

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

А. А. Затуло, аспирант (БГТУ); **Л. А. Башкиров**, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
Т. А. Шичкова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

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 РАЗНЫХ МЕТОДОВ

С использованием твердофазной и золь-гель технологии были синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$. Определены параметры их кристаллической решетки. В интервале температур 300–1050 К на воздухе исследованы температурные зависимости электропроводности и термического расширения полученных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$). Показано, что использование золь-гель технологии позволило снизить температуру и время синтеза. При этом полученные твердофазным методом образцы имели меньшее значение коэффициента термического расширения и удельной электропроводности.

Solid solutions of $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ system were synthesized using solid-state and sol-gel technology. The parameters of the crystal lattice were determined. Temperature dependences of electrical conductivity and thermal expansion of the samples $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$) were investigated in air in the temperature range 300–1050 K. It is shown that usage of sol-gel technology allowed to reduce the temperature and time of synthesis. At the same time the samples prepared by solid-state method had a lower coefficient of thermal expansion and electrical conductivity.

Введение. Мультиферроики, т. е. материалы, в которых сочетаются как ферромагнитные, так и сегнетоэлектрические свойства, представляют большой интерес для создания новых магнитоэлектрических материалов, в которых электрическими свойствами можно управлять с помощью магнитного поля и, наоборот, осуществлять модуляцию магнитных свойств электрическим полем. Это позволяет говорить о том, что сегнетомагнетики с большой величиной магнитоэлектрического эффекта могут найти применение в различных областях сенсорной электроники, для создания устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, а также являются перспективными не содержащими токсичного свинца пьезоэлектрическими материалами с низкой температурой спекания [1–5].

Наиболее известным среди мультиферроиков является BiFeO_3 , в котором происходит дипольное упорядочение вблизи 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при ≈ 640 К, что открывает возможности применения данного материала при комнатной температуре [6, 7]. Более того, на его основе могут быть изготовлены разнообразные твердые растворы, что еще больше расширяет значимость данных соединений. Однако приготовление керамического однофазного BiFeO_3 несколько затруднено, поскольку на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ значительные области занимают еще два бинарных соединения – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [8, 9].

В связи с этим в данной работе проведены исследования физико-химических свойств твердых растворов ферритов-кобальтитов висмута-лантана $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, образованных в ре-

зультате одновременного изовалентного замещения в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и эквивалентного количества ионов железа Fe^{3+} ионами Co^{3+} , полученных с использованием золь-гель технологии и твердофазным методом (ТФМ).

Методика эксперимента. Для синтеза поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$) методом твердофазных реакций использовали оксиды Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 и Co_3O_4 . Оксид лантана La_2O_3 предварительно был прокален на воздухе при температуре 1000°C в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи на протяжении 30 мин в планетарной мельнице Pulverizette 6 с добавлением этанола. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали при 800°C на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм². Условия синтеза на воздухе в зависимости от состава образцов варьировались в широких пределах: $T_1 = 800^\circ\text{C}$ (8 ч), $T_2 = 830^\circ\text{C}$ (30 мин) для образцов $x = 0; 0,05; 0,1$ и $T_2 = 1150^\circ\text{C}$ (2 ч) для $x = 1,0$.

Для получения ферритов-кобальтитов висмута-лантана $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$) по золь-гель технологии использовалась разработанная ранее методика получения твердых растворов манганитов со структурой перовскита [10]. Порошки, полученные золь-гель методом (ЗГМ), подвергались прессованию в таблетки и обжигу на воздухе при температурах: $T_1 = 650^\circ\text{C}$ (2 ч), $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (0,5 ч) для $x = 0$,

$T_2 = 800^\circ\text{C}$ (0,5 ч) для $x = 0,05$, $T_2 = 820^\circ\text{C}$ (0,5 ч) для $x = 0,1$, $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ (2 ч) для $x = 1,0$.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Электропроводность измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1000 К четырехконтактным методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4$ мм путем вжигания серебряной пасты.

Термическое расширение образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1000 К при помощи кварцевого dilatометра в динамическом (скорость нагрева и охлаждения $3\text{--}5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) режиме.

Результаты и их обсуждение. В литературе широко представлены результаты исследования твердых растворов двойных систем $\text{BiFeO}_3 - \text{LnFeO}_3$ (Ln – редкоземельный элемент), в которых BiFeO_3 и LnFeO_3 имеют ромбоэдрическую и орторомбическую структуру перовскита соответственно. В системе $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ оба компонента имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Рентгенограммы образцов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ (рис. 1), полученных методом твердофазных реакций при температуре синтеза $T_1 = 800^\circ\text{C}$ (8 ч), $T_2 = 830^\circ\text{C}$ (30 мин) при $x = 0; 0,05; 0,1$ и $T_2 = 1150^\circ\text{C}$ (2 ч) при $x = 1,0$, показали, что данные твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ имели ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки перовскита. Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризовалась следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 3,963 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89^\circ 44'$, что согласуется с литературными данными [11]. При этом на рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$) присутствовали примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, количество которых для образца BiFeO_3 составляло $\approx 5\%$. При увеличении степени замещения x содержание фаз муллита ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) и силленита ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) немного повышается, что свидетельствует о термической неустойчивости $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ и сложном механизме протекания твердофазных реакций в системах на основе феррита висмута, имеющего температуру плавления ($T = 950^\circ\text{C}$) значительно меньше температуры плавления второго компонента системы LaCoO_3 (1600°C) [12].

Результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$), полученных по золь-гель технологии, показали, что

кристаллизационные процессы в порошках ксерогелей начинаются уже при термообработке их в течение 2 ч при 650°C , о чем свидетельствует появление на рентгенограммах размытых рефлексов, соответствующих по положению рефлексам основной фазы синтезированных твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (рис. 2). Однако образцы со степенью замещения $x = 0,05$ и $0,1$ также имели примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, количество которых было незначительным по сравнению с соответствующими образцами, полученными твердофазным методом.

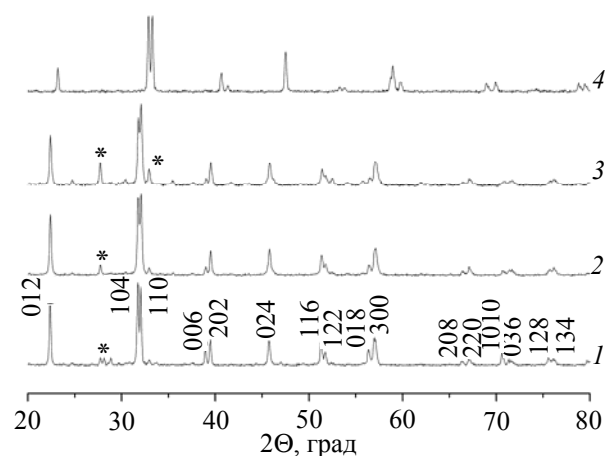


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных твердофазным методом, при различных значениях x :
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 1,0;
* – фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

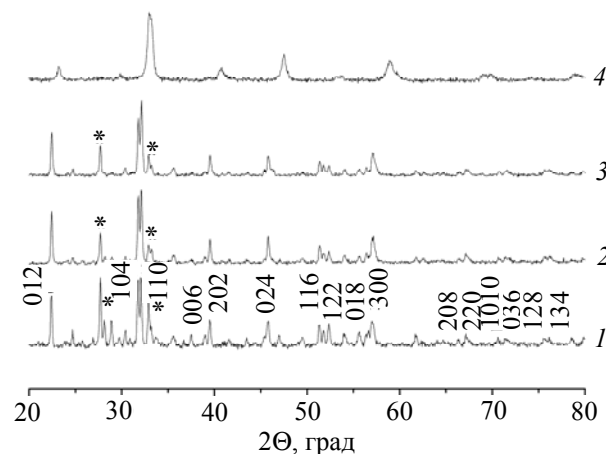


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом, при различных значениях x :
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 1,0;
* – фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 1,0$), полученные золь-гель методом при температуре 650°C , в дальнейшем были дополнительно обожжены при температуре выше 650°C . Такая термообработка по-разному отра-

зилась на фазовом составе образцов. Так, например, обжиг при 800°C (30 мин) образца с $x = 0,05$ и при 820°C (30 мин) образца с $x = 0,1$ привел к существенному уменьшению содержания в них примесей. Для образца, соответствующего по составу чистому ферриту висмута ($x = 0$), после термообработки при 750°C (30 мин) дифрактограммы показали увеличение количества примесей и уменьшение содержания основной фазы. Вероятно, образование феррита висмута начинается при температуре $T < 650^\circ\text{C}$, а при $T > 650^\circ\text{C}$ происходит разложение BiFeO_3 с образованием примесных фаз. Термообработка порошков, соответствующих кобальтиту лантана LaCoO_3 ($x = 1$), уже при 650°C (2 ч) позволила получить чистую фазу ромбоэдрически искаженного перовскита (рис. 2). Таким образом, при синтезе образцов ферритов-кобальтитов висмута-лантана $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ по золь-гель технологии происходит снижение температуры и времени синтеза по сравнению с твердофазным методом их получения из соответствующих оксидов металлов.

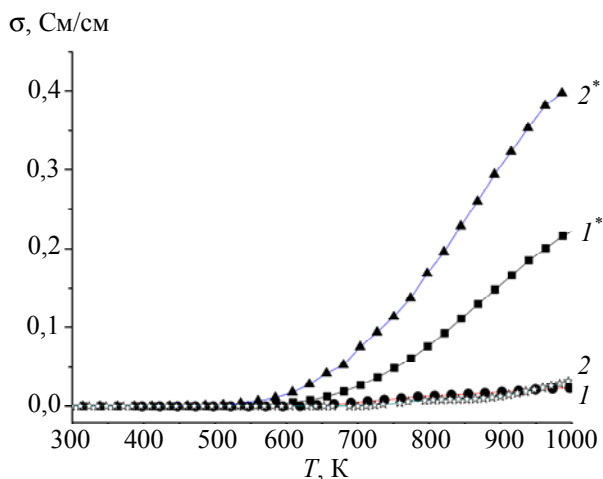


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности (σ) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных твердофазным (1, 2) и золь-гель (1^* , 2^*) методами, при различных значениях x : $1, 1^* - 0,05$; $2, 2^* - 0,1$

Результаты измерений удельной электропроводности (рис. 3) показали, что σ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в интервале температур 300–1000 К растет экспоненциально с повышением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. Увеличение степени замещения x ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} также приводит к постепенному повышению значения σ . При этом значения σ для образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, полученных с использованием золь-гель метода, несколько выше, чем для соответствующих образцов ферритов-кобаль-

титов висмута-лантана, синтезированных методом твердофазных реакций. Например, при температуре 850 К удельная электропроводность образца $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ увеличивается от $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для образца, синтезированного методом твердофазных реакций, до $11,08 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для соответствующего твердого раствора, полученного по золь-гель технологии (рис. 3, кривые 1, 1^*). Кроме того, образцы твердых растворов, полученные золь-гель методом, имеют меньшее значение энергии активации электропроводности (рис. 4, табл. 1). Это может свидетельствовать о более высокой концентрации носителей заряда в данных образцах.

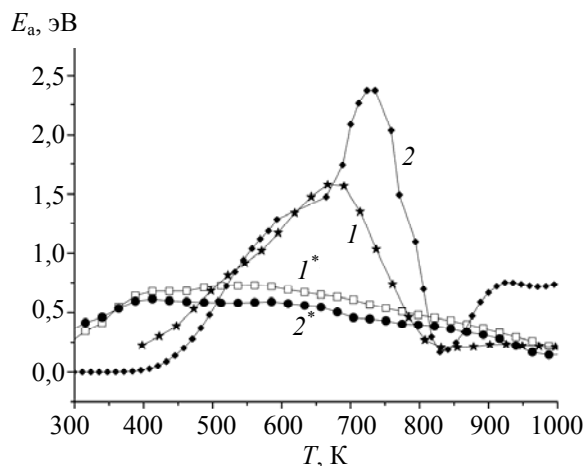


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_a) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных твердофазным (1, 2) и золь-гель (1^* , 2^*) методами, при различных значениях x : $1, 1^* - 0,05$; $2, 2^* - 0,1$

Таблица 1

Значения энергии активации электропроводности (E_a) в области промежуточных температур, рассчитанной по линейным участкам зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при x	E_a , эВ		ΔT , К	
	ЗГМ	ТФМ	ЗГМ	ТФМ
0	–	–	–	0,45
0,05	0,685	–	340–800	0,72
0,1	0,584	–	360–750	1,26
1,0	–	–	–	0,45

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l / l_0$ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом (рис. 5), показывают, что для всего интервала температур 300–1100 К наблюдается линейная зависимость $\Delta l / l_0 = f(T)$ для образцов со степенью замещения $x = 0$, 0,05 и 0,1. Подобное поведение прослеживается также и для образцов $x = 0$;

0,05 и 0,1, полученных твердофазным методом. Это может свидетельствовать об отсутствии каких-либо фазовых переходов в этих образцах в исследованном интервале температур. Для образца со степенью замещения $x = 1,0$ в интервале температур 300–1100 К зависимость $\Delta l / l_0 = f(T)$ носит нелинейный характер, что, вероятно, обусловлено переходом ионов кобальта из низко- в промежуточно и/или высокоспиновое состояние, сопровождающимся увеличением объема элементарной ячейки.

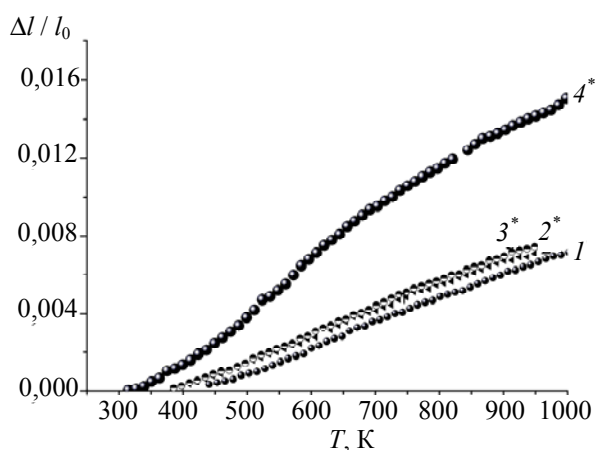


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l / l_0$ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных твердофазным (1) и золь-гель (2*, 3*, 4*) методами, при различных значениях x : 1 – 0; 2* – 0,05; 3* – 0,1; 4* – 1,0

Таблица 2

Средние линейные коэффициенты термического расширения (α) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в области низких, промежуточных и высоких температур (α_1 , α_2 , α_3 соответственно) и интервалы температур ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 для низко-, промежуточно- и высокотемпературных линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0$ от T соответственно

x	$\alpha_1 \cdot 10^6$, К ⁻¹	ΔT_1 , К	$\alpha_2 \cdot 10^6$, К ⁻¹	ΔT_2 , К	$\alpha_3 \cdot 10^6$, К ⁻¹	ΔT_3 , К
0 ТФМ	–	–	11,8	415– 955	–	–
0,05 ЗГМ	–	–	13,2	385– 900	–	–
0,05 ТФМ	–	–	10,7	380– 890	–	–
0,1 ЗГМ	–	–	13,8	398– 866	–	–
0,1 ТФМ	–	–	11,6	330– 740	–	–
1,0 ЗГМ	18,9	340– 440	29,3	510– 680	19,7	715– 930
1,0 ТФМ	17,7	300– 430	24,2	450– 700	21,6	710– 1070

Величины среднего линейного коэффициента теплового расширения (α) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, рассчитанные для интервалов температур, в которых наблюдается линейная зависимость $\Delta l / l_0$ от T , приведены в табл. 2. В данной таблице указаны также протяженности интервалов температур (ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3), для которых наблюдается линейная зависимость $\Delta l / l_0$ от T . Значения среднего коэффициента линейного теплового расширения исследованных твердых растворов, полученных с использованием золь-гель технологии, оказались несколько выше, чем для соответствующих образцов, синтезированных методом твердофазных реакций.

Заключение. С использованием твердофазной и золь-гель технологии были синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$. Разработанная золь-гель технология получения прекурсоров позволила снизить температуру и уменьшить время синтеза твердых растворов на основе феррита висмута, получить при этом образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с небольшим количеством примесных фаз. Однако в образце BiFeO_3 , полученном золь-гель методом, содержание примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ было более значительным, чем для феррита висмута, синтезированного твердофазным методом. По результатам исследований было показано, что значения удельной электропроводности и линейного коэффициента термического расширения для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, полученных золь-гель методом, оказались несколько выше, а энергия активации электропроводности меньше, чем для соответствующих образцов, синтезированных методом твердофазных реакций.

Работа выполнена в рамках задания 1.02 ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике».

Литература

- Звездин, А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 4. – С. 465–470.
- Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / И. О. Троянчук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89, вып. 4. – С. 204–208.
- Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ / А. А. Амиров [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С. 684–692.

4. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
5. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоизмерная – соизмерная фаза» в мультиферроике типа BiFeO_3 / А. Г. Жданов [и др.] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 1. – С. 83–89.
6. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
7. Phase Transition, Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO_3 Ceramics / I. O. Troyanchuk [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94, Iss. 12. – P. 4502–4506.
8. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, вып. 11. – С. 1772–1776.
9. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 / M. S. Bernardo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 3047–3053.
10. Shichkova, T. A. Synthesis of $\text{Ln}_{1-x-y}\text{Me}'_x\text{Me}''_y\text{MnO}_3$ (Ln: La, Nd; Me' and Me'': Sr, Pb) solid solutions using sol-gel method / T. A. Shichkova, G. G. Emello, L. A. Bashkirov // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, № 2. – P. 350–354.
11. Оптические свойства керамики BiFeO_3 в диапазоне частот 0,3–30 ТГц / Г. А. Командин [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 4. – С. 684–692.
12. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

Поступила 01.03.2012