

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

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. В последнее время происходит увеличение числа работ, посвященных изучению твердых растворов на его основе, что связано с обнаружением в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ свойств мультиферроика. 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 La^{3+} , Pr^{3+} на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$). Рентгенофазовый анализ показал, 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 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. 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 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 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 К 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 замещения происходит частичное разрушение антиферромагнитного и зарождение ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов.