

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

**Л. А. Башкиров, Г. П. Дудчик, А. А. Глинская, И. А. Великанова**  
Белорусский государственный технологический университет

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$   
И  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ПРЕКУРСОРОВ  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  И ОКСИДА  $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  с использованием прекурсоров – ферритов  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивались в стехиометрических соотношениях согласно реакциям  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  и отжигались при трех температурно-временных режимах: I –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 мин; II –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин; III –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч. Анализ дифрактограмм полученных замещенных мультиферроиков показал, что образцы  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

Дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , отожженных при  $T = 830$  и  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, показали наличие следовых количеств примесных фаз – муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Синтез, проведенный при более длительном времени отжига (4 ч при  $T = 900^\circ\text{C}$ ) привел к получению однофазных образцов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ . Однофазные образцы  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  получены отжигом при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Таким образом, можно заключить, что для получения замещенного мультиферроика  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  оптимальным является температурно-временной режим  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч, а для получения замещенного мультиферроика  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин.

**Ключевые слова:** замещенные мультиферроики, ферриты, твердофазный метод синтеза, твердый раствор, прекурсор.

**L. A. Bashkirov, G. P. Dudchik, A. A. Glinskaya, I. A. Velikanova**  
Belarusian State Technological University

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$   
AND  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  USING AS PRECURSORS  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$   
AND THE OXIDE OF  $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

Solid solutions of substituted multiferroics  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  were synthesized by means of the solid-state reactions method using  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  as precursors and the oxide of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . For the synthesis of the multiferroics powders of  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  precursors and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oxide were mixed in a stoichiometric ratio according to the reactions  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  and calcined at three different regimes: I –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 min; II –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 min; III –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4h. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite.

Diffractograms of the  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , calcined at  $T = 830$  and  $900^\circ\text{C}$  for 30 min, indicated trace amounts of impurity phases such a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  mullite phase and  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  sillenite phase. Synthesis conducted at longer firing time (4 h at  $T = 900^\circ\text{C}$ ) led to the production of the single-phase samples  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ . The single-phase samples  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  had been product at  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 min.

Thus we can conclude that the time-temperature regime 4 h at  $T = 900^\circ\text{C}$  is the best for preparation of substituted multiferroic  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  of precursor  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  and for preparation of substituted multiferroic  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  of precursor  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  – 30 min at  $T = 900^\circ\text{C}$ .

**Key words:** substituted multiferroics, ferrites, solid-phase method, solid solution, precursor.

**Введение.** 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 сегнетоэлектриков, или мультиферроиков (МФ) – веществ, соче-

тающих в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем в мультиферроиках проявляется в виде магнитоэлектрического эффекта (МЭ-эффект) – уникального явления, которое изучается уже на

протяжении более 40 лет. Не вызывает сомнения идея о том, что одним из наиболее вероятных направлений научно-технического прогресса в эпоху информационных технологий является создание магнитоэлектрических материалов с техническими характеристиками, во много раз превышающими достигнутый мировой уровень.

Анализ развития данного направления, выполненный многочисленными исследователями на основе накопленных экспериментальных данных по синтезу и электромагнитным свойствам мультиферроиков, убедительно показал, что наиболее простыми и технологичными представителями этой группы веществ являются однофазные структуры типа перовскита – сложные оксиды на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Данное соединение – одно из немногих веществ, которые сочетают электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри ( $T_C$ ) равна 1083 К, а температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние ( $T_N$ ) равна 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких (50–500 нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядок превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Проблема, однако, заключается в том, что у объемных образцов феррита висмута магнитоэлектрический эффект практически не наблюдается. По мнению некоторых авторов [3], причиной, препятствующей магнитоэлектрическому взаимодействию, является несоответствие антиферромагнитной и кристаллической структуры феррита висмута (так называемая пространственно-модулированная структура), приводящая к тому, что в среднем по объему МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю.

Кроме того, получение чистого феррита висмута оказалось весьма трудной задачей. Прежде всего, из-за его структурной неустойчивости, обусловленной пограничным положением феррита  $\text{BiFeO}_3$  в структурном типе перовскита как по параметру направленности, так и по параметру напряженности химических связей [4]. Феррит висмута отличается также термической нестабильностью при температурах спекания, поскольку температура его incongruentного плавления, по данным разных авторов, лежит в интервале 920–950°C [5, 6]. К тому же, концентрационный интервал существования фазы феррита  $\text{BiFeO}_3$  узок, в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , образование которых сопутствует получению  $\text{BiFeO}_3$  при взаимодействии оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1, 5, 6] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез беспримесного феррита висмута. Высокая летучесть оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  также оказывает негативное влияние на процесс получения феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Частичная потеря оксида висмута в процессе спекания оксидов нарушает эквимолярность реакции между ними и приводит к образованию примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с повышенным содержанием железа по сравнению с  $\text{BiFeO}_3$ . Имеются литературные данные также о том, что структура феррита висмута и степень его чистоты при синтезе по реакции в эквимолярной смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  существенно зависят от физико-химического состояния исходных реагентов.

В частности, при использовании для синтеза оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «р» производства США независимо от времени обжига смеси оксидов получались образцы феррита висмута, сильно загрязненные балластными фазами [6]. Сделано предположение, что кинетический фактор – высокая реакционная активность данной марки оксида железа приводит к началу кристаллизации примесных фаз при более низкой температуре, чем температура образования феррита висмута.

Таким образом, имеющиеся данные о сложном механизме образования феррита висмута в эквимолярной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , его зависимости от ряда термодинамических и кинетических факторов свидетельствуют о невозможности получения чистых образцов  $\text{BiFeO}_3$  и о необходимости поиска других путей синтеза мультиферроиков на основе феррита висмута.

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным путем, позволяющим стабилизировать феррит висмута и улучшить его магнитоэлектрические свойства, является направленный синтез твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , т. е. частичное замещение ионов висмута или ионов железа ионами других элементов [4]. Таким образом, твердые растворы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа.

Как правило, в первом случае используются ионы редкоземельных элементов [3, 6, 7]. При этом отмечается рост МЭ-эффекта, связанного с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа ( $f$ -магнетизм) РЗЭ проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, в данном случае ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , что и приводит к росту  $T_N$ . В то же время замещение легкодеформируемых ионов  $\text{Bi}^{3+}$  «жестки-

ми» (лантаноидное сжатие) ионами РЗЭ приводит к понижению температуры Кюри  $T_C$ . Подобное сближение температур  $T_N$  и  $T_C$  весьма желательно для практических применений.

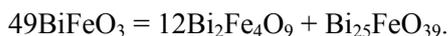
Замещение ионов железа проводят ионами 3d-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Zn) с близкими ионными радиусами. Ионы переходных 3d-металлов благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, что способствует нарушению антиферромагнитного упорядочения и может оказывать благоприятное влияние на разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения ионов железа в составе феррита висмута и вводимых заместителей должны, по-видимому, способствовать расширению интервала существования непрерывных твердых растворов [6, 7].

**Основная часть.** На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ в течение ряда лет ведутся систематические исследования по разработке способов синтеза МФ на основе феррита висмута керамическим методом с использованием различных исходных реагентов, а также по изучению закономерностей влияния одновременного изовалентного замещения  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  парами ионов:  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  и другими на кристаллическую структуру, электрические и магнитные свойства образующихся при этом твердых растворов.

Были исследованы [9] условия синтеза феррита висмута из прекурсора  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  твердофазным методом по реакции



Анализ дифрактограмм показал, что образцы феррита  $\text{BiFeO}_3$ , полученные спеканием реагентов при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, имеют кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита, но вместе с тем содержат следы примесных фаз – муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Увеличение продолжительности дополнительной тепловой обработки образцов привело к незначительному росту содержания примесей, вероятно, из-за разложения феррита висмута на  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  по реакции

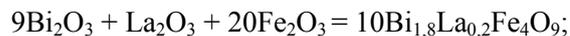


Уменьшением продолжительности обжига до 2 ч при более высокой температуре –  $800^\circ\text{C}$  удалось добиться значительного снижения количества примесных фаз. По сравнению с твердофазным методом синтеза феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  из соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [8] содержание примесей уменьшилось от 5 до 3% [9].

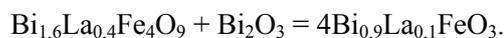
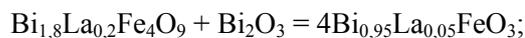
Различными методами и с использованием разных исходных реагентов были впервые синтезированы твердые растворы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  [10] и изучены их свойства. В работе [11] изучалась возможность синтеза поликристаллических образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  при  $x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$  с использованием в качестве прекурсоров феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  и кобальтита празеодима  $\text{PrCoO}_3$ . Предварительно прекурсоры получали спеканием соответствующих оксидов. Определены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов и параметры их кристаллических решеток. Было установлено, что по сравнению с синтезом образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  непосредственно из оксидов металлов [8] метод получения их из прекурсоров  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  является более перспективным, поскольку конечный продукт содержит незначительное количество примесных фаз. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет снизить температуру спекания и продолжительность термообработки [11].

Дальнейшим развитием этого научного направления явились исследования условий синтеза и свойств кристаллических образцов замещенных мультиферроиков  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  с использованием прекурсоров – ферритов  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Первая стадия синтеза – получение прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) из оксидов висмута, лантана и железа по реакциям



Вторая стадия – синтез замещенных мультиферроиков  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из полученных прекурсоров и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по реакциям



Для синтеза поликристаллических образцов прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) керамическим методом использовали оксиды висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (квалификация «х. ч»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем высушивали на воздухе для удале-

ния спирта в течение 1–2 ч при температуре 100°C. Синтез прекурсоров осуществляли в две стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре 800°C в течение 4 ч, затем их дробили, перемалывали до достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм<sup>2</sup> и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось медленно, со скоростью примерно 2–3 град/мин. Для предотвращения взаимодействия таблеток с материалом подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на ее поверхность наносился буферный слой шихты соответствующего состава. Двухстадийный синтез обеспечивал более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с наименьшим содержанием посторонних фаз.

Для синтеза образцов твердых растворов ферритов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  полученные порошки прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) соответственно и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях и подвергали помолу с добавлением этанола. Из шихты прессовали таблетки таких же размеров, как и в случае прекурсоров, высушивали на воздухе и спекали при трех различных режимах: I –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 мин; II –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин; III –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч.

Идентификация образцов прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) и твердых растворов МФ  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  проводилась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на рентгеновском ди-

фрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов  $2\Theta$  20–80 град с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения пошаговым методом съемки. Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD JCPDS).

Дифрактограммы поликристаллических образцов прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) представлены на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке дана дифрактограмма образца незамещенного феррита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , синтезированного нами по описанной выше методике. Из рис. 1 следует, что образец незамещенного феррита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  является 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<sup>3</sup>) и хорошо согласуются с литературными данными ( $a = 0,795$  нм,  $b = 0,8428$  нм,  $c = 0,6005$  нм,  $V = 0,4023$  нм<sup>3</sup>) [12]. Однако замещение части ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  от 20 до 40 мол. % ионами лантана  $\text{La}^{3+}$  приводит к появлению примесной фазы феррита  $\text{BiFeO}_3$ , причем количество примесной фазы увеличивается по мере увеличения степени замещения.

На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных мультиферроиков  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , синтезированных при различных температурно-временных режимах термообработки.

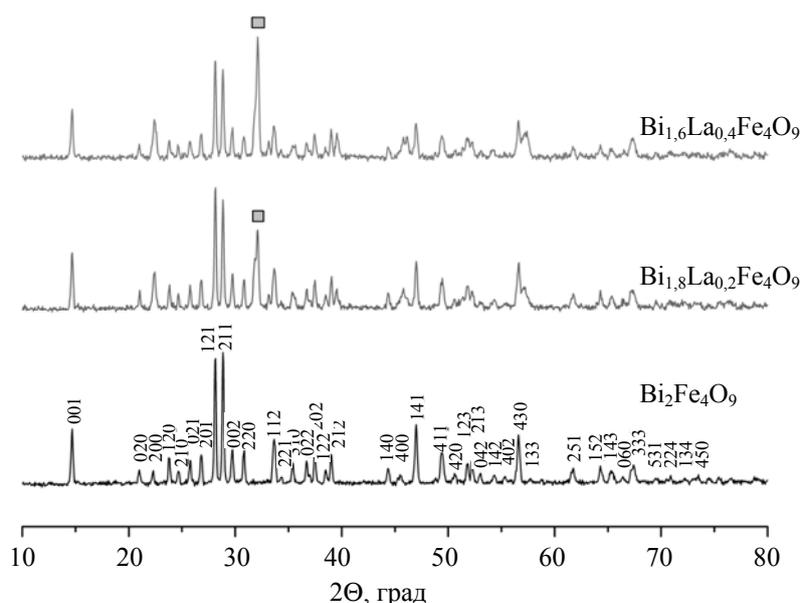


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов прекурсоров  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  (■ – примесная фаза  $\text{BiFeO}_3$ )

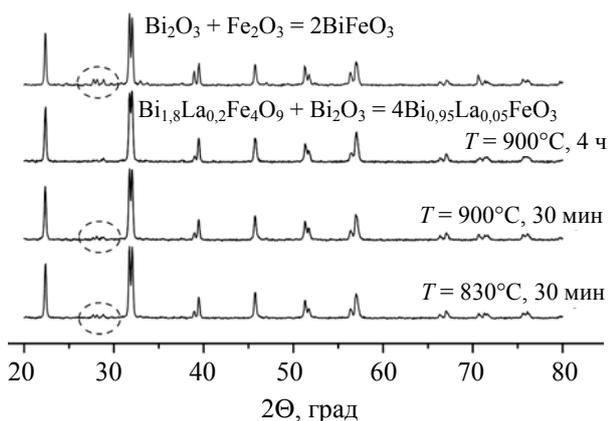


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

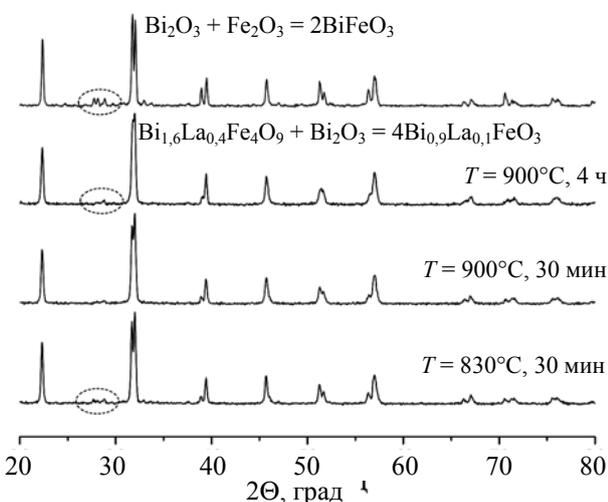


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

Для сравнения на рис. 1 и 2 приведены дифрактограммы незамещенного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [8].

Анализ дифрактограмм образцов замещенного феррита  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  показал, что он имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного при температуре  $830^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, присутствуют рефлексы, соответствующие следовым количествам примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитной фазы силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . На рис. 2 эти рефлексы обозначены пунктирными овалами. При этом образец феррита висмута  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированный обжигом при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, является однофазным.

В таблице приведены параметры кристаллической решетки ферритов  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и незамещенного  $\text{BiFeO}_3$ .

**Параметры  $a$ ,  $\alpha$  и объем  $V$  элементарной ячейки для замещенных ферритов  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и незамещенного  $\text{BiFeO}_3$**

Температурно-временной режим обжига образцов	$a$ , Å	$\alpha$ , град	$V$ , Å <sup>3</sup>
<b><math>\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3</math></b>			
$T = 830^\circ\text{C}$ 30 мин	3,969(6)	89,442	62,545
$T = 900^\circ\text{C}$ 30 мин	3,967(0)	89,523	62,425
$T = 900^\circ\text{C}$ 4 ч	3,960(5)	89,607	62,12
<b><math>\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3</math></b>			
$T = 900^\circ\text{C}$ 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364
<b>Незамещенный <math>\text{BiFeO}_3</math></b>			
$\text{BiFeO}_3$ [8]	3,962(2)	89,433	62,190
$\text{BiFeO}_3$ [12]	3,9600	89,50	62,10

Из анализа дифрактограмм образцов замещенного феррита  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , представленных на рис. 3, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре  $830^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, содержат незначительные количества примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (пунктирные овалы на рис. 3). Образец, синтезированный при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру. По мере увеличения продолжительности обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдался переход от ромбической к орторомбической структуре.

**Закключение.** Твердофазным методом синтезированы твердые растворы замещенных мультиферроиков  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ) и оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Предварительно полученные из соответствующих оксидов висмута, лантана и железа термообработкой при  $800^\circ\text{C}$  в течение 8 ч твердые растворы прекурсоров  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  содержали незначительное количество примесной фазы феррита  $\text{BiFeO}_3$  и имели кристаллическую структуру муллита.

Установлено, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов замещенного МФ состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута является температура  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного МФ состава  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута наиболее оптимальной является температура  $900^\circ\text{C}$  при менее продолжительном времени обжига – 30 мин, поскольку при увеличении продолжительности обжига наблюдается пере-

ход от ромбоэдрической к орторомбической структуре. Верхняя температура обжига исходной шихты лимитировалась температурами инконгруэнтного плавления муллита ( $960^\circ\text{C}$ ) и феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  ( $930\text{--}950^\circ\text{C}$ ).

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  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитного силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Дальнейшее развитие разрабатываемого направления планируется проводить, исследуя условия синтеза и свойства замещенного феррита висмута состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ , который, также как и его аналог по группе редкоземельных элементов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , может оказаться перспективным для практического применения мультиферроиком.

### Литература

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.]. *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Y. P. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. No.10. P. 1731–1733.
5. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
6. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // *Инноватика и экспертиза*. 2014. Вып. 1(12). С. 40–54.
7. Оптимизация процессов синтеза и спекания ФВ и его твердых растворов с ферритами редкоземельных элементов: сб. материалов VII Международной науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC-2009) / О. Н. Разумовская [и др.]. М.: МИРЭА: ЦНИИ «Электроника». 2009. С. 155–160.
8. Затыпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.
9. Синтез сегнетомагнетика  $\text{BiFeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / А. А. Затыпо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
10. Физико-химические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , синтезированных с использованием различных методов / А. А. Затыпо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2012. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 37–41.
11. Синтез твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2013. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 16–20.
12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.

### References

1. Makoe I. I. *Poluchenie i fizicheskie svoystva mul'tiferroika* [Preparation and physical properties of multiferroic], Brest, BrGU Publ., 2009, 181 p.
2. Wang J., Neaton B., Zhen H. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science*. 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
3. Zvezdin A. K., Pyatkov A. P. Phase transitions and giant magnetoelectric effect in multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2004, vol. 174, no. 4, pp. 465–470 (In Russian).
4. Wang Y. P., Znau L., Zhang M. F., Chen X. Y., Liu G. M., Liu Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 10, pp. 1731–1733.
5. Pyatkov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6, pp. 593–620 (In Russian).
6. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Innovations in Functional Materials. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, vol. 1(12), pp. 40–54 (In Russian).
7. Razumovskaya O. N., Verbenko I. A., Andryushin K. P., Pavelko A. A., Reznichenko L. A. Optimization of synthesis and sintering processes  $\text{BiFeO}_3$  and its solid solutions with ferrites rare earth elements: *sb. materialov VII Mezhdunarodnoy nauch.-tekhn. konf.* («Fundamental'nye problemy radioelektronnoy

*priborostroeniya*)» (*INTERMATIC-2009*) [Coll. Materials of VII International Scientific and Technical. Conf. ("Fundamental problems of radio-electronic instrument" (*INTERMATIC-2009*)). Moscow, 2009, pp. 155–160 (In Russian).

8. Zatyupo A. A. *Fiziko-khimicheskie svoystva tverdykh rastvorov na osnove ferrita vismuta i kobal'titov, gallatov lantana, samariya so strukturoy perovskita: dis. kand. khim. nauk* [Physicochemical properties of solid solutions based on bismuth ferrite and cobaltites, gallates lanthanum, samarium with perovskite structure. Kand. Diss.]. Minsk, 2013. 190 p.

9. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis ferroelectromagnet  $\text{BiFeO}_3$  of precursor  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and iron oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 44–46 (In Russian).

10. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Petrov G. S. Physical and chemical properties of solid solutions  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , synthesized using variety of methods *Trudy BGTU*. [Proceedings of BSTU], 2012, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 37–41 (In Russian).

11. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Kris'ko L. Ya. Synthesis of solid solutions  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  method of solid-phase reactions using  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{PrCoO}_3$  as precursors *Trudy BGTU*. [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 16–20 (In Russian).

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*: Card N 00-025-0090.

### Информация об авторах

**Башкиров Леонид Андреевич** – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bashkirov@belstu.by

**Дудчик Галина Павловна** – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dudchik@belstu.by

**Глинская Анна Анатольевна** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zatsiupa@mail.ru

**Великанова Ирина Алексеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Welira@tut.by

### Information about the authors

**Bashkirov Leonid Andreevich** – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bashkirov@belstu.by

**Dudchik Galina Pavlovna** – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Dudchik@belstu.by

**Glinkskaya Anna Anatol'yevna** – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@mail.ru

**Velikanova Irina Alekseevna** – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Welira@tut.by

Поступила 29.02.2016