

УДК 621.318.1

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО И ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ Bi^{3+} И Fe^{3+} НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

© 2016 г. А. А. Затюпо, Л. А. Башкиров, И. А. Великанова, Г. С. Петров, С. В. Шевченко

Белорусский государственный технологический университет, Минск

e-mail: zatsiupa@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2015 г.

Твердофазным методом при температуре 1073 К проведен синтез ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$. Рентгенофазовый анализ показал, что в $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} не превышает величины 0.05, а в $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ находится в диапазоне $0.05 < x < 0.1$. В интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0.86 Тл измерены удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость полученных образцов. Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К показывают, что частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и гетеровалентное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния.

Ключевые слова: феррит висмута, намагниченность, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.7868/S0002337X16040163

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является важным функциональным материалом, который может применяться в качестве полупроводникового химического сенсора газов, катализатора окисления аммиака в NO в промышленном производстве азотной кислоты [1–4], способного заменить дорогостоящие и дефицитные катализаторы. Недавно появились сведения о том, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ проявляет свойства мультиферроика (сегнетомагнетика), т.е. материала, в котором существует возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Это позволяет говорить о $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и твердых растворах на его основе как о перспективных материалах для создания принципиально новых приборов в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти и спинтроники, сенсоров магнитного поля и др. [5, 6]. До настоящего времени одним из наиболее исследованных 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 ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрической

температуры Кюри ($T_C = 1083$ К), что и определяет привлекательность BiFeO_3 для поиска новых материалов с высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре [5, 6]. Интерес к изучению свойств $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ связан с тем, что это соединение часто присутствует в качестве примесной фазы в синтезированных образцах феррита BiFeO_3 со структурой перовскита [5–7]. Исследования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ показали, что данное соединение является антиферромагнетиком с температурой Нееля T_N , равной 264 [1, 2, 4] или 260 К [8, 14]. При этом в ряде работ [4, 8] приводятся сведения о том, что в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, наряду с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Fe^{3+} , наблюдается слабый ферромагнетизм, который характерен для наноразмерных кристаллов этого феррита и зависит от способа его получения [9, 10].

К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о свойствах твердых растворов на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в котором проводилось бы частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами 3d-металлов, хотя проведенные подобные замещения в BiFeO_3 показали их перспективность при создании новых сегнетомагнитных материалов [6, 11].

В связи с этим в настоящей работе впервые синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, в которых проведено частичное изовалентное замещение в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} , а также гетеровалянтное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , изучены их кристаллическая структура, ИК-спектры, полевые и температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$), $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$) осуществляли твердофазным методом из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , путем обжига их смеси на воздухе при температуре 1073 К в течение 8 ч. Все реактивы имели квалификацию "х. ч.". Реактивный порошок La_2O_3 предварительно обжигали на воздухе в течение 2 ч при 1273 К.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 Advanced с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Параметры элементарной ячейки кристаллической структуры ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) полученных образцов при 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0.86 Тл измеряли в интервале температур 5–300 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$. Их анализ показал, что образец феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ являлся однофазным и имел орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. *Pbam*) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.7959 \pm 0.0002$ нм, $b = 0.8429 \pm 0.0003$ нм, $c = 0.5991 \pm 0.0003$ нм, $V = 0.4020 \pm 0.0004$ нм³, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 0.7950$ нм, $b = 0.8428$ нм, $c = 0.6005$ нм, $V = 0.4023$ нм³ [12]). Однако рентгенофазовый анализ образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ со степенью замещения $0.05 \leq x \leq 0.4$ (рис. 1а) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с $0.05 \leq x \leq 0.15$ (рис. 1б) показал, что в них присутствовала примесная фаза BiFeO_3 , количество которой постепенно возрастало при увеличении параметра x .

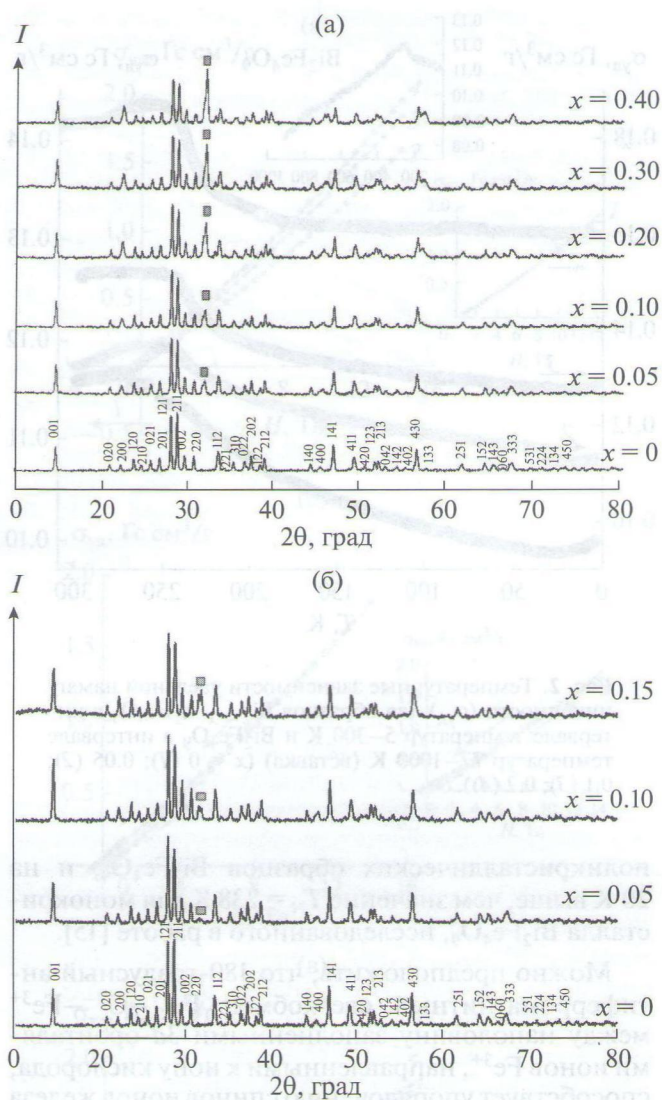


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (а), $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ (б) с различной степенью замещения x (квадратом помечена фаза BiFeO_3).

Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученные в магнитном поле 0.86 Тл вибрационным методом в интервале температур 5–300 К (рис. 2) и методом Фарадея в интервале температур 77–1000 К (рис. 2, вставка), хорошо согласуются между собой. Зависимости $\sigma_{\text{уд}}$ от T для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеют максимум, наиболее выраженный на графике зависимости, полученном в интервале 77–950 К.

Температура, отвечающая максимуму этих зависимостей, полученных в интервалах 5–300 и 77–950 К, составляет 258 К и отвечает температуре Нееля, при которой $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ переходит из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Эта величина T_N практически совпадает со значением 260 К, определенным в работах [8, 14] для

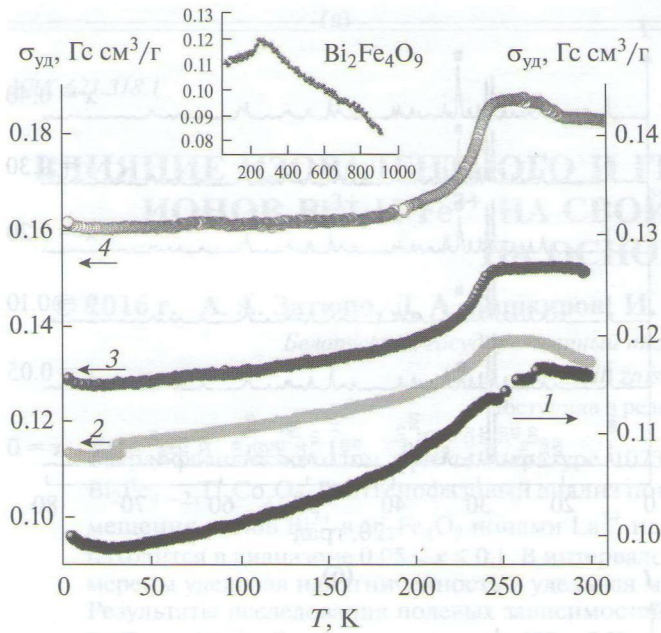


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале температур 5–300 К и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале температур 77–1000 К (вставка) ($x = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.2 (4)).

поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, и на 20 К выше, чем значение $T_N = 238$ К для монокристалла $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, исследованного в работе [15].

Можно предположить, что 180-градусный антиферромагнитный сверхобмен $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ между наполовину заполненными 3d-орбиталями ионов Fe^{3+} , направленными к иону кислорода, способствует упорядочению спинов ионов железа и установлению в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ сравнительно высокой температуры Нееля 258 К, которая, например, значительно выше значений для антиферромагнетика $\text{V}\text{Mn}_2\text{O}_5$ $T_N = 4.2$ К [16]. При 2.5%-ном замещении ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} ($x = 0.05$) происходит незначительное смещение T_N в низкотемпературную область, для твердого раствора $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ она составляет 246 К (рис. 2, кривая 2), а при дальнейшем увеличении параметра x остается практически неизменной, и для образца с $x = 0.2$ $T_N = 243$ К (рис. 2, кривая 4). При этом максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости размывается, что увеличивает погрешность определения температуры Нееля. Кроме этого, при увеличении параметра x наблюдается постепенный рост удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) исследуемых твердых растворов (рис. 2). Такое увеличение удельной намагниченности при замещении в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов висмута Bi^{3+} ионами лантана La^{3+} с меньшим ионным радиусом, чем у ионов висмута, вероятно, обусловлено искажением кристаллической

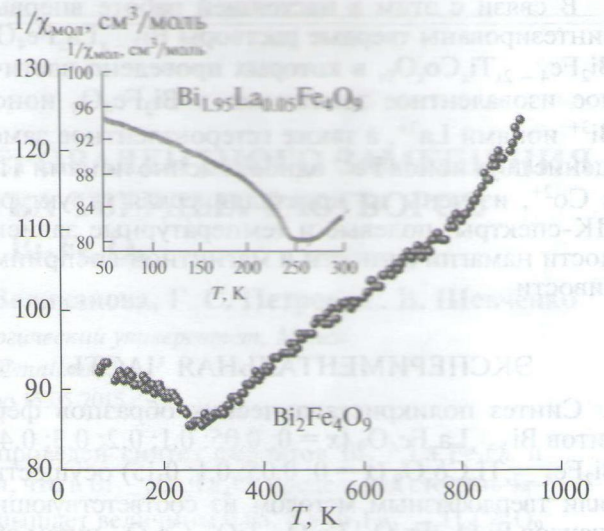


Рис. 3. Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале 77–950 К и для $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале температур 50–300 К (вставка).

структуры твердых растворов и изменением косвенных обменных взаимодействий $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$.

Зависимость $1/\chi_{\text{мол}}$ от T для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 3) является линейной в интервале температур 280–750 К, что свидетельствует о выполнении закона Кюри–Вейса, согласно которому температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости описывается уравнением (1):

$$\chi_{\text{мол}} = \frac{C_{\text{м}}}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где $C_{\text{м}}$ – молярная постоянная Кюри, Θ – постоянная Вейса (парамагнитная температура Кюри).

Для интервала температур 280–750 К методом наименьших квадратов получено уравнение линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}}$ от T ($1/\chi_{\text{мол}} = a + bT$), по коэффициентам a и b которого рассчитаны величины молярной постоянной Кюри $C_{\text{м}} = 20.325$ см³ К/моль и постоянной Вейса (парамагнитной температуры Кюри) $\Theta = -1468$ К, величина которой близка к значению $\Theta = -1433.7$ К, определенному в работе [17] для наноразмерных кристаллов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Величина и отрицательный знак постоянной Вейса и значение отношения $|\Theta|/T_N = 5.7$ удовлетворительно согласуются с соответствующими величинами для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, полученными в [14] ($\Theta = -1670$ К, $T_N = 238$ К, $|\Theta|/T_N = 7$).

Согласно теории молекулярного поля для двухподрешоточных антиферромагнетиков, величина

магнитной восприимчивости при температуре Нееля ($\chi_{\text{мол}, T_N}$) определяется уравнением (2):

$$\chi_{\text{мол}, T_N} = \frac{C_M}{T_N - \Theta} \quad (2)$$

Рассчитанная по уравнению (2) ($C_M = 20.325 \text{ (см}^3 \text{ К)}/\text{моль}$, $\Theta = -1468 \text{ К}$) величина $\chi_{\text{мол}, T_N}$ равна $11.78 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$, лишь на 12% больше величины, полученной экспериментально ($10.58 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$). Такое незначительное различие величин $\chi_{\text{мол}, T_N}$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2), а также отрицательный знак постоянной Вейса (парамагнитной температуры Кюри) и величина отношения $\frac{|\Theta|}{T_N} = 5.7$ указывают на наличие в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ отрицательного обменного взаимодействия, приводящего к антиферромагнитному расположению магнитных моментов двух подрешеток (октаэдрических и тетраэдрических), в которых расположены ионы Fe^{3+} . Подобное поведение характерно и для твердого раствора $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$, для которого величина $\chi_{\text{мол}, T_N}$, рассчитанная по уравнению (2) ($C_M = 10.2420 \text{ (см}^3 \text{ К)}/\text{моль}$, $\Theta = -552 \text{ К}$, $T_N = 246 \text{ К}$), составляет $12.84 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$, а отношение $\frac{|\Theta|}{T_N} = 2.3$.

Эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 3) в интервалах температур выполнения закона Кюри–Вейса рассчитан по формуле (3):

$$\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}} = 2.828 \sqrt{\frac{C_M}{4}}, \quad (3)$$

где $2.828 = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}}$; k_B – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; μ_B – магнетон Бора, $\frac{C_M}{4}$ – молярная постоянная Кюри в расчете на один моль ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Нами установлено, что в интервале температур 280–750 К эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}}$) в феррите $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ равен $6.37 \mu_B$ [19]. Эта величина практически совпадает с величиной $\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}} = 6.3(3) \mu_B$, определенной в работе [14] для поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в области температур выше $T_N = 238 \text{ К}$. Полученное значение $\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}}$ ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($6.37 \mu_B$) несколько больше теоретического значения эффективного магнитного момента свободных ионов Fe^{3+} ($5.92 \mu_B$), находящихся в высокоспиновом состоянии, рассчитанного по уравнению $\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}} = \sqrt{n(n+2)}$, где $n = 5$ – число неспаренных $3d$ -

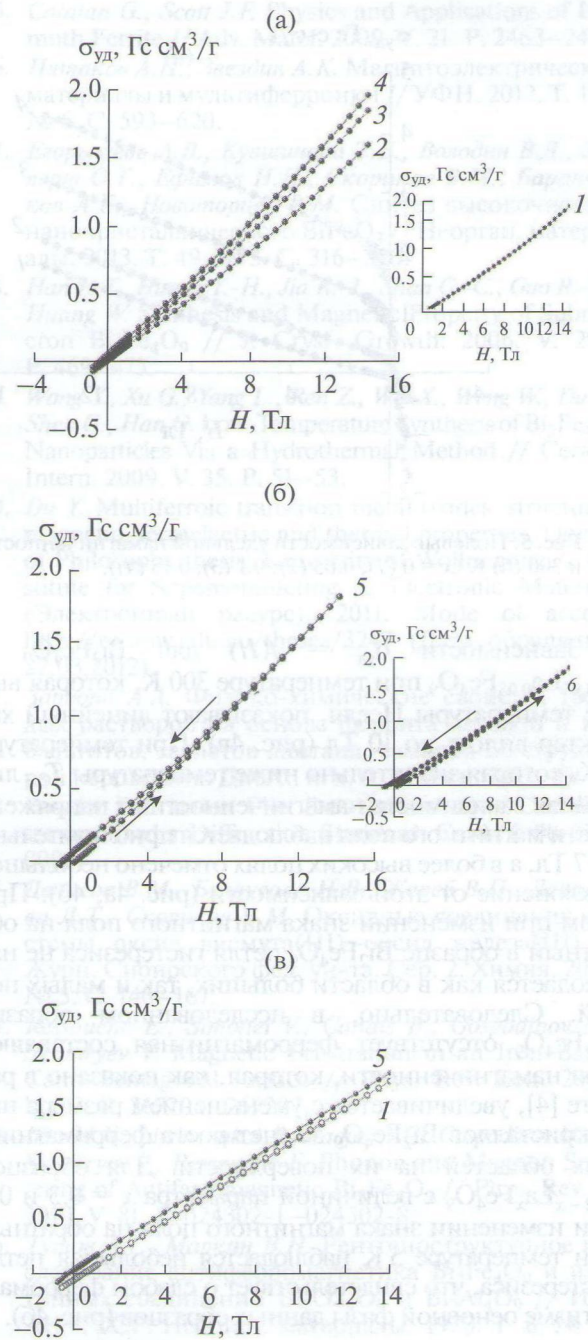


Рис. 4. Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 5 (а, б) и 300 К (в) ($x = 0$ (I); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.2 (4); 0.3 (5); 0.4 (6)).

электронов ионов Fe^{3+} . Для твердого раствора $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале температур 270–300 К величина $\mu_{\text{эф}, \text{Fe}^{3+}}$, полученная по линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}}$ от T (рис. 3, вставка), равна $4.53 \mu_B$, что указывает на то, что не все ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии.

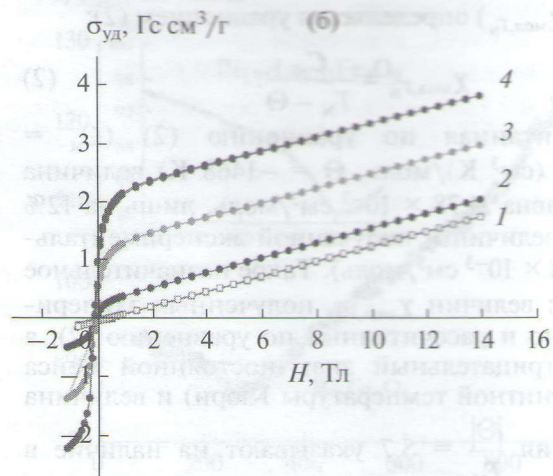
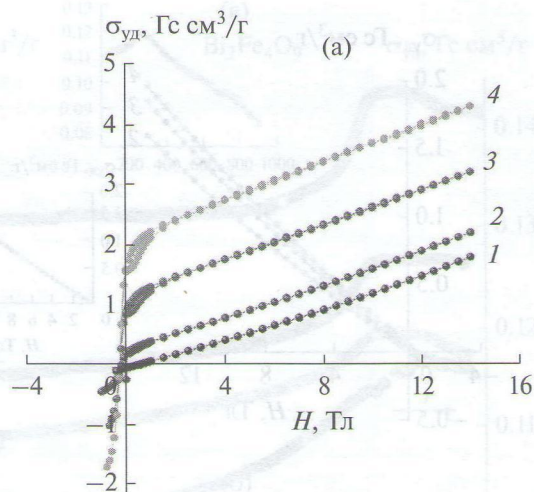


Рис. 5. Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 5 (а) и 300 (б) К ($x = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4)).

Зависимости $\sigma_{\text{уд}} = f(H)$ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температуре 300 К, которая выше температуры Нееля, показывают линейный характер вплоть до 10 Тл (рис. 4в). При температуре 5 К, которая значительно ниже температуры T_N , линейная зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля наблюдается приблизительно до 7 Тл, а в более высоких полях отмечено небольшое отклонение от этой зависимости (рис. 4а, 4б). При этом при изменении знака магнитного поля на обратный в образце $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ петля гистерезиса 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, которая, как показано в работе [4], увеличивается с уменьшением размера нанокристаллов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ за счет роста ферромагнитных областей на их поверхности. Для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ с величиной параметра $x = 0.3$ и 0.4 при изменении знака магнитного поля на обратный при температуре 5 К наблюдается небольшая петля гистерезиса, что свидетельствует о слабом ферромагнетизме основной фазы данных образцов (рис. 4б).

Полученные данные о характере зависимости удельной намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К указывают на частичное разрушение антиферромагнитной и зарождение ферромагнитной фазы в исследуемых образцах, содержащих ионы лантана La^{3+} .

Полевые зависимости удельной намагниченности для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ показывают (рис. 5), что гетеровалянтное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} в антиферромагнитном феррите висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ приводит к более полному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, чем

для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Об этом свидетельствует увеличение величины удельной самопроизвольной намагниченности σ_0 и остаточной намагниченности σ_r для образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$: от 0.33 и 0.24 Гс см³/г соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_9$ до 2.18 и 1.64 Гс см³/г 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 300 К кривые размагничивания для исследованных образцов показывают отсутствие остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c , которые наблюдаются для образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температуре 5 К. Например, величина коэрцитивной силы H_c для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ увеличивается с ростом степени замещения: от 190 для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_9$ до 215 кА/м для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.8}\text{Ti}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_9$ и 239 кА/м для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.7}\text{Ti}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_9$, а для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ со степенью замещения $0.05 \leq x \leq 0.2$ величина H_c равна нулю. Эти данные показывают, что зарождение ферромагнитной фазы в твердых растворах на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит в большей степени, если замещать два иона Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} по сравнению с замещением ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} . Следует отметить, что в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ отсутствует примесная фаза феррита кобальта CoFe_2O_4 , которая могла бы привести к увеличению намагниченности, как это наблюдалось в работе [18] при изучении магнитных свойств образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом при температуре 1073 К проведен синтез образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и

$\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$. Рентгенофазовый анализ показал, что в $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ предельная степень замещения ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} не превышает величины 0.05, а в $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ находится в диапазоне $0.05 < x < 0.1$. В интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0.86 Тл измерены удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость полученных образцов. Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 300 и 5 К показывают, что частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} и гетероваalentное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на полевых зависимостях удельной намагниченности этих образцов. При этом зарождение ферромагнитной фазы для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ наблюдается в большей степени, чем для $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Например, величина удельной намагниченности в поле 10 Тл (σ_{10}) при температуре 5 К для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ со степенью замещения $x = 0.05$ равна 1.65 Гс см³/г, а для твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ с $x = 0.05$ $\sigma_{10} = 1.07$ Гс см³/г. Установлено, что увеличение степени замещения x ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} приводит к увеличению доли ферромагнитной и уменьшению антиферромагнитной фазы в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$. На это указывает увеличение величины удельной самопроизвольной намагниченности σ_0 и остаточной намагниченности σ_r при 5 К образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$: от 0.33 и 0.24 Гс см³/г соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_9$ до 2.18 и 1.64 Гс см³/г соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.7}\text{Ti}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_9$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ruan Q.-J., Zhang W.-D. Tunable Morphology of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals for Photocatalytic Oxidation // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 4168–4173.
- Zhang M., Yang H., Xian T., Wei Z.Q., Jiang J.L., Feng Y.C., Liu X.Q. Polyacrylamide Gel Synthesis and Photocatalytic Performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 809–812.
- Погосян А.С., Абовян Г.В., Арутюнян В.М., Авакян П.Б., Мкртчян С.О. Газочувствительные датчики на основе ферритов висмута // *Журн. аналит. химии.* 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1349–1354.
- Zhang Q., Gong W., Wang J., Ning X., Wang Z., Zhao X., Ren W., Zhang Z. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 25241–25246.
- Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2463–2485.
- Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *УФН.* 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.
- Егорышева А.В., Кувшинова Т.Б., Володин В.Д., Эллерт О.Г., Ефимов Н.Н., Скориков В.М., Баранчиков А.Е., Новоторцев В.М. Синтез высокочистого нанокристаллического BiFeO_3 // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 3. С. 316–320.
- Han J.-T., Huang Y.-H., Jia R.-J., Shan G.-C., Guo R.-Q., Huang W. Synthesis and Magnetic Property of Submicron $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ // *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 294. P. 469–473.
- Wang Y., Xu G., Yang L., Ren Z., Wei X., Weng W., Du P., Shen G., Han G. Low-Temperature Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Nanoparticles Via a Hydrothermal Method // *Ceram. Intern.* 2009. V. 35. P. 51–53.
- Du Y. Multiferroic transition metal oxides: structural, magnetic, ferroelectric and thermal properties, Doctor of Philosophy thesis, University of Wollongong // Institute for Superconducting & Electronic Materials (Электронный ресурс). 2011. Mode of access: <http://ro.uow.edu.au/theses/3247> (Дата обращения 22.03.2012).
- Затюно А.А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурной перовскита: Дис. ... к. х. н. Минск, 2013. 196 с.
- Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-025-0090.
- Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П., Денисова Л.Т., Скориков В.М. Оксидные соединения системы оксид висмута(III)–оксид железа(III) // *Журн. Сибирского фед. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2012. № 5. С. 146–167.
- Ressouche E., Simonet V., Canals B., Gospodinov M., Skumryev V. Magnetic Frustration in an Iron Based Cairo Pentagonal Lattice // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 267204–267207.
- Iliev M.N., Litvinchuk A.P., Hadjiev V.G., Gospodinov M.M., Skumryev V., Ressouche E. Phonon and Magnon Scattering of Antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 024302-1–024302-8.
- Туттов А.Г., Маркин В.Н. Рентгеноструктурное исследование антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и изотипных соединений $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1970. Т. 6. № 11. С. 2014–2017.
- Park Tae-Jin, Papaefthymiou G.C., Moodenbaugh A.R., Mao Y., Wong S.S. Synthesis and Characterization of Submicron Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Cubes // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 2099–2105.
- Затюно А.А., Башкиров Л.А. Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроиков системы BiFeO_3 – LaCoO_3 // *Молодежь в науке – 2012: прил. к журн. “Весті НАН Беларусі”.* Ч. 1. Сер. Химических наук. 2012. С. 22–27.
- Затюно А.А., Башкиров Л.А., Троянчук И.О., Петров Г.С., Галас А.И., Лобановский Л.С., Труханов С.В., Сирота И.М. Намагниченность, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в феррите $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 6. С. 658–662.