

*Új alapanyag
az információtárolás színterén,
avagy a bizmut-ferrát vizsgálata*

Vámi Tamás Álmos

Bonyhádi Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium
7150 Bonyhád, Kossuth L. u. 4-6.

Témavezető:

Dr. Németh Zoltán

adjunktus

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

Kémiai Intézet Magkémiai Laboratórium

2010-2012.

Tartalom

1. A kutatás háttérének áttekintése.....	5
1.1. Bevezetés	5
1.2. Információtárolás	5
1.3. Multiferroikumok	6
1.4. Gyakorlati alkalmazás	8
2. Kísérleti munka I.	9
2.1. Szerkezet és cériumos csere.....	9
2.2. Mössbauer-spektroszkópia.....	10
2.2.1. Mössbauer-spektroszkópia működési elve.....	10
2.2.2. Hiperfinom kölcsönhatások.....	10
2.3. Bizmut-ferrát előállítása	12
2.3.1. Oldatban.....	12
2.3.2. Szilárdtestkémiai módszer.....	12
2.4. Tisztítás	12
2.4.1. Salétromsavas mosás.....	12
2.4.2. Hőkezelés.....	13
3. Eredmények I.	14
3.1. A szűrés utáni minta	14
3.2. A hőkezelés utáni minta.....	16

4. Kísérleti munka II.....	17
4.1. A reakciókörülmények megváltoztatása a preparáció során	17
4.2. A minták BiFeO ₃ tartalma.....	17
4.3. A ferroelektromosság vizsgálata	18
4.4. A ferroelektromosság mérése	18
5. Eredmények II.....	19
5.1. A minták BiFeO ₃ tartalma.....	19
5.2. A cériumos ioncsere eredménye	19
5.3. A ferroelektromosság mérése	20
6. Összefoglalás.....	20
Köszönetnyilvánítás	21
Források	23

1. A kutatás háttérének áttekintése

1.1. Bevezetés

Manapság elég népszerű az informatika, de kevesen ismerik a számítógépek fizikai, ill. kémiai működésének az alapelvét, azt, hogy milyen alapvető fizikai jelenségek működtetik a hardvereket. Az információalapú világban egyre nő az adatok mennyisége, amivel az adattárolók nem könnyen tudják felvenni a versenyt. Azt, hogy a boltokba a jövő félévben is gyorsabb és kevesebbet fogyasztó processzorok, nagyobb tárolókapacitású memóriák és háttértárak, vékonyabb notebookok, kisebb mp3 lejátszók kerülnek, rengeteg kutatómunka előzi meg.

Általánosan elmondható, hogy kétfajta kutatás létezik, az alapkutatás, illetve az alkalmazásra irányuló kutatás. Az alapkutatás alapanyagok vagy alapvető fizikai-kémiai összefüggések felfedezésével foglalkozik, míg az alkalmazott kutatás a felhasználás módját vizsgálja. A kutatásom során egy olyan témával foglalkoztam, amivel kapcsolatban létezik az alkalmazás módjára elmélet, de nincs megfelelő alapanyag.

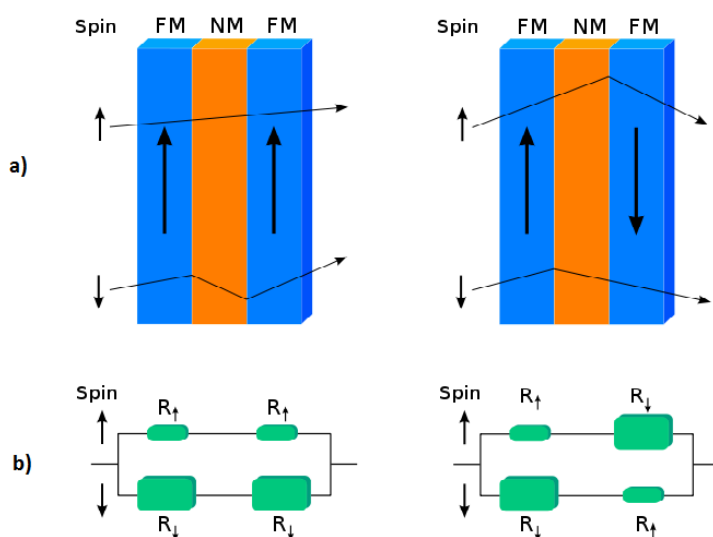
1.2. Információtárolás

Az alkalmazás megértéséhez nézzük meg, hogy alapjaiban hogyan működik fizikailag az eddigi legtöbb adat tárolására képes eszköz, a HDD, azaz a merevlemez, avagy a winchester. A merevlemez több lemezből épül fel, amelyek forognak. Felületén mágnesezhető részecskék vannak, és ezek elektromágneses gerjesztés hatására beállnak bizonyos irányba. Az adatok írásakor ez az irány a lemez mágnesezhető rétegeiben rögzül, majd olvasáskor ezek elhaladnak egy olvasó fej mellett. (1. ábra)



1. ábra. Egy modern merevlemez

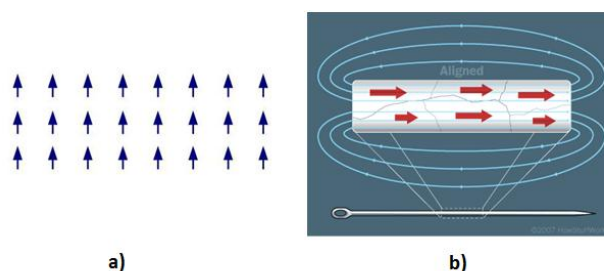
Az olvasó egy olyan anyagot tartalmaz, aminek az ellenállása mágneses mező hatására lecsökken. Ezeket az anyagokat 1988-ban fedezték fel Baibich és munkatársai az Université Paris-Sud-nál. Az effektust GMR-nek (Giant Magnetoresistance), azaz Óriás Mágneses Ellenállásnak nevezték el.¹



2. ábra. Az effektus lényege. a) Az eszközökben rétegesen helyezkednek el a mágneses (pl.: NiFe, CoFe) és nem mágneses anyagok (Cu, Au, Ru). Alapállapotban a mágneses spinek ellentétes irányban állnak. Ha egy elektront próbálunk átjuttatni az anyagon, akkor a vele azonos spinű rétegeken könnyen áthalad; míg az ellenkezőkön nehezen jut át. Ha mágneses mezőbe helyezzük a lemezeket, akkor a mező irányába fognak állni a spinek, így az egyik e^- könnyen áthalad, míg az ellenkező spinű nehezebben. Ezt értelmezhetjük úgy, mintha egy áramkörbe két különböző ellenállású fogyasztót kötnénk be a b) ábrán láthatóan. Ekkor azt tapasztaljuk, hogy a mágnes által egy irányba beállított spinű lemezeken (illetve az egyes vezetéken azonos ellenállású áramkörben) kisebb az eredő ellenállás.

1.3. Multiferroikumok

Melyek ezek a multiferroikus tulajdonságok? Az egyik a ferromágnesesség, ami azt jelenti, hogy az atomi mágnesek egymáshoz közel vannak, és azonos irányba mutatnak (3.a ábra), így kialakítanak egy északi és déli pólust. A hétköznapiakban is jól ismertek pl. a rúd-mágnesek. (3.b ábra)



3. ábra. Ferromágnesesség

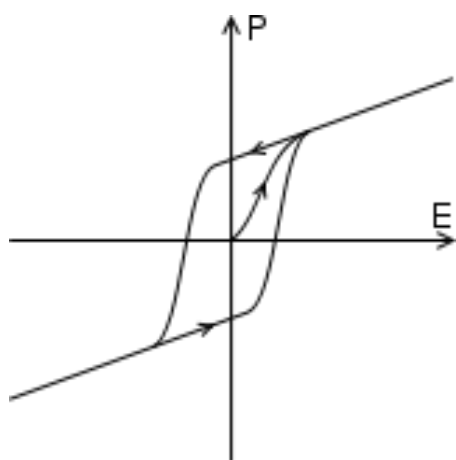
több anyagra jellemző tulajdonság, de sok anyagban (pl. RMnO_3 , RMn_2O_5 (R: ritkaföldfém), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CuFeO_2 , stb.)⁴ már nagyon alacsony hőmérsékleten elveszik a ferromágneses rendezettség, ezt Curie-hőmérsékletnek hívjuk. Amennyiben az atomi mágnesek rendezetlen állapotban vannak, akkor paramágnesességről beszélünk, amennyiben szabályosan ugyan, de felváltva két különböző irányban, akkor antiferromágnesességről.

2007-ben a francia Albert Fert és a német Peter Grünberg Nobel-díjat kapott a GMR anyagok felfedezéséért és ipari alkalmazásáért². (2. ábra)³ A jelenlegi adattárolókban azonban a bináris információ még mindig a mágneses beállítottságban van kódolva. Problémaforrás, hogy a merevlemez közelébe kerülő bármilyen mágneses tér (pl. nagyfeszültségű vezetékek, mágneses kártyaolvasók stb.) módosítja ezeknek a mágnesezhető részecskéknél az irányát, így elvesznek az adataink, illetve viszonylag lassú (ellenben pl.: flash) és kicsi a tárolási sűrűség.

Ezen problémák elkerülésének érdekében Manuel Bibes és Agnes Barthélémy arra az eredményre jutott, hogy valamely multiferroikus anyagot kell alkalmazni az általuk tervezett adattárolóban.¹²

Ennek az átmeneti hőmérsékletét Neél-hőmérsékletnek hívjuk, ez az a pont, amikor az anyag paramágnesből antiferromágnesbe vált. Azt az állapotot, amikor az anyagban nincsenek atomi mágneses pólusok, diamágnesességnek nevezzük.

A másik ferroikus tulajdonság a ferroelektromosság, ami azt jelenti, hogy az anyag



4. ábra. A ferroelektromosság hiszterézis görbéje

elektromosan tud polarizálódni, kialakul egy elektromos pozitív és negatív pólus, amelyek elektromos mező hatására orientálódnak. Ilyen anyagok pl.: KNO_3 , BiMnO_3 , BiFeO_3 , $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, K_2SeO_4 , Cs_2CdI_4 , LuFeO_4 , CoCr_2O_4 ,⁵ Cr_2O_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 . Az 4. ábrán az látható, hogy az elektromos tér növelésével nő, majd a tér csökkentésével csökken az elektromos polarizáció, de amikor megszűnik a külső elektromos tér, attól még a polarizáció megmarad. Ezt

függvényként ábrázolva egy hiszterézis-görbét kapunk, ami azt jelenti, hogy nem ugyanazon az úton jutunk vissza a

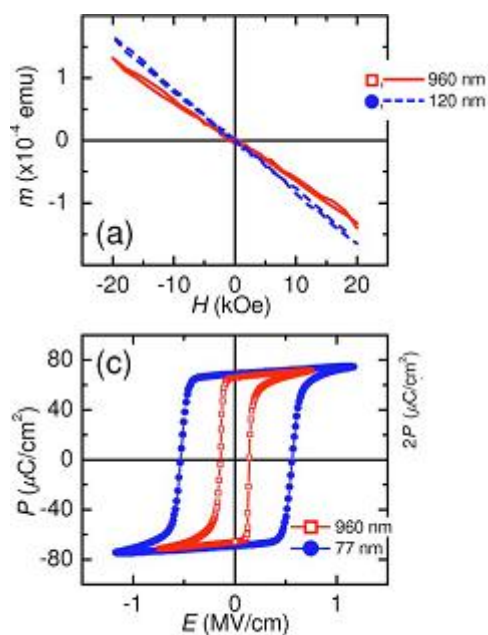
kiindulópontba. A ferroelektromosság kialakulásához egy stabil, spontán kialakuló elektromos dipólus szükséges. A BaTiO_3 esetében a titánion játszik fő szerepet, míg PbTiO_3 esetében az ólomion⁶.

Spaldin a BaTiO_3 esetében foglalkozott azzal a kérdéssel, hogy miért létezik viszonylag sok ferroelektromos anyag, ellenben miért olyan kevés azok száma, amelyek mindkét ferroikus tulajdonságot (vagyis mágneses és elektromos polarizálhatóságot is) mutatják. Spaldin elmélete szerint azok az ionok, amelyek felelősek a ferroelektromosságért, az ehhez szükséges elektronszerkezetük miatt alkalmatlanok a ferromágneses

kölcsönhatások létrehozására. Ebből jött az az ötlet, hogy több ion tulajdonságát kell ötvözni.⁷ A BiFeO_3 azért tűnik ideális multiferroikus anyagnak, mert a bizmut $6s^2$ elektronpárja felelős a ferroelektromosságért, míg a vasion a ferromágnesességért. Az 5. ábrán a bizmut-ferrát multiferroikus tulajdonságait láthatjuk.⁸ Az

az érdekes, ha ez a két tulajdonság együtt van jelen egy

anyagban és ezek hatással is vannak egymásra. Ezt a jelenséget magnetoelektromos kölcsönhatásnak hívjuk. Az YMnO_3 alacsony hőmérsékleten mutat ugyan magnetoelektromos



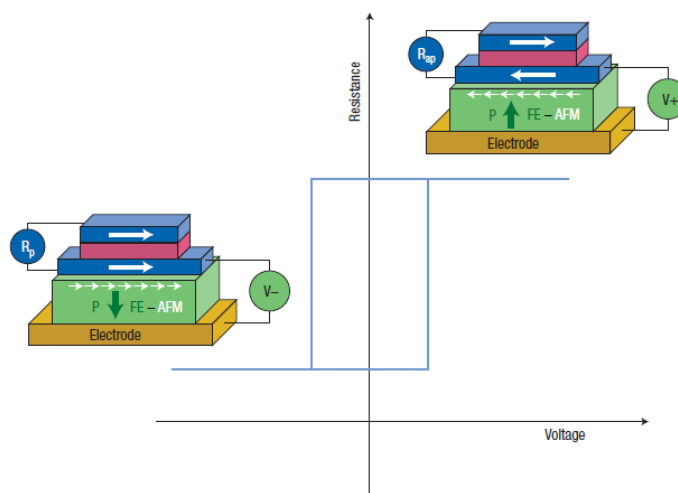
5. ábra. A bizmut-ferrát multiferroikus tulajdonságainak görbéje. Kim és munkatársai két mintát készítettek, egy 960 nm és egy 120 nm vastagságú bizmut-ferrát réteget. A felső ábrán a mágnesezettség, az alsón pedig a ferroelektromosság hiszterézis görbéje látható.

kölcsönhatást, ellenben a bizmut-ferrát nagy előnye, hogy szobahőmérsékleten is mutatja ezt az effektust.⁹ A bizmut-ferrát ferroelektromos Curie-hőmérséklete 820°C, antiferromágneses Néel-hőmérséklete 370°C.¹⁰ A BiFeO₃ igen ígéretes anyag, Eerenstein mérései szerint az elektromos polarizálhatósága akár 50–60 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ is lehet.¹¹

1.4. Gyakorlati alkalmazás¹²

A multiferroikus tulajdonságok, illetve a ferroelektromosság és ferromágnesesség egyidejű létezése egy anyagban nagyban kihasználhatók a memóriaegységek gyártásában. A ferroelektromosság felhasználható a bináris információ kódolására, ez az úgynevezett FeRAM (Ferroelectric Random Access Memories). Ennek előnye, hogy alacsonyabb fogyasztású, gyorsabb, illetve tartósabb; hátránya viszont, hogy alacsonyabb a tárolási sűrűsége és drága az előállítása. Az atomi ferromágnesességet kihasználó MRAM (Magnetic Random Access Memories) gyors, tartós, de még nincs használható verzió, illetve nagy energiaigényű. Lehetséges megoldás a mágneses mező helyett az úgynevezett spin-átírányítás.¹³ Ezzel (az úgynevezett SPRAM-mal) több nagyobb cég is foglalkozott, az ezzel jelenleg elérhető legnagyobb kapacitás 2 MB.¹⁴

A másik lehetséges megoldás a multiferroikus anyagok használata. (6. ábra) Így az elektromos mező hatására az elektromos dipólusok polarizálódnak, ami a magnetoelektromos hatáson keresztül megváltoztatja az anyag mágneses momentumát.¹⁵ Így mágneses mező helyett elektromos mező hatására



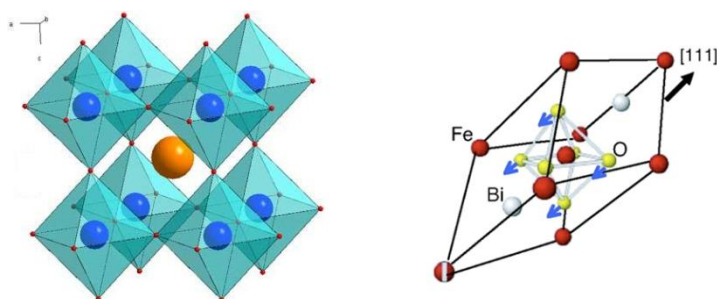
6. ábra. MeRAM (Magnetoelectric RAM) működési elve.

történik az információfeldolgozás. Ez azt jelenti, hogy kevesebb energia szükséges, több adat, illetve hosszabb távon tárolható el. Azon kívül, hogy az információfeldolgozás az elektromos mező hatására történik, a magnetoelektromos kölcsönhatás segítségével kombinálhatjuk a FeRAM és az MRAM tulajdonságait. A probléma, mint azt már az elején említettem, hogy jelenleg nem ismerünk ilyen anyagot, ami ezeket a tulajdonságokat kellő mértékben és egyszerre mutatja, így alkalmas lenne alapanyagnak. Alacsony hőmérsékleten az YMnO₃ megfelelő lenne, de ekkor hűteni kellene a berendezéseket.

2. Kísérleti munka I.

2.1. Szerkezet és cériumos csere

Kutatásom során egy lehetséges multiferroikus anyagot, a bizmut-ferrátot vizsgáltam. Célom az elektromos és mágneses tulajdonságok közötti kölcsönhatás megértése, amihez az anyagot atomi szinten kell vizsgálni, illetve elektronszerkezetét kell megismerni. Az ilyen vizsgálatokhoz az



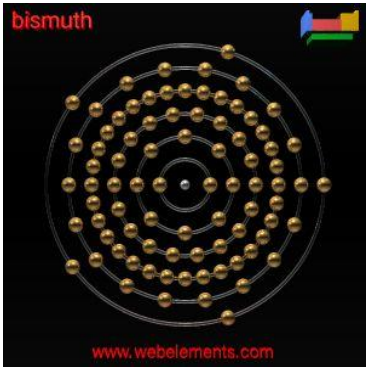
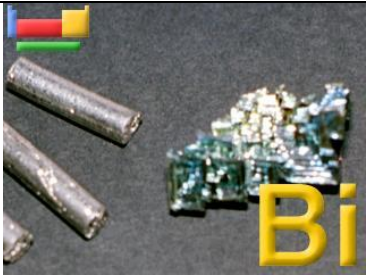
7. ábra. A perovszkit szerkezet

anyagokat kicsi változtatások során mutatott tulajdonságváltozásai alapján jellemezzük. Ez lehet hőmérséklet, nyomás, illetve ez egyes ionok kicserélése. A BiFeO_3 vizsgálatához a kristályban a bizmutionokat részben cériumionra cseréltük, ami kicsiben módosította csak a kristályt. A bizmut-

ferrát eredetileg perovszkit szerkezetű, majd a cériumos ioncsere során egy torzult perovszkit szerkezetet kapunk, az elemi cella romboéderének szögei megváltoznak. A BiFeO_3 kristályszerkezete $R3c$ romboédes perovszkit. (7. ábra) A romboéderben a vasatom körül oktaédesen helyezkednek el az oxigénatomok.¹⁷ A romboéder szögei $89,3^\circ$ -osak. Az elemi cella rácsparaméterei: $a=5,58 \text{ \AA}$ és $c=13,90 \text{ \AA}$ ¹⁸

Miért éppen cérium? Azért, mert a cérium hasonló a bizmuthoz. (1. táblázat) A cérium 3 vegyértékű, és ionsugara körülbelül ugyanakkora, mint a bizmut ionsugara. A cériumnak viszont nincs $6s^2$ nemkötő elektronpárja, mint a bizmutnak, és aminek a ferroelektromos tulajdonsághoz szükséges elektromos dipólus létrejöttét tulajdonítják. Így a Ce-os csere során azt várhatjuk, hogy

anyagokat kicsi változtatások során mutatott tulajdonságváltozásai alapján jellemezzük. Ez lehet hőmérséklet, nyomás, illetve ez egyes ionok kicserélése. A BiFeO_3 vizsgálatához a kristályban a bizmutionokat részben cériumionra cseréltük, ami kicsiben módosította csak a kristályt. A bizmut-

Bizmut	Cérium
Elektronszerkezet: 	Elektronszerkezet: 
Bi^{3+} elektronszerkezete: $[\text{Xe}].4f^{14}.5d^{10}.6s^2$	Ce^{3+} elektronszerkezete: $[\text{Xe}].4f^1$
Ionsugár: 132 pm	Ionsugár: 128,3 pm
	

1. táblázat. A bizmut és a cérium összehasonlítása¹⁶

csökken az anyag ferroelektromossága. Ennek ellenére a legújabb kutatások azt mutatják, hogy a cériumtartalom növekedése során mind a ferromágneses, mind a ferroelektromos jelleg javul.¹⁹

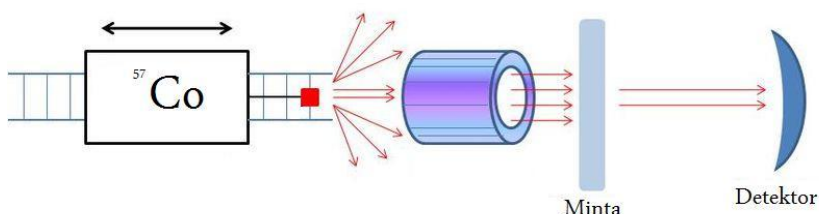
Az anyag további elemzéséhez tiszta, szennyeződésektől mentes anyag szükséges. Fő feladatunk volt tehát a BiFeO_3 tisztítása, és a tisztítás sikerességének vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával.

2.2. Mössbauer-spektroszkópia²⁰

Az anyag mágneses tulajdonságai vizsgálatának egyik lehetséges módszere, ha az atommagok által érzékelt elektromos és mágneses térváltozásokat elemezzük. Erre a Rudolf Mössbauer-ről elnevezett Mössbauer-spektroszkópia alkalmas. Ez a spektroszkópia abban is különleges, hogy elemi szelektivitást mutat, tehát a vasat, ónt, esetleg az európiumot lehet tanulmányozni vele.

2.2.1. Mössbauer-spektroszkópia működési elve

A működésének az alapja, hogy a vas-57 atommagot 14,4 keV energiájú gamma-sugarakkal tapogatjuk le, amihez



radioaktív anyag szükséges.

8. ábra. A Mössbauer-spektrométer működési elve

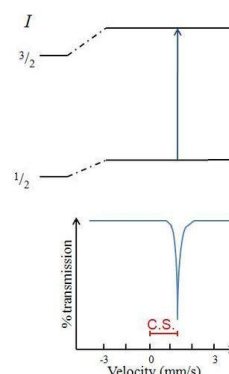
(8. ábra) Sugárforrásként kobalt

57-et használtunk. A forrás mozgásával, így a mozgás sebességének, illetve a sugár elnyelődésének ismeretében a Doppler-effektus segítségével következtetni tudunk az elektromos és mágneses terek megváltozása miatt létrejövő energiaeltérésekre. Ezeket a változásokat a hiperfinom kölcsönhatásokon keresztül érzi az atommag.

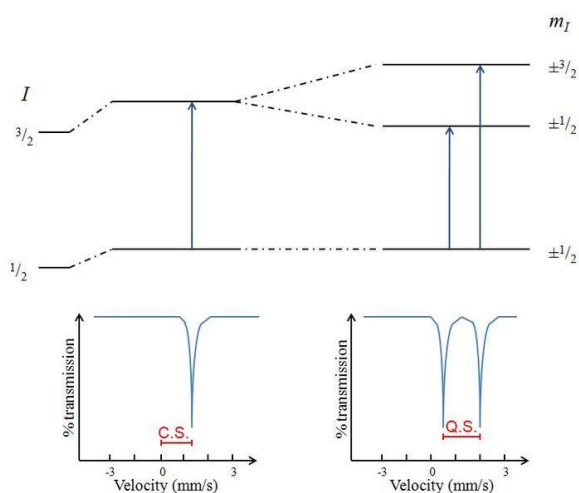
2.2.2. Hiperfinom kölcsönhatások

Melyek ezek a hiperfinom kölcsönhatások? Az izomereltolódás, avagy kémiai eltolódás, a kvadrupólusfelhasadás, illetve a mágneses hiperfinom kölcsönhatás.

Az atommag és a körülötte lévő elektronfelhő között elektrosztatikus kölcsönhatás van. A szimmetrikus elektronfelhő megváltoztatásával az atommag energiaállapota is megváltozik, ez az oka az izomereltolódásnak. (9. ábra) Ennek a segítségével tudjuk meghatározni az oxidációs állapotot, így meg tudjuk különböztetni például a Fe^{2+} -t és Fe^{3+} -t. Az ábrán láthatóan a két energiaszint távolsága változik, és az energiájuk lett magasabb.



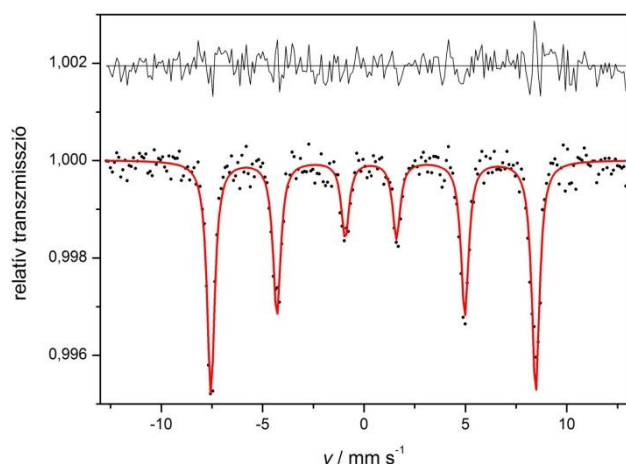
9. ábra.
Az izomereltolódás



10. ábra. A kvadrupólusfelhasadás

Amennyiben az atommag körül belső mágneses mező található, úgy mágneses hiperfinom kölcsönhatás tapasztalható, ekkor az alsó energiaszint kétfelé bomlik, míg a felső négyfelé. A kvantumfizika kizár 2 szélsőséges esetet, így a spektrumon 6 csúcs lesz látható. (11. ábra)

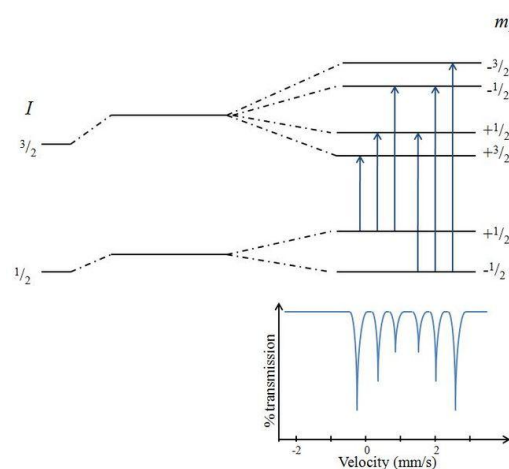
Az 12. ábra a BiFeO₃ Mössbauer-spektrumát ábrázolja, amin 6 csúcs található, tehát belső mágneses mező van az atommag körül. Ez egyértelműen mutatja a bizmut-ferrátban lévő antiferromágneses rendeződés jelenlétét.



12. ábra. A bizmut-ferrát Mössbauer-spektruma

Az izomereltolódásnak jele: δ (I a magspin jele). A spektrumon egy csúcs látható.

Amennyiben az elektromos tér nem szimmetrikus, akkor az kvadrupólusfelhasadáshoz vezet. (10. ábra) Ez a magasabb energiájú, gerjesztett energianívót két energiaszintre bontja, így a spektrumon két csúcsot látunk, melynek átlaga az izomereltolódás. Ezeket a csúcsokat dubletteknek hívjuk. A kvadrupólusfelhasadás jele: Δ , értéke pedig a két csúcs különbsége.



11. ábra. A mágneses hiperfinom kölcsönhatás

A Mössbauer-spektroszkópiai méréseket szobahőmérsékleten végeztem, először alfa-vasra kalibráltam a Mössbauer-spektrométert. Sugárforrásként 10^9 Bq aktivitású $^{57}\text{Co(Rh)}$ -t használtunk. A Mössbauer-mérésnél először beállítottam a mérőeszközt, amit kapuzásnak neveznek. Ennek lényege, hogy a kobalt mintából különböző energiájú gamma-sugarak érkeznek, amelyből csak 14,4 keV-os sugárzás a jó. Majd egy kalibrációs mérést végeztem, ahol az alfa-vas volt a minta. Ezután felraktam a különböző mintákból készített lemezeket.

2.3. Bizmut-ferrát előállítása

2.3.1. Oldatban

A vegyület előállításának egyik módja a fémek nitrátjainak salétromsavban való feloldása utáni bepárlása, majd 600 °C-on való kiégetése. Ekkor a szilárd anyagban a BiFeO_3 -on kívül különböző vas-oxidok, illetve cérium- és bizmut-oxid keletkezik.

2.3.2. Szilárdtestkémiai módszer

Másik mód az előállításra a porkohászati módszer. A Fe_2O_3 és Bi_2O_3 -ot összekeverjük, tablettázzuk, majd több napig 800°C-ra hevítjük oxigén atmoszférában.

2.4. Tisztítás

2.4.1. Salétromsavas mosás



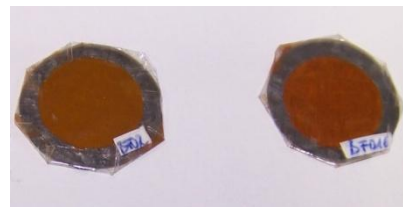
13. ábra. A salétromsavas mosás

A tiszta BiFeO_3 kinyeréséhez az irodalom javaslatai alapján kétféle utókezelést használtam. Az atmoszáznál az a lényeg, hogy találjunk egy olyan oldószert, ami oldja a vas-oxidot, bizmut-oxidot, ill. a cérium-oxidot, de nem oldja a bizmut-ferrátot. Ez egy igen nehéz feladat. Az oldószerek közül először cc. kénsavval próbálkoztam, ami oldotta a bizmut-oxidot, viszont a vas-oxidot nem. Ezután cc.

foszforsavat használtam. A cérium-vegyületek tömény NaOH -ban oldódnak, ezért KOH -dal próbálkoztam, ami a vas-oxidot egyáltalán nem oldotta. Utolsó lehetőségként a keveréket koncentrált salétromsavban oldottam fel.²¹ (13. ábra) Ezt az oldatot kétfelé választottam, amiből az egyiket szűrőpapíron leszűrtem, a másikat pedig ülepítettem. Ezután a leszűrt anyagot kiszárítottam, aztán előkészítettem Mössbauer-spektroszkópiához. A másik anyagból a szilárd fázist leválasztva, majd azt semlegesítve egy újabb mintát kaptam. Ezt kiszárítottam, majd ebből is Mössbauer-mintát készítettem.

A mintakészítés úgy zajlik, hogy egy vékony ólomlemezről körgyűrűt gyártunk, aminek a közepébe egyenletesen elsimítjuk a vizsgálandó port. Majd a minta

megcímkzése után homogenizáljuk a mintát. (14. ábra)



14. ábra. Mössbauer-minták

2.4.2. Hőkezelés

A tisztítás másik módja a hőkezelés. Ezzel az volt a célunk, hogy az előállítás során keletkezett mellékfázisokat tovább reagáltatva azokból is BiFeO_3 -ot készítsünk. Mivel szilárd fázisban a részecskék viszonylag távol vannak egymástól, ezért a porítás után tablettázásnál 10 tonna nyomással préseltem össze a mintákat. (15-17. ábra) Ezután 850°C -on hőkezeltük őket 36 óráig O_2 atmoszférában. (18. ábra)



15. ábra. A tablettázás előkészítése



16. ábra. A porítás után kapott minták



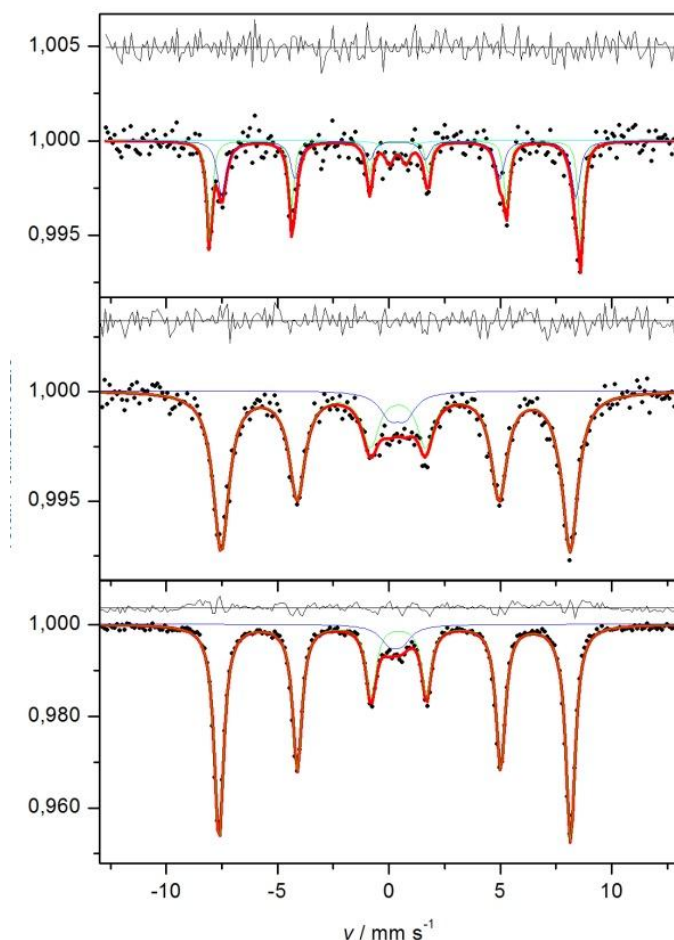
17. ábra. Préselés 10 tonna nyomással



18. ábra. A hőkezelő berendezés

3. Eredmények I.

3.1. A szűrés utáni minta

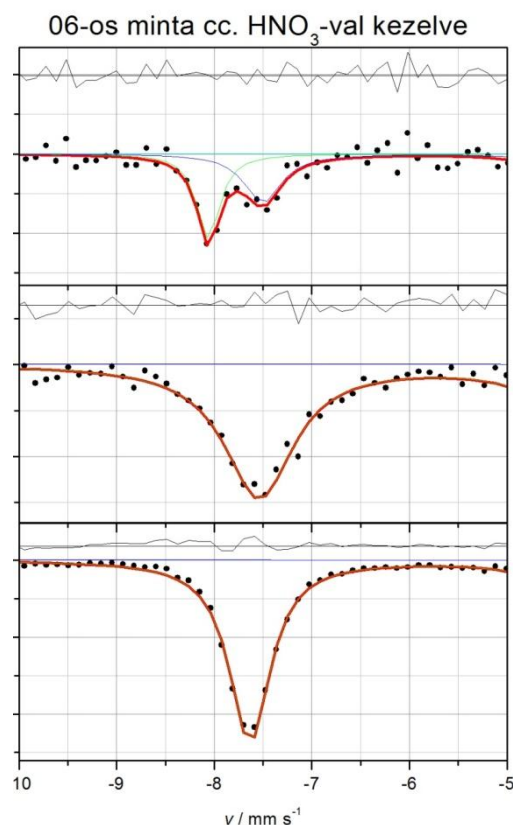


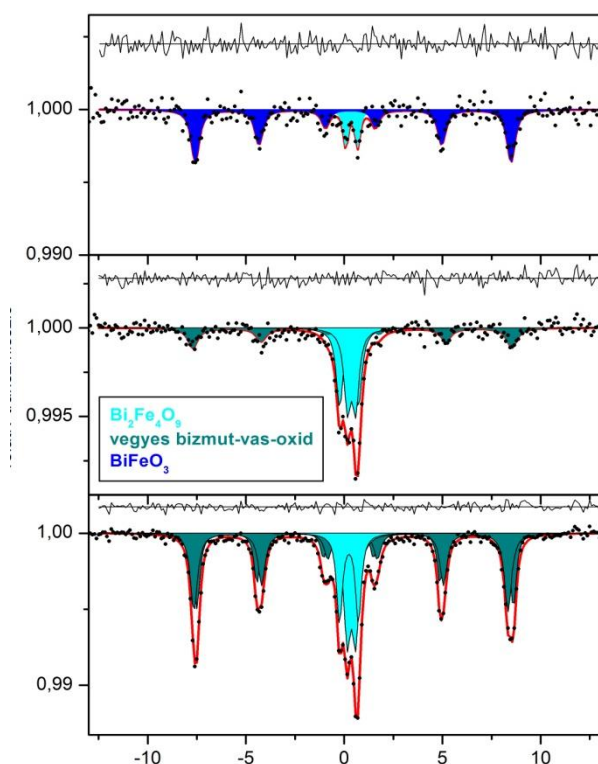
19. ábra. A cc. HNO₃-as mosás Mössbauer-spektruma

Kevésbé látható, hogy [-8, -7] mm/s között mi történik. Ezért a jobb oldali ábrán ez a rész van kiemelve. Az eredeti mintában két csúcs látható, míg az utóbbiakban az egyik eltűnik. Ez az eltűnő csúcs a BiFeO₃ irodalmi paramétereirehöz hasonló értékeket mutat, míg a megjelenő csúcsok vas-oxidra (hematit) utalnak. Tehát a koncentrált salétromsavas mosás átalakította a BiFeO₃-ot. A Mössbauer-paramétereket az 2. táblázat foglalja össze.

Mivel a koncentrált salétromsav szétroncsolta az anyagot, ezért hígabb salétromsavval próbálkoztam. Készítettem egy két mólós, egy mólós, ill. fél mólós salétromsav oldatot. Ezekben feloldottam a többi oldatkémiával előállított bizmut-ferrátot.

Eredményként a 19. ábrán látható spektrumokat kaptuk. A felső az eredeti minta, a második a koncentrált salétromsavas oldás utáni szűrőpapíron átszűrt minta. A harmadik pedig az egy éjszakán át áztatott, ülepítéssel előállított minta. Mindkét mintát 80°C-on szárítottuk. Az ábrán jól látható, hogy a spektrum közepén [-2, 2] mm/s között fokozatosan megjelenik két csúcs. Ezen csúcsok egy nehezen azonosítható vas-oxid megjelenését mutatják.





20. ábra. A híg salétromsavas mosás eredménye

mosásnál a szűrlet sárgás, a 2M-os salétromsav hatására halvány sárga, míg az 1M és 0,5M-os oldatoknál víztiszta szűrletet kaptam, amely Fe^{3+} -ionokat tartalmazott. Az oldatok elszíneződését valószínűleg az oldott cérium-oxid okozta.

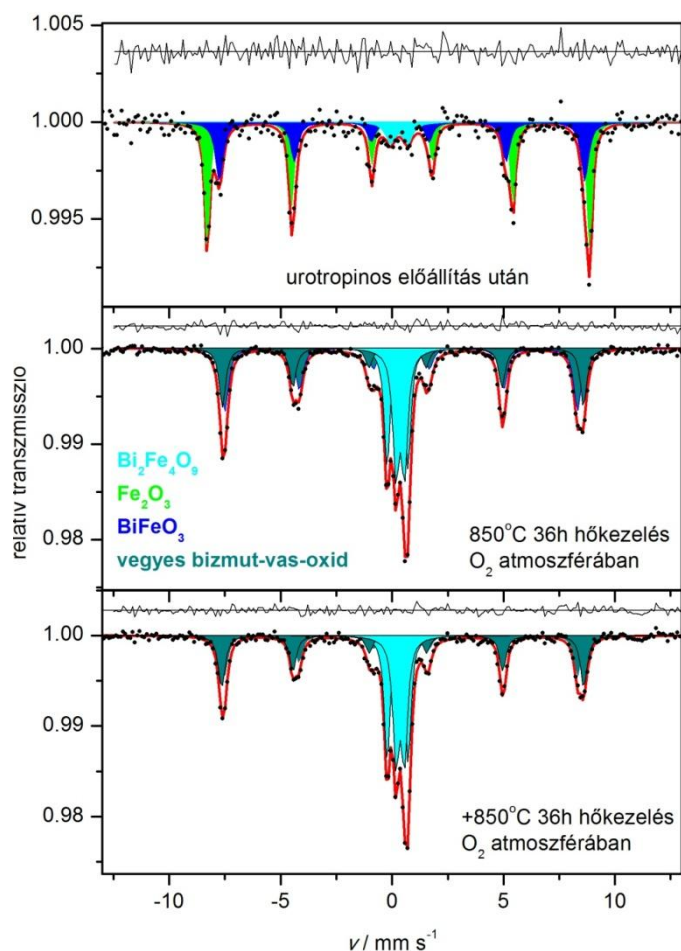
Az ezekből készített minták spektrumai azt mutatják (20. ábra), hogy a bizmut-ferrát átalakul egy $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sztöchiometriájú anyaggá, melyet a spektrumok közepén megjelenő két dublett mutat, illetve egy vegyes vas-bizmut-oxidá, ezek széles vonalakkal rendelkező mágneses szextettekként jelennek meg. Az felső ábrán az eredeti bizmut-ferrát spektruma látható, a középső a 2M-os, az alsó pedig az 1M salétromsavas átmosás utáni minta spektruma.

Az oldatokon rodanidos próbát végeztem, aminél az oldat színe piros lett, ez azt mutatja, hogy az oldat tartalmazott vasionokat. A koncentrált salétromsavas

Mért adatok			Irodalmi adatok ^{22,23,24}			
δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	
cc. HNO_3						
0.3497 ± 0.0009	-0.191 ± 0.0019	48.9266	0.36	-0.2	51.5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0.379 ± 0.079	0.72 ± 0.165	-				dublett
2M híg HNO_3						
0.258 ± 0.00588	0.972 ± 0.0133	-	0.1253 ± 0.382	0.9414	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.363 ± 0.0062	0.416 ± 0.0137	-	0.346 ± 0.503	0.3690	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.401 ± 0.0351	0.131 ± 0.06909	49.61 ± 0.25				vegyes oxid
1M híg HNO_3						
0.249 ± 0.013	0.964 ± 0.0271	-	0.1253 ± 0.382	0.9414	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.374 ± 0.0132	0.421 ± 0.0273	-	0.346 ± 0.503	0.3690	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.446 ± 0.0334	-0.05 ± 0.068	50.34 ± 0.23				vegyes oxid

2. táblázat. A salétromsavas mosás eredményei

3.2. A hőkezelés utáni minta



21. ábra. A hőkezelés utáni minták

Eredményképpen a 21. spektrumokon látható, hogy megjelenik két dublett, illetve eltűnik a BiFeO_3 . Tehát hő hatására a BiFeO_3 átalakul egy $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sztöchiometriájú anyaggá, ami sajnos nem adja a bizmut-ferrát multiferroikus tulajdonságait. Ez két dublett formájában jelenik meg a spektrumon, míg a kézzel jelölt bizmut-ferrát szextettje eltűnik. A háttérben megmaradó sötétzöld szextett egy vegyes vas-bizmut-oxid. A híg salétromsavas mosásnál is ezek a termékek keletkeztek, ami nagyon érdekes, hő hatására ugyanaz a sztöchiometria alakul ki, mint egy oldószerrel való átmosás esetén.

A 3. táblázat a hőkezelés utáni minták Mössbauer-paramétereit foglalja össze.

Mért adatok			Irodalmi adatok ^{22,23,24}			
δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	
Hőkezelés 1.						
0.243 ± 0.00254	0.944 ± 0.0052	-	0.1253 ± 0.382	0.9414	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.366 ± 0.0029	0.382 ± 0.0055	-	0.346 ± 0.503	0.3690	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.364 ± 0.0052	0.249 ± 0.01400	50.25 ± 0.05				vegyes oxid
Hőkezelés 2.						
0.247 ± 0.00259	0.946 ± 0.0053	-	0.1253 ± 0.382	0.9414	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.365 ± 0.0032	0.376 ± 0.0063	-	0.346 ± 0.503	0.3690	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
0.369 ± 0.0062	0.219 ± 0.01672	50.37 ± 0.02				vegyes oxid

3. táblázat. A hőkezelés utáni minták Mössbauer-paramétereit

4. Kísérleti munka II.

4.1. A reakciókörülmények megváltoztatása a preparáció során

Mivel a bizmut-ferrát minőségét utókezelésekkel nem sikerült javítanunk, tehát egy bizonyos százalékban bizmut-ferrátot tartalmazó minta tisztítás után sem mutat lényeges javulást, ezért kutatásom második fázisában úgy próbáltam meg jó minőségű mintákat előállítani, hogy a preparáció során a reakciókörülményeket változtattam meg. Ahogy 2.3.1-ben említettem, a minták előállításának módja a fémek nitrátjainak [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ és $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] sztöchiometrikus összemérése, (22.ábra) majd salétromsavas oldása utáni bepárlása. Viszont a salétromsavas oldás után egy erősen savas oldatot kapunk,



22. ábra. A nitrátok mérése



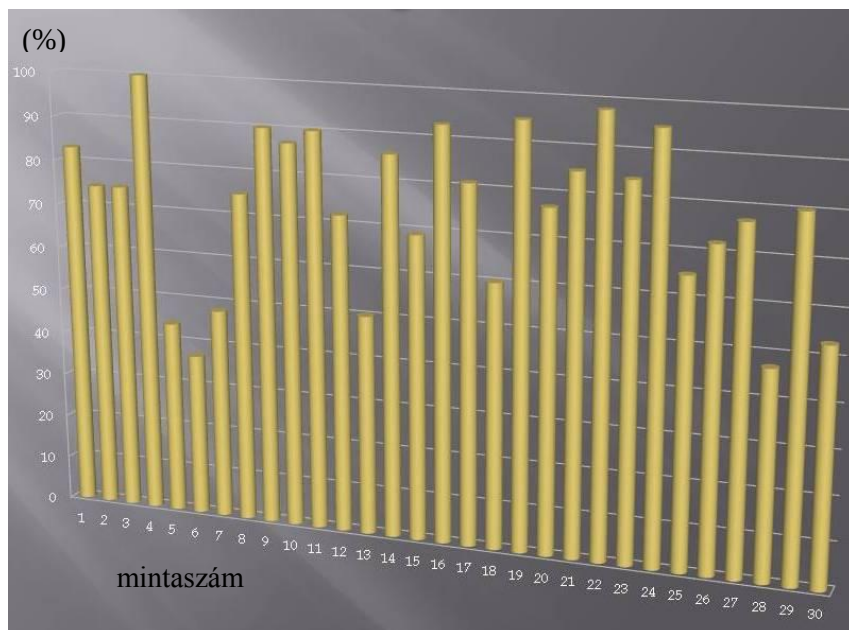
23. ábra. Bepárlás

amit semlegesíteni kell. Ehhez ammóniát használunk. Ennek a mennyiségével, töménységével, illetve a hozzáadás időpontjának változtatásával, továbbá a salétromsav töménységének változtatásával tudunk változtatni a preparáción. A bepárlást 80°C -on hajtjuk végre, és addig tart, amíg szilárd fázist nem kapunk. Ennek időtartama megközelítőleg 3 óra. (23.ábra) Ezt követi a minták 600°C -on való kiégetése.

4.2. A minták BiFeO_3 tartalma

A preparációk során a reakciókörülmények különféle változtatásával sikerült előállítani több 90% fölötti, ill. egy 99%-os mintát. Továbbá létezik egy 98%-os minta is, ami szintén kiváló minőségűnek számít.

A jó minőségű mintáról röntgendiffrakciós képet (XRD) is készítettünk.



24. ábra. BiFeO_3 tartalom

4.3. A ferroelektromosság vizsgálata

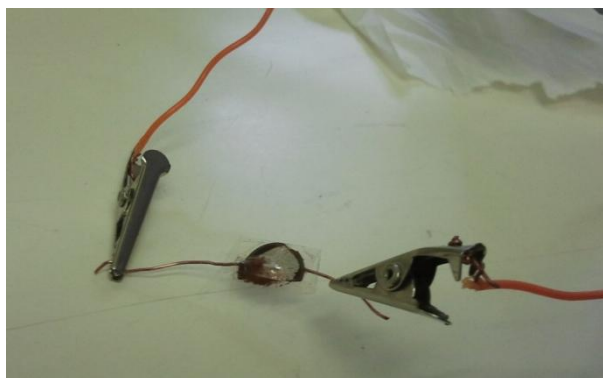
Az előállítást követően elkezdtem a ferroelektromos tulajdonságok kiértékelését. A ferroelektromos jelleg vizsgálatához az újabb mintákon is cériumos ioncserét hajtottunk végre a 2.1-ben leírthoz hasonlóan. Ilyenkor $\text{Ce}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ sztöchiometriájú anyagokat kapunk. Érdekességképpen létrehoztunk egy CeFeO_3 sztöchiometriájú mintát is.²⁵

A cériumhoz hasonlóan az eurórium is nagyon hasonlít a bizmutra, így előállítottunk pár $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ sztöchiometriájú vegyületet is. Ezek kiértékelése folyamatban van.

4.4. A ferroelektromosság mérése

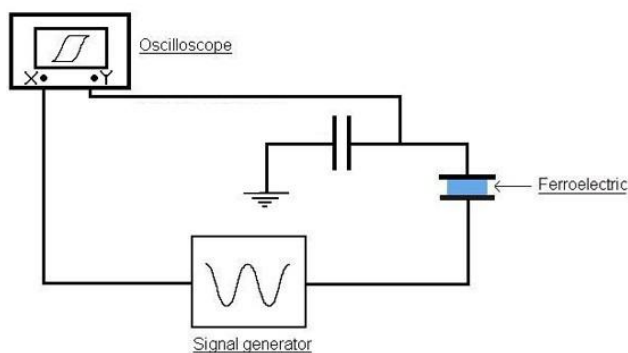
A ferroelektromosság méréséhez úgynevezett Sawyer-Tower áramkört építettünk.²⁶ Itt az a probléma lépett fel, hogy a BiFeO_3 mintákat nem tudjuk bekötni az áramkörbe, mivel nem tudtunk kontaktus teremteni. Ennek a megoldására

alumínium fóliák közé tablettáztam a mintákat, majd az így kapott lemezt egy rézdrót segítségével alkalmassá tettem arra, hogy elektromos áramkörbe bekapcsolható legyen. (25. ábra)



25. ábra. A minta áramkörbe kapcsolása

A Sawyer-Tower áramkör egy oszcilloszkópból, egy áramforrásból és a ferroelektromos anyagból áll. A mérések során az elvárt hiszterézis görbéket kaptuk. A mérés lényege, hogy bizonyos feszültséget kapcsolunk az anyagra, és az oszcilloszkópban mérjük a kimenő feszültséget. (26. ábra)



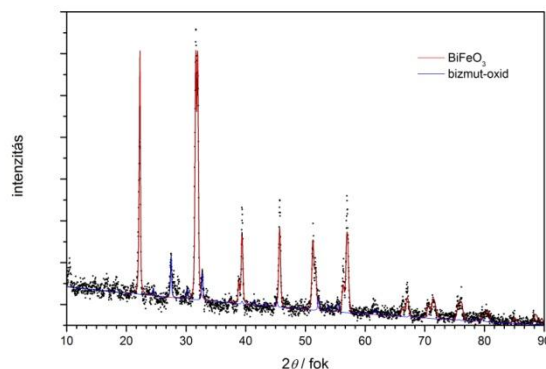
26. ábra. A Sawyer-Tower áramkör sematikus ábrája és képe

5. Eredmények II.

5.1. A minták BiFeO₃ tartalma

Ahogy az a 4.2.-ben a diagramon látható, a preparációk során a reakciókörülmények különféle változtatásával sikerült előállítani több 90% fölötti, ill. két kiváló mintát is.

A jó minőségű minta röntgendiffrakciós képe a 27. ábrán látható.

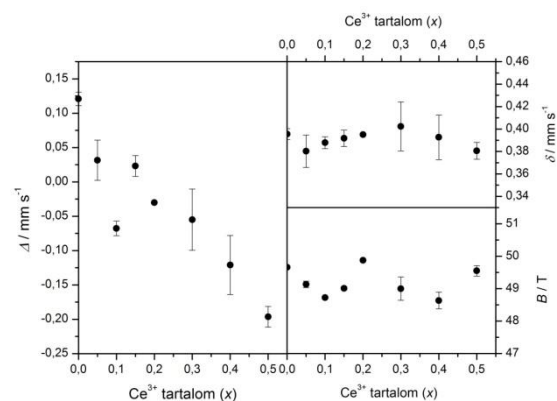


27. ábra. A BiFeO₃ XRD képe

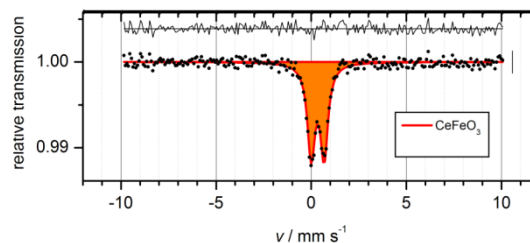
5.2. A cériumos ioncsere eredménye

Az eredményeket a 28. ábra foglalja össze. A cérium-tartalom növekedésével, azaz a bizmut-tartalom csökkenésével csökken a kvadrupólus felhasadás, míg az izomereltolódás állandó, és a mágneses mező értéke is egy bizonyos határon belül mozog.

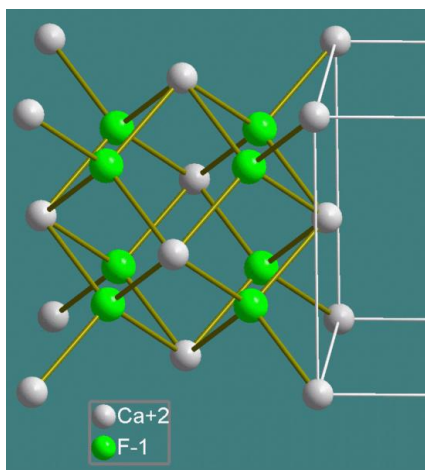
CeFeO₃ minta nem mutat multiferroikus effektusokat, Mössbauer-spektruma egy dublett, amely a 29. ábrán látható. Az 30. ábrán a minta röntgendiffrakciós képe található, aminek segítségével következtetni tudunk a kristályrácsra, így egy adatbázisban található XRD képekkel összehasonlítva azt kaptam, hogy a kristályrács megegyezik a CaF₂ kristályrácsával, ami egy köbös szerkezetű *cF12*-es kristályrács²⁷ (31. ábra).



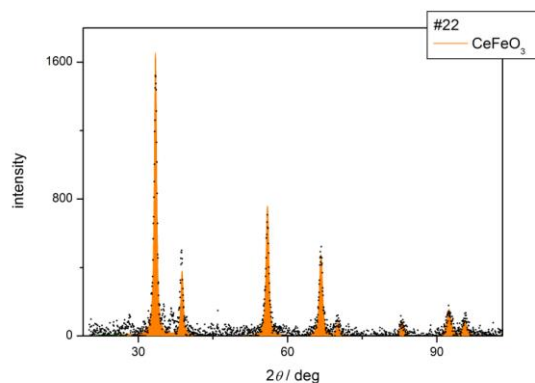
28. ábra. A cériumos ioncsere eredménye



29. ábra. A CeFeO₃ Mössbauer-spektruma



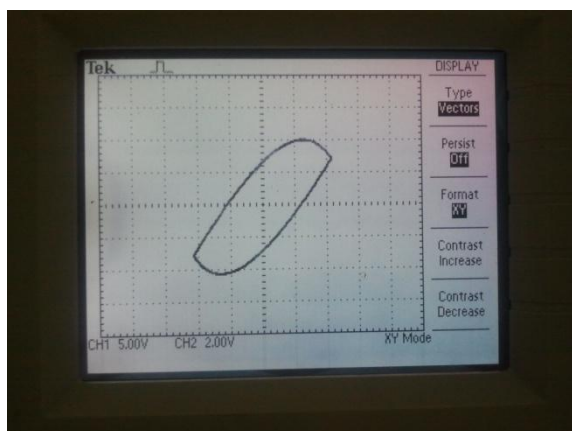
31. ábra. A *cF12*-es kristályrács



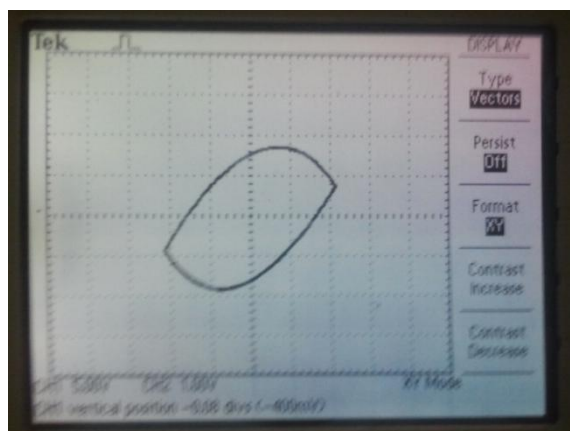
30. ábra. A CeFeO₃ XRD képe

5.3. A ferroelektromosság mérése

A ferroelektromosság mérésének eredményeképp azt kaptuk, hogy a nagy BiFeO_3 tartalmú mintának nagy a max. feszültsége ($\approx 3\text{V}$), ennek a hiszterézis görbéje a 32. ábrán látható, ill. a kisebb BiFeO_3 tartalmúnak kisebb a mért feszültség maximuma ($\approx 1,6\text{V}$) (33. ábra).



32. ábra. Ferroelektromosság mérése a nagy BiFeO_3 tartalmú mintán



33. ábra. Ferroelektromosság mérése a kisebb BiFeO_3 tartalmú mintán

6. Összefoglalás

Kutatásom során arra az eredményre jutottam, hogy az irodalommal²¹ ellentétben a szol-gél módszerrel előállított vas-oxid, bizmut-oxid melléktermékeket tartalmazó BiFeO_3 minták salétromsavas átmosása nem megfelelő a tisztításra. A koncentrált salétromsavas átmosásnál a bizmut-ferrát vas-oxiddá alakult át. A hígabb salétromsavas mosás után azt az eredményt szűrhetjük le, hogy minél nagyobb a salétromsav koncentrációja, annál jobban távolodunk el az eredeti bizmut-ferrát sztöchiometriájától, de még a leghígabb savas oldás is rontsolja a BiFeO_3 -ot. Rendkívül érdekes, hogy a hőkezelés hatására is ugyanazok a komponensek alakulnak ki, mint a salétromsavas mosás után.

Összegzőképpen elmondhatjuk, hogy a bizmut-ferrát minőségét utókezelésekkel nem tudtuk javítani, tehát egy bizonyos százalékban bizmut-ferrátot tartalmazó minta tisztítás után sem mutatott lényeges javulást. A preparáció során a reakciókörülmények különféle változtatásával sikerült előállítani több 90% fölötti, ill. két kiváló mintát is.

A cérium ioncsere során azt tapasztaljuk, hogy a cérium tartalom növekedésével csökken a kvadrupólus felhasadás, illetve az izomereltolódás állandó, és a mágneses mező értéke is egy bizonyos határon belül mozog. A CeFeO_3 minta egyáltalán nem mutat multiferroikus effektusokat, illetve kristályrácsa a CaF_2 -hoz hasonló $cF12$ -es kristályrács.

A ferroelektromosság mérésének eredményeképp azt kaptuk, hogy nagy BiFeO_3 tartalmú mintának nagy a kimenő feszültség maximuma, míg a kisebb BiFeO_3 tartalmúnak a kisebb.

Továbblépési lehetőség az európiumos ioncsere során létrehozott minták vizsgálata, ahol külön érdekesség a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása, hiszen ezeken a mintákon tudunk mérni Fe-alapú és Eu-alapú Mössbauer-spektrumokat is.

Köszönetnyilvánítás

Nagyon nagy élmény volt számomra, hogy bepillanthattam a kutatók mindennapjaiba, és bekapcsolódhattam egy kutatásba, preparatív munkát végezhettem. Érdekes volt megismerkedni egy új anyagszerkezet-vizsgálati módszerrel, és a különböző kémiai eljárásokkal, berendezésekkel. Kémiai-fizikai tudáson túl nagyon sok új ismerettel, tapasztalattal gazdagodtam. A Kutató Diákok Mozgalma, valamint a témavezetőm munkája nélkül nem lett volna alkalmam kipróbálni ezeket a berendezéseket és belekóstolni a kutatók életébe. Végezetül szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Németh Zoltánnak, az ELTE Magkémiai Laboratóriumának és a Kutató Diákok Mozgalmának.

- ¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas: Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. In: *Physical Review Letters*, **61**. (1988) 21. 2472–2475. p.
- ² http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/
- ³ Albrecht Jander, Carl Smith, Robert Schneider: Magnetoresistive Sensors for Nondestructive Evaluation. In: Nondestructive Evaluation for Health Monitoring and Diagnostics NVE presentation, Conference (2005) 5770, 3-4. p.
- ⁴ S. Cheong, M. Mostovoy: Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. In: *Nature Materials*, (2007) 6. 13. p.
- ⁵ S. Cheong, M. Mostovoy: Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. In: *Nature Materials*, (2007) 6. 14. p.
- ⁶ Gustau Catalan, James F. Scott: Physics and Applications of Bismuth Ferrite. In: *Advanced Materials*, (2009) 21, 2463-2481. p.
- ⁷ Claude Ederer, Nicola A. Spaldin: A new route to magnetic ferroelectrics. In: *Nature Materials*. (2004) 3, 849-851. p.
- ⁸ D. H. Kim, H. N. Lee, M. D. Biegalski, H. M. Christen: Effect of epitaxial strain on ferroelectric polarization in multiferroic BiFeO₃ films. In: *Applied Physics Letters*. (2008) 92, 012911.
- ⁹ V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J. F. Bobo, J. Fontcuberta: Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures. In: *Phys. Rev. Lett.* (2006), 97, 227201.
- ¹⁰ Ying-Hao Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. Han, Q. He, N. Balke, C. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, R. Ramesh: Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. In: *Nature Materials*, (2008) 7. 478. p.
- ¹¹ W. Eerenstein, N. D. Mathur & J. F. Scott: Multiferroic and magnetoelectric materials. In: *Nature Materials*. (2006) 442, 759-765. p.
- ¹² Manuel Bibes and Agnès Barthélémy: Towards a magnetoelectric memory. In: *Nature Materials*. (2008) 7, 425-426. p.
- ¹³ F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Buhrman, D. C. Ralph: Spin-polarized current switching of a Co thin film nanomagnet. In: *Applied Physics Letters* (2000) 77. 3809–3811. p.
- ¹⁴ T. Kawahara, T. Takemura, R. Miura, K. Hayakawa, J. Ikeda, S. Young Min Lee Sasaki, R. Goto, Y. Ito, K. Meguro, T. Matsukura, F. Takahashi, H. Matsuoka, H. Ohno: 2 Mb SPRAM (SPin-Transfer Torque RAM) With Bit-by-Bit Bi-Directional Current Write and Parallelizing-Direction Current Read. In: *IEEE J. Solid State Circuits* (2008) 43, 109-120
- ¹⁵ Neil Mathur: A desirable wind up. In: *Nature* (2008) 454, 591-592. p.
- ¹⁶ <http://www.webelements.com/>
- ¹⁷ V.A.Khomchenko, D. A. Kiselev, M. Kopcewicz, M. Maglione, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, R. M. Rubinger, N. A. Sobolev, J. M. Vieira, A. L. Kholkin: Doping strategies for increased performance in BiFeO₃. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2009) 321, 1692-1698. p.
- ¹⁸ Gustau Catalan, J. F. Scott: Physics and Applications of Bismuth Ferrite. In: *Advanced Materials*, (2009) 21, 2465. p.
- ¹⁹ Z. Quan, W. Liu, H. Hu, S. Xu, B. Sebo, G. Fang, M. Li, X. Zhao: Microstructure, electrical and magnetic properties of Ce-doped BiFeO₃ thin films. In: *Journal Of Applied Physics*. (2008) 104, 084106
- ²⁰ A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár: Handbook of Nuclear Chemistry. (2004) Volume 3, Chapter 3, ISBN: 978-1-4020-1305-8

-
- ²¹ M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana: Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic.
In: Applied Physics Letters (2000) 76. 2764. p.
- ²² N. N. Greenwood, T. C. Gibb: Mossbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd· London (1971) SBN 412 10710 4
- ²³ A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár: Handbook of Nuclear Chemistry. (2004) Volume 3, Chapter 3, ISBN: 978-1-4020-1305-8
- ²⁴ K. J.D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel: The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure. In: Journal of the European Ceramic Society. (2007) 28, 499-504. p.
- ²⁵ J. Ameta, A. Kumar, R. Ametab, V.K. Sharma and S.C. Ameta: Synthesis and Characterization of CeFeO₃ Photocatalyst Used in Photocatalytic Bleaching of Gentian Violet, In: Journal of the Iranian Chemical Society (2009) 6, 293-299.p.
- ²⁶ M. Dawber, I. Farnan, and J. F. Scott: A classroom experiment to demonstrate ferroelectric hysteresis, In: American Journal of Physics (2003), Vol. 71, Issue 8, 819 p.
- ²⁷ . Gerward, J. S. Olsen, S. Steenstrup, M. Malinowski, S. Åsbrink and A. Waskowska: X-ray Diffraction Investigations of CaF₂ at High Pressure, In: Journal of Applied Crystallography (1992), 25, 578-581. p.