

УДК 549.5:54 + 165:536.21 + 536.413 + 537.31.32

Л. А. БАШКИРОВ, Г. П. ДУДЧИК,  
А. А. ГЛИНСКАЯ, И. А. ВЕЛИКАНОВА

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА $\text{BiFeO}_3$

*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

Методом твердофазных реакций 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивали 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 отжигали при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков показал, 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  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Определены оптимальные температуры и время обжига, при которых синтезированные образцы однофазны и не содержат примесных фаз – муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Измерена электропроводность замещенных ферритов при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

Solid solutions of multiferroics  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$ ) were synthesized for the first time 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . For the multiferroics synthesis  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  precursors and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  powders 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 and did not indicate 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 temperature dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electrical conductivity was determined for the samples at the temperature intervals 360–520 and 700–1000 K.

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

*Keywords:* substituted multiferroics; ferrites; solid-phase method; solid solution; precursors; electrical conductivity.

Как известно, ряд кристаллических диэлектриков обладают самопроизвольной поляризацией (электрическим упорядочением) в небольших, но макроскопических объемах вещества, линейные размеры которых не превышают  $10^{-6}$  м. Во внешнем электрическом поле подобные вещества, названные сегнетоэлектриками (СЭ), обнаруживают аномально высокую поляризацию, которая в  $10^4$ – $10^5$  раз превышает поляризацию обычных диэлектриков. Магнитными аналогами СЭ являются ферромагнетики (ФМ) – материалы со спонтанной намагниченностью (магнитным упорядочением) в тех же по размерам объемах вещества, которые во внешнем магнитном поле намагничиваются в  $10^{10}$ – $10^{11}$  раз сильнее диа- и парамагнетиков. Способность СЭ поляризоваться в электрическом поле и ФМ намагничиваться в магнитном поле используется в микроэлектронике, электрооптике, в системах магнитной записи и воспроизведения звука и др. Однако потребности современной электронной техники ориентируются на создание устройств на основе материалов нового поколения. Этим объясняется большой интерес к исследованию веществ, обладающих способностью откликаться одновременно на воздействие электрического и магнитного полей. В таких веществах, названных мультиферроиками (МФ), или сегнетомагнетиками, 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  $H$  [1]:  $M = \alpha E$  и  $P = \alpha H$ , где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, определяемый природой МФ. Другими словами, для каждого МФ существует однозначная связь между  $E$  и  $H$ , которую можно выразить производной  $dE/dH$ . Величина этой производной принята в качестве количественной характеристики наблюдаемого МЭ-эффекта. Особого внимания заслуживает тот факт, что данный эффект возникает при воздействии на МФ стационарного электрического поля с постоянной напряженностью, что исключает тепловые (энергетические) потери, неизбежные, когда электрический ток проходит через вещество. Таким образом, управляя магнитными свойствами вещества с помощью электрического поля (или наоборот, электрическими свойствами – магнитным полем), можно создавать устройства записи, считывания и хранения информации путем преобразования магнитного упорядочения или разупорядочения в электрический сигнал.

Анализ известных данных по синтезу и электромагнитным свойствам МФ [1–6] показывает, что наиболее простыми и технологичными представителями этой группы веществ являются однофазные структуры типа перовскита – сложные оксиды на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Это соединение – одно из немногих веществ, сочетающих электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри ( $T_C$ ) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние ( $T_N$ ) равна 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких (50–500 нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на

порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Проблема, однако, заключается в том, что у объемных образцов феррита висмута магнитоэлектрический эффект практически не наблюдается. По мнению некоторых авторов [3], причина, препятствующая магнитоэлектрическому взаимодействию, – несогласованность антиферромагнитной и кристаллической структур феррита висмута (так называемая пространственно-модулированная структура), приводящая к тому, что в среднем по объему МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю.

Кроме того, получение чистого феррита висмута оказалось весьма трудной задачей. Проблема заключается в его структурной неустойчивости, обусловленной пограничным положением феррита  $\text{BiFeO}_3$  в структурном типе перовскита как по параметру направленности, так и по параметру напряженности химических связей [4]. Феррит висмута отличается также термической нестабильностью при температурах спекания, поскольку температура его инконгруэнтного плавления, по данным разных авторов, лежит в интервале 920–950 °С [5, 6]. К тому же концентрационный интервал существования фазы феррита  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  при взаимодействии оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1, 5, 6] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез беспримесного феррита висмута. Высокая летучесть оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  также оказывает негативное влияние на процесс получения феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Частичная потеря оксида висмута в процессе спекания оксидов нарушает эквимолярность реакции между ними и приводит к образованию примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с повышенным содержанием железа по сравнению с  $\text{BiFeO}_3$ .

Имеются литературные данные о том, что структура феррита висмута и степень его чистоты при синтезе по реакции в эквимолярной смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  существенно зависит от физико-химического состояния исходных реагентов. В частности, при использовании для синтеза оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «р» производства США независимо от времени обжига смеси оксидов получались образцы феррита висмута, сильно загрязненные балластными фазами [6]. Сделано предположение, что кинетический фактор – высокая реакционная активность данной марки оксида железа приводит к началу кристаллизации примесных фаз при более низкой температуре, чем температура образования феррита висмута.

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным путем подавления пространственно-модулированной структуры и улучшения его магнитоэлектрических свойств является направленный синтез твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , т. е. частичное замещение ионов висмута ионами других металлов [6]. Твердые растворы на основе феррита висмута можно подразделить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа. Как правило, в первом случае используют ионы редкоземельных элементов [3]. Замещение ионов железа проводят ионами пе-

реходных металлов с близкими ионными радиусами (ионы  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Введение в феррит висмута примесей других элементов, являясь аналогом механического давления на кристаллическую решетку, делает существование пространственно-модулированной структуры энергетически невыгодным и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [3].

На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ эта идея получила дальнейшее развитие. В течение ряда лет под научным руководством профессора Л. А. Башкирова проводили систематические исследования условий синтеза поликристаллических образцов твердых растворов на основе феррита висмута  $BiFeO_3$ , в которых ионы  $Bi^{3+}$  изовалентно замещены ионами редкоземельных элементов, а ионы  $Fe^{3+}$  – ионами переходных металлов, а также закономерностей влияния такого замещения на кристаллическую структуру и свойства образующихся твердых растворов. В литературе сведения по данному направлению отсутствуют.

Цель выполненных исследований – разработка методов синтеза твердых растворов мультиферроиков на основе феррита висмута  $BiFeO_3$ , не содержащих примесных фаз – антиферромагнитной фазы муллита  $Bi_2Fe_4O_9$  и парамагнитной фазы силленита  $Bi_{25}FeO_{39}$ , поиск и отбор исходных реагентов для синтеза (так называемых прекурсоров), установление оптимальных температурно-временных режимов синтеза замещенных ферритов и изучение их свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы различных прекурсоров, которые использовали для получения замещенных МФ на основе феррита висмута, синтезировали в две стадии 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 отжигали при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и перемалывали в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 на протяжении 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки, которые затем высушивали для удаления спирта и отжигали на воздухе при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении 4 ч, после чего их дробили, перемалывали, прессовали в бруски и повторно обжигали на воздухе при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Данная методика обеспечивала более полное взаимодействие реагентов и получение прекурсоров с минимальным содержанием примесных фаз. Подготовка к обжигу реакционных смесей прекурсоров и оксида висмута проводилась аналогичным образом.

Идентификацию предварительно полученных образцов прекурсоров и синтезированных твердых растворов осуществляли путем рентгенофазового

анализа (рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, диапазон углов  $2\theta$  20–80 град,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Использовали картотеку международного центра дифракционных данных (ICDDJCPDS).

ИК-спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел 350–900  $\text{см}^{-1}$  записывали в таблетированных с KBr («х. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET.

Однородность образцов и поэлементное распределение отдельных компонентов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония), применяя систему электронного зондового энергодисперсного анализатора марки JED 22–01.

Электропроводность образцов синтезированной керамики 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 изоамилацетате) при температуре 1070 К в течение 5 мин. Энергию активации ( $E_A$ ) удельной электрической проводимости  $\sigma$  рассчитывали на основании экспериментальной зависимости  $\lg\sigma = f(1/T)$  в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] исследована возможность синтеза поликристаллических образцов твердых растворов состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  керамическим методом с использованием в качестве прекурсоров феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  и кобальтита празеодима  $\text{PrCoO}_3$ . Впервые были синтезированы твердые растворы 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  $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ . Предварительно прекурсоры получали спеканием соответствующих оксидов. Установлены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов, выбран оптимальный режим синтеза твердых растворов. Для твердого раствора состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$   $T = 830$  °С, время – 4 ч. Определены параметры кристаллической решетки синтезированных твердых растворов. Ни в одном из полученных образцов не обнаружено следов примеси ферромагнитной фазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , однако во всех опытах с различной температурой и продолжительностью обжига не удалось избавиться от присутствия в конечных продуктах небольших количеств антиферромагнетика  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнетика  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Тем не менее метод получения твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  из прекурсоров  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  следует признать более перспективным по сравнению с их синтезом непосредственно из оксидов

металлов [8] по двум причинам. Во-первых, конечный продукт содержит незначительное количество примесных фаз по сравнению с образцами, полученными непосредственно из оксидов металлов [8]. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет снизить температуру спекания и продолжительность термообработки.

В работе [9] была предпринята попытка синтезировать незамещенный феррит висмута из оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и обогащенного висмутом парамагнитного прекурсора  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  по реакции

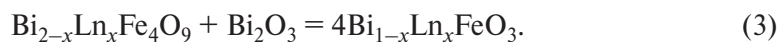


Анализ дифрактограмм показал, что образцы феррита, полученные спеканием реагентов при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, имеют кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита, но вместе с тем содержат следы примесных фаз – муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Увеличение времени дополнительной тепловой обработки образцов привело к незначительному увеличению содержания примесей, вероятно, из-за разложения феррита висмута на  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  по реакции

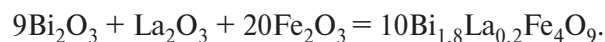


При уменьшении времени обжига до 2 ч и при более высокой температуре –  $800^\circ\text{C}$  – удалось добиться значительного снижения количества примесных фаз. По сравнению с твердофазным методом синтеза феррита висмута из соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [8] содержание примесей уменьшилось от 5 до 3 % [9], однако полученные результаты нельзя признать удовлетворительными.

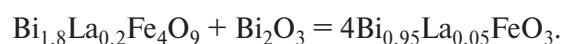
Дальнейшим направлением разработки методов твердофазного синтеза твердых растворов на основе феррита висмута, отвечающих требованию отсутствия примесных фаз в конечном продукте, явилось исследование процессов синтеза новых замещенных мультиферроиков состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (где Ln – атом редкоземельного элемента) с использованием прекурсоров – ферритов висмута других структур. Был разработан метод синтеза замещенного феррита висмута путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  (Ln = La, Pr;  $x = 0,2; 0,4$ ) и оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по реакции



Первая стадия синтеза – получение прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  (Ln = La, Pr;  $x = 0,2; 0,4$ ) из оксидов висмута, лантана, празеодима и железа, например, при замещении ионами  $\text{La}^{3+}$ :



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





Последняя реакция по своей сути является аналогом процесса образования феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  из муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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 замещенного прекурсора  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , обогащенного железом, – были исследованы впервые.

В качестве примеров на рис. 1 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $x = 0,2; 0,4$ ).

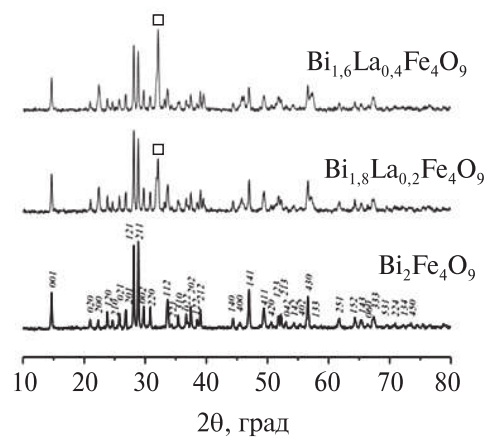


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов прекурсоров  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $\square$  – примесная фаза феррита висмута)

На рис. 2 и 3 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.

Для сравнения на рис. 1 дана дифрактограмма образца незамещенного феррита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , синтезированного по описанной выше методике. Из рис. 1 следует, что образец незамещенного феррита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  является однофазным, однако замещение части ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  ионами лантана  $\text{La}^{3+}$  в количестве от 20 до 40 мол. % приводит к появлению примесной фазы феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , причем количество примесной фазы увеличивается по мере увеличения степени замещения.

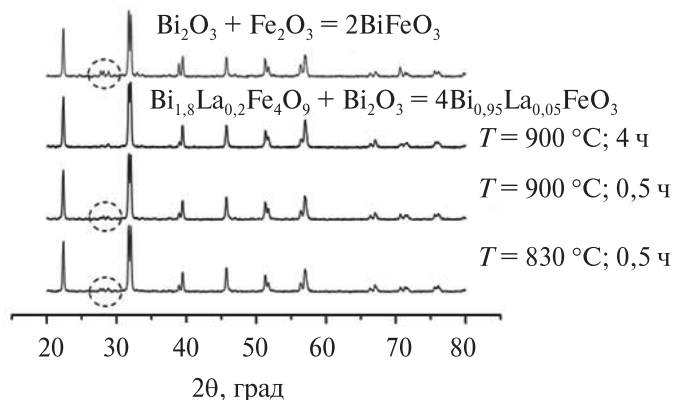


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

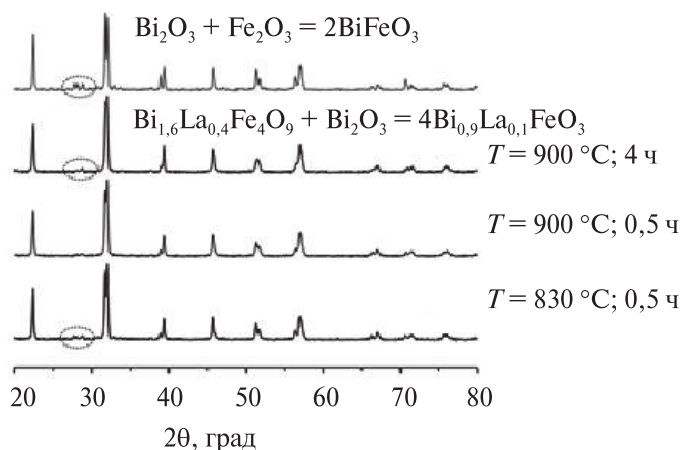


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

Анализ представленных на рис. 2 рентгеновских дифрактограмм образцов феррита  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  показал, что феррит имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного при температуре  $830\text{ °C}$  в течение 30 мин и при температуре  $900\text{ °C}$  в течение 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. 2 эти рефлексы обозначены пунктирными окружностями. При этом образец феррита висмута  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированный обжигом при температуре  $900\text{ °C}$  в течение 4 ч, является однофазным.



Из анализа рентгеновских дифрактограмм образцов замещенного феррита  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , представленных на рис. 3, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре  $830\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  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 овалы на рис. 3). Образец, синтезированный при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру. При увеличении времени обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдается переход от ромбической к орторомбической структуре.

Для сравнения на рис. 2 и 3 приведены также дифрактограммы незамещенного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [8].

Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных поликристаллических образцов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  [10] показал, что феррит состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  также имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. На дифрактограммах образцов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ , обожженных при различных температурно-временных режимах, отсутствуют 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  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T = 830\text{ }^\circ\text{C}$  приводит лишь к снижению интенсивности основных рентгеновских линий. Очевидно, это связано с тем, что процесс обжига проводится при температуре, близкой к температурам инконгруэнтного плавления соединений  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $960\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{BiFeO}_3$  ( $930\text{ }^\circ\text{C}$ ), а также с продолжительным временем обжига. Сочетание высокой температуры и длительности времени обжига может привести к так называемому предплавлению образца и соответствующим образом отразиться на структуре кристаллической решетки твердого раствора.

Таким образом, поликристаллические образцы синтезированных замещенных ферритов висмута состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, являются однофазными 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 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  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и время обжига 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 оптимальная температура –  $900\text{ }^\circ\text{C}$  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 – оптимальная температура  $830\text{ }^\circ\text{C}$  при выдержке реакционной смеси в течение 30 мин. Верхняя тем-

пература обжига исходной шихты при синтезе всех исследованных твердых растворов лимитируется температурами инконгруэнтного плавления муллита (960 °С) и феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  (930–950 °С).

Для полученных образцов твердых растворов рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового незамещенного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  [8, 11] и приведены в таблице.

**Параметры  $a$ ,  $\alpha$  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  $\text{BiFeO}_3$**

Состав	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	$a$ , нм	$\alpha$ , град	$V \cdot 10^3$ , нм <sup>3</sup>
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$	830	4	3,969(6)	89,442	62,545
	900	2	3,967(0)	89,523	62,425
	900	14	3,960(5)	89,607	62,120
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$	900	4	3,965(8)	89,520	62,364
$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$	830	0,5	3,952(8)	89,420	61,75
	830	4	3,951(4)	89,410	61,68
	900	4	3,949(5)	89,451	61,60
Незамещенный $\text{BiFeO}_3$ [8]	—	—	3,962(2)	89,433	62,190
Незамещенный $\text{BiFeO}_3$ [11]	—	—	3,960(0)	89,50	62,10

Результаты электронномикроскопических исследований синтезированных при различных температурно-временных режимах твердых растворов МФ на основе феррита висмута были представлены в работе [12]. Они подтверждают однофазность полученных образцов. Кроме того, установлено, что увеличение температуры и времени обжига реакционной смеси приводит к уменьшению пористости и росту размеров зерен твердого раствора  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  [12].

Исследованные ИК-спектры поглощения синтезированных образцов подтверждают данные рентгенофазового анализа о преобладании в них ромбоэдрически искаженной фазы перовскита [12].

Результаты измерения электропроводности твердых растворов МФ представлены на рис. 4 и 5.

Удельная электропроводность  $\sigma$  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.

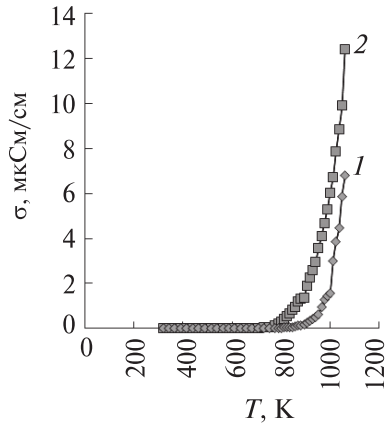


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:  
1 –  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5$  ч);  
2 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч)

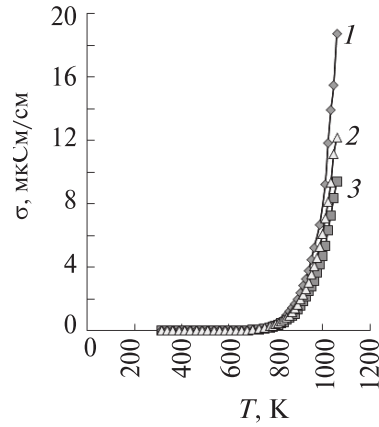


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:  
1 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 830^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5$  ч);  
2 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 830^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч);  
3 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$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

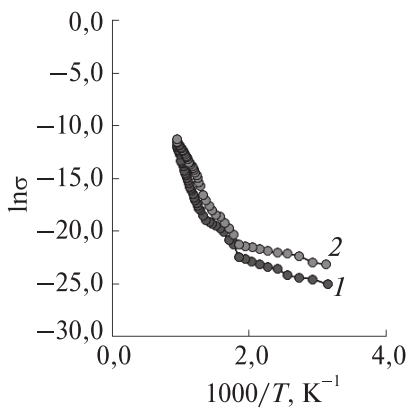


Рис. 6. Зависимость  $\ln\sigma$  от  $1/T$  для твердых растворов:  
1 –  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5$  ч);  
2 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч)

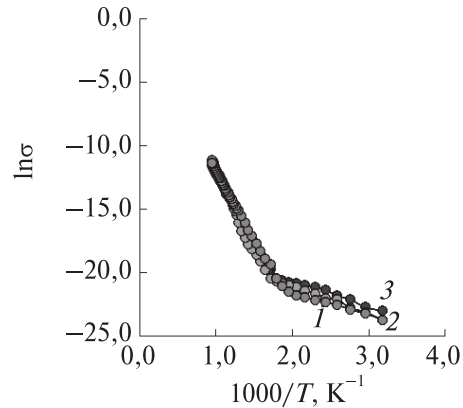


Рис. 7. Зависимость  $\ln\sigma$  от  $1/T$  для твердых растворов:  
1 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 830^\circ\text{C}$ ,  $t = 0,5$  ч);  
2 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 830^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч);  
3 –  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  ( $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч)

На зависимостях  $\ln\sigma$  от  $1/T$ , представленных на рис. 6 и 7, наблюдаются изломы в области температур 540–556 К. 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  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые твердофазным методом синтезированы твердые растворы на основе феррита висмута состава  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ , в которых проведено частичное изовалентное замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Таким образом была реализована идея о возможности стабилизации термодинамически неустойчивого мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  при условии его синтеза путем частичного замещения ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами редкоземельных элементов. Установлены оптимальные температурно-временные режимы синтеза твердых растворов.

Тот факт, что полученные поликристаллические образцы твердых растворов на основе феррита висмута не содержат примесных фаз и имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, аналогичную кристаллической структуре базового соединения  $\text{BiFeO}_3$ , подтвержден результатами рентгенофазового анализа и расчетами параметров кристаллической решетки синтезированных растворов.

Изучена температурная зависимость удельной электропроводности полученных образцов, что позволило установить полупроводниковую природу замещенных ферритов и рассчитать энергию активации электропроводности в интервалах температур 360–520 и 700–1000 К.

Полученные результаты дают возможность сделать вывод о том, что разработанный метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков на основе феррита висмута обеспечивает получение однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитного силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Температура и продолжительность времени синтеза существенно ниже по сравнению с теми условиями, при которых проводится получение феррита висмута непосредственно из оксидов металлов. Это позволяет считать описанный метод достаточно технологичным и перспективным.

Работа выполнялась в рамках научного направления кафедры физической и коллоидной химии БГТУ по изучению физических свойств магнитных, сегнетомагнитных и полупроводниковых наноструктурных пленочных материалов и разработке на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Макоед И. И.* Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест : БрГУ, 2009.
2. *Wang J., Neaton J., Zhen H.* Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures // 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. *Wang J., Znau L., Zhang M.* [et al.]. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 10. P. 1731–1733.
5. *Пятаков А. П., Звездин, А. К.* Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
6. *Вербенко И. А., Резниченко Л. А.* Инновации в области функционального материаловедения // Инноватика и экспертиза. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
7. *Башкиров Л. А., Болвако А. К., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я.* 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  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  // Тр. БГТУ. 2013. № 3 : Химия и технология неорган. веществ. С. 16–20.
8. *Затюпо 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.
9. *Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г.* Синтез сегнетомагнетика  $\text{BiFeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с использованием прекурсоров  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PrCoO}_3$  // Тр. БГТУ. 2014. № 3 : Химия и технология неорган. веществ. С. 44–46.
10. *Башкиров Л. А., Глинская А. А., Великанова И. А., Дудчик Г. П.* Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур // Тр. БГТУ. 2017. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 2. С. 42–48.
11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.
12. *Великанова И. А., Глинская А. А., Дудчик Г. П.* Синтез и исследование свойств новых мультиферроиков на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  // Тр. БГТУ. 2019. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 1. С. 112–120.

Поступила в редакцию 09.10.2019