

*А.А. Затюно***СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$** *Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Мультиферроики, т.е. материалы, в которых сочетаются как ферромагнитные (антиферромагнитные), так и сегнетоэлектрические (антисегнетоэлектрические) свойства, представляют большой интерес для применений в датчиках различного типа, устройствах хранения и обработки информации, быстроразвивающейся спинтронике [1, 2]. Среди мультиферроиков наиболее известным материалом является феррит висмута BiFeO_3 , в котором происходит дипольное упорядочение вблизи 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при ≈ 640 К [3]. Однако широкому практическому его использованию препятствует низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный существованием пространственно-модулированной спиновой структуры. Одним из путей, позволяющих увеличить магнитоэлектрический эффект для BiFeO_3 , является частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов, т.е. за счет образования твердых растворов двойной системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LnFeO}_3$ (Ln – редкоземельный элемент), компоненты которой (BiFeO_3 и LnFeO_3) имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически и орторомбически искаженного перовскита [4]. В большинстве опубликованных работ проводится частичное замещение либо ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных или щелочноземельных металлов, либо ионов Fe^{3+} сегнетоактивными ионами Nb^{5+} , Ti^{4+} .

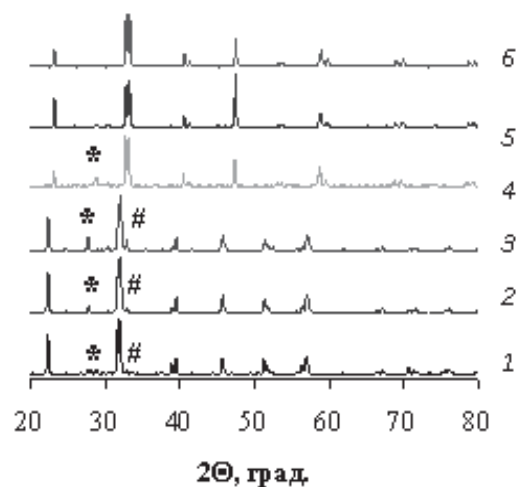
В настоящей работе впервые осуществлен синтез и исследованы кристаллическая структура, электропроводность и термо-ЭДС твердых растворов двойной системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$, компоненты которой имеют ромбоэдрически искаженную структуру перовскита.

Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 и Co_3O_4 . Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола 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. Известно, что синтез однофазных образцов BiFeO_3 является сложной задачей, поскольку необходимо учитывать как кинетику, так и термодинамику протекающих реакций. В связи с этим в зависимости от состава условия синтеза образцов на воздухе варьировались в широких пределах: $T = (870 - 1150)^\circ\text{C}$ и длительность от 10 мин до 8 ч. Чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехконтактным методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм путем вжигания серебряной пасты. Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300–1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин при градиенте температур 20–25 К на образцах размером 5×5×27 мм.

В системе $\text{BiFeO}_3\text{--LaCoO}_3$, согласно данным рентгенофазового анализа, установлено существование непрерывного ряда твердых растворов со структурой перовскита. Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой с параметрами $a=3,963 \text{ \AA}$ и $\alpha=89^\circ44'$, что хорошо согласуется с литературными данными [5]. На дифрактограммах образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$), кроме основной фазы на основе BiFeO_3 ромбоэдрически искаженного перовскита, и твердых растворов с $0,2 \leq x \leq 0,6$ со структурой орторомбически искаженного перовскита присутствовали примесные фазы типа $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и Fe_2O_3 (рисунок 1). Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита LaCoO_3 .

Результаты измерений удельной электропроводности (рисунок 2) показали, что удельная электропроводность (σ) керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в интервале температур 300 – 1100 К растет экспоненциально с увеличением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости, и при определенной температуре увеличивается при увеличении степени замещения x . Например, при температуре 850 К удельная электропроводность исследованных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ увеличивается от значения $\sigma=0,0104 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для образца с $x=0,1$ до $71,43 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для образца LaCoO_3 (рисунок 2, кривые 1, б). Были получены температурные зависимости энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанные по значениям производной $d \ln \sigma / dT^{-1}$ для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных температурах (рисунок 3).



* – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, # – Fe_2O_3

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,8; 5 – 0,9; 6 – 1,0

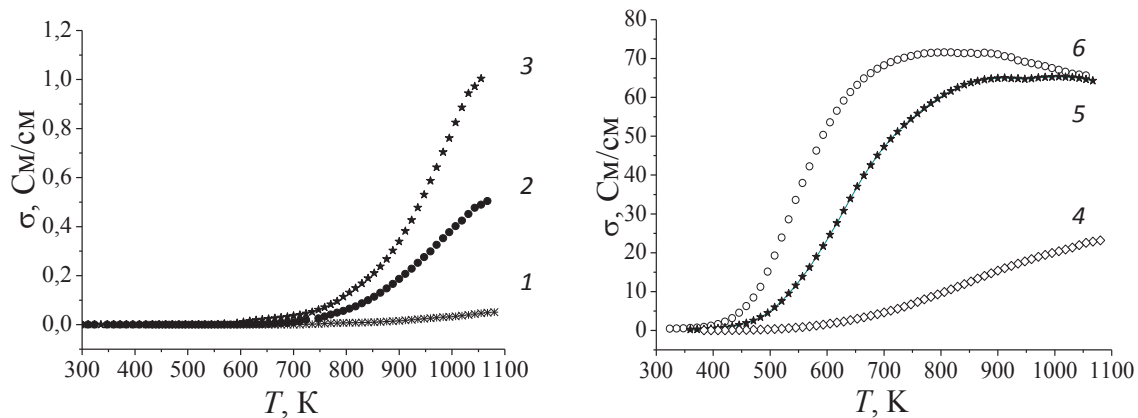


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности (σ) от T для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при x : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,8; 5 – 0,9; 6 – 1,0

Установлено, что зависимости E_A от T для всех исследуемых образцов проходят через максимум. Температура, при которой значение энергии активации является максимальным, для образца со степенью замещения $x=0,05$ равна 670 К, которая близка температуре Кюри ($T_c=643$ К) перехода феррита BiFeO_3 из антисегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Повышение степени замещения x до 0,1 приводит к увеличению температуры, отвечающей максимальному значению энергии активации электропроводности, до 740 К, что, вероятно, указывает на повышение сегнетоэлектрической температуры Кюри при замещении 10% ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и такого же количества ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} .

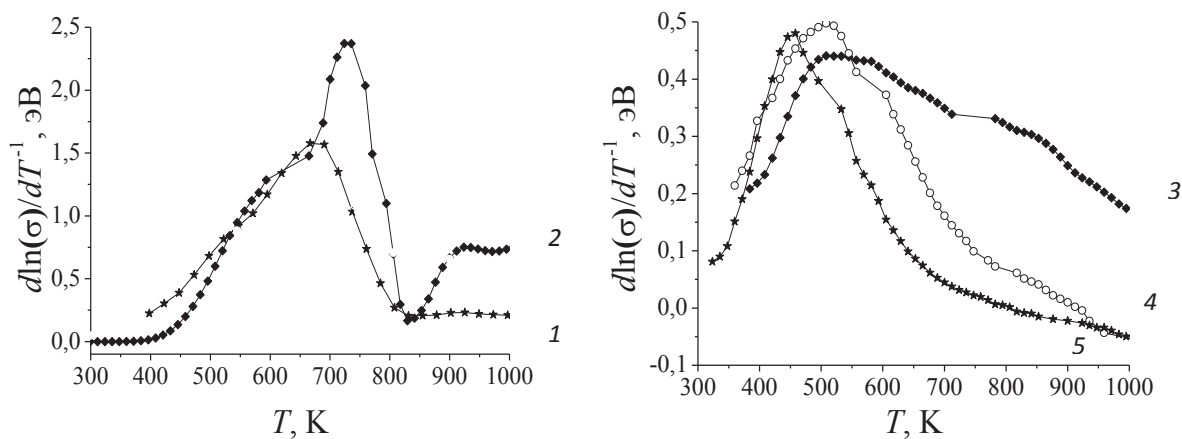


Рисунок 3– Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A) для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при x : 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 1,0

В твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со структурой LaCoO_3 при уменьшении степени замещения x от 1,0 до 0,8 происходит увеличение температуры максимума на зависимости E_A от T от 460 К для LaCoO_3 , которая отвечает температуре фазового перехода полупроводник-металл, до 520 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$.

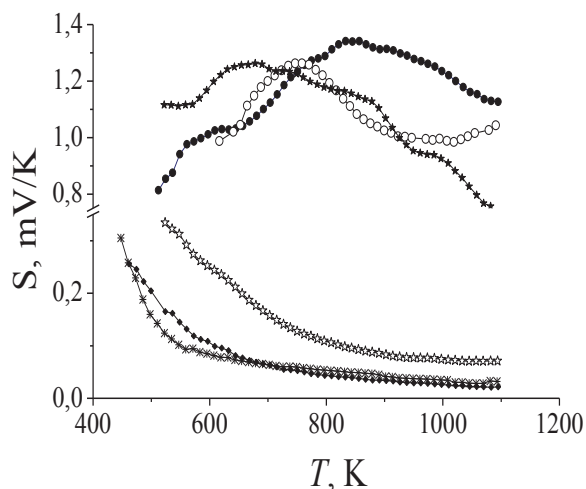


Рисунок 4 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,8; 5 – 0,9; 6 – 1,0

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС (S) для образцов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ в интервале температур 300 – 1100 К приведены на рисунке 4. Представленные температурные зависимости S показывают, что электропроводность всех исследованных образцов ферритов-кобальтитов лантана, висмута в интервале температур 300 – 1100 К является полупроводниковой p -типа.

Коэффициент термо-ЭДС образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,1; 0,2$) в интервале температур 400 – 1100 К сначала увеличивается, достигает максимального значения и затем уменьшается. При этом

частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} приводит к смещению положения такого максимума в сторону более низких температур. Для образцов при $x=0; 0,05; 0,1; 0,2$ максимум коэффициента термо-ЭДС расположен при температурах 833, 747, 678 К соответственно (рисунок 4). Коэффициент термо-ЭДС образца LaCoO_3 (рисунок 4, кривая 6) при увеличении температуры от 400 до 700 К уменьшается почти на порядок, и при дальнейшем увеличении температуры до 1100 К изменяется незначительно, что соответствует данным, приведенным в работе [6]. Аналогичное поведение наблюдалось и у образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,8; 0,9$). Температурные зависимости термо-ЭДС образцов с $x=0; 0,1; 0,2; 0,8; 0,9; 1,0$, полученные при нагревании и охлаждении, были одинаковыми, но несколько смещены друг относительно друга.

Выводы. Таким образом, установлено, что в системе $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ как со структурой ромбоэдрически искаженного ($0 \leq x \leq 0,1; 0,7 \leq x \leq 1,0$), так и орторомбически искаженного ($0,2 \leq x \leq 0,6$) перовскита. Однако все образцы содержали примесные фазы типа $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и Fe_2O_3 . Для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 0,2$ и $0,8 \leq x \leq 1,0$ проведено исследование электропроводности и термо-ЭДС.

Литературные источники

1. Кристаллическая структура и свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ / О.А. Новицкий [и др.] // Весці БДПУ. – 2008. - №3, сер. 3. – С.7 – 11.
2. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // УФН. – 2004. – Т.174, №4. – С. 465 – 470.
3. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / И.О. Троянчук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т.89, вып. 4. – С. 204 – 208.
4. 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.] // ФТТ. – 2009. – Т.51, вып. 6. – С.1123 – 1126.
5. О механизмах диэлектрической поляризации BiFeO_3 // И.И. Макоед // Веснік Брэсцкага універсітэта. – 1998. - №2. – С.44 – 49.
6. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LaCoO_3 / К. Knižek [et al.] // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47, № 2. – P. 213-220.

A.A. Zatsiupa

**SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF
SYSTEM BiFeO_3 - LaCoO_3**

Belarusian state technological university (BSTU), Minsk

Summary

In this paper synthesis of the solid solutions of BiFeO_3 – LaCoO_3 system is carried out for the first time crystal structure, electrical conduction as well as thermo-EMF of these solid solutions was investigated. It is found that in the above system are a continuous series of the solid solutions having rhombohedrally distorted (at $0 \leq x \leq 0,1$ and $0,7 \leq x \leq 1,0$) or orthorhombically distorted (at $0,2 \leq x \leq 0,6$) perovskite structure are formed. At dc electrical conduction and thermo-EMF were studied in air at 300 – 1100 K/ Energy activation of electrical conduction and thermo-EMF coefficient were calculated and discussed