

Согласно результатам исследования авторов [1, 2], представленным в монографии «Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление», в среднем на территории Казахстана рост средней годовой температуры может составить: 0,9–1,1 °С к 2020 г., 1,2–1,5 °С к 2030 г., 1,8–2,3 °С к 2050 г.; ожидается незначительное увеличение годовых сумм осадков на 2,4–3,2 % к 2020 г., на 3,1–4,1 % к 2030 г., на 3,0–4,9 % к 2050 г. (табл. 2). Согласно табл. 2, к 2050 г. на территории всех ВХБ рост средней годовой температуры воздуха может составить от 1,6–1,9 °С (по сценарию В1) до 2,2–2,5 °С (по сценарию А2). Что касается атмосферных осадков, то на территории почти всех ВХБ (кроме Балкаш-Алакольского) скорость увеличения осадков к 2050 г. по сценарию В1 несколько уменьшится.

В условиях глобальных климатических изменений результаты научных исследований в данном направлении крайне востребованы, так как разработка стратегий по адаптации к ожидаемым климатическим изменениям на региональных и национальном уровнях возможна после тщательного анализа, оценки современного климата, прогноза его возможных изменений и колебаний. Таким образом, полученные результаты могут быть полезны для территориальных и республиканских органов управления при принятии организационных и других решений по смягчению экономических последствий изменения климата в регионе и снижению общего ущерба.

Литература

1. Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление: в 30 т. / Редкол.: А. Р. Медеу (гл. ред.) [и др.]. – Алматы, 2012. – Т. 5: Климат Казахстана – основа формирования водных ресурсов / В. Г. Сальников [и др.]. – 2012. – С. 262–264, 324.
2. Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление: в 30 т. / Редкол.: А. Р. Медеу (гл. ред.) [и др.]. – Алматы, 2012. – Т. 2: Природные воды Казахстана: ресурсы, режим, качество и прогноз (сводный том) / Ж. Д. Достай [и др.]. – 2012. – С. 14, 44.
3. Ежегодный бюллетень мониторинга изменения климата Казахстана: 2010 год / Министерство охраны окружающей среды Республики Казахстан, РГП Казгидромет; сост. Е. Петрова. – Астана, 2011. – 32 с.
4. Будыко, М. И. Изменения климата / М. И. Будыко. – Л.: Гидрометеиздат, 1974. – 230 с.

A. R. ZAGIDULLINA, E. P. KOZHAKHMETOVA, N. E. MOLDAKHANOVA, T. B. APPAZOVA

THE OBSERVED CHANGES OF AIR TEMPERATURE AND ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN THE TERRITORY OF THE WATER MANAGEMENT BASINS OF KAZAKHSTAN

Summary

In article assessed the trend of average annual air temperature and the annual amount of precipitation on the territory of the water management basins of Kazakhstan for the period 1940–2009 years. It is shown that the climate of Kazakhstan considerably became warmer. Changes of atmospheric precipitation in the territory of water management basins has the differently directed tendency for the periods 1940–2009 and 1970–2009.

УДК 621.318.1

А. А. ЗАТЮПО, Л. А. БАШКИРОВ, Г. С. ПЕТРОВ, И. А. ВЕЛИКАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$)

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Современное развитие микроэлектроники требует создания новых материалов с широким диапазоном физических свойств. В связи с этим в последнее десятилетие значительно возрос интерес к исследованию сегнетомагнетиков (мультиферроиков) – материалов, в которых существует магнитное и электрическое упорядочение. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, позволяет создавать устройства на их основе, обладающие принципиально

новыми функциональными возможностями. Именно поэтому мультиферроики рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных материалов для сенсорной электроники, устройств обработки и хранения информации, устройств спинтроники и микроволновой техники и многих других приложений [1–3].

Одним из самых распространенных соединений, на основе которого разрабатывают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута BiFeO_3 со структурой перовскита. Это в значительной мере связано с высокими значениями температур его магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) и электрического упорядочения ($T_C = 1083 \text{ K}$) и определяет его использование как наиболее перспективного базового соединения для поиска новых материалов с высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре. Однако проявление магнитоэлектрических свойств в BiFeO_3 возможно лишь при подавлении характерной для этого соединения неоднородной пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Разрушение такой циклоиды имеет место в тонких пленках феррита висмута, а также при незначительном замещении ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и др.) [1, 2, 4, 5] или щелочноземельных элементов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+}) [1, 2] и ионов Fe^{3+} сегнетоактивными ионами Nb^{5+} , Ti^{4+} [1, 2]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о твердых растворах на основе феррита висмута, в которых проводилось бы одновременное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} парамагнитными ионами $3d$ -металлов, что позволит получать сегнетомагнитные материалы с улучшенными свойствами. В связи с этим цель данной работы – установление закономерностей влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+}).

Методика эксперимента. Синтез поликристаллических образцов ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+}) ($0 \leq x \leq 0,25$) осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Co_3O_4 . Оксиды редкоземельных элементов прокаливали при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Порошки исходных веществ, 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 $50\text{--}75 \text{ МПа}$ в таблетки диаметром 25 мм и высотой $5\text{--}7 \text{ мм}$, которые затем обжигали при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Получение однофазного BiFeO_3 несколько затруднено из-за сложности фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, допускающей формирование еще двух бинарных соединений: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. В связи с этим в зависимости от состава условия синтеза на воздухе образцов на основе феррита висмута варьировались в широких пределах: $T = (800\text{--}1040)^\circ\text{C}$ и длительность от 30 мин до 8 ч. Чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+}) при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–1000 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Результаты и их обсуждение. По данным рентгенофазового анализа установлено, что в системах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{NdCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ при замещении в феррите BiFeO_3 от 5 до 25 мол.% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами La^{3+} , Co^{3+} ; Nd^{3+} , Co^{3+} ; Sm^{3+} , Co^{3+} образуется непрерывный ряд твердых растворов, о чем свидетельствует постепенное уменьшение параметра a и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита, или параметров a , b , c для кристаллической решетки орторомбически искаженного перов-

скита (табл. 1). Это связано с тем, что эффективный ионный радиус r трехвалентного висмута Bi^{3+} ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$) больше эффективных ионных радиусов $r_{\text{La}^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,99 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$ при одинаковом анионном окружении [6], а эффективные ионные радиусы r трехвалентных ионов Fe^{3+} и Co^{3+} при одинаковом анионном окружении отличаются незначительно и составляют соответственно $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$ [6]. При этом ромбоэдрическая фаза устойчива при степени замещения $x \leq 0,1$, а при дальнейшем увеличении концентрации ионов-заместителей твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) имеют орторомбически искаженную структуру перовскита. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) ($0,05 \leq x \leq 0,25$) (рис. 1) показали, что, кроме основной фазы твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, они содержали также незначительное количество примесных фаз ферритов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, а также фазу ферромагнитного феррита кобальта CoFe_2O_4 , температура Кюри (T_C) и удельная намагниченность насыщения (σ_s) при $T = 0 \text{ K}$ которого равны 793 K и $90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ [7]. Наличие в образцах твердых растворов валового состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$) других примесных фаз, в том числе феррита $\text{LaFe}_{11}\text{Fe}^{2+}\text{O}_{19}$, для которого T_C равна 695 K , а σ_s при температуре $T = 100 \text{ K}$ составляет $17,5 \mu_B$ ($88 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$) [8], не обнаружено. О невозможности получения BiFeO_3 без примесей других соединений, существующих в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, при взаимодействии оксидов висмута (III) и железа (III) свидетельствуют и многочисленные литературные данные [9–13]. По мнению ряда авторов, образование примесных вторичных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит независимо от методики синтеза: твердофазный метод, золь–гель технологии и др. При синтезе BiFeO_3 высокая летучесть Bi_2O_3 приводит к формированию фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с более низким содержанием висмута, чем в BiFeO_3 , в то время как незначительный избыток Bi_2O_3 в смеси реагентов приводит к образованию фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ с более высоким содержанием висмута по сравнению с BiFeO_3 . Однако ранее проведенное нами исследование магнитных свойств ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [14, 15] позволило установить, что данные соединения не вносят вклада в ферромагнетизм полученных твердых растворов на основе феррита висмута, поскольку феррит $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ в интервале температур $5\text{--}1000 \text{ K}$ проявляет парамагнитные свойства, а $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 258 \text{ K}$ без признаков слабого ферромагнетизма. Об этом свидетельствует отсутствие магнитного гистерезиса на кривых полевой зависимости намагниченности [14, 15]. Данное обстоятельство представляется важным, поскольку в некоторых работах наличие слабого ферромагнетизма в феррите BiFeO_3 связывают именно с присутствием примесной фазы феррита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, считавшегося слабым ферромагнетиком.

Т а б л и ц а 1. Параметры кристаллической решетки твердых растворов ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$)

Степень замещения x	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	Угол α , град.	$V, \text{ \AA}^3$	Тип структуры
$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$						
0	3,962(2)	–	–	89,433	62,190	$R (R3c)$
0,05	3,961(2)	–	–	89,474	62,117	$R (R3c)$
0,1	3,955(2)	–	–	89,642	61,872	$R (R3c)$
0,2	3,934(2)	3,924(5)	3,935(14)	–	60,744	$O (Pnma)$
$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$						
0	3,9650(4)	–	–	89,437	62,324	$R (R3c)$
0,05	3,9590(5)	–	–	89,522	62,048	$R (R3c)$
0,10	3,9527(5)	–	–	89,568	61,752	$R (R3c)$
0,15	3,9482(32)	3,9123(140)	4,0332(310)	–	62,299	$O (Pnma)$
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$						
0	3,9611(5)	–	–	89,429	62,141	$R (R3c)$
0,05	3,9543(7)	–	–	89,528	61,825	$R (R3c)$
0,10	3,9512(10)	–	–	89,654	61,682	$R (R3c)$
0,25	3,8873(6)	3,7440(12)	4,2309(46)	–	61,578	$O (Pnma)$

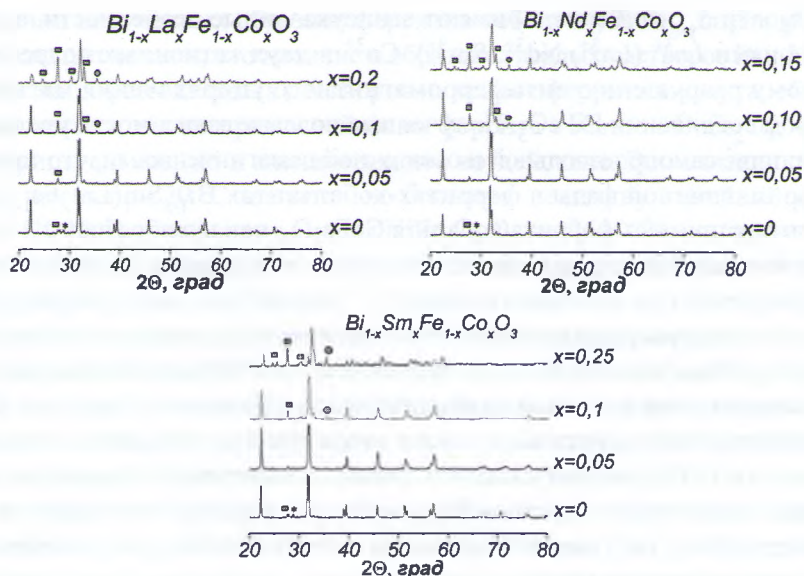


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x ; ■ – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, * – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ● – CoFe_2O_4

Экспериментально полученные в поле $H = 0,86$ Тл зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$, Гс·см³ / г) исследованных ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ приведены на рис. 2. На зависимости удельной намагниченности $\sigma_{\text{уд}}$ от T для BiFeO_3 (рис. 2) наблюдается резко выраженный максимум в точке перехода антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} в парамагнитное состояние, позволяющей определить температуру Нееля: $T_N \approx 640$ К. Увеличение степени замещения диамагнитных ионов Bi^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} или парамагнитными ионами Nd^{3+} , Sm^{3+} и парамагнитных ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} , которые при температурах ниже 300 К находятся в низкоспиновом диамагнитном состоянии (LS), а при более высоких температурах – в парамагнитном промежуточно- (IS) или высокоспиновом (HS) состояниях, приводит к постепенному увеличению удельной намагниченности. Такое повышение $\sigma_{\text{уд}}$ при увеличении степени замещения x может являться следствием структурного искажения при замещении в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов с меньшим ионным радиусом, чем у ионов висмута [6], которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры феррита висмута и появлению слабого ферромагнетизма.

Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со степенью замещения $0,1 \leq x \leq 0,25$ присутствует самый интенсивный рефлекс феррита CoFe_2O_4 ($2\theta = 35,43^\circ$, $d = 2,53144$ Å), который имеет значительную величину удельной намагниченности насыщения при температуре 0 К [7]. Это сильно затрудняет интерпретацию магнитных свойств данных твердых растворов. Однако есть основание считать, что ферромагнетизм образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) обусловлен не только присутствием ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , но и слабым ферромагнетизмом основной фазы. Например, температура Кюри T_C образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1; 0,25$ (табл. 2) на 20–50 К меньше величины T_C для феррита кобальта, приведенной в литературе и равной 793 К [7]. Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05$ отсутствует самая интенсивная линия феррита CoFe_2O_4 , но температурные зависимости удельной намагниченности этих образцов показывают наличие в них ферромагнитной фазы. На этих же зависимостях $\sigma_{\text{уд}}$ от T в интервале температур 200–350 К виден размытый максимум, а при температурах ниже 200 К удельная намагниченность начинает уменьшаться (рисунок 2), а не увеличиваться, как зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от T для феррита CoFe_2O_4 . Эти особенности зависимости $\sigma_{\text{уд}}$ от T для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,05 \leq x \leq 0,25$, а также наличие у них при температуре ≈ 620 К, совпадающей с температурой Нееля для феррита BiFeO_3 , небольшой аномалии, показывают, что в этих образцах, кроме ферромагнитной, присутствует и антиферромагнитная фаза. Следовательно, в образцах ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$,

у которых зависимости $\sigma_{уд}$ от T (рис. 2) имеют вышеуказанные особенности, замещение до 25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Ln^{3+} (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}), Co^{3+} в двух катионных подрешетках $BiFeO_3$ не приводит к полному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} в базовом соединении $BiFeO_3$. Полученные полевые зависимости удельной намагниченности показали наличие самопроизвольной и остаточной намагниченности, что также подтверждает присутствие ферромагнитной фазы в ферритах-кобальтатах $Bi_{1-x}Sm_x(La)_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с $x = 0,05$, в которых отсутствует примесь феррита кобальта $CoFe_2O_4$, так и в образцах с $x = 0,1; 0,25$, в которых эта ферромагнитная фаза присутствует. При этом наименьшее количество антиферромагнитной фазы наблюдается при замещении ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} в $Bi_{1-x}Ln_xFe_{1-x}Co_xO_3$, а по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного иона-заместителя содержание антиферромагнитной фазы увеличивается, о чем свидетельствует более ярко выраженный характер аномалий на температурных зависимостях удельной намагниченности. Это может являться следствием изменения вида обменных взаимодействий, а также структурных искажений кристаллической решетки при введении в $BiFeO_3$ ионов редкоземельных элементов. Таким образом, исследование магнитных свойств полученных образцов $Bi_{1-x}Ln_xFe_{1-x}Co_xO_3$ свидетельствует о том, что увеличение степени замещения x от 5 до 25% приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения в образцах, для которых температура Кюри изменяется незначительно. При этом наибольшее значение T_C имеют твердые растворы, замещенные ионами самария, т. е. с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента происходит увеличение температуры Кюри (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Температура Кюри (T_C) и удельная намагниченность ($\sigma_{уд}$) при температуре 300 К для твердых растворов $Bi_{1-x}Ln_xFe_{1-x}Co_xO_3$

$Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$			$Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-x}Co_xO_3$			$Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}Co_xO_3$		
Степень замещения x	Температура Кюри T_C , К	$\sigma_{уд}$ при $T = 300$ К, Гс·см ³ /г	Степень замещения x	Температура Кюри T_C , К	$\sigma_{уд}$ при $T = 300$ К, Гс·см ³ /г	Степень замещения x	Температура Кюри T_C , К	$\sigma_{уд}$ при $T = 300$ К, Гс·см ³ /г
0,05	750	1,86	0,05	772	1,49	0,05	778	1,50
0,1	755	4,61	0,1	766	3,96	0,1	767	3,97
0,2	760	18,10	0,15	765	6,60	0,25	739	14,36

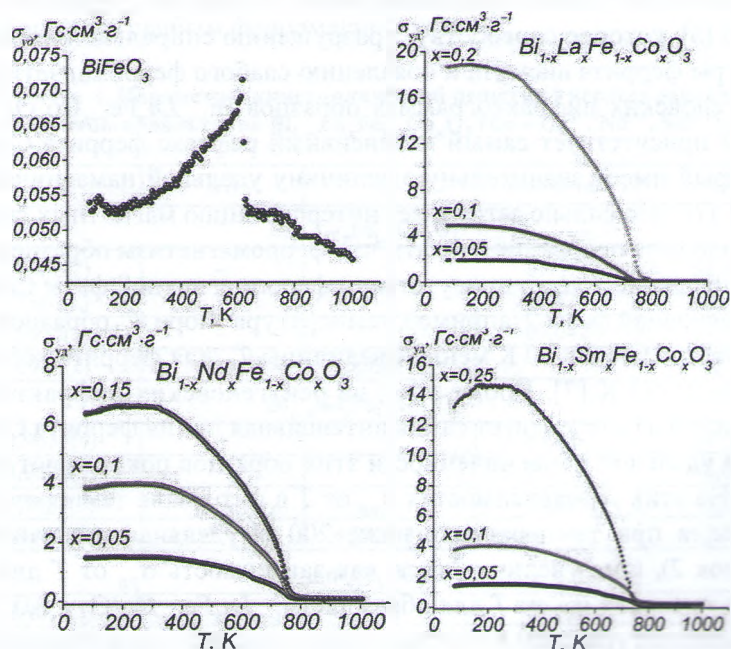


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) образцов $Bi_{1-x}Ln_xFe_{1-x}Co_xO_3$ при различной степени замещения x

При рассмотрении полученных образцов ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с практической точки зрения следует сказать, что наличие в образцах твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$), кроме основной фазы твердых растворов на основе феррита висмута, обладающего свойствами сегнетомагнетика, также примесной фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 , возможно, оказывает не только отрицательное, но и положительное воздействие. Это связано с тем, что феррит кобальта CoFe_2O_4 имеет при 20°C значительно большую величину линейной магнитострикции насыщения ($\lambda_s = -110 \cdot 10^{-6}$), чем феррит никеля NiFe_2O_4 ($\lambda_s = -26 \cdot 10^{-6}$) или другие феррошпинели, которые в настоящее время используют для изготовления и исследования свойств композиционных сегнетомагнитных материалов [7].

Выводы. Впервые осуществлен синтез и исследованы магнитные свойства твердых растворов на основе сегнетомагнетика BiFeO_3 . В образцах твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) при степени замещения $x > 0,1$ наблюдается концентрационный структурный переход от ромбоэдрически к орторомбически искаженной структуре перовскита. В результате проведенных исследований магнитных свойств сегнетомагнетика BiFeO_3 и твердых растворов на его основе показано, что при незначительном изовалентном замещении ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} ($0,05 \leq x \leq 0,25$) происходит увеличение удельной намагниченности, что является следствием структурных искажений при введении ионов-заместителей в кристаллическую структуру феррита висмута, которое способствует разрушению спиральной пространственно-модулированной структуры BiFeO_3 и появлению слабого ферромагнетизма. Установлено, что твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) в магнитном отношении являются неоднородными, в которых сосуществует как ферромагнитное, так и антиферромагнитное состояния, и они являются перспективными сегнетомагнитными материалами для практического использования в различных областях науки и техники.

Литература

1. Catalan G., Scott J. F. // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
2. Пятаков А. П., Звездин А. К. // УФН. – 2012. Т. 182. № 6. – С. 593–620.
3. Lu J., Günther A., Schrettle F. et al. // Eur. Phys. J. B. – 2010. Vol. 75. – P. 451–460.
4. Троянчук И. О., Бушинский М. В., Чобот А. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. Т. 89. Вып. 4. – С. 204–208.
5. Покатилов В. С., Покатилов В. В., Сигов А. С. // ФТТ. – 2009. Т. 51. – С. 518–521.
6. Шаскольская М. П. // Кристаллография: учеб. для ВТУзов. – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
7. Смит Я., Вейн Х. // Ферриты. – М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 504 с.
8. Aharont A., Schieber M. // Phys. Rev. – 1961. Vol. 123. N 3. – P. 807–809.
9. Торопов Н. А. и др. // Диаграммы состояния силикатных систем. Справ. Вып. первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. – 822 с.
10. Palai R. et al. // Cond-mat. mtrl. sci. – 2007. – P. 1–6.
11. Командин Г. А. и др. // ФТТ. – 2010. Т. 52. Вып. 4. – С. 684–692.
12. Achenbach G. D., James W. J., Gerson R. // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. Vol. 50. – P. 437.
13. Морозов М. И. и др. // ЖОХ. – 2003. Т. 73. Вып. 11. – С. 1772–1776.
14. Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Troyanchuk I. O. et al. // Inorg. mater. – 2013. Vol. 49. N 6. – P. 616–620.
15. Затуно А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С. и др. // Свиридовские чтения. – 2012. Вып. 8. – С. 24–29.

A. A. ZATSIUPA, L. A. BASHKIROV, G. S. PETROV, I. A. VIALIKANAVA

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) SOLID SOLUTIONS

Summary

For the first time the synthesis and study of magnetic properties of solid solutions based on ferroelectric BiFeO_3 was carried out. It is found that the rhombohedral phase is stable at a degree of substitution $x \leq 0,1$, and with a further increase in the concentration of substitute ions solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) have an orthorhombically distorted perovskite structure. It is shown that the samples $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) are magnetically inhomogeneous; here both ferromagnetic and antiferromagnetic states coexist, and they are promising ferroelectric materials for practical use in various fields of science and technology.