

Сегнетоэлектрические, магнитные и фотокаталитические свойства допированных наночастиц феррита висмута

В.В. Шварцман, А. Дюбеи, М. Эскобар, Д.К. Лупаску

Университет Дуйсбург-Эссена, 45141, Эссен, Германия
e-mail: vladimir.shvartsman@uni-due.de

Феррит висмута (BiFeO_3) является одним из наиболее популярных сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков [1]. Он сочетает большую спонтанную поляризацию и антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре. Магнитоэлектрическая связь позволяет изменять поляризацию внешним магнитным полем или переключать ориентацию плоскости легкого намагничивания электрическим полем. Свойства ВФО делают феррит висмута перспективным материалом для ряда применений, включая элементы памяти, спинтронике, фотоэлектрические устройства или фотокатализ [2, 3].

В настоящее время особый интерес вызывают наночастицы ВФО, которые демонстрируют увеличенную намагниченность, более значительный магнитоэлектрический эффект и более узкую ширину запрещенной зоны, по сравнению с объемными образцами. Кристаллическая, магнитная и электронная структуры феррита висмута зависят от размера наночастиц, а также могут быть целенаправленно изменены допированием - частичным замещением катионов висмута или железа.

В нашей работе исследовалось влияние на магнитные, сегнетоэлектрические и оптические свойства BiFeO_3 размера частиц, а также одновременного частичного замещения Bi^{3+} на Ba^{2+} и Fe^{3+} на Mn^{3+} (до 5 ат.%). Наночастицы были получены модифицированным золь-гель методом. Изучение сегнетоэлектрических свойств методом силовой микроскопии пьезоотклика показало, что при уменьшении размера наночастиц ниже 80 нм происходит переход от полидоменной к монодоменной сегнетоэлектрической структуре, причем спонтанная поляризация существенно уменьшается. Тем не менее частицы с размером 30-50 нм все еще находятся в сегнетоэлектрическом состоянии [4]. Частичное замещение Bi^{3+} на Ba^{2+} также уменьшает величину поляризации [5]. Согласно данным калориметрии и Мессбауэровской спектроскопии, температура магнитного упорядочения уменьшается при уменьшении размеров частиц, причем переход становится более «размытым» [6]. Характерная для BiFeO_3 циклоидная модуляция магнитной структуры сохраняется в наночастицах с размером 50 нм. Допирование 5 ат.% Mn ведет к разрушению циклоидной модуляции и переходу к состоянию слабого ферромагнетизма, что сопровождается увеличением магнетизации. Замещение Bi^{3+} на Ba^{2+} приводит к дальнейшему увеличению магнетизации, что объясняется увеличением угла между магнитными моментами соседних ионов железа [5]. Исследование оптических свойств в ультрафиолетовом и видимом диапазоне электромагнитного излучения показало, что допирование приводит к усилению поглощения излучения в диапазоне длин волн 550-800 нм, что по-видимому связано с возбуждением носителей заряда из «дефектных» уровней в запрещенной зоне. Допированные наночастицы продемонстрировали значительное усиление фотокаталитической активности, по сравнению с «чистым» BiFeO_3 , вызванное рядом факторов, включая увеличение площади поверхности, усиление поглощения в видимом диапазоне и ослабление рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда.

1. G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater* **21**, 2463 (2009).
2. R. Ramesh, N.A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21–29 (2007).
3. T. Gao et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **40**, 97 (2015).
4. M. Escobar Castillo et al., *Nanotechnology* **24**, 355701 (2013).
5. A. Dubey et al., *J. Phys. Chem. C* **124**, 22266 (2020).
6. J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D. C. Lupascu, and H. Wende, *Nano Letters* **14**, 6061, (2014).