УДК 621.318.1

Студ. А.К. Дигаленя
Науч. рук.: ст. преп. А.А. Глинская; доц. И.А. Великанова,
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТОВ $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ $Bi_{1,8}La_{0,2}Fe_4O_9$, $Bi_{1,6}La_{0,4}Fe_4O_9$ И ОКСИДА Bi_2O_3

Потребности современной техники в создании устройств на основе материалов нового поколения, которые бы обеспечивали возможность магнитной записи, хранения и считывания информации, явились причиной интенсивного исследования сегнетомагнетиков, или мультиферроиков, т.е. материалов, в которых существует возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. До настоящего времени одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого разрабатывают новые сегнетомагнитные материалы, является феррит $BiFeO_3$ со структурой перовскита, что в значительной мере связано с высокими значениями его температуры Нееля ($T_N = 643$ K) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083$ K), которые и определяют привлекательность $BiFeO_3$ для поиска новых материалов с высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре [1,2]. По ряду причин феррит висмута $BiFeO_3$ обладает небольшой величиной магнитоэлектрического эффекта. Однако уставлено, что при частичном замещении ионов Bi^{3+} в $BiFeO_3$ ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами других 3*d*-металлов наблюдается разрушение циклоидной антиферромагнитной структуры, при наличии которой магнитоэлектрический эффект не может быть большим [1, 2]. Путем такого замещения появляется возможность получить сегнетомагнетик с большой величиной магнитоэлектрического эффекта. Твердые растворы на основе $BiFeO_3$ получают разными методами: от традиционного твердофазного синтеза из оксидов до различных вариантов золь-гель технологии и многих других. Однако литературные источники и наши исследования [3] показывают, что в большинстве случаев очень сложно получить однофазный продукт, не содержащий посторонних примесных фаз, в частности $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$.

Целью данной работы являлась разработка твердофазного метода синтеза сегнетомагнитных $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ и $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ из прекурсоров $Bi_{2-x}La_xFe_4O_9$ ($x = 0,2$; $0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3.

Синтез поликристаллических образцов ферритов $Bi_{1,8}La_{0,2}Fe_4O_9$, $Bi_{1,6}La_{0,4}Fe_4O_9$, являющихся прекурсорами при получении сегнетомаг-

нитных $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$, осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, La_2O_3 обжигом их на воздухе при $T = 800°C$ в течение 8 ч. Для синтеза образцов ферритов $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ и $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ порошки прекурсоров $Bi_{1,8}La_{0,2}Fe_4O_9$, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ и оксида Bi_2O_3 смешивали в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакциями:

$$Bi_{1,8}La_{0,2}Fe_4O_9 + Bi_2O_3 = 4Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$$

$$Bi_{1,6}La_{0,4}Fe_4O_9 + Bi_2O_3 = 4Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$$

и обжигали при трех различных режимах: I – $T = 830°C$, 30 мин; II – $T = 900°C$, 30 мин; III – $T = 900°C$, 4 ч. При выборе температуры синтеза учитывались температуры инконгруэнтного плавления соединений $Bi_2Fe_4O_9$ (960°C) и $BiFeO_3$ (930°C), что лимитировало верхнюю границу температурного диапазона обжига значением 900°C.

Идентификация образцов прекурсоров $Bi_{2-x}La_xFe_4O_9$ ($x = 0,2$; 0,4) и твердых растворов сегнетомагнитных $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$и $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ проводилась путем рентгенофазового анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α-излучения. По результатам исследования установлено, что образец незамещенного $Bi_2Fe_4O_9$ являлся однофазным. Параметры его кристаллической решетки соответствуют орторомбической кристаллической структуре ($a = 0,7960 \pm 0,0002$ нм, $b = 0,8430 \pm 0,0003$ нм, $c = 0,5991 \pm 0,0003$ нм, $V = 0,402 \pm 0,018$ нм^3) и хорошо согласуются с литературными данными ($a = 0,795$ нм, $b = 0,8428$ нм, $c = 0,6005$ нм, $V = 0,4023$ нм^3)[4]. Однако замещение части ионов Bi^{3+} от 20 до 40 мол.% ионами La^{3+} приводит к появлению примесной фазы феррита $BiFeO_3$, причем количество примесной фазы увеличивается по мере увеличения степени замещения.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ и $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$, синтезированных при различных температурно-временных режимах термообработки.

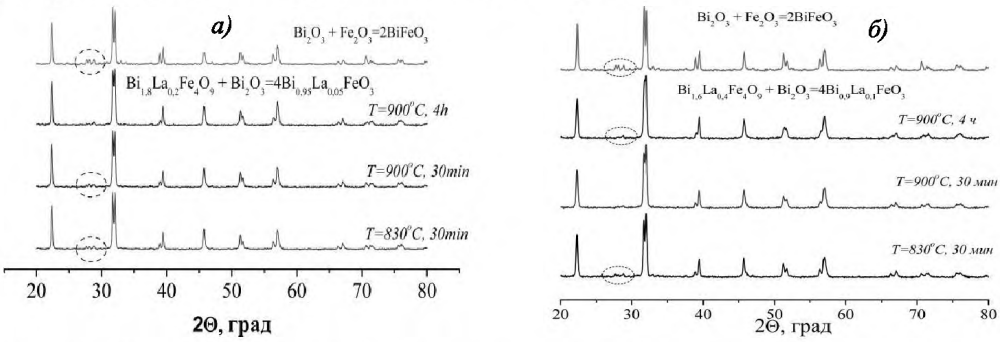

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы ферритов $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$*(а)*, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ *(б)*, синтезированных при различных условиях

Для сравнения на рис. 1 приведены дифрактограммы незамещенного феррита висмута $BiFeO_3$, синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [3].

Из представленного рис. 1 видно, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов состава $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора $Bi_{1,8}La_{0,2}Fe_4O_9$ и оксида висмута является температура 900°С в течение 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного образца состава $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ из прекурсора $Bi_{1,6}La_{0,4}Fe_4O_9$ и оксида висмута наиболее оптимальной является температура 900°С при менее продолжительном времени обжига – 30 мин, поскольку при увеличении продолжительности обжига наблюдается переход от ромбоэдрической к орторомбической структуре. Вместе с тем на остальных дифрактограммах образцов $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ присутствуют рефлексы, соответствующие следовым количествам примесных фаз, в частности, антиферромагнитной фазы муллита $Bi_2Fe_4O_9$ и парамагнитной фазы силленита$Bi_{25}FeO_{39}$. Соответствующие области существования примесных фаз отмечены на дифрактограммах пунктирами.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков приводит к получению однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $Bi_2Fe_4O_9$ и парамагнитного силленита $Bi_{25}FeO_{39}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.

2. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т.182, №6. – С.593–620.

3. Затюпо, А.А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: Дисс. ...к-та хим. наук: 02.00.04, 02.00.21 / А.А. Затюпо – Минск, 2013. – 196 с.

4. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-072-2035.