

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

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

**СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА
ВИСМУТА BiFeO_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА ДРУГИХ СТРУКТУР**

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивались в стехиометрических соотношениях согласно реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ и отжигались при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков подтвердил, что поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, обожженных при $T = 830^\circ\text{C}$ и при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, показали наличие следовых количеств примесных фаз – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. При более длительном времени обжига (4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$) синтезированы однофазные образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Однофазные образцы $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ получены обжигом при $T = 900^\circ\text{C}$ на протяжении 30 мин. Образец $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный при $T = 830^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, был однофазным. На рентгенограммах образцов, полученных при двух других режимах ($T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч и $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч), также отсутствовали рефлексы примесных фаз – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, но интенсивность рентгеновских линий была несколько ниже, что связано, очевидно, с близостью температур обжига к температурам плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C) и более длительным временем обжига.

Таким образом, разработан новый, достаточно технологичный метод синтеза твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) по реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, не приводящий к образованию примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Ключевые слова: замещенные мультиферроики, ферриты, твердофазный метод, твердые растворы, прекурсоры.

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

**SYNTHESIS OF MULTIFERROICS ON THE BASE OF BITHMUS FERRITE BiFeO_3
WITH THE STRUCTURE OF PEROVSKITE USING FERRITES OF OTHER
CRYSTAL STRUCTURES AS PRECURSORS AND THE OXIDE OF Bi_2O_3**

Solid solutions of substituted multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) were synthesized by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . For the synthesis of the multiferroics powders of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 oxide were mixed in a stoichiometric ratio according to the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ and calcined at different time-temperature regimes. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite. Diffractograms of the $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, calcined at $T = 830^\circ\text{C}$ and $T = 900^\circ\text{C}$ for 30 min, indicated trace amounts of impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 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. The single-phase samples $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had been product at $T = 830^\circ\text{C}$, 30 min. Diffractograms of the $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, calcined at $T = 830^\circ\text{C}$ for 4 h and $T = 900^\circ\text{C}$ for 4 h, not indicated impurity phases, but the reflexes' intensity was slightly lower possible because of the closeness of the melting points to the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) and BiFeO_3 (930°C) to the firing temperature and the longer firing time.

Thus we proposed a new method for preparation of substituted multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) in accordance with the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$. This method led to the production of the single-phase samples free from $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ anti-ferromagnetic and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ paramagnetic impurity phases.

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

Введение. На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ более 10 лет ведутся исследования сегнетомагнетиков (СМ), или мультиферроиков (МФ), – веществ, сочетающих в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность. Мультиферроики способны откликаться одновременно на воздействие электрического и магнитного полей, в результате чего в них имеет место магнитоэлектрический эффект (МЭ-эффект) – возникновение намагниченности M под действием электрического поля с напряженностью E и возникновение электрической поляризации P под действием магнитного поля с напряженностью H . Явление МЭ-эффекта интенсивно исследуется в различных научных лабораториях мира уже несколько десятков лет, поскольку оно открывает возможность преобразовывать магнитное упорядочение или разупорядочение непосредственно в электрический сигнал и на этой основе создавать материалы и устройства с уникальными функциональными характеристиками для ведения записи, передачи и хранения информации.

Наиболее перспективным МФ, способным найти широкое применение в различных электронных устройствах нового поколения, является феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита. Феррит висмута – одно из немногих веществ, которые сочетают электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри (T_C) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) составляет 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких пленках (50–500 нм) феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Однако у объемных образцов феррита висмута МЭ-эффект практически не наблюдается по причинам, обусловленным пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки антиферромагнетика BiFeO_3 [3].

Этой проблеме сопутствует другая, связанная с практической невозможностью получения чистого, свободного от нежелательных примесей феррита висмута. Феррит висмута термически нестабилен при температурах спекания, температура его инконгруэнтного плавления по данным разных авторов лежит в интервале от 920–950°C [4, 5]. К тому же концентрационный интервал существования фазы феррита 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 BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [1, 4] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез чистого феррита висмута. Достаточно высокая летучесть оксида Bi_2O_3 при температурах спекания оксидов также негативно влияет на процесс получения феррита висмута BiFeO_3 , приводя к нарушению стехиометрического соотношения реагентов и образованию примесной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 .

Таким образом, при разработке методик синтеза феррита BiFeO_3 керамическим методом и установлении возможных путей улучшения его магнитоэлектрических свойств (переход от тонких пленок к объемным образцам) необходимо решать две задачи. Во-первых, найти способы получения МФ взаимодействием реагентов, отличных от оксидов соответствующих металлов. Во-вторых, провести определенное воздействие на структурные и магнитные параметры кристаллической решетки феррита висмута, приводящее к появлению МЭ-эффекта в объемных образцах вещества. В обзоре [5] отмечается, что улучшение магнитоэлектрических характеристик BiFeO_3 происходит в результате приложения к объемным образцам очень сильных магнитных полей или очень больших механических напряжений, что не может рассматриваться в качестве технологичного метода воздействия на антиферромагнитную и кристаллическую структуры феррита. Однако аналогичный результат можно получить путем частичного замещения ионов висмута и ионов железа ионами других металлов, т. е. путем перехода от чистого феррита BiFeO_3 к его твердым растворам. Показано, что введение в состав феррита висмута ионов других элементов является аналогом механического давления на кристаллическую решетку, которое определенным образом изменяет ее структуру и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [4]. Для замещения ионов Bi^{3+} чаще всего используются ионы редкоземельных элементов, замещение ионов Fe^{3+} проводят ионами переходных 3d-металлов (Cr, Ni, Co и др.). Поскольку ионы вводимых заместителей и ионы Fe^{3+} имеют близкие радиусы и сходное строение внешних электронных оболочек, можно ожидать, что частичное замещение ионов железа ионами переходных металлов должно способствовать расширению температурной области существования подобных непрерывных твердых растворов на основе феррита висмута и повышению термической устойчивости замещенного МФ.

Основная часть. Разработка твердофазных методик синтеза феррита висмута BiFeO_3 основывалась на поиске наиболее подходящих исходных реагентов, обеспечивающих отсутствие примесей в конечном продукте. При этом параллельно исследовались закономерности влияния одновременного изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 парами ионов: La^{3+} и Co^{3+} ; Pr^{3+} и Co^{3+} ; La^{3+} и Ga^{3+} и др. на кристаллическую структуру и электромагнитные свойства образующихся при таком замещении твердых растворов. Совокупность полученных результатов позволяет сделать определенные выводы относительно наиболее оптимального выбора как исходных реагентов для синтеза (так называемых прекурсоров), так и температурно-временного режима обжига реакционных смесей.

Поликристаллические образцы различных прекурсоров, которые использовались для получения замещенных МФ на основе феррита висмута, синтезировались предварительно из оксида висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х. ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре 1000°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 на протяжении 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 удаления спирта в течение 1–2 ч при температуре 100°C . Синтез прекурсоров осуществлялся в две стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре 800°C на протяжении 4 ч, затем их дробили, перемалывали до достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Данная методика синтеза прекурсоров обеспечивала более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с минимальным содержанием примесных фаз.

Подготовка реакционных смесей прекурсоров к процессу обжига с целью получения твердых растворов ферритов проводилась аналогичным образом, оптимальный температурно-временной режим обжига выбирался в каждом конкретном случае по итогам анализа получаемых результатов.

Идентификация образцов прекурсоров и твердых растворов осуществлялась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы

получали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2θ 20–80 град с использованием CuK_α -излучения пошаговым методом съемки. При этом использовались данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS).

Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Как уже отмечалось, синтез феррита висмута непосредственно из оксидов висмута и железа не может рассматриваться как удовлетворительный метод получения BiFeO_3 . В связи с этим нами была исследована возможность получения замещенного феррита висмута составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$) в двойной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров – феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 [6]. Предварительно прекурсоры получались спеканием соответствующих оксидов. Сопоставление полученных результатов с данными работы [7], в которой исследовались условия синтеза твердого раствора состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,5$) из оксидов соответствующих металлов, показало, что синтез этих твердых растворов из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 является более перспективным методом, поскольку дает возможность получения целевого продукта, содержащего меньшее количество примесных фаз по сравнению с образцами, полученными непосредственно из оксидов металлов. Кроме того, синтез из прекурсоров позволил снизить температуру спекания и продолжительность термообработки. В работе [6] нами была предложена схема возможного механизма односторонней и двусторонней диффузии ионов на границах раздела прекурсор $\text{BiFeO}_3 - \text{прекурсор PrCoO}_3$.

Дальнейшим развитием разрабатываемого направления получения перспективных сегнетомагнетиков на основе феррита висмута явилось исследование условий их твердофазного синтеза с использованием обогащенного висмутом парамагнитного прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ с оксидом железа по реакции

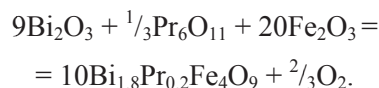


В работе [8] были выбраны наиболее оптимальные условия синтеза поликристаллических образцов BiFeO_3 : $T = 800^\circ\text{C}$ при времени 2 ч. При этом удалось снизить содержание примесных фаз – муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ от $\approx 5\%$ (синтез непосредственно из оксидов металлов [7]) до $\approx 3\%$.

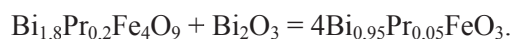
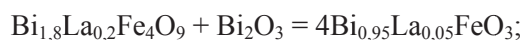
Анализ дифрактограмм показал [8], что синтезированные таким образом образцы феррита BiFeO_3 имели кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита.

Далее нами были исследованы условия синтеза кристаллических образцов твердых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ [9] и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ с использованием прекурсоров на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – замещенных ферритов составов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута Bi_2O_3 .

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



Вторая стадия – синтез мультиферроиков из полученных прекурсоров и оксида висмута:



Три последние реакции по своей сути являются аналогами процесса образования феррита висмута BiFeO_3 из муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 в соответствии с уравнением



Отличие заключается лишь в том, что в исходных прекурсорах ионы висмута частично замещены ионами редкоземельных элементов, в результате чего образуется конечный продукт с соответствующей степенью замещения. Возможности подобной схемы взаимодействия – синтеза твердых растворов на основе феррита висмута с использованием прекурсора, обогащенного железом, исследованы впервые.

На рис. 1 и 2 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 обжига.

Для сравнения на рис. 1 и 2 приведены также дифрактограммы незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [7].

Анализ дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ показал (рис. 1), что он имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного

при температуре 830°C в течение 30 мин и при температуре 900°C на протяжении 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. 1 эти рефлексы обозначены пунктирными овалами. При этом образец твердого раствора феррита висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный обжигом при температуре 900°C в течение 4 ч, является однофазным.

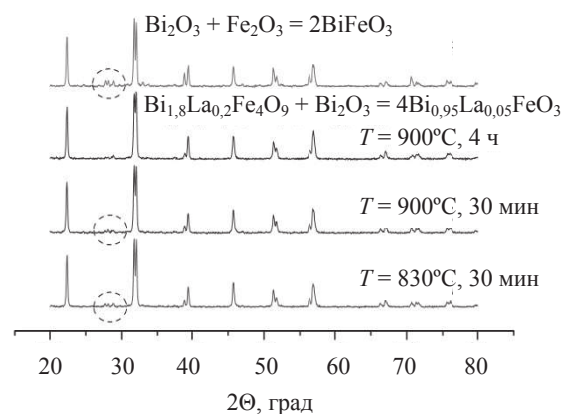


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

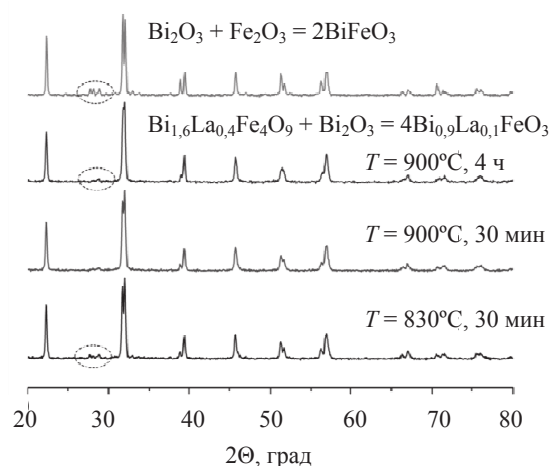


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Из анализа дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, представленных на рис. 2, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре 830°C на протяжении 30 мин и при температуре 900°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 круговые линии на рис. 2). Образец, синтезированный при температуре 900°C на протяжении 30 мин, является однофазным

и имеет ромбоэдрическую структуру. При увеличении времени обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдался переход от ромбической к орторомбической структуре.

Для синтеза образца феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ порошки прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 смешивали в стехиометрическом соотношении и обжигали при трех различных температурно-временных режимах: I – $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч; II – $T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч; III – $T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин.

На рис. 3 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенного мультиферроика $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, полученных при различных режимах термообработки.

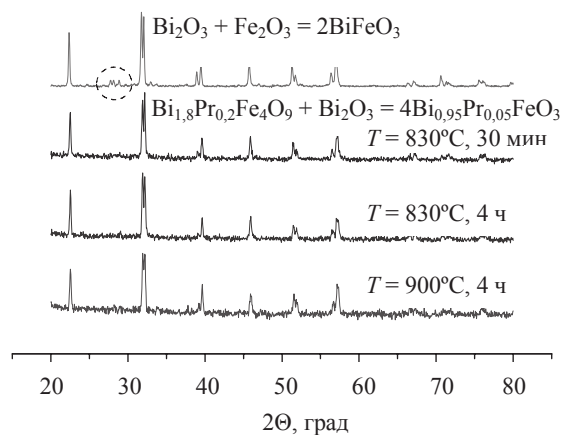


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Анализ дифрактограмм (рис. 3) показал, что все образцы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с этим на дифрактограммах образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, обожженных при различных температурно-временных режимах, отсутствовали следовые количества нежелательных примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Увеличение времени обжига до 4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$ и $T = 830^\circ\text{C}$ привело лишь к снижению интенсивности основных рентгеновских линий, что видно на представленных дифрактограммах (рис. 3). Очевидно, это связано как с тем, что процесс обжига проводился при температуре, близкой к температурам инконгруэнтного плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C), так и с продолжительным временем обжига. Сочетание высокой температуры и длительного времени обжига могло привести к так называемому предплавлению образца и соответствующим образом отразиться на структуре кристаллической решетки твердого раствора.

Для сравнения на рис. 3 приведена также дифрактограмма образца незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , полученного твердофазным методом из соответствующих оксидов [7], из которой следует, что в этом случае феррит висмута загрязнен примесными фазами. На дифрактограмме область их существования отмечена круговой пунктирной линией.

В таблице представлены рассчитанные нами параметры кристаллической решетки замещенных ферритов и незамещенного феррита BiFeO_3 .

Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного феррита BiFeO_3

Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 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
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364
$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин	3,952(8)	89,42	61,75
$T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч	3,951(4)	89,41	61,68
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,949(5)	89,45	61,60
BiFeO_3			
BiFeO_3 [7]	3,962(2)	89,433	62,19
BiFeO_3 [10]	3,9600	89,50	62,10

Закключение. Твердофазным методом синтезированы твердые растворы замещенных мультиферроиков составов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида Bi_2O_3 . Предварительно полученные из соответствующих оксидов висмута, лантана, празеодима и железа термообработкой при $T = 800^\circ\text{C}$ на протяжении 4 ч твердые растворы 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 $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ содержали незначительное количество примесной фазы феррита BiFeO_3 и имели кристаллическую структуру муллита.

Установлено, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов замещенного мультиферроика 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°C в течение 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного мультиферроика 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°C при менее продолжительном времени обжига – 30 мин. Синтез однофазного замещенного

мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута происходит при наименьших энергетических затратах – оптимальной является температура 830°C при выдержке реакционной смеси в течение 30 мин. При синтезе всех исследованных твердых растворов верхняя температура обжига исходной шихты лимитировалась температурами инконгруэнтного плавления муллита (960°C) и феррита висмута BiFeO_3 ($930\text{--}950^\circ\text{C}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков на основе феррита висмута 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 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Существенное снижение температуры и времени обжига реакционных смесей по сравнению с условиями твердофазного синтеза феррита висмута непосредственно из оксидов металлов и возможность получения свободных от примесей конечных продуктов позволяет считать описанный метод достаточно технологичным и перспективным.

Работа выполнена в рамках комплексного задания ГПНИ на 2016–2020 гг. «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии». Подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов».

Литература

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Epitaxial 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. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
5. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // *Инноватика и экспертиза*. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
6. 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 BiFeO_3 и PrCoO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 16–20.
7. Затыупо 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.
8. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затыупо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 44–46.
9. 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 из 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 Bi_2O_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2016. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 93–99.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-025-0090.

References

1. Makoed I. I. *Polucheniye i fizicheskiye svoystva mul'tiferroikov* [Preparation and physical properties of multiferroic]. Brest, BrGU Publ., 2009. 181 p.
2. Wang J., Neaton J. B., Zhen H. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
3. Zvezdin A. K., Pyatakov 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. 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).
5. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Innovations in functional materials. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, issue 1 (12), pp. 40–54 (In Russian).
6. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Kris'ko L. Ya. Synthesis of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ by means of solid-phase reactions method using BiFeO_3 and PrCoO_3 as precursors. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 16–20 (In Russian).
7. Zatyupo A. A. *Fiziko-khimicheskiye 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.

8. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis ferroelectromagnet BiFeO_3 using $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ as precursor and iron oxide Fe_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 44–46 (In Russian).

9. Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Glinskaya A. A., Velikanova I. A. 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 $\text{Bi}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ as precursors and bismuth Bi_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 93–99 (In Russian).

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 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

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@belstu.by

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

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

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@belstu.by

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

Dudchik Galina Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate 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

Поступила 26.04.2017