

Ferroelektromos anyagok insitu polarizálása spektroszkópiás mérésekhez

Kovács Ádám és Sebő Anna

Témavezető: Németh Zoltán

ELTE TTK Analtikiai Kémiai Tanszék

I. Bevezetés

Multiferroikumok

A multiferroikumok azon anyagok, melyek egyszerre mutatnak a polarizáló térrel függően mágneses és elektromos rendeződést, vagyis (anti)ferromágnességet és ferroelektromosságot. A fent említett maradandó polarizációk egyikére képes (ferroelektromos vagy ferromágneses) anyagok száma nagy, ellentétben a mindkét mezővel kölcsönható anyagok számával. A multiferroikumokat az teszi igazán különlegessé, hogy a kétféle rendezettség hatással van egymásra. Így, ha egy multiferroikumot elektromos térbe helyezünk, mágneses rendezettség is változik, és fordítva. Ez a jelenség a magnetoelektromos kölcsönhatás.

Ez teszi nagyon fontosá a multiferroikumokat, elsősorban a számítástechnika számára, hiszen ilyen tulajdonságú anyagokkal jóval gyorsabb és kisebb memóriaelemek készíthetők a mostaniaknál. Ezek alapja a multiferroikumok elektromosan változtatott belső mágneses tere lenne.

A fenti kölcsönhatás mibenléte még nem tisztázott, így a multiferroikumok vizsgálata egy sürgető és jelentőségelteljes feladat.

A BiFeO_3 mivel szobahőmérsékleten is mutat multiferroikus tulajdonságokat, ideális alapja a most folyó és a jövőben elinduló kutatásoknak. Elektromos rendeződési hőmérséklete $T_C \sim 830^\circ\text{C}$, antiferromágneses rendeződési hőmérséklete $T_N \sim 370^\circ\text{C}$, tehát ezen hőmérséklet fölött megszűnik az anyag ferroelektromos, illetve antiferromágneses jellege. Rácstípusa: $R\bar{3}c$ pontosportú romboéderes perovszkit.

A BiFeO_3 vizsgálata azért is célszerű, mert képes nagy mértékben polarizálódni, elektromos polarizációja elérheti a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ értéket is, míg mágneses rendezettsége akár $1.0 \mu\text{B}/\text{cella}$ is lehet.

A BiFeO_3 és a diákkutató program:

Célunk a programban a BiFeO_3 típusú anyagokban lévő magnetoelektromos kölcsönhatás megértése volt. Ehhez elsősorban a Mössbauer-spektroszkópiát alkalmaztunk, amely vasvegyületek mágneses és elektromos tulajdonságainak meghatározására alkalmas.

Ha kismértékű kémiai módosítással, például szabályozott részleges kationcserével változtatunk a kristályszerkezeten, igen érdekes és eredményes megfigyeléseket tehetünk, hiszen az idegen ionok a BiFeO_3 -ban változtatnak annak szerkezetén, és így a multiferroikus tulajdonságain is.

II. Kísérleti módszerek

Az előállítás során a kiindulási anyagaink a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ voltak. Az anyagokból 1 gramm anyag előállításához szükséges sztöchiometrikus mennyiségeket oldottuk 2 cm^3 2 M-os salétromsavban. Az első 8 esetben tiszta BiFeO_3 -t mássodik 8 esetben pedig $\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) öszszegképletű vegyületek előállítása volt a cél. A keletkezett oldatokat $70\text{--}80^\circ\text{C}$ -ra melegítettük olajfürdőn, állandó keverés közben szárazra pároltuk. Az első 8 mintánál a reakcióelegy lúgosítása céljából 4 esetben ammónia-oldatot, 4 esetben utrotropint használtunk. Az 1-3 minta esetében csak a melegítés előtt adtunk ammónia-oldatot az elegyhez, a 4-16 minták esetében pedig folyamatosan adagoltuk a lúgosító oldatot, hogy az oldat kémhatása közel a bepárlás végig lúgos legyen. Az oldás-bepárlás folyamat azért

szükséges, hogy az izzítás előtt a kiindulási anyagok jól összekeveredjenek.

Az előállítás során azok a minták sikerültek jól, ahol ammóniát folyamatosan adagoltunk, az utrotropinos minták esetében $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ illetve más vas-oxidok is keletkeztek melléktermékként nagy mennyiségben. Ezért azokban az esetekben, amikor a bizmutot részben cériummal helyettesítettük, már csak ammónia-oldatot használtunk.

A bepárlás után a lombikokban maradt anyagot porcelánlécgelyben 3 órán át 600°C -on kiégettük. A kiégetés után szűrőkészilila kristályokat kaptunk, amit ha összeporítottunk, barna por keletkezett.

Az így kapott mintáinkat vizsgáltuk meg különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel. Röntgendiffraktometriával igazoltuk, hogy sikerült előállítanunk a perovszkit-kristályokat. Mössbauer-spektroszkópia segítségével pedig meghatároztuk, hogy a vas milyen formában van jelen az anyagunkban.

III. Eredmények

KNO_3 elektromos polarizációja

A kísérlet célja a hiszterézis jelenség tanulmányozása volt, mely alapvető jellemzője néhány fizikai változásnak, többek között a multiferroikus anyagok polarizációjának is. Egy ilyen méréstől következhetünk a polarizáció mértékére, de mint lentebb látható, a hőmérsékletfüggésére is.

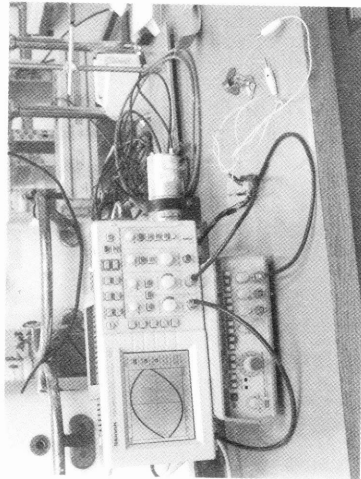
A kísérletet egy hétköznapi anyaggal, a KNO_3 -tal végeztük, melynek egyik kevésbé ismert tulajdonsága a ferroelektromosság. Ennek vizsgálatához, a pár $10000 \text{ V}/\text{cm}$ -es polarizáló térrel túl az áramkör vezető részével való szoros kontaktus szükséges. Ez a KNO_3 olvadék fémlapok közé juttatásával könnyen megoldható, melyekre, az olvadék megszilárdulása után, rákapcsoljuk a KNO_3 vastagságától függő polarizáló feszültséget.

A kísérletünket egy KNO_3 polarizálásra tervezett szerkezettel, egy Sawyer-Tower áramkörrel végeztük, melynek legfőbb elemei egy váltófeszültséget biztosító függvénygenerátor, egy oszcilloszkóp, mely jelzi a KNO_3 -ra eső feszültségek viszonyait, valamint két fémlap között kialakult szigetelő KNO_3 réteg. A készülék helyes beállításánál tapasztalható a hiszterézis jelenség, melyből az oszcilloszkóp egy ún. hiszterézis görbét ábrázol, amely most a KNO_3 réteg két oldalára eső feszültségek viszonyait mutatja (1. ábra). Ebből kiválóan látszódik a két fémlap között elhelyezkedő KNO_3 viselkedése, hiszen az anyag feltöltődési görbéje más lesz, mint a kiürülési. Ennek magyarázata az, hogy feltöltődésnél a lemezek közti teret kitöltő KNO_3 polarizálódi, s ez a külső tér eltávolítása után is fent áll, tehát az anyag „megjegyzti” a polarizáló teret, így annak változásait is lassabban követi.

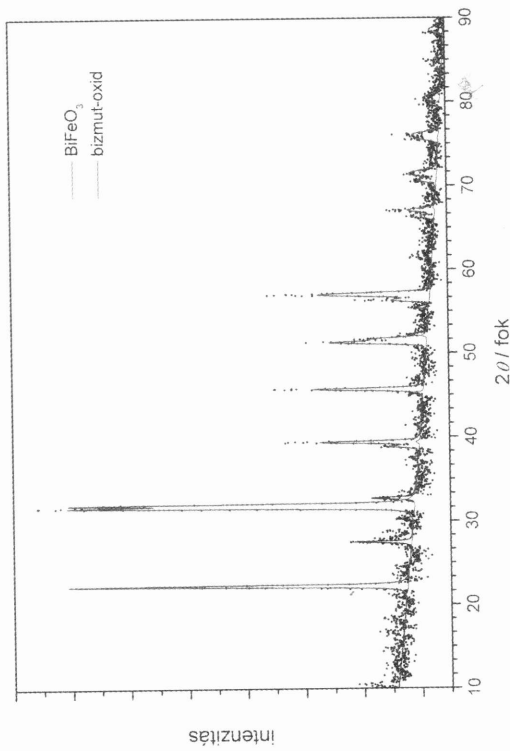
Ezután a vizsgált anyag felmelegítésével megállapítottuk, hogy a hiszterézis-görbe egy bizonyos hőmérséklet (kb. 115°C) után eltűnik, tehát a ferroelektromosság hőmérsékletfüggő.

BiFeO_3 és származékegyületei

A második ábrán az egyik előállított BiFeO_3 minta röntgendiffraktogramja látható. A mért pontokra ráillesztettük a BiFeO_3 irodalmi diffraktogramját, ami ezek nagy részére jól



illeszkedik. Ezzel tehát igazoltuk, hogy sikerült előállítani a kristályos (perovszkit-szerkezetű) bizmut-ferrátot. A nem illeszkedő pontok alkotta kisebb csúcsokra a bizmut-oxid irodalmi diffraktogramja illeszthető rá. A grafikonról megállapítható, hogy az általunk előállított biz-



mut-ferrát kb. 10%-ban tartalmaz Bi_2O_3 mellékterméket is.

A harmadik ábrán az egyik ammóniás lúgosítással készített vizsgálati anyag Mössbauer-spektruma látható. A mintára mért adataink meggyeznek a BiFeO_3 irodalmi adataival. Ez megerősíti a röntgendiffraktometria eredményét, vagyis, hogy az előállított mintában a vas bizmut-ferrátra jellemző szerkezetben található. A bizmut-ferrát spektrum jellemző paramétereit a kísérleti hibahatáron belül meggyegetnek az irodalmi értékekkel. A mért kvadrupólus-felhasadás: $+0,12 \text{ mm/s}$, a bizmut-ferrát belső mágneses tere: $49,7 \text{ T}$, az izomereltolódása: $0,395 \text{ mm/s}$.

Azokban az esetekben, amikor a preparatív munka során urotropinnal végeztük a lúgosítást, csak olyan anyagot sikerült előállítani, amelyben több vastartalmú melléktermék is keletkezett. Ezekben a mintákban a spektrum közepén dublett jelent meg. Az egyik ilyen jelet adó, azonosítható vas tartalmú melléktermék a goethite (FeOOH) lehetett. Az elemzés során a spektrumban megjelenő kétféle szexzett közül az egyik a bizmut-ferrát, a másik pedig a hematit jele volt.

A 3. ábra b-d paneljei a cériummal módosított bizmut-ferrát mért Mössbauer-paramétereit mutatják. A grafikonokon a névleges (az előállítás során elérni kívánt) cérium-tartalom függvényében ábrázoltuk az izomereltolódást (δ), a kvadrupólus-felhasadást (A) és a belső mágneses tere (B). Jelentős eredmény, hogy a méréseink szerint az izomereltolódás és a belső mágneses tér független a cériumtartalomtól, a kvadrupólus-felhasadás viszont a cériumtartalom növelésével csökken. Ezek a változások arra utalnak, hogy míg a Ce^{3+} helyettesítés nem változtatja meg érdemben a vas atommag által érzékelt elektromos töltéssűrűséget és a kialakult mágneses tere, addig az elektromos tér szimmetriája, köszönhetően a Ce-ion helyettesítés kristályszerkezet-torzító hatásának, jelentősen megváltozik. Az effektus mélyebb megértésének érdekében további vizsgálatokra van szükség.

IV. Összefoglalás

A kísérleteink során sikerül előállítanunk perovszkit-kristályok formájában a BiFeO_3 -ot. A kiindulási anyagok módosításával sikerült részben cériummal helyettesíteni a bizmutot. Az előállított anyagokat megvizsgáltunk röntgendiffraktometriával és Mössbauer-spektrusközponttal. Megállapítottuk, hogy a növekvő Ce tartalom hatására csökken a kvadrupólus-felhasadása a vegyületeknek.

1. ábra: Sawyer-Tower-áramkör fényképe KNO_3 -tal
2. ábra: Az ammóniás lúgosítással készített BiFeO_3 minta röntgendiffraktogramja
3. ábra: Az ammóniás lúgosítással készített BiFeO_3 minta ^{57}Fe Mössbauer-spektruma (a); a $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ^{57}Fe Mössbauer-paramétereit a névleges cériumtartalom függvényében (b-d).

¹M. Bibes, A. Barthélémy, Nat. Mater. 7 p 425 2008.

²G. Catalan, J.F. Scott, Adv. Mater. 21 p2463 2009.

