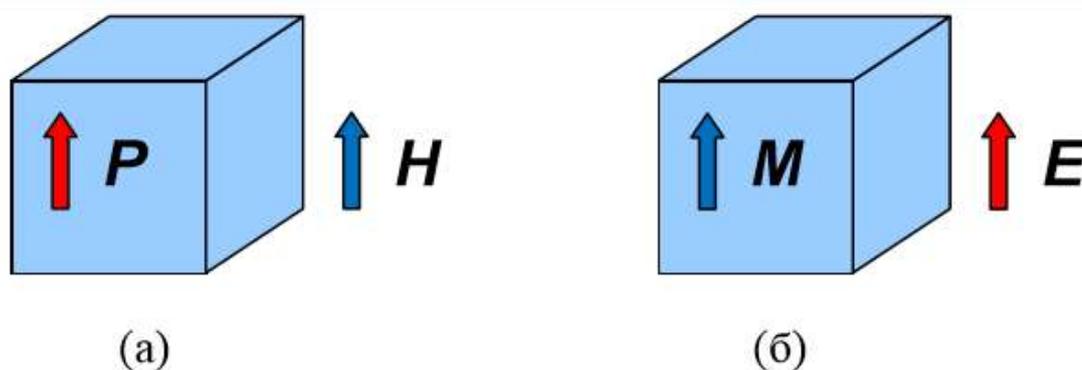


Рис. 2. Схема наблюдения прямого (а) и обратного (б) магнитоэлектрических эффектов [8].

В 1956 году Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц теоретически описали мультиферройки, введя понятие линейного магнитоэлектрического эффекта, то есть такого эффекта, в котором возникающая электрическая поляризация пропорциональна магнитному полю (прямой эффект) и возникающая намагниченность пропорциональна электрическому полю (обратный эффект).

На основе полученных Ландау и Лившицем выражений И.Е. Дзялошинский показал, что МЭ-эффект допустим лишь в определенных кристаллах с некоторыми видами симметрии [3].

Чаще всего магнитоэлектрический эффект характеризуется так называемым магнитоэлектрическим коэффициентом $\alpha_E = \delta E / \delta H$. Например, для Cr_2O_3 $\alpha_E \approx 20$ мВ/(Э * см) [8].

Магнитоэлектрическим эффектом называется изменение диэлектрической проницаемости вещества при его помещении в магнитное поле. Наиболее часто он характеризуется величиной, называемой магнитоёмкостью, которую бывает удобно выражать в процентах:

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} * 100\%, \quad (1)$$

где $\varepsilon(0)$ – диэлектрическая проницаемость без поля, $\varepsilon(H)$ – диэлектрическая проницаемость в поле.

Например, для керамического соединения BiFeO_3 $\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = 1\%$ в поле $H = 1.1 \text{ Т}$ [9].

1.2 Феррит висмута

1.2.1 Общие характеристики

Феррит висмута является одним из первых мультиферроиков, он был получен в 60-х годах прошлого века. Как известно, соединение BiFeO_3 является антиферромагнетиком с температурами фазового антиферромагнитного перехода $T_N \sim 643 \text{ К}$ и фазового сегнетоэлектрического перехода $T_C \sim 1083 \text{ К}$ [9]. Его кристаллическая структура изображена на рис. 3.

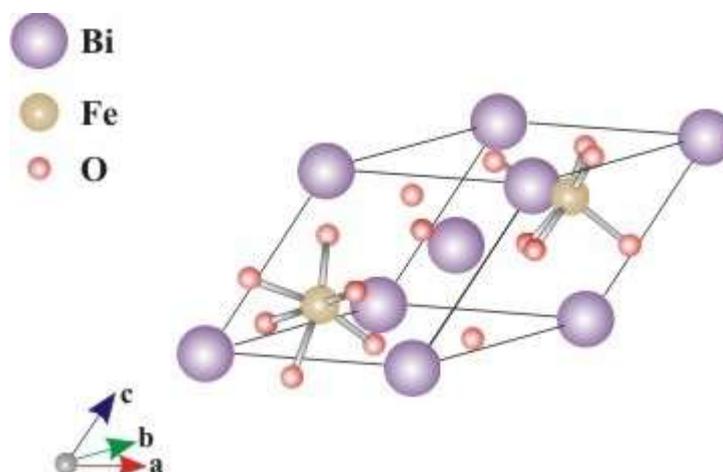


Рис.3. Кристаллическая структура феррита висмута [10].

Особый интерес к ферриту висмута вызван тем, что в нем наблюдается особенно сильная взаимосвязь структурных, электрических и магнитных свойств, высокие температуры магнитного и электрического упорядочений, плохая проводимость [9] и гигантские значения МЭ- и МДЭ- эффектов [6]. Всё это позволяет применять этот материал при удобных для практических реализаций температурах и в сравнительно небольших полях. Благодаря таким хорошим свойствам феррит висмута не перестает привлекать внимание многих ученых со всего мира. И, несмотря на такое обширное внимание со стороны научного сообщества, изучение BiFeO_3 является по-прежнему актуальным и перспективным.

1.2.2 Влияние редкоземельных добавок на свойства соединения BiFeO_3

С точки зрения магнетизма редкоземельные элементы (РЗЭ) привлекательны в первую очередь своей электронной конфигурацией. Запишем её: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, где n – количество 4f-электронов ($n=0$ для La и $n=14$ для Lu). Как можно увидеть, всё дело в 4f-оболочке, которая у большинства РЗЭ является незаполненной. Ввиду этого редкоземельные элементы обладают сильными магнитными свойствами, ведь 4f-оболочка находится достаточно глубоко в электронном облаке и экранирована внешними оболочками, при этом в конденсированной среде она принимает достаточно слабое участие в межатомных взаимодействиях, благодаря чему в формировании её магнитного момента участвуют как спин, так и орбитальный момент, что значительно увеличивает ту часть энергии атомов, которая ответственна за магнитные свойства 4f-элементов [11]. Это и делает редкоземельные элементы такими привлекательными с точки зрения их магнитных свойств.

Часто РЗЭ используются как добавки к каким-нибудь имеющимся соединениям, чтобы получить в конечной смеси желаемые магнитные свойства. Так, например, на рис.4 и 5 показаны зависимости удельной намагниченности образцов системы $\text{R}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er}$)

и феррита висмута от внешнего поля при температурах 300 и 5 К [12].

Как можно заметить, введение даже небольшого количества РЗЭ в феррит висмута существенно изменило вид зависимости $M(\mu_0 H)$. Более наглядные интерпретации сказанного можно отследить на рисунках 6 и 7, которые показывают зависимости удельной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от степени и типа замещения.

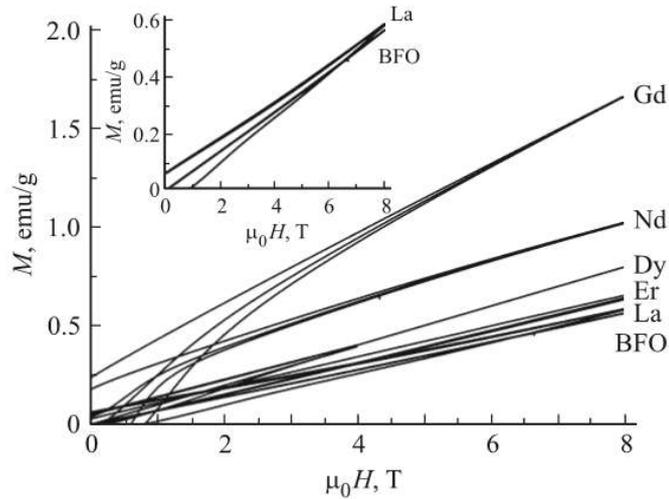


Рис.4. Зависимость удельной намагниченности образцов системы $R_{0.15}Bi_{0.85}FeO_3$ ($R = La, Nd, Gd, Dy, Er$) и феррита висмута от внешнего поля при 300 К. На вставке в увеличенном масштабе показаны зависимости удельной намагниченности от поля для образцов $La_{0.15}Bi_{0.85}FeO_3$ и $BiFeO_3$ [12].

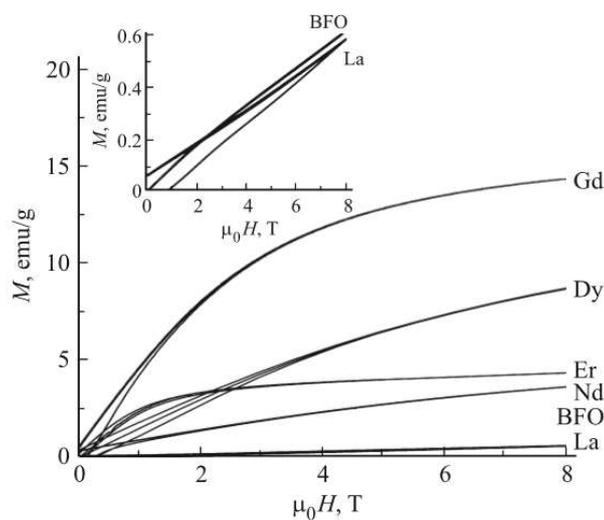


Рис.5. Зависимость удельной намагниченности образцов системы $R_{0.15}Bi_{0.85}FeO_3$ ($R = La, Nd, Gd, Dy, Er$) и феррита висмута от внешнего поля при 5 К. На вставке в увеличенном масштабе показаны зависимости удельной намагниченности от поля для образцов $La_{0.15}Bi_{0.85}FeO_3$ и $BiFeO_3$ [12].

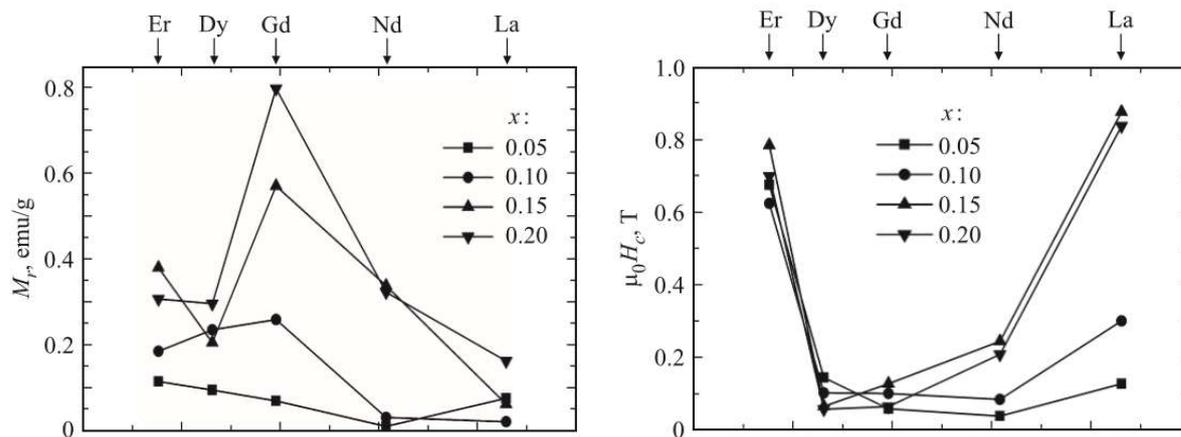


Рис. 6, 7. Зависимости удельной остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы ($\mu_0 H_c$) образцов $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ от степени и типа замещения при температуре 5 K [12].

Видно, что даже небольшие количества редкоземельных добавок могут существенно влиять на магнитные свойства феррита висмута. Это связано в первую очередь с различием магнитных моментов атомов редкоземельных элементов и висмута, а также величин их ионных радиусов, что, как следствие, влияет на энергию обменного взаимодействия. В зависимости от типа редкоземельной добавки и её концентрации удельная остаточная намагниченность и коэрцитивная сила могут как увеличиваться, так и уменьшаться.

1.2.3 Влияние размера частиц на свойства образцов

Как известно, размер частиц может оказывать существенное влияние на конечные свойства образцов. Так, например, было установлено, что для нанокристаллического и микрокристаллического феррита висмута диэлектрические свойства существенно различаются [5]. Это можно увидеть на рис. 8,1) и 2), где изображены температурные зависимости относительной электроемкости (отнесенной к электроемкости при 200°C) для нанокристаллического и микрокристаллического образцов феррита висмута, изготовленных в виде плоских конденсаторов, при различных частотах, соответственно.

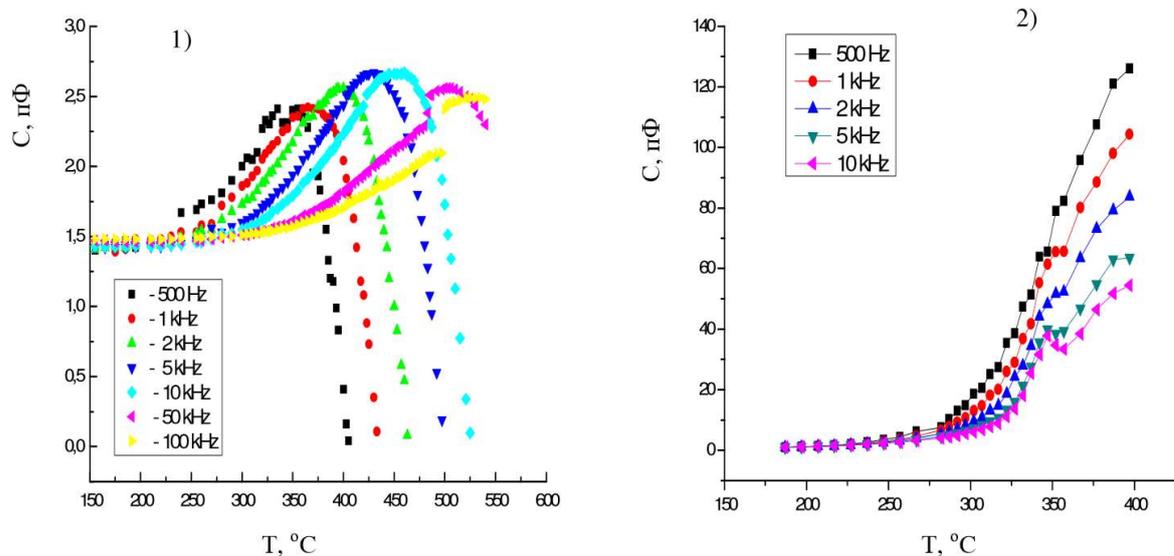


Рис 8. Температурная и частотная зависимости электроёмкости: 1) нанокристаллического образца; 2) микрокристаллического образца [5].

При высоких температурах у нанокристаллического образца наблюдается явная частотная зависимость электроемкости, причем максимум этой зависимости с ростом частоты уходит в область высоких температур, после чего значение электроемкости уменьшается до нуля. Для микрокристаллического образца видна совсем другая зависимость. Во-первых, видно, что при тех же самых температурах электроемкость микрокристаллических образцов превосходит электроемкость нанокристаллических на порядок и больше. Во-вторых, в области от 330 до 360 градусов можно заметить перегиб на графиках, который соответствует области антиферромагнитного перехода. Для микрокристаллического образца сдвига экстремума в область высоких температур не наблюдается. Электроемкость уменьшается с повышением частоты. Все эти различия могут объясняться разной дисперсностью частиц образцов.

Видно, что размер частиц сильно влияет на свойства образцов.

1.3 Методы изготовления нанопорошков

Существует огромное множество методов изготовления нанопорошков (НП). Их можно делить на разные категории: механические методы, физические методы, химические методы, биологические методы и

т.д. В данном разделе предлагается рассмотреть несколько наиболее популярных методов получения НП и сравнить их.

Одним из самых часто используемых способов получения нанопорошков является золь-гель метод. Суть метода заключается в синтезе нужного материала из раствора, при этом важным моментом является образование золя (золь – это система, в объеме которой распределены другие частицы, капли жидкости или пузырьки воздуха) на одной из стадий процесса и перевод его в гель (гель – это структурированная система, которая обладает механическими свойствами твердых тел, такими как отсутствие текучести, способность сохранять форму, способность деформироваться и т.д.) за счет гидролиза и конденсации. Данный метод обладает следующими основными характеристиками: он позволяет получить частицы размером порядка 20-25 нм, температура синтеза равна примерно 100-350 градусов по Цельсию, продолжительность синтеза занимает часы, а в некоторых случаях и сутки, при этом в конечной смеси может наблюдаться довольно большое количество примесей [13, 14, 15, 16].

Следующим популярным методом является метод микроволнового синтеза. Его суть заключается в синтезе нужного материала при воздействии на имеющийся раствор микроволновым излучением. Он характеризуется следующими параметрами: размер получаемых частиц составляет примерно 35-60 нм, температура синтеза равна примерно 100 градусов по Цельсию, сам синтез занимает обычно несколько часов, а конечная смесь характеризуется маленьким содержанием примесей [17, 18].

Также нередко используется так называемый метод глицин-нитратного синтеза, который заключается в том, что сперва исходные смеси растворяются в воде и глицине, затем этот раствор выпаривается до состояния геля, который подвергается термообработке. Данный метод обладает следующими характеристиками: температура синтеза 250-300

градусов по Цельсию, размеры получаемых частиц 15-25 нм, синтез занимает несколько часов, в конечной смеси наблюдается маленькое количество примесей [19].

Последним методом, рассмотренным в этом разделе, является метод спрей-пиролиза аэрозоля. Он заключается в том, что нужный НП получается при термическом разложении аэрозоля (аэрозоль – это система, состоящая из взвешенных в воздухе мелких частиц) раствора, содержащего частицы синтезируемого материала. Его основными характеристиками являются: размер частиц от 33 до 57 нм, температура синтеза примерно 760 градусов по Цельсию, продолжительность синтеза занимает обычно несколько часов, содержание примесей в конечном материале незначительное [20]. Именно этим методом были изготовлены образцы в данной работе.

Качественное сравнение рассмотренных методов можно наблюдать в таблице 1.

Метод	Размер частиц, нм	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза	Содержание примесей
Золь-гель метод	20-25	100-350	Часы, иногда сутки	Большое
Метод микроволнового синтеза	35-60	100	Часы	Маленькое
Метод глицин-нитратного синтеза	15-25	250-300	Часы	Маленькое
Метод спрей-пиролиза аэрозоля	33-57	760	Часы	Маленькое

Таблица 1. Качественное сравнение методов изготовления нанопорошков.

Глава 2. Изучаемые образцы и методика эксперимента

2.1 Изучаемые образцы

В данной работе исследовались мультиферроидные нанопорошки феррита висмута, допированного гольмием, изготовленные методом спрей-пиролиза аэрозоля. Всего для изучения магнитных и электрических свойств была представлена партия из 4 образцов: BiFeO_3 (исходный), $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$.

Образцы были изготовлены и предоставлены профессором кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета Миттовой Ириной Яковлевной.

Для изучения магнитных свойств образцов из ламинатной полиэтиленовой пленки изготавливались прямоугольные полые капсулы, куда засыпался изучаемый порошок, после чего отверстие в капсуле запаивалось. Для уменьшения влияния помех, создаваемых частицами порошка при совершении механических движений, капсулы с порошками пропускались через ламинатор, который плавил клей внутри, благодаря чему частицы надежно фиксировались внутри капсул. Размеры образцов определялись с помощью штангенциркуля, масса порошка определялась с помощью лабораторных весов фирмы Radwag.

Характеристики и фотографии получившихся образцов можно посмотреть в таблице 2.

Образец	Размер, мм	Масса порошка, г	Фотография образца
BiFeO_3	$7.50 \times 5.08 \times 0.51$	0.02429	
$\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$	$7.17 \times 5.30 \times 0.70$	0.02275	
$\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$	$6.54 \times 4.44 \times 0.63$	0.01991	
$\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$	$5.70 \times 4.03 \times 0.38$	0.01315	

Таблица 2. Характеристики и фотографии образцов для магнитных измерений.

Для изучения электрических свойств образцов $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$ из них изготавливались плоские диски диаметром 6.1 мм и толщиной 0.8 мм, на которые наносились контакты серебряной пастой.

Фотографию образцов для измерений магнитодиэлектрического эффекта можно увидеть на рис. 9.



Рис. 9. Фотография образцов для измерений магнитодиэлектрического эффекта.
Слева направо: $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$.

2.2 Методика измерений

Измерения магнитных характеристик образцов проводились на вибрационном магнитометре LakeShore 7400. Он позволяет строить полевые и температурные зависимости магнитного момента образца.



Рис. 10. Общий вид вибрационного магнитометра LakeShore 7400 [21].

Блок-схема вибрационного магнитометра представлена на рисунке 11.

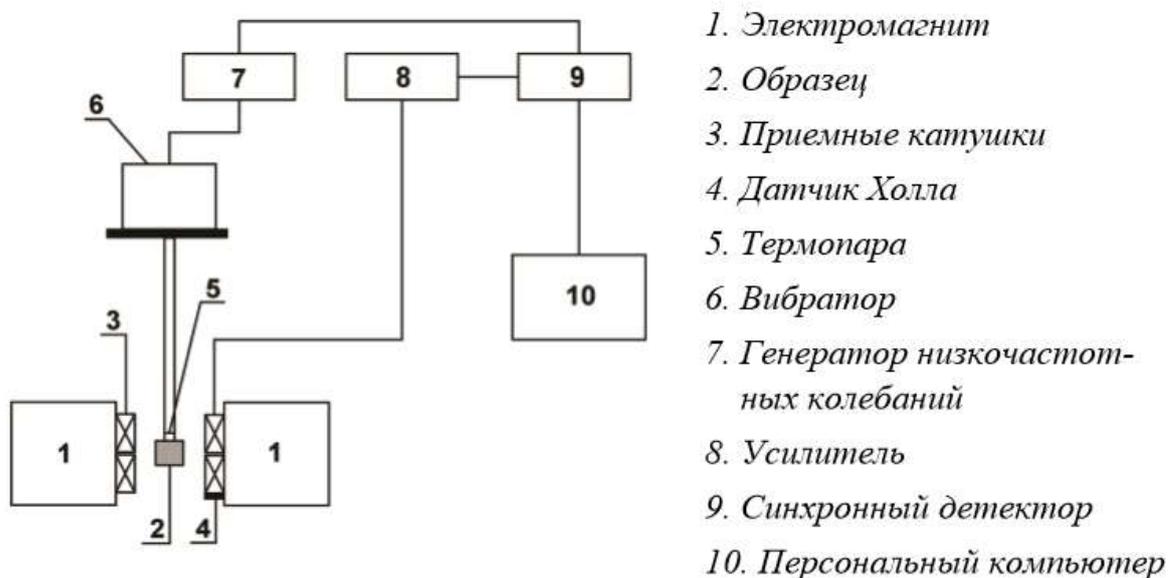


Рис. 11. Блок-схема вибрационного магнитометра [21].

Электромагнит (1) создает внешнее однородное магнитное поле в области, куда помещается образец (2). Генератор механических колебаний (ГМК) (6), на который подается напряжение от низкочастотного генератора (7), создает гармонические колебания образца (2) в пространстве, благодаря чему, согласно закону электромагнитной индукции Фарадея, в приемных катушках (3) наводится ЭДС индукции. Амплитуда наведенного переменного сигнала пропорциональна магнитному моменту изучаемого образца. Сигнал от приемных катушек (3) поступает через усилитель (8) и синхронный детектор (9) на персональный компьютер (10), который ведет запись результатов эксперимента. Значение внешнего магнитного поля измеряется с помощью датчика Холла (4).

Для низкотемпературных измерений предусмотрен криостат, вид которого изображен на рисунке 12, и термопара (5), с помощью которой определяется температура образца.



Рис. 12. Низкотемпературный криостат [21].

Основные параметры вибрационного магнитометра LakeShore 7400 [21]:

- 1) Максимальная величина магнитного поля – 16 kOe;
- 2) Дискретность изменения величины магнитного поля – 0.1 Oe;
- 3) Точность измерения величины магнитного поля – 0.1 Oe;

- 4) Стабильность поддержания температуры выбирается пользователем и обычно находится в интервале 0.1 – 1 К;
- 5) Точность измерения магнитного момента изучаемого образца - 10^{-5} emu (1 emu = 1 Gs×cm³)
- 6) Температурный диапазон: 4.2 – 450 К

Для измерения магнитных свойств образцов они приматывались к концу штока с помощью фум-ленты. Сам шток крепился к выключенному генератору механических колебаний (6) так, чтобы образец (2) находился точно между полюсами электромагнита (1). Затем включался ГМК (6) и выполнялось позиционирование образца, чтобы значения магнитного момента, которые определяются на компьютере (10), максимально соответствовали реальным значениям. Контролируя внешнее поле с помощью электромагнита (1), значение которого определялось благодаря датчику Холла (4), и оцифровывая сигнал с приемных катушек (3), на компьютере (10) строились графики зависимости магнитного момента образца от внешнего поля.

Для низкотемпературных измерений использовался специальный криостат с рисунка 12, в котором предусмотрен специальный канал для поступления жидкого азота, а также имеется печка, с помощью которой можно добиваться стабилизации температуры. Криостат присоединялся к сосуду Дьюра, в который был залит жидкий азот. Регулируя поток поступающего в криостат жидкого азота и мощность печки, можно было получить желаемую температуру измерений.

Для измерения магнитодиэлектрического эффекта были выбраны образцы $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$. Из них изготавливались плоские диски диаметром 6,1 мм и толщиной 0,8 мм, которые подключались к измерителю RLC модели AM-3016 марки АКТАКОМ и помещались между полюсами электромагнита, который

создавал внешнее магнитное поле. Значения магнитного поля определялись с помощью измерителя магнитной индукции РШ1-10, датчик Холла которого помещался непосредственно между полюсами электромагнита максимально близко к образцу. Измерения проводились при двух ориентациях плоскости образца относительно внешнего поля: продольной и поперечной.

Блок-схема установки для измерения магнитоемкости представлена на рисунке 13.

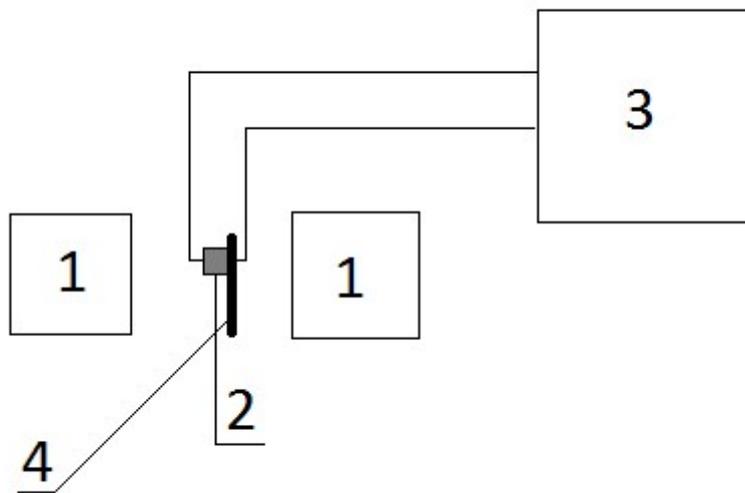


Рис. 13. Блок-схема установки для измерения магнитоемкости.
 1 – электромагнит, 2 – образец, 3 – измеритель RLC, 4 – измеритель магнитной индукции.

Образец (2) помещался между полюсами электромагнита (1), который создавал внешнее магнитное поле, которое измерялось с помощью измерителя магнитной индукции (4). При этом электроемкость образца определялась с помощью измерителя RLC (3).

По полученным значениям электроемкости вычислялась диэлектрическая проницаемость по формуле:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (2)$$

где C – электроемкость, ε – диэлектрическая проницаемость образцов, ε_0 –

диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 \sim 8.854 * 10^{-12}$ Ф/м), S – площадь обкладок, d – расстояние между обкладками.

По зависимости диэлектрической проницаемости от магнитного поля вычислялась магнитоемкость по формуле (1).

Глава 3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1 Результаты измерений магнитных свойств

Для всех образцов по полученным зависимостям $M(H)$, где M – удельный магнитный момент образца, H – магнитное поле, были измерены петли гистерезиса при температурах 300 К и 100 К (рис. 14 и 15 соответственно). Измерения проводились в диапазоне полей от $-1.27 * 10^6$ А/м до $+1.27 * 10^6$ А/м. Внешнее поле прикладывали в плоскости образца для минимизации влияния размагничивающего фактора.

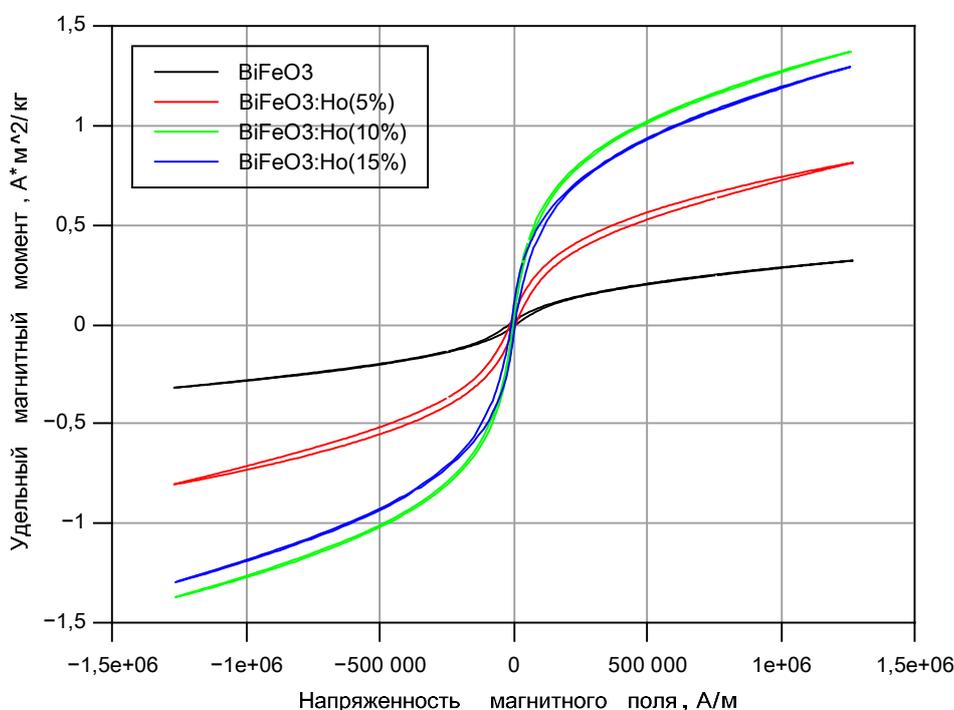


Рис. 14. Петли гистерезиса образцов при температуре 300 К.

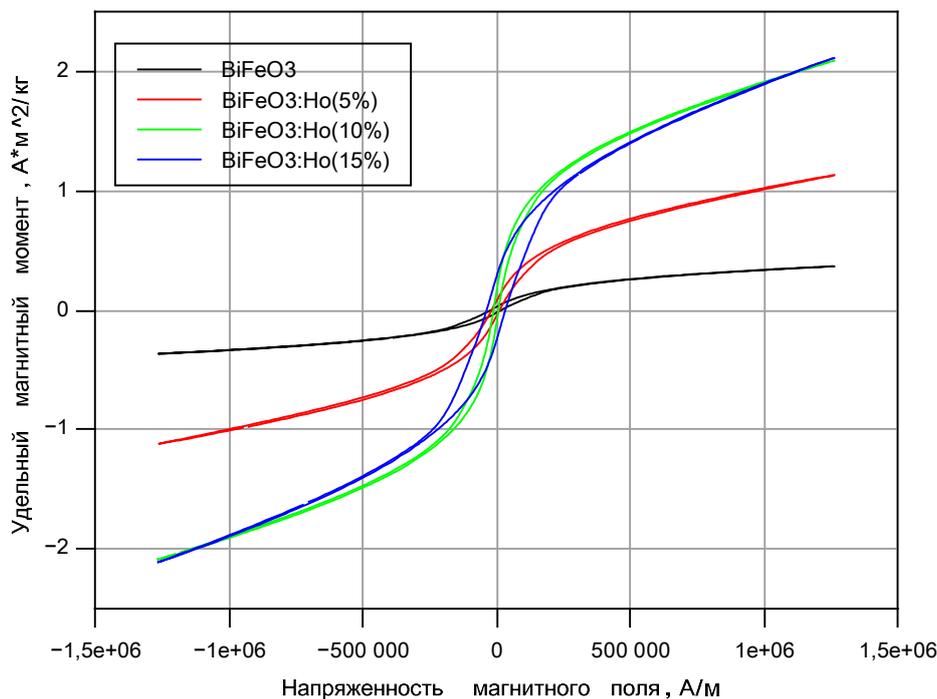


Рис. 15. Петли гистерезиса образцов при температуре 100 К.

Видно, что чистый феррит висмута $BiFeO_3$ демонстрирует близкую к линейной зависимость удельного магнитного момента от внешнего поля, в то время как образцы с гольмием характеризуются бóльшим значением удельного магнитного момента при тех же полях. Также заметно, что с увеличением температуры удельный магнитный момент образцов вырос, что отразилось на значениях удельной остаточной намагниченности и удельной намагниченности насыщения образцов. При этом, как можно заметить, с изменением температуры изменилась и коэрцитивная сила образцов. Данный вид полевой зависимости удельного магнитного момента крайне свойственен ферритам, допированным редкоземельными элементами. Так, например, аналогичные результаты измерений наблюдались в работах [12, 22, 23, 24].

Более наглядная интерпретация сказанного представлена в таблице 3, где можно отследить зависимость таких характеристик, как удельная остаточная намагниченность, удельная намагниченность насыщения и

коэрцитивная сила образцов от температуры и концентрации гольмия.

	T = 300 K			T = 100 K		
	H _c , А/м	M _s , А*м ² /кг	M _r , А*м ² /кг	H _c , А/м	M _s , А*м ² /кг	M _r , А*м ² /кг
BiFeO ₃	14324	0.320	0.015	20849	0.367	0.027
BiFeO ₃ :Ho(5%)	12143	0.813	0.041	17133	1.133	0.074
BiFeO ₃ :Ho(10%)	2093	1.371	0.027	10027	2.092	0.150
BiFeO ₃ :Ho(15%)	7528	1.295	0.076	36009	2.120	0.275

Таблица 3. Результаты измерений магнитных свойств.

Из значений величин, взятых из таблицы 3, были построены графики зависимости коэрцитивной силы образцов от концентрации гольмия при температурах 300 К и 100 К (рис.16), зависимости намагниченности насыщения образцов от концентрации гольмия при температурах 300 К и 100 К (рис. 17), зависимости остаточной намагниченности образцов от концентрации гольмия при температурах 300 К и 100 К (рис. 18).

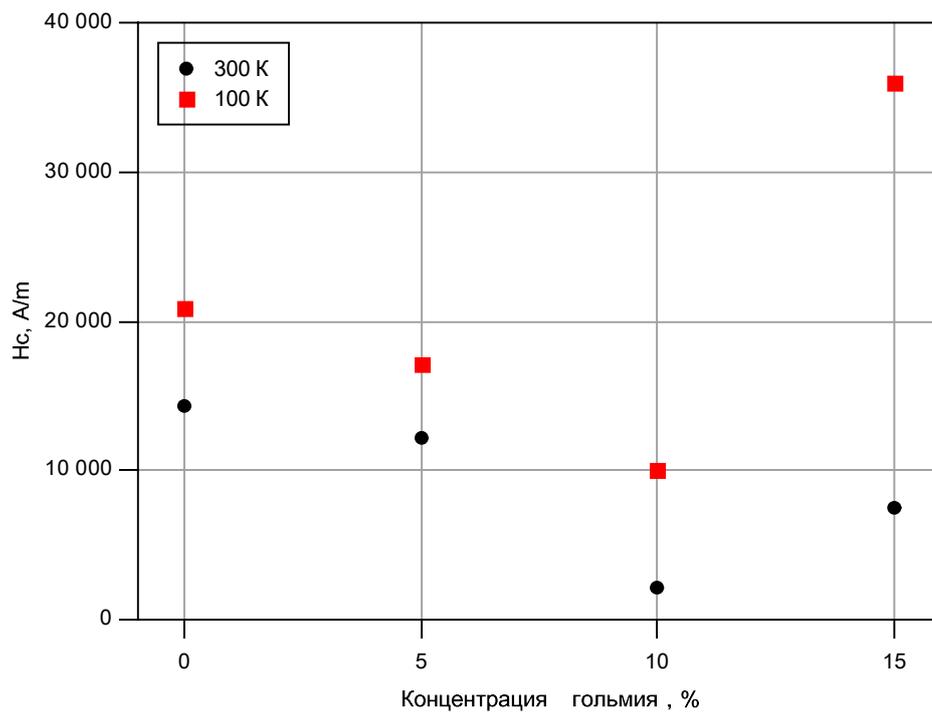


Рис. 16. Зависимость коэрцитивной силы образцов от концентрации гольмия при температурах 300 K и 100 K.

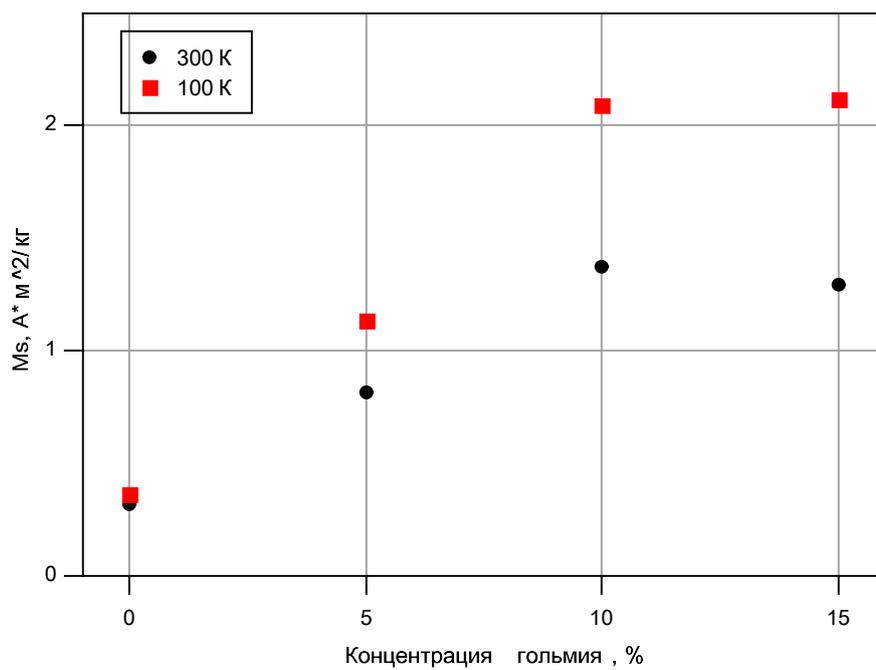


Рис. 17. Зависимость удельной намагниченности насыщения образцов от концентрации гольмия при температурах 300 K и 100 K.

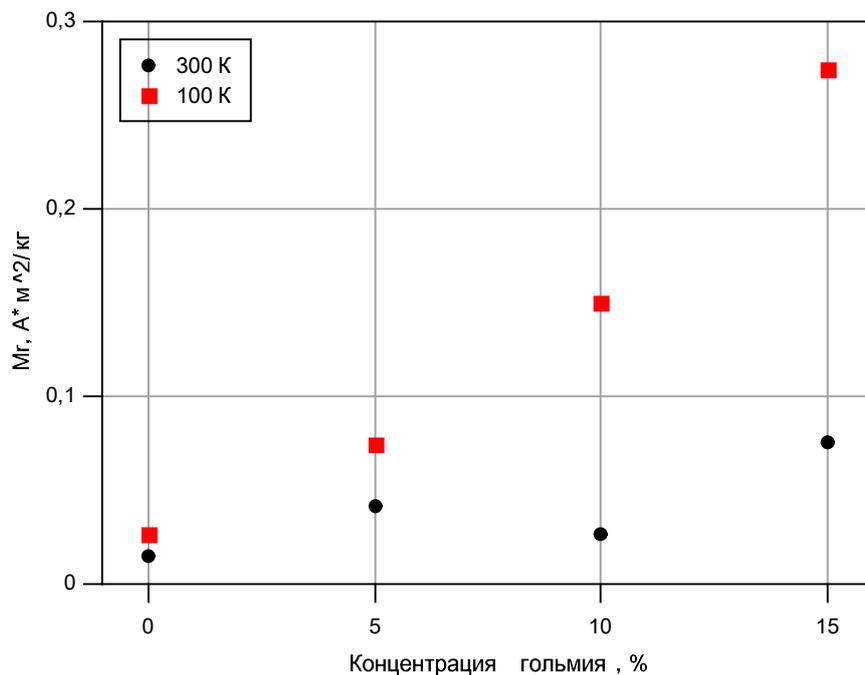


Рис. 18. Зависимость удельной остаточной намагниченности образцов от концентрации гольмия при температурах 300 К и 100 К.

Проведем анализ графиков, изображенных на рисунках 16, 17 и 18. На рисунке 16 видно, что с увеличением концентрации гольмия коэрцитивная сила сперва падает (после 5% скорость падения увеличивается), но при значении концентрации 10% можно заметить излом, после которого коэрцитивная сила начинает расти. На рисунке 17 удельная намагниченность насыщения сперва растет, но при значении концентрации гольмия 10% рост прекращается и наблюдается почти линейный участок. На рисунке 18 видно, что при 300 К удельная остаточная намагниченность сперва растет с увеличением концентрации гольмия, затем немного падает, а потом снова значение величины увеличивается. При этом при 100 К всюду наблюдается рост величины удельной остаточной намагниченности.

В дополнение к этому для данных образцов был измерен температурный ход удельного магнитного момента в поле $1.27 \cdot 10^6$ А/м

(рис. 19).

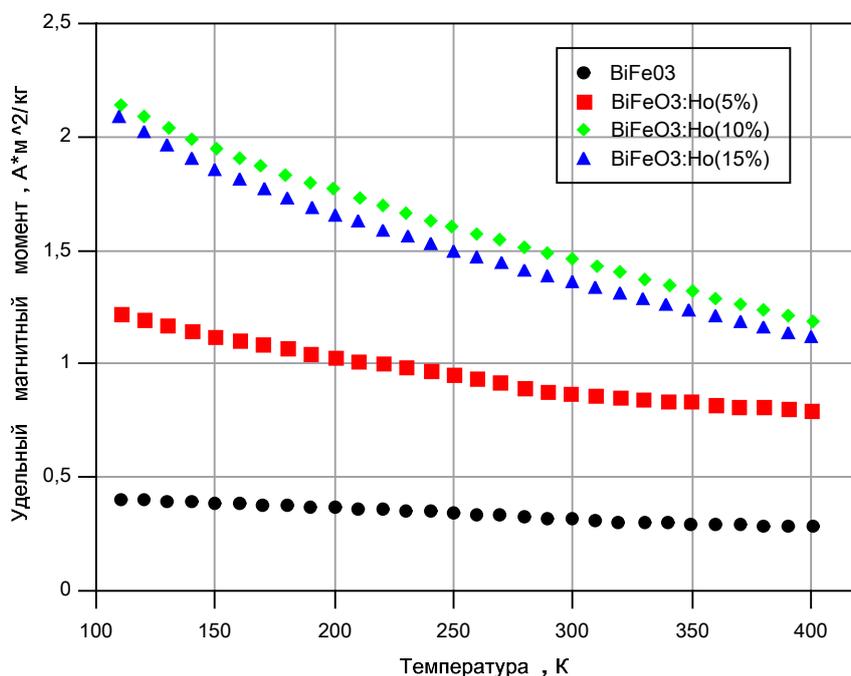


Рис. 19. Температурная зависимость удельного магнитного момента образцов в поле $1.27 \cdot 10^6$ А/м.

Видно, что для всех образцов с увеличением температуры удельный магнитный момент уменьшается. При этом можно заметить, что с увеличением концентрации гольмия до 10% кривые лежат всё выше, а при 15% удельный магнитный момент уменьшается, и кривая температурной зависимости удельного магнитного момента четвертого образца уже лежит ниже кривой третьего образца, но выше второго.

Такие виды графиков, которые можно увидеть на рисунках 16, 17, 18 и 19 можно объяснить различием ионных радиусов и магнитных моментов катионов замещаемого висмута и замещающего гольмия. При замещении висмута гольмием изменяется энергия обменного взаимодействия, которая в большей степени отвечает за наблюдаемые магнитные свойства образцов.

Из графиков на рисунках 16, 17 и 18 видно, что критическое значение концентрации гольмия, после которого наблюдается изменение вида зависимостей (чаще всего в виде излома), равно примерно 10%, что

указывает на то, что примерно при этой концентрации гольмия обменное взаимодействие максимально. Также на это указывают графики на рисунке 19, где видно, что при всех температурах удельный магнитный момент третьего образца больше удельного магнитного момента остальных образцов.

При этом на рисунках 16, 17, 18 и 19 наблюдается также сильная температурная зависимость магнитных характеристик образцов, что логично, ведь при уменьшении температуры уменьшаются и тепловые флуктуации, которые «расшатывают» спины, а магнитный порядок возрастает.

Также для образца $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$ были измерены ZFC- и FC-зависимости в поле $3.2 \cdot 10^4 \text{ А/м}$ (рис. 20).

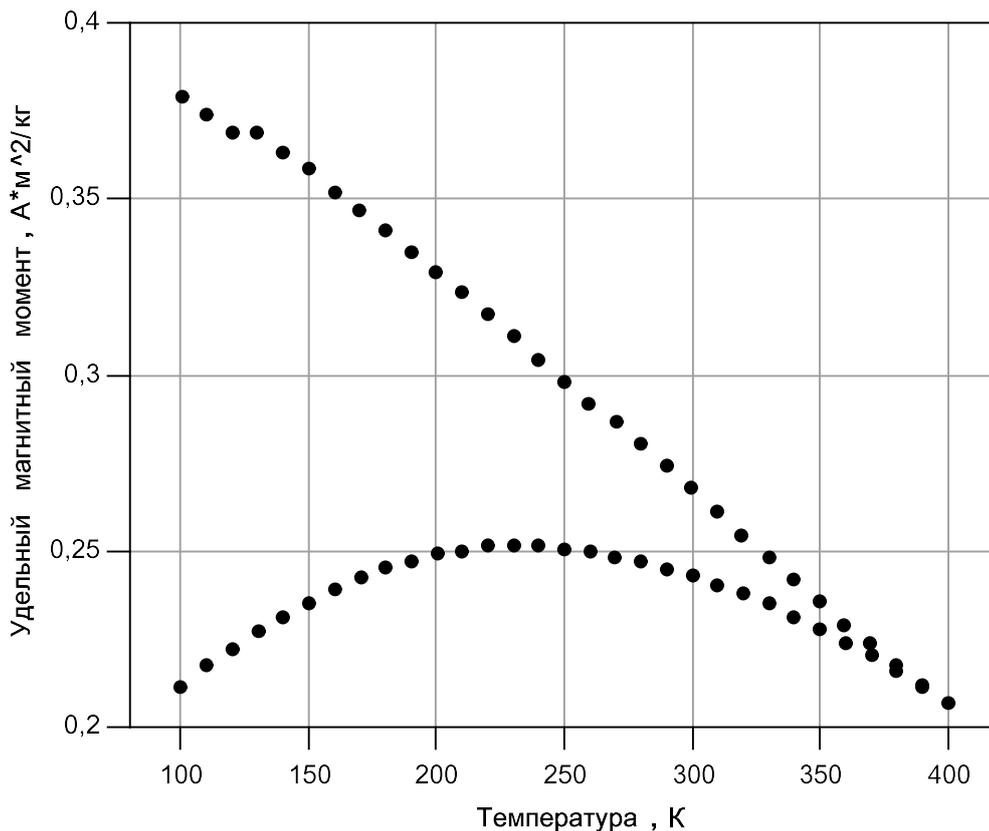


Рис. 20. Температурные ZFC- и FC- зависимости образца $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$ в поле $3.2 \cdot 10^4 \text{ А/м}$.

Данные зависимости позволяют вычислить средний и максимальный размеры частиц данного образца. Для этого воспользуемся формулами

Бина-Ливенстона [25]:

$$\langle K \rangle \langle V \rangle = K_B T_f,$$

$$\langle K \rangle V_{max} = K_B T_{rev},$$

где $\langle K \rangle$ - среднее значение константы магнитной кристаллографической анизотропии, $\langle V \rangle$ - среднее значение объема частиц, K_B – постоянная Больцмана, T_f - температура замерзания (максимум ZFC-кривой), V_{max} - максимальное значение объема частиц, T_{rev} – температура начала расходимости ZFC- и FC- кривых (определяется как температура, при которой различие между ZFC- и FC- кривыми превышает 3%).

Из литературы известно [26], что для феррита висмута $K = 10^4 - 10^6 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$. Отсюда положим: $\langle K \rangle = 10^5 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} = 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$. По ZFC- и FC- зависимостям были определены T_f и T_{rev} : $T_f = 229.9 \text{ K}$, $T_{rev} = 349.7 \text{ K}$.

Теперь вычислим $\langle V \rangle$ и V_{max} :

$$\langle V \rangle = \frac{K_B T_f}{\langle K \rangle} = \frac{1.38 * 10^{-23} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] * 229.9 [\text{K}]}{10^4 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]} = 317.3 * 10^{-27} \text{ м}^3$$

$$V_{max} = \frac{K_B T_{rev}}{\langle K \rangle} = \frac{1.38 * 10^{-23} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] * 349.7 [\text{K}]}{10^4 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]} = 482.6 * 10^{-27} \text{ м}^3$$

Отсюда средний и максимальный размеры частиц:

$$\langle l \rangle = \langle V \rangle^{1/3} = 6.8 \text{ нм}$$

$$l_{max} = V_{max}^{1/3} = 7.8 \text{ нм}$$

Полученные результаты подтверждают тот факт, что данные образцы являются нанопорошками.

3.2 Результаты измерений электрических свойств

Как уже было сказано, для измерения магнитоэлектрического эффекта образцы изготавливались в виде плоских конденсаторов. Они подключались к измерителю RLC, с помощью которого определялась емкость образцов. Используя известные значения емкости,

толщины и площади обкладок конденсаторов, по формуле (2) вычислялась диэлектрическая проницаемость образцов.

На рисунке 21 представлены зависимости диэлектрической проницаемости образцов от частоты сигнала измерителя RLC. По виду графиков был сделан вывод, что в данном частотном диапазоне для данных образцов не наблюдается зависимости диэлектрической проницаемости от частоты, что согласуется с результатами работ [5] и [27]. Дальнейшие измерения проводились при частоте 100 кГц.

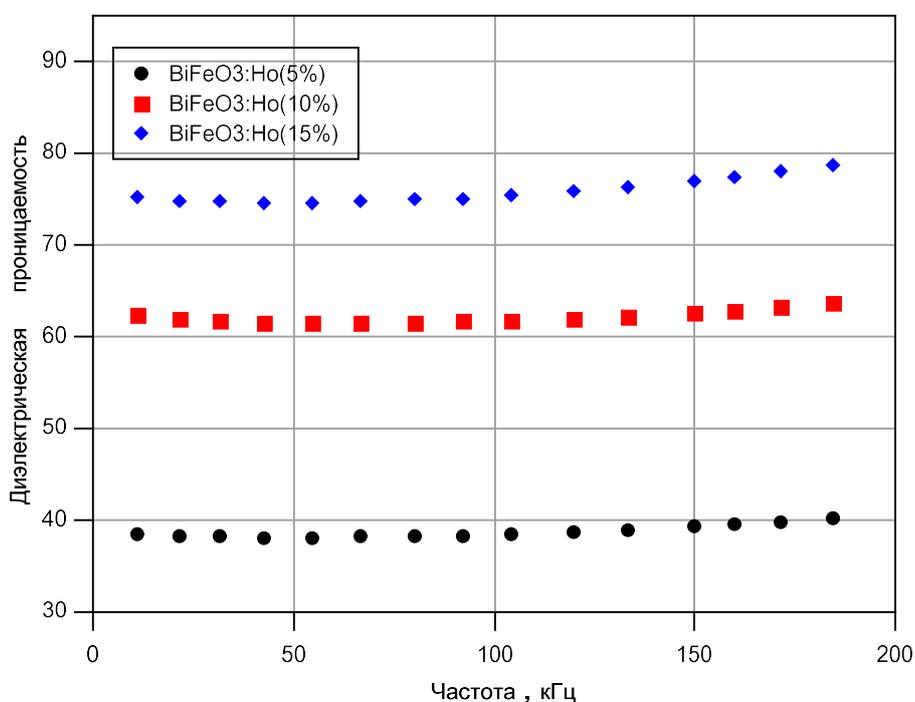


Рис. 21. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов от частоты сигнала.

На рисунках 22, 23 и 24 представлены соответственно полевые зависимости продольной и поперечной магнитоемкостей образцов.

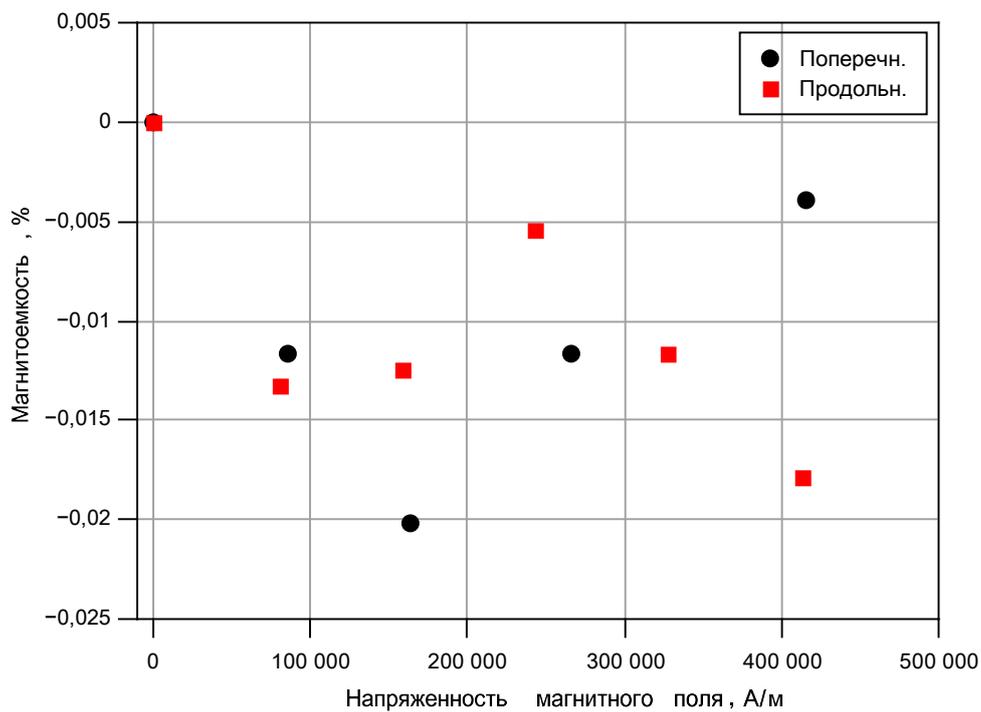


Рис. 22. Полевая зависимость продольной и поперечной магнитоемкостей образца $BiFe_{0.9}Ho_{0.1}$.

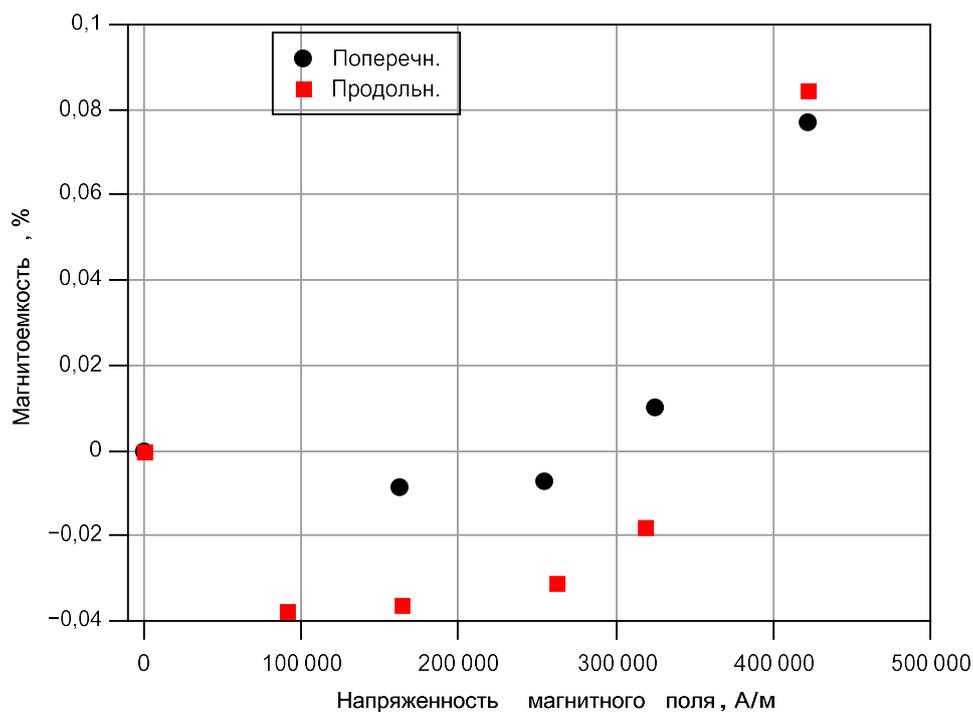


Рис. 23. Полевая зависимость продольной и поперечной магнитоемкостей образца $BiFe_{0.9}Ho_{0.1}$ (10% Ho).

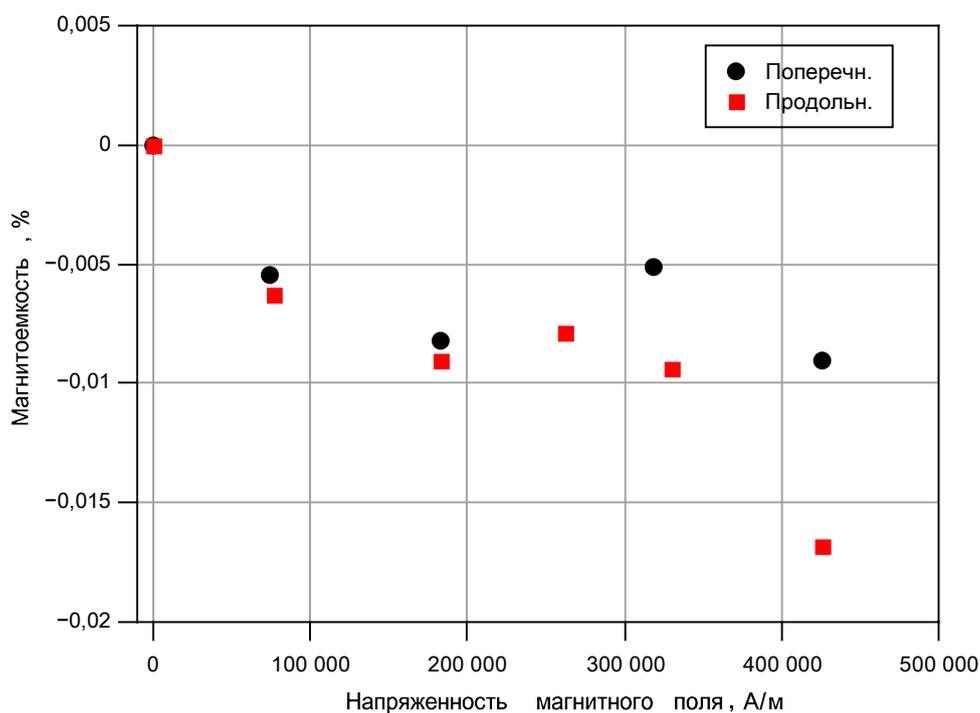


Рис. 24. Полевая зависимость продольной и поперечной магнитоемкостей образца $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$.

Как видно из графиков на рисунках 22-24, для данной серии образцов наблюдается значение магнитоемкости менее десятой доли процента в любых полях и при любой ориентации образца, что расходится с результатами работ [6] и [9], где значение магнитоемкости составило 1% в поле 1.1 Т для чистого BiFeO_3 и 1.6% в поле 1.1 Т для $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ и для $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$. Это может объясняться тем, что в этих работах для изучения магнитодиэлектрического эффекта авторы использовали керамические образцы BiFeO_3 , а в данной работе исследования проводились на нанопорошках, откуда следует очередное подтверждение того факта, что дисперсность частиц сильно влияет на диэлектрические свойства.

Основные результаты работы

1) Было обнаружено, что замещение висмута гольмием существенно влияет на такие магнитные характеристики, как удельная остаточная намагниченность, удельная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила образцов.

2) Это может объясняться тем, что ионы висмута и гольмия имеют разные ионные радиусы и разные магнитные моменты, что приводит к изменению обменной энергии взаимодействия ионов и изменению магнитных моментов образцов.

3) Также было обнаружено, что магнитные характеристики образцов имеют сильную температурную зависимость, что объясняется возрастанием магнитного порядка при уменьшении температуры.

4) Для образца $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$ по результатам ZFC- и FC-измерений были вычислены средний и максимальный размеры частиц по стандартной методике. Они составили соответственно: $\langle l \rangle = 6.8$ нм, $l_{\text{max}} = 7.8$ нм.

5) Для образцов $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(5\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(10\%)$, $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}(15\%)$ были проведены измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости. По результатам измерений был сделан вывод, что в диапазоне частот до 200 кГц частотная зависимость диэлектрической проницаемости не наблюдается.

5) Значения магнетоемкости при двух ориентациях образцов и в полях до $5 \cdot 10^5$ А/м составили менее десятой доли процента, что объясняется дисперсностью частиц порошков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю, профессору Перову Николаю Сергеевичу, за понимание, поддержку и неоценимую помощь в написании данной работы. Автор благодарен ему за четкое руководство процессом написания работы, помощь в постановке экспериментов, за честную и объективную критику, которая помогла сделать эту работу только лучше.

Автор крайне благодарен Алёхиной Юлии Александровне за четкое и пристальное руководство процессами постановки экспериментов, за возможность обратиться с любым вопросом в любое время, за огромную помощь с поиском литературы, а также за невероятное терпение, доброту и отзывчивость.

Автор благодарен Миттовой Ирине Яковлевне за изготовление и предоставление образцов для экспериментального исследования в рамках данной работы.

Автор выражает благодарность Котельниковой Ольге Анатольевне, Грановскому Александру Борисовичу, Прудникову Валерию Николаевичу и Шапаевой Татьяне Борисовне за множество неоценимых советов и огромную помощь в ходе учебного процесса.

Также автор благодарит всех преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов кафедры магнетизма физического факультета Московского государственного университета за помощь, понимание и моральную поддержку на протяжении всего учебного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Curie P. / Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique // J. Phys. 3, Ser. III (1894) 393-415.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. / Электродинамика сплошных сред. // М.: Наука, 1982. 1-632
- [3] Дзялошинский И.Б. / К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ, Т.37 (1959) 881-882.
- [4] Астров Д.Н. / Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // ЖЭТФ, Т.40, №4 (1961) 1035-1041.
- [5] Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, С.А. Садыков, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, С.Н. Каллаев, А.Ф.А. Табит, Р.М. Эмиров / Особенности диэлектрических свойств нанокристаллического феррита висмута // Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 21 стр. 54-62
- [6] А.А. Амиров, И.К. Камиров, А.Б. Батдалов, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина / Магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ // Письма в ЖТФ, 2008, том 34, вып. 17 стр. 72-77
- [7] А. П. Пятаков, А. К. Звездин / Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН, 2012, том 182, номер 6, 593–620
- [8] Фетисов Леонид Юревич / НЕЛИНЕЙНЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ СТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК // Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина / Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ // Физика твердого тела, 2009, том 51, вып. 6 стр. 1123-1126

[10]

https://www.google.ru/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.reade.com%2Fproducts%2Fmetal-alloy-non-metallic-minerals-ceramic-composite-polymer-powder-sheet-foil-rod-natural-fiber-metal-fiber-nanowire-nanoparticle-nanotube-coatings-aerogel-metal-foam-ceramic-foam-enzymes-magnetic-conductive-abrasives-additives%2Fferrite-compounds-powder%2Fbismuth-ferrite-bife03&psig=A0vVaw1Q5qwovz9BcNhAIJuhczh_&ust=1621250089361000&source=images&cd=vfe&ved=0CA0QjhxqFwoTCICVmfSJzvACFQAAAAAdAAAAABAK

[11] Н. В. Кудреватых, А. С. Волегов / Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений // Издательство Уральского университета

[12] И.И. Макоед, А.Ф. Ревинский / Особенности эволюции магнитных свойств феррита висмута, модифицированного катионами редкоземельных элементов // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 9 1742-1747

[13] A. Elidia, I. A. Santos, E. Radovanovic, R. Bonzanini, E. M. Giroto, J. / Braz. Chem. Soc.,// 2008, 19, 1153; DOI: 10.1590/ S0103-50532008000600015.

[14] Варначкина И.А., Миттова И.Я., Миттова В.О., Сладкопечев Б.В. / Синтез гетероструктур $YFeO_3/InP$ золь-гель методом //

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ страницы 39-40

[15] М. В. Бережная, О. В. Альмяшева, В. О. Миттова / Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов $Y_{1-x}Ba_xFeO_3$ // Журнал общей химии. – 2018. – Т.88, № 4. – С. 539-544.

[16] М. В. Кнурова (Бережная), И. Я. Миттова, С. Ю. Демидова / Формирование нанопорошков $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ золь-гель методом // V Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО 2013, Звенигород, 23-27 сент. 2013 г.: сборник материалов. – Звенигород, 2013. – С. 98-99.

- [17] Е. В. Томина, О. В. Иванова / Конденсированные среды и межфазные границы, 2017 // 20, 148; DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/486.
- [18] C. J. Niepce, D. Stuerge, T. Caillot, J. P. Clerk, A. Granovsky, M. Inoue, N. Perov, G. Pourroy / IEEE Trans., 2002, // Magn., 38, 2622; DOI: 10.1109/TMAG.2002.801963.
- [19] Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М., Меркушкин А.О / Синтез глицин-нитратным методом нанопорошков частично стабилизированного иттрием диоксида циркония для механически прочной керамики // стекло и керамика 2013 номер 11 страницы 19 - 23
- [20] А. В. Дмитриев, Е. В. Владимирова, М. В. Кандауров, А. Ю. Чуфаров, Д. Г. Келлерман / Физика твердого тела, 2017 // 59, 2338 [Russ. Phys. Sol. State (Engl. Transl.), 2017, 59]; DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45228.167 2338-2342
- [21] Перов Н.С., Родионова В.В., Прудникова М.В., Грановский А.Б., Прудников В.Н./ ВИБРАЦИОННЫЙ МАГНИТОМЕТР СПЕЦИАЛЬНЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ // Москва, Физический факультет МГУ им М.В. Ломоносова 2016
- [22] E. V. Tomina, N. S. Perov, I. Ya Mittova, Yu. A. Alekhina, O. V. Stekleneva, and N. A. Kurkina / Microwave synthesis and magnetic properties of bismuth ferrite nanopowder doped with cobalt // Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 69, No. 5, pp. 941—946, May, 2020
- [23] M. V. Knurovaa, I. Ya. Mittova, N. S. Perov, O. V. Al'myashevac, Nguyen Anh Tiend, V. O. Mittova, V. V. Bessalovab, and E. L. Viryutinaa / Effect of the Degree of Doping on the Size and Magnetic Properties of Nanocrystals $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ Synthesized by the Sol-Gel Method // ISSN 0036-0236, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2017, Vol. 62, No. 3, pp. 281–287.
- [24] M. V. Berezhnaya, O. V. Al'myasheva, V. O. Mittova, . T. Nguend, and I. Ya. Mittovaa / Sol-Gel Synthesis and Properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ Nanocrystals // ISSN 1070-3632, Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 4, pp. 626–631.

- [25] И.В. Боднарь, С.В. Труханов / Магнитные свойства кристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 // Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 7 890-893
- [26] И. Р. Каюмов, К. А. Звездин, В. Гареева, А. П. Пятаков, А. К. Звездин / СПИНОВЫЕ ЦИКЛОИДЫ И КОНУСНЫЕ МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В (110)-ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ ФЕРРИТА ВИСМУТА // ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2019, том 83, № 12, с. 1722–1725
- [27] С.Н. Каллаев, С.А. Садыков, Н.М. Алиханов, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, Л.А. Резниченко / Теплоемкость и диэлектрические свойства мультиферроика $\text{Bi}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_3$ // Физика твердого тела, 2020, том 62, вып. 6 921-924