

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$

В последние десятилетия значительно увеличилось число публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств сегнетомагнитных материалов (мультиферроиков), в которых существует возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Это позволяет считать мультиферроики перспективными материалами для создания принципиально новых устройств в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти, сенсоров магнитного поля и многих других приложений. Одним из представителей сегнетомагнитных материалов является феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, который в настоящее время широко исследуется [1]. Однако изучаются в основном только каталитические и сенсорные свойства феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и отсутствуют сведения о свойствах твердых растворов на его основе, в которых проводилось бы частичное замещение ионов Fe^{3+} ионами $3d$ -металлов. Хотя проведенные подобные замещения в BiFeO_3 показали их перспективность при создании новых функциональных материалов с улучшенными сегнетомагнитными свойствами [2, 3].

В связи с этим целью исследования являлся синтез твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, в которых проведено гетеровалентное замещение ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , изучение кристаллической структуры и магнитных свойств образующихся при таком замещении твердых растворов. При этом следует отметить, что ионы Ti^{4+} являются сегнетоактивными, а ионы Co^{2+} – магнитоактивными, что должно привести к получению новых сегнетомагнитных материалов, перспективных для создания устройств электронной техники.

Синтез поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , TiO_2 . Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных веществ, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 800°C на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таб-

летки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и спекали при 800°C на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Удельную намагниченность полученных образцов при 5 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 5–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа полученных образцов.

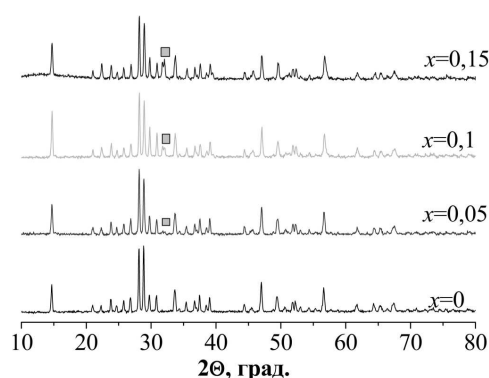


Рисунок 1– Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с различной степенью замещения x (■ – BiFeO_3)

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что полученный образец феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ являлся однофазным, имел орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. *Pbam*) с параметрами кристаллической решетки $a = 7,9595 \text{ \AA}$, $b = 8,4297 \text{ \AA}$, $c = 5,9912 \text{ \AA}$, $V = 401,987 \text{ \AA}^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 7,9500 \text{ \AA}$, $b = 8,4280 \text{ \AA}$, $c = 6,0050 \text{ \AA}$, $V = 402,35 \text{ \AA}^3$) [1].

При частичном гетеровалентном замещении в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} и Co^{2+} происходит образование твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, о чем свидетельствует изменение параметров a , b , c , c/a и V для кристаллической решетки орторомбически искаженного муллита. Однако на рис.1 показано, что в образцах $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ присутствовала также примесная фаза BiFeO_3 , количество которой постепенно возрастало при увеличении параметра x . Таким образом, можно заключить, что в данной системе предельная степень замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , находится в диапазоне $0,05 < x < 0,1$.

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для полученных образцов ферритов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ показывают, что

частичное гетеровалентное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами $\text{Ti}^{4+} - \text{Co}^{2+}$ приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния. Об этом свидетельствует рост величины удельной самопроизвольной намагниченности σ_0 и остаточной намагниченности σ_r (рис. 2) для образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$: от $0.33 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $0.24 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_9$ до $2.18 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $1.64 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.7}\text{Ti}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_9$, а также наличие небольшого гистерезиса на зависимости $\sigma_{\text{уд}} = f(H)$. Кроме того, при температуре 5 К для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с ростом степени замещения происходит увеличение коэрцитивной силы H_c : от 2.4 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_9$ до 2.7 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.8}\text{Ti}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_9$ и 3.0 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.7}\text{Ti}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_9$.

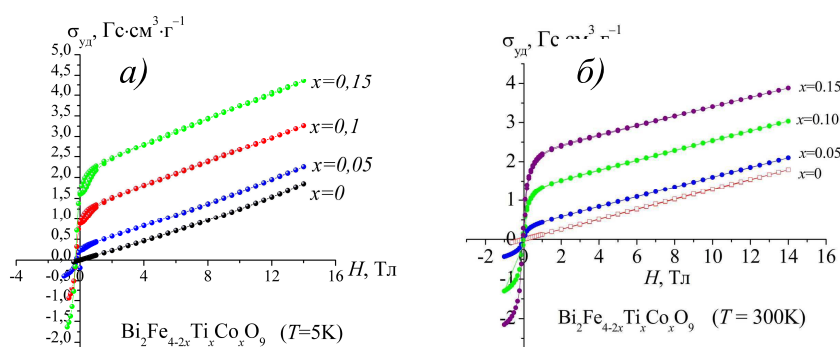


Рисунок 2 – Полевая зависимость удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 5 К (а) и 300 К (б)

Заметим, что при изменении знака магнитного поля на обратный, петля гистерезиса для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ не наблюдается как в области больших, так и малых полей. Следовательно, в исследованном образце $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ отсутствует ферромагнитная составляющая намагниченности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals/ Zhang Q., Gong W., Wang J. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 25241–25246.
2. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
3. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.