

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

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА BiFeO_3

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. Установлены оптимальные температурные и временные режимы обжига, при которых синтезированные образцы были однофазными и не содержали примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных мультиферроиков. Исследованы ИК-спектры поглощения в зависимости от температуры и продолжительности обжига образцов. Измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 К и 700–1000 К.

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

I. A. Vialikanava, A. A. Glinskaya, G. P. Dudchik
Belarusian State Technological University

SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF PROPERTIES OF NEW MULTIFERROICS ON THE BASE OF BITHMUS FERRITE BiFeO_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. The optimal temperature-time syntheses regimes led to the production of the single-phase samples of the solid solutions were selected. The samples did not indicated impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase.

The microstructure, IR-spectra depending on the firing temperature and firing time and the temperature dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electrical conductivity of the obtained samples was measured at the temperature interval 360–520 K and 700–1000 K.

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

Введение. В предыдущих работах [1–5] представлены результаты исследований условий синтеза твердых растворов сегнетомагнетиков (СМ) на основе феррита висмута BiFeO_3 , которые проведены на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ (в настоящее время – кафедра физической, коллоидной и аналитической химии) в последние несколько лет. Как известно, феррит висмута способен откликаться на воздействие электрического поля, являясь сегнетоэлектриком, и одновременно про-

являет ферромагнитные свойства, намагничиваясь во внешнем магнитном поле в 10^{10} – 10^{11} раз сильнее диа- и парамагнетиков. Уникальность этого и подобного ему соединений заключается в том, что их намагниченность может вызываться электрическим полем, а электрическая поляризация возникает при приложении магнитного поля. Способность сочетать в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность – проявляется в

так называемом магнитоэлектрическом эффекте (МЭ-эффект). МЭ-эффект и соответствующие ему СМ, которые называются также мультиферроиками (МФ), интенсивно исследуются в различных научных лабораториях мира уже несколько десятков лет. Управляя магнитными свойствами МФ с помощью электрического поля (или наоборот, электрическими свойствами – магнитным полем), можно создавать устройства записи или считывания информации путем преобразования магнитного упорядочения или разупорядочения в МФ непосредственно в электрический сигнал. На этой основе возможно создавать материалы и устройства с уникальными функциональными характеристиками для ведения записи, передачи и хранения информации. Особого внимания заслуживает тот факт, что данный эффект способен возникать при воздействии на МФ стационарного электрического поля с постоянной напряженностью, что исключает тепловые (энергетические) потери, неизбежные при прохождении электрического тока через вещество.

Феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита, считается наиболее перспективным МФ, поскольку это одно из немногих соединений, в которых сочетание электрического и магнитного упорядочения наблюдается 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 [6]. При комнатных температурах в тонких (толщиной от десятков до сотен нанометров) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [7].

Однако исследование феррита висмута с целью установления оптимальных условий его синтеза и разработки на его основе материалов с требуемыми электромагнитными характеристиками оказалось связанным с целым рядом проблем, которые до настоящего времени не получили своего полного разрешения.

До сих пор не удалось наблюдать МЭ-эффект у объемных образцов феррита висмута по причинам, которые обусловлены пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки антиферромагнетика BiFeO_3 и подробно обсуждены в работе [8].

Другая проблема связана с физико-химической природой феррита висмута. Это соединение термически нестабильно. Известно несколько диаграмм плавкости для системы ок-

сид висмута Bi_2O_3 – оксид железа Fe_2O_3 , но ни одна из них не является однозначной. По данным различных авторов, например [9, 10], BiFeO_3 плавится с разложением в интервале от 920 до 950°C. Таким образом, спекание исходных смесей оксидов при высоких температурах принципиально нельзя считать результативным способом получения феррита висмута BiFeO_3 . К тому же взаимодействие оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [11, 12] сопровождается образованием двух сопутствующих фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Муллит по своему молярному составу содержит двукратный избыток железа по сравнению с висмутом, что можно выразить формулой $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, напротив, силленит содержит многократный (25 : 1) избыток висмута по сравнению с железом в соответствии с его брутто-формулой $25\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Так же, как и феррит висмута BiFeO_3 , муллит и силленит плавятся с разложением, но в отличие от самого феррита висмута с узким интервалом его существования концентрационные интервалы кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ весьма широки, что препятствует синтезу целевого продукта, свободного от примесей. Кроме того, оксид висмута Bi_2O_3 обладает достаточно высокой летучестью при температурах отжига, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения реагентов при синтезе BiFeO_3 . Наблюдающееся при этом обеднение исходной смеси висмутом способствует появлению примеси муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с его содержанием в BiFeO_3 .

Таким образом, синтез чистого феррита висмута твердофазным методом из стехиометрической смеси оксидов следует признать практически неосуществимой задачей из-за чрезвычайной сложности процессов, происходящих при непосредственном взаимодействии Bi_2O_3 и Fe_2O_3 при высоких температурах. Точный механизм этой твердофазной реакции до сих пор не выявлен. Поэтому вопрос о существовании и условиях образования в системе Bi_2O_3 – Fe_2O_3 феррита висмута BiFeO_3 , а также о возможных путях образования вторичных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ до настоящего времени обсуждается в литературе.

Следовательно, при разработке методик синтеза феррита BiFeO_3 , свободного от примесных фаз, и установлении возможных путей улучшения его магнитоэлектрических свойств (переход от тонких пленок к объемным образцам) необходимо решить две задачи. Первая задача – найти способ получения СМ взаимодействием реагентов, отличных от оксидов

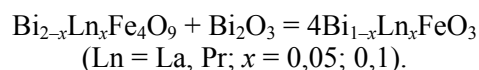
соответствующих металлов. Вторая задача – найти возможность такого воздействия на структурные и магнитные параметры кристаллической решетки феррита висмута, которые привели бы к появлению МЭ-эффекта в объемных образцах вещества. В обзоре [10] отмечается, что улучшение магнитоэлектрических характеристик BiFeO_3 происходит в результате приложения к объемным образцам очень сильных магнитных полей или очень больших механических напряжений. Однако эти воздействия на кристаллическую решетку BiFeO_3 нельзя признать технологичными. Поиск других способов воздействия на структуру феррита висмута показал, что частичное замещение ионов висмута и ионов железа ионами других металлов действует аналогично механическому давлению, т. е. определенным образом изменяет структуру решетки и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [9]. Для замещения ионов Bi^{3+} чаще всего используются ионы редкоземельных элементов, у которых ионные радиусы меньше ионного радиуса Bi^{3+} , что создает напряжения в кристаллической решетке, изменения в энергии кристаллического поля и $3d$ -электронной конфигурации Fe^{3+} и, как следствие, приводит к увеличению магнитного упорядочения [13]. Замещение ионов Fe^{3+} проводят ионами переходных $3d$ -металлов (Cr , Ni , Co).

Таким образом, разработка методов синтеза твердых растворов на основе феррита висмута в настоящее время считается перспективным путем улучшения его магнитоэлектрических свойств. На кафедре физической и коллоидной химии в течение ряда лет исследования возможности синтеза мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 проводились именно в этом направлении – изучались условия получения твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, где Ln – атом редкоземельного элемента, а также закономерности влияния изомольного замещения ионов висмута ионами редкоземельных элементов на кристаллическую структуру и свойства образующихся при этом твердых растворов.

Целью данной работы являлся синтез твердых растворов новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита и исследование ряда их физико-химических свойств: электропроводности, энергии активации электропроводности, ИК-спектров, микроструктуры. Твердые растворы получались путем эквимольного замещения части ионов Bi^{3+} в BiFeO_3 ионами La^{3+} и Pr^{3+} при взаимодействии оксида висмута Bi_2O_3 с предварительно синтезированными лантан-

и празеодимзамещенными твердыми растворами на основе антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Основная часть. В последних опубликованных по данному направлению работах [4, 5] представлены результаты разработанного нами метода синтеза замещенного феррита висмута путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 по реакции



Соответствующие прекурсоры на основе муллита синтезировались предварительно из оксидов 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 достаточной 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 позволила получить практически однофазные образцы твердых растворов составов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, свободные от примесных фаз [4, 5].

Подготовка реакционных смесей прекурсоров и оксида висмута к процессу обжига с целью получения твердых растворов ферритов выполнялась аналогичным образом, оптимальные температурно-временные режимы обжига выбирались в каждом конкретном случае по результатам анализа получаемых результатов.

Идентификация предварительно синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 проводилась путем рентгенофазового анализа. Дифрактограммы получали на рентгеновском ди-

фрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2θ 20–80 град с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения пошаговым методом съемки. При этом использовались данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDDJCPDS).

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

Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел 350–900 см^{-1} записывали в таблетированных с KBr («х.ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески исследуемых веществ составляла около 0,1% от массы таблетки (≈ 1 мг). Погрешность определения частот колебаний не превышала ± 2 см^{-1} .

Исследование однородности полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгенофлуоресцентного анализатора марки JED 22-01.

Электропроводность исследуемых образцов ферритов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 470–1090 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58. Температуру контролировали откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой с помощью вольтметра В7-58/1. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин. При максимальной температуре опыта образцы выдерживали 10–15 мин, а затем охлаждали. Перед проведением исследований на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоацетате) в течение 5 мин при температуре 1070 К. Энергия активации (E_A) электрической проводимости σ рассчитывалась на основании экспериментальной зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ в интервале температур 360–520 К и 700–1000 К.

Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков показал, что поликристаллические образцы замещенных ферритов висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, являлись одно-

фазными и свободными от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Для полученных образцов твердых растворов были рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового феррита висмута BiFeO_3 [5].

На рис. 1–5 представлены результаты электронно-микроскопического исследования твердых растворов на основе феррита висмута, синтезированных при различных температурно-временных режимах. Электронные микрофотографии даны для двух степеней увеличения – 500 и 1000.

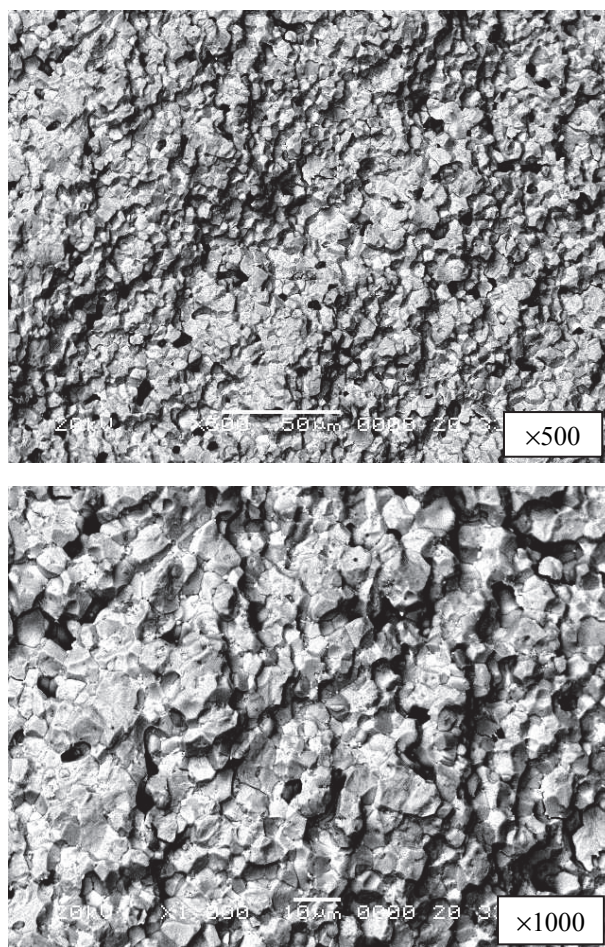


Рис. 1. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Рис. 1–5 подтверждают однофазность полученных образцов ферритов. Кроме того, рис. 3–5 свидетельствуют о том, что увеличение температуры и времени обжига реакционной смеси прекурсора и оксида висмута приводит к уменьшению пористости синтезированного продукта $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и к росту размеров зерен твердого раствора.

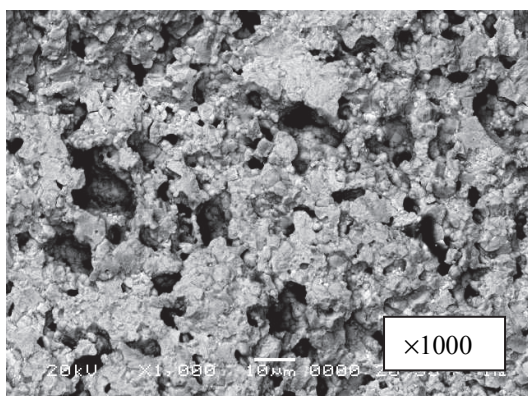
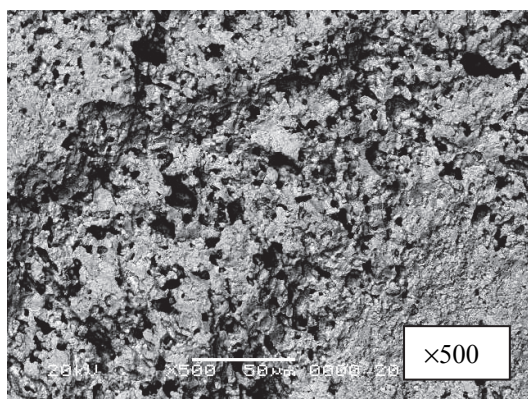


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

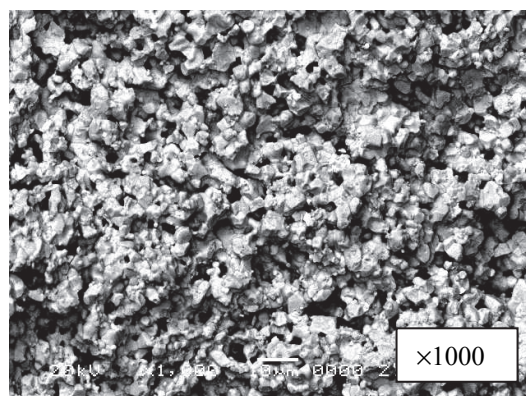
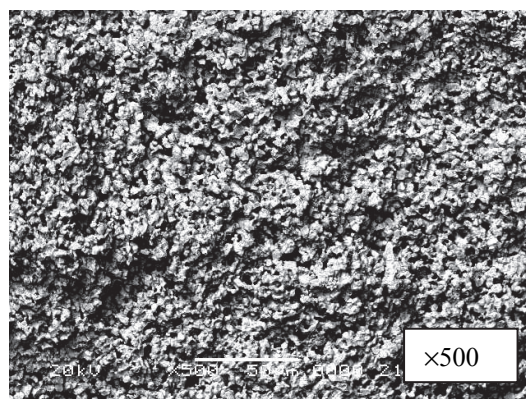


Рис. 4. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

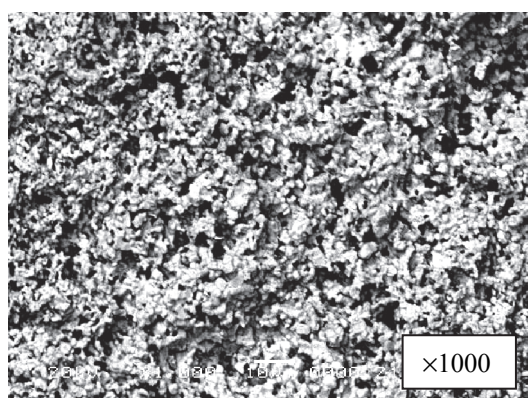
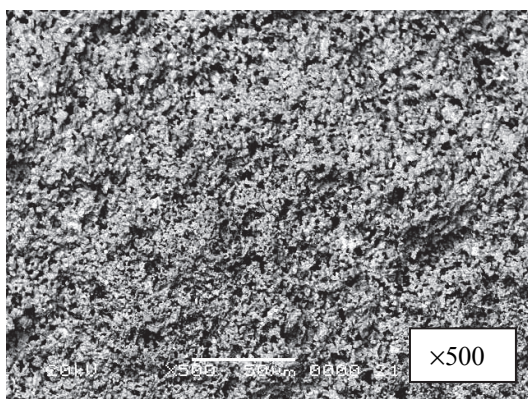


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч)

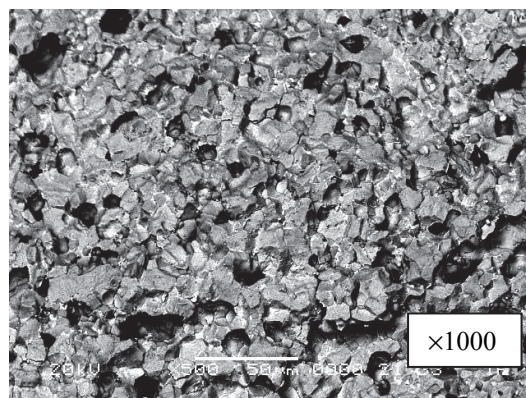
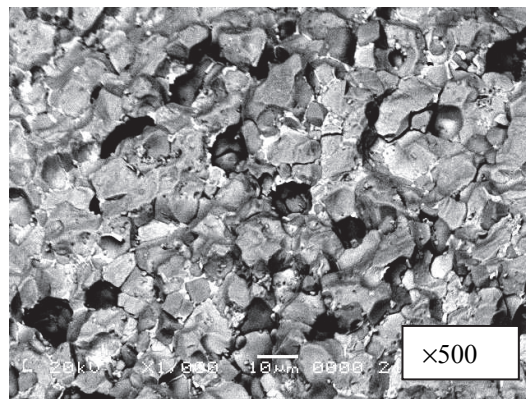


Рис. 5. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ (рис. 6) наблюдаются три линии поглощения с максимумами при $433\text{--}435\text{ см}^{-1}$, $543\text{--}547\text{ см}^{-1}$, $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$. Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Линии поглощения с максимумами при $433\text{--}435\text{ см}^{-1}$, $543\text{--}547\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Fe--O , что свидетельствует о том, что в данных образцах также преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита.

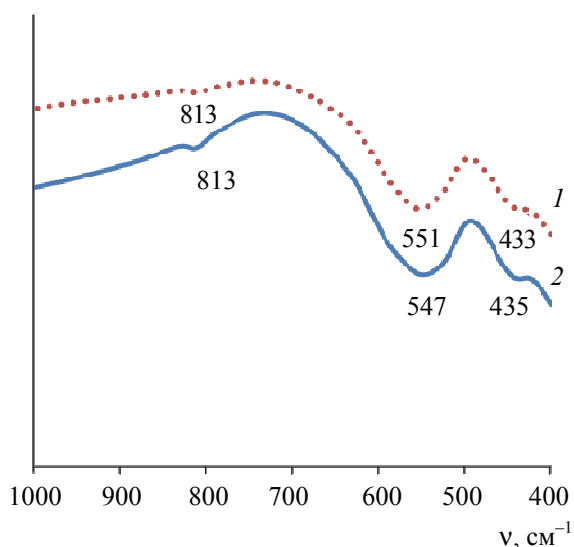


Рис. 6. ИК-спектры поглощения образцов ферритов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

При замещении части ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} происходит смещение полос поглощения в более высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей Fe--O , особенно в октаэдрах FeO_6 , и уменьшения углов O--Fe--O . При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе BiFeO_3 . Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа [4, 5].

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, полученных при различных температурно-временных режимах обжига, наблюдаются три линии поглощения с максимумами при $431\text{--}439\text{ см}^{-1}$, $540\text{--}547\text{ см}^{-1}$, $808\text{--}811\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел $818\text{--}811\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Ли-

нии поглощения с максимумами при $431\text{--}439\text{ см}^{-1}$, $540\text{--}547\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Fe--O , что свидетельствует о том, что в данных образцах преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита и так же, как для лантанзамещенных твердых растворов, подтверждает данные рентгенофазового анализа для $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$.

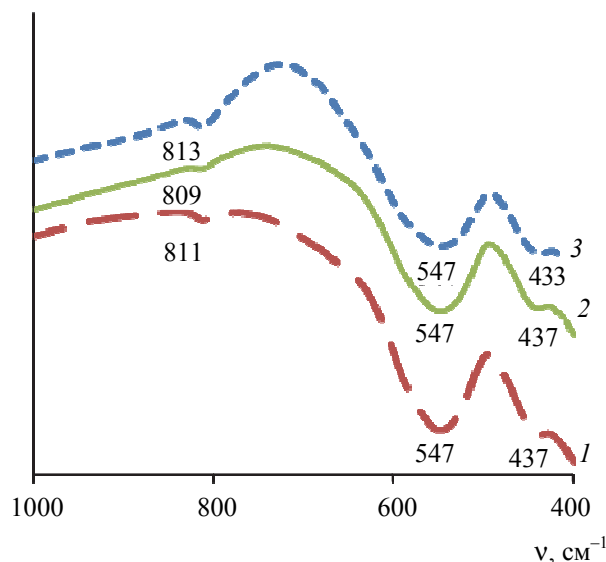


Рис. 7. ИК-спектры поглощения образцов ферритов:
1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Результаты измерения электропроводности синтезированных твердых растворов СМ на основе феррита висмута представлены на рис. 8 и 9.

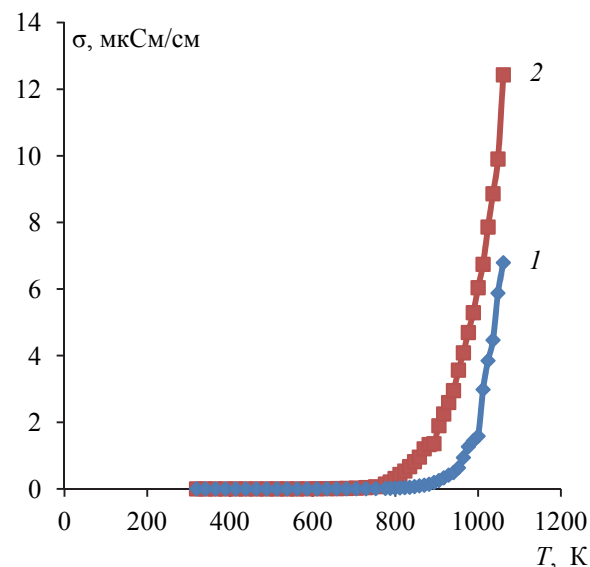


Рис. 8. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

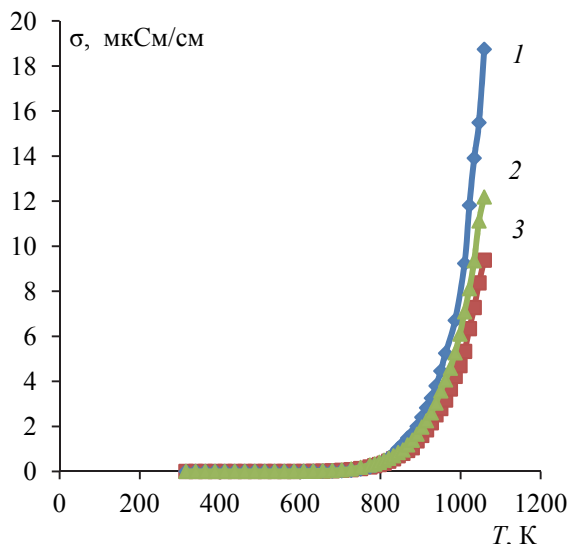


Рис. 9. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Удельная электропроводность σ образцов твердых растворов составов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками p -типа.

На зависимостях $\ln\sigma$ от $1/T$, представленных на рис. 10 и 11, наблюдаются изломы в области температур 540–556 К.

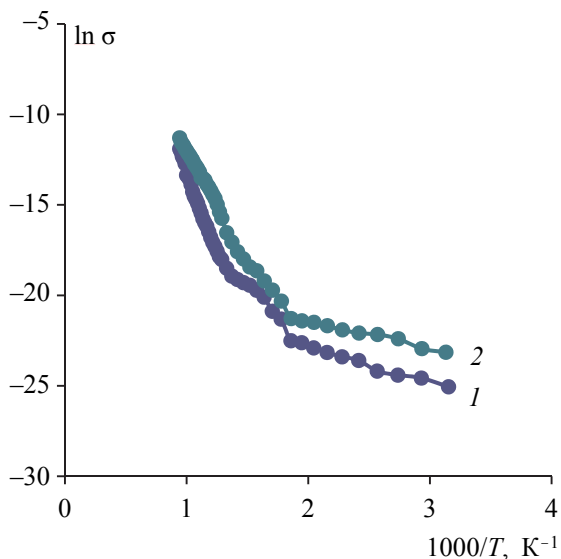


Рис. 10. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

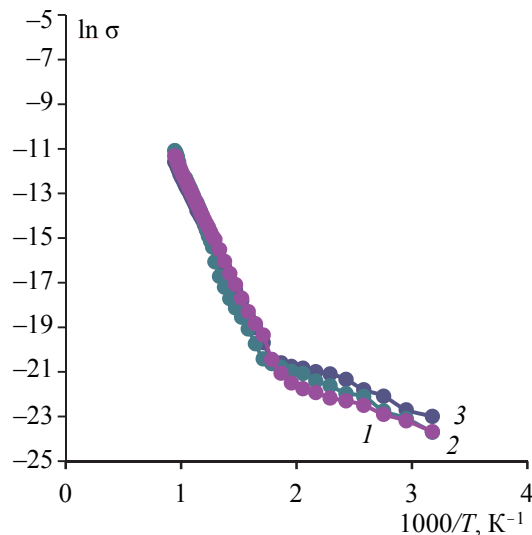


Рис. 11. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
 1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч);
 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч);
 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Для интервалов температур, в которых наблюдается линейная зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$, были определены значения энергии активации электропроводности E_A . В интервале температур 700–1000 К величина E_A составила 10,6–12,7 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и 11,5–17,1 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. В интервале температур 360–520 К величина E_A составила 1,7–2,2 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и 1,5–2,0 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$.

Заключение. Впервые синтезированы свободные от нежелательных примесных фаз твердые растворы на основе феррита висмута $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, в которых проведено частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и Pr^{3+} . Синтез выполнен путем взаимодействия соответствующих замещенных прекурсоров состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 .

Исследованы ИК-спектры и электропроводности синтезированных сегнетомагнетиков, рассчитана энергия активации электропроводности в интервалах температур 360–520 К и 700–1000 К.

Дальнейшее развитие разрабатываемого направления планируется проводить, исследуя условия синтеза и свойства замещенного феррита висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, который так же, как и его аналоги по группе редкоземельных элементов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, может оказаться перспективным для практического применения сегнетомагнетиком на основе феррита висмута.

Литература

1. 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 неорганич. в-в. С. 16–20.
2. Затыпо 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 л.
3. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затыпо [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
4. 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 неорганич. в-в. С. 93–99.
5. Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур / Л. А. Башкиров [и др.] // Труды БГТУ. 2017. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 2. С. 42–48.
6. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
7. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.] // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
8. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
9. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
10. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // Инноватика и экспертиза. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
11. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа / Е. И. Сперанская [и др.] // Известия Академии наук СССР. Сер. хим. 1965. Т. 5. С. 905–906.
12. 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.
13. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

References

1. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Krisko L. Y. Synthesis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solutions by solid-state reactions method using BiFeO_3 and PrCoO_3 precursors. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 16–20 (In Russian).
2. 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. Dis.]. Minsk, 2013. 190 p.
3. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis of BiFeO_3 multiferroic from $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ precursor and Fe_2O_3 oxid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 44–46 (In Russian).
4. 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 as precursors $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and the oxide of Bi_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 93–99 (In Russian).
5. Bashkirov L. A., Glinskaya A. A., Velikanova I. A., Dudchik G. P. 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 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology and Geoecology, pp. 42–48 (In Russian).
6. Makoyed I. I. *Polucheniye i fizicheskkiye svoystva mul'tiferroikov* [Production and physical properties of multiferroics]. Brest, BrGU Publ., 2009. 181 p.
7. Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
8. Zvezdin A. K., Pyatakov A. P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2004, vol. 174, no. 4, pp. 465–470 (In Russian).

9. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 593–620 (In Russian).

10. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Major trends to optimize the properties of multiferroics. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, issue 1 (12), pp. 40–54 (In Russian).

11. Speranskaya E. I., Skorikov V. M., Rode E. Ya., Terekhova V. A. Phase diagram of bismuth oxide – iron oxide system. *Izvestiya Akademii nauk SSSR, ser. khim.* [News of the Academy of Sciences of the USSR], 1965, vol. 5, pp. 905–906 (In Russian).

12. Morozov M. I., Lomanova N. A., Gusarov V. V. Features of the formation of BiFeO_3 in a mixture of bismuth and iron (III) oxides. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. Gen. Chem.], 2003, vol. 73, issue 11, pp. 1772–1776 (In Russian).

13. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.

Информация об авторах

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

Глинская Анна Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: glinskaya@belstu.by

Дудчик Галина Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dudchik@belstu.by

Information about the authors

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

Glinskaya Anna Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: glinskaya@belstu.by

Dudchik Galina Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dudchik@belstu.by

Поступила 08.11.2018