

УДК 537.622

А. А. Глинская, Л. А. Башкиров, И. А. Великанова, Г. С. Петров
Белорусский государственный технологический университет

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$)

Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы на основе антиферромагнитного феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Установлены закономерности влияния изовалентного замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$). Показано, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ не превышает величины 0,05. Установлено, что по мере увеличения степени замещения происходит частичное разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов. При этом зарождение ферромагнитной фазы для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ наблюдается в большей степени, чем для $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Ключевые слова: твердофазный метод синтеза, феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, намагниченность, магнитная восприимчивость.

A. A. Glinskaya, L. A. Bashkirov, I. A. Velikanova, G. S. Petrov
Belarusian State Technological University

CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS
 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$)

Solid solutions based on antiferromagnetic bismuth ferrite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ were synthesized by solid-state reactions method. The regularities of influence of isovalent substitution in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ of Bi^{3+} ions by rare earth elements ions $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ on the crystal structure and magnetic properties of the resulting solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) were obtained. It is shown that in $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,15$) systems limiting degree of substitution of Bi^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ by $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ions does not exceed 0,05. It was found that with increasing degree of substitution a partial destruction of the antiferromagnetic and the emergence of the ferromagnetic state took place. It is evidenced by the presence of hysteresis in the field dependences of the specific magnetization of these samples. Thus nucleation of ferromagnetic phase for solid solutions $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ is observed to a greater extent than for $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Key words: solid-phase method, bismuth ferrite $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, X-ray diffraction, IR spectroscopy, magnetization, magnetic susceptibility.

Введение. Феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – важный функциональный материал, который может найти применение в качестве полупроводникового химического сенсора газов, катализатора окисления аммиака в NO в промышленном производстве азотной кислоты и др. [1–4]. В последнее время происходит увеличение числа работ, посвященных твердым растворам на его основе, что связано с обнаружением в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ свойств мультиферроика. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках (мультиферроиках), проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Это позволяет на основе этих соединений разрабатывать принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтрон-

ники, сенсоры магнитного поля, устройства записи и считывания информации и др. [5–6].

Следует отметить, что кристаллическая решетка $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоит из октаэдров FeO_6 , расположенных параллельно оси c , связанных с двойными тетраэдрами Fe_2O_7 . В структуре $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеется два различных положения четырех ионов железа Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+}(1)$ – занимает октаэдрическую позицию, а $\text{Fe}^{3+}(2)$ – тетраэдрическую позицию (рис. 1) [7]. В результате содержащая различные магнитные ионы железа $\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Fe}^{3+}(2)$ кристаллическая решетка может способствовать возникновению новых свойств.

В связи с этим в данной работе проведены исследования влияния изовалентного замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$).

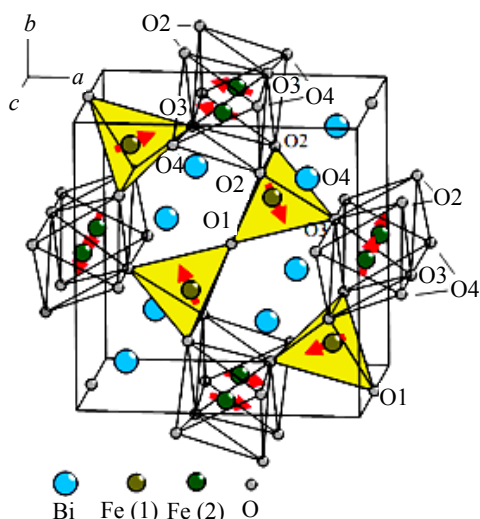


Рис. 1. Структура ячейки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Стрелками показано направление магнитного момента в антиферромагнитном состоянии [7]

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$), являющихся предметом исследования, проводили твердофазным методом из оксидов висмута, лантана, празеодима (Pr_6O_{11}), железа (Fe_2O_3) высокой чистоты. Все реактивы имели квалификацию «х. ч». Реактивный оксид лантана был предварительно обожжен при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с до-

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

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения.

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) полученных образцов при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокопольевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Результаты и их обсуждение. Данные рентгенофазового анализа полученного образца феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ показали, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является однофазным и имел орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. $Pbam$) с параметрами кристаллической решетки $a = 7,9595 \pm 0,0024 \text{ \AA}$; $b = 8,4297 \pm 0,0029 \text{ \AA}$; $c = 5,9912 \pm 0,0031 \text{ \AA}$; $V = 401,987 \pm 0,467 \text{ \AA}^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 7,9500 \text{ \AA}$; $b = 8,4280 \text{ \AA}$; $c = 6,0050 \text{ \AA}$; $V = 402,35 \text{ \AA}^3$) [8]. По мере увеличения степени замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} , Pr^{3+} происходит изменение параметров кристаллической решетки a , b , c , а также объема элементарной ячейки V (табл. 1).

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Степень замещения x	a , нм	b , нм	c , нм	c/a	V , нм ³
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$					
0	$0,7959 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5998 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0004$	$0,4025 \pm 0,0317$
0,05	$0,7960 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5994 \pm 0,0002$	$0,7530 \pm 0,0004$	$0,4023 \pm 0,0345$
0,1	$0,7956 \pm 0,0002$	$0,8434 \pm 0,0003$	$0,5997 \pm 0,0002$	$0,7538 \pm 0,0004$	$0,4024 \pm 0,0368$
0,2	$0,7968 \pm 0,0002$	$0,8435 \pm 0,0002$	$0,5997 \pm 0,0002$	$0,7526 \pm 0,0005$	$0,4031 \pm 0,0398$
0,3	$0,7967 \pm 0,0002$	$0,8444 \pm 0,0003$	$0,6005 \pm 0,0002$	$0,7537 \pm 0,0005$	$0,4040 \pm 0,0389$
0,4	$0,7959 \pm 0,0003$	$0,8436 \pm 0,0003$	$0,6000 \pm 0,0003$	$0,7537 \pm 0,0006$	$0,4028 \pm 0,0474$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [8]	0,7950	0,8428	0,6005		0,4024
$\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$					
0	$0,7959 \pm 0,0002$	$0,8432 \pm 0,0002$	$0,5998 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0004$	$0,4025 \pm 0,0317$
0,05	$0,7953 \pm 0,0003$	$0,8450 \pm 0,0003$	$0,5999 \pm 0,0003$	$0,7543 \pm 0,0006$	$0,4032 \pm 0,0474$
0,1	$0,7959 \pm 0,0003$	$0,8452 \pm 0,0003$	$0,6001 \pm 0,0003$	$0,7540 \pm 0,0006$	$0,4037 \pm 0,0473$
0,15	$0,7962 \pm 0,0003$	$0,8451 \pm 0,0004$	$0,6003 \pm 0,0003$	$0,7539 \pm 0,0006$	$0,4039 \pm 0,0475$
0,2	$0,7975 \pm 0,0003$	$0,8448 \pm 0,0003$	$0,6010 \pm 0,0002$	$0,7536 \pm 0,0006$	$0,4049 \pm 0,0470$

Таблица 2

Частоты полос поглощения ИК-спектров твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Соединение, $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$	Частоты полос поглощения валентных колебаний связей $\text{Fe}(2) - \text{O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$, cm^{-1}			Частоты полос поглощения деформационных колебаний связей $\text{Fe}(2) - \text{O} - \text{Fe}(2)$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7	Частоты полос поглощения деформационных колебаний связей $\text{O} - \text{Fe}(2) - \text{O}$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7	Частоты полос поглощения валентных колебаний связей $\text{Fe}(1) - \text{O}$ в октаэдрах $\text{Fe}(1)\text{O}_6$			
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$									
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	812	668	637	602	522	494	471	439	
$\text{Bi}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	669	639	605	530	496	474	441	
$\text{Bi}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	669	639	606	536	497	474	442	
$\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	640	606	538	498	475	444	
$\text{Bi}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	640	608	540	501	480	445	
$\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	671	641	610	559	502	480	446	
$\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$									
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	812	668	637	602	522	494	471	439	
$\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	667	637	604	534	497	472	441	
$\text{Bi}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	665	637	605	535	502	472	441	
$\text{Bi}_{1,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	663	638	606	534	499	473	441	
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$	813	660	638	607	536	499	473	442	

Показано, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,2$) предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} не превышает величины 0,05. Данные рентгенограмм исследуемых образцов указывали также на незначительное содержание в них примесной фазы BiFeO_3 , количество которой по мере увеличения степени замещения несколько возрастало.

Закономерные изменения частот полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, для образцов систем $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ свидетельствуют об образовании твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При замещении происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область (табл. 2), что является следствием уменьшения длин связей $\text{Fe} - \text{O}$, особенно в октаэдрах FeO_6 , и уменьшением углов $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$.

Показано, что при замещении ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и Pr^{3+} , имеющими значительно меньший размер, чем ионы Bi^{3+} , искажаются тетраэдры FeO_4 , что влечет за собой изменение энергии кристаллического поля, и, как следствие, изменение $3d$ -электронной конфигурации Fe^{3+} . Данное обстоятельство сказывается и на величине удельной намагниченности, которая по мере увеличения степени замещения растет, но при этом происходит не-

значительное смещение температуры Нееля T_N в низкотемпературную область. Так, для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, который является антиферромагнетиком, температура Нееля T_N равна 258 К. При введении ионов La^{3+} в кристаллическую решетку $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит смещение T_N в низкотемпературную область, и для $\text{Bi}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ она равна 246 К, а при дальнейшем увеличении степени замещения остается практически неизменной, и для $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 243$ К (рис. 2).

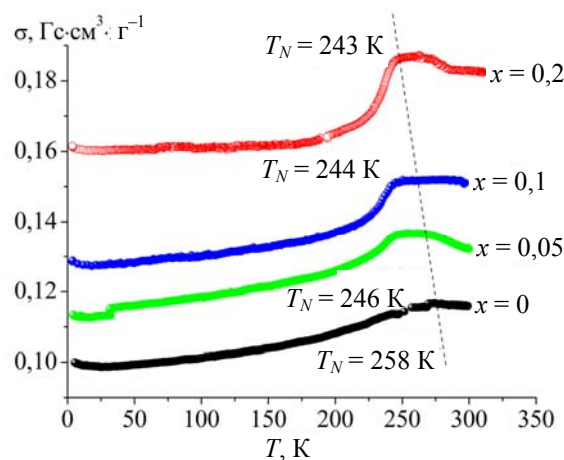


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma_{уд}$ для образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при различной степени замещения x

Аналогичное поведение наблюдается и для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,2$), например, для $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 250$ К, а при дальнейшем увеличении степени замещения остается практически неизменной, и для $\text{Bi}_{1,85}\text{Pr}_{0,15}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 252$ К. При этом максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости для всех твердых растворов размывается, что увеличивает ошибку при определении температуры Нееля.

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К указывают на наличие в образцах отрицательного обменного взаимодействия, приводящего к антиферромагнитному расположению магнитных моментов двух подрешеток (октаэдрических и тетраэдрических), в которых расположены ионы Fe^{3+} . По мере увеличения степени x замещения происходит частичное разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов (рис. 3, вставка).

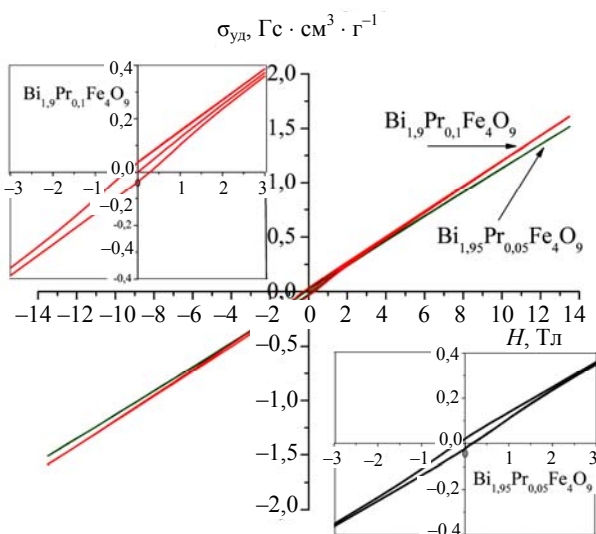


Рис. 3. Полевая зависимость удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) твердых растворов $\text{Bi}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температуре 300 К

Следует отметить, что при изменении знака магнитного поля на обратный при температуре 5 К небольшая петля гистерезиса наблюдается только для твердых растворов $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_4\text{O}_9$, что свидетельствует о слабом ферромагнетизме основной фазы данных образцов, а при температуре 300 К кривые размагничивания для исследованных образцов показывают отсутствие остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c . При этом для

образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ даже при небольшой степени замещения ($x = 0,05$) наблюдается петля гистерезиса (рис. 3), что указывает на более полное разрушение антиферромагнитного состояния при замещении ионов висмута Bi^{3+} ионами празеодима Pr^{3+} . Установлено, что по мере увеличения параметра x происходит возрастание величины остаточной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы (H_c): от $0,02 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $1,7 \text{ кЭ}$ соответственно для $\text{Bi}_{1,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ до $0,05 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ и $4,1 \text{ кЭ}$ соответственно для $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ (табл. 3).

Таблица 3

Величины удельной намагниченности в магнитном поле 14 Тл (σ_{14}), остаточной удельной намагниченности (σ_r) и коэрцитивной силы H_c при 50 и 300 К для ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Состав x	50 К			300 К		
	$\sigma_{14}, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$\sigma_r, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$H_c, \text{кЭ}$	$\sigma_{14}, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$\sigma_r, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$H_c, \text{кЭ}$
0,05	1,74	0,01	1,7	1,5	0,02	1,7
0,01	1,86	0,04	2,8	1,6	0,02	3,2
0,15	1,99	0,05	3,3	1,7	0,03	3,4
0,20	–	–	–	1,6	0,05	4,1

Закключение. Впервые твердофазным методом синтезированы твердые растворы на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в котором проведено частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов La^{3+} , Pr^{3+} значительно меньшего размера, чем ионы Bi^{3+} . По этой причине происходят изменения в кристаллической решетке, от симметрии которой во многом зависят косвенные обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению. Рентгенофазовый анализ исследованных образцов показал, что в системах $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ предельная степень замещения x ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} не превышает величины 0,05.

Показано, что при замещении ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и Pr^{3+} искажаются тетраэдры FeO_4 , что ведет за собой изменение энергии кристаллического поля, и, как следствие, $3d$ -электронная конфигурация Fe^{3+} изменяется. Данное обстоятельство сказывается на величине удельной намагниченности, которая по мере увеличения степени замещения растет, но при этом происходит незначительное смещение температуры Нееля T_N в низкотемпературную область.

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для ферритов

$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К показывают, что частичное изovalентное замещение ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} , Pr^{3+} приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образ-

цов. При этом зарождение ферромагнитной фазы для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ наблюдается в большей степени, чем для $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Таким образом, по мере уменьшения радиуса замещающего иона и при увеличении степени замещения происходит разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния.

Литература

1. Ruan Q.-J., Zhang W.-D. Tunable Morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation // *Journal Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 4168–4173.
2. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles / M. Zhang [et al.] // *Journal All. Comp.* 2011. Vol. 509. P. 809–812.
3. Газочувствительные датчики на основе ферритов висмута / А. С. Погосян [и др.] // *Журнал аналит. химии.* 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1349–1354.
4. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals / Q. Zhang [et al.] // *Journal Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 25241–25246.
5. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Advanced Materials.* 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
6. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук.* 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
7. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / M. N. Iliev [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. P. 024302-1–024302-8.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-025-0090.

References

1. Ruan Q.-J., Zhang W.-D. Tunable Morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation. *Journal Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, pp. 4168–4173.
2. Zhang M. [et al.]. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles. *Journal All. Comp.*, 2011, vol. 509, pp. 809–812.
3. Pogosyan A. S. [et al.]. Gas-sensitivity gauges on the basis of bismuth ferrite. *Zhurnal Analiticheskoy khimii* [Journal Analytical Chemistry], 1990, vol. 45, no. 7, pp. 1349–1354 (In Russian).
4. Zhang Q. [et al.]. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals. *Journal Phys. Chem. C.*, 2011, vol. 115, pp. 25241–25246.
5. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, pp. 2463–2485.
6. Pyatakov 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).
7. Iliev M. N. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 81, pp. 024302-1–024302-8.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*: Card № 00-025-0090.

Информация об авторах

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

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

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

Петров Геннадий Стефанович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: PetrovGS@belstu.by

Information about the authors

Glinskaya 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

Bashkirov Leonid Andreevich – DSc (Chemistry), 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

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

Petrov Gennadiy Stefanovich – 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: PetrovGS@belstu.by

Поступила 29.02.2016