

положение $Z = F^-, Cl^-, (OH^-), H_2O$. Поскольку, для апатита характерен как гетеровалентный, так и изовалентный изоморфизм во всех кристаллографических позициях, твердые растворы с такой структурой представляют не только фундаментальный, но и практический интерес.

Целью данной работы является получение образцов состава $Pb_{8-2x}Ho_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 0.6$) и определение области гомогенности при замещении свинца на гольмий и натрий, протекающем по представленной схеме: $2Pb^{2+} \rightarrow 2Ho^{3+} + Na^+$.

Для осуществления синтеза образцов была использована полукерамическая технология. Конечная температура прокаливания составила $800^\circ C$, время прокаливания составило 28 часов.

Исследование полученных образцов проводилось методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа порошка (ДРОН – 3М дифрактометр, $CuK\alpha$ – излучение, Ni – фильтр). Морфология поверхности образцов, а также оценка размеров зерен исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments)).

Согласно данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, образование однофазных твердых растворов состава $Pb_{8-2x}Ho_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ происходит в области до $x=0.3$. Увеличение содержания ионов гольмия в кристаллической структуре твердого раствора сопровождается уменьшением параметров a и c элементарной гексагональной ячейки, что обусловлено меньшими величинами ионных радиусов Na^+ и Ho^{3+} в сравнении с Pb^{2+} . Таким образом, замещение свинца на гольмий и натрий в структуре твердого раствора $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ протекает в интервале составов $0 \leq x \leq 0.3$.

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

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{0,95}Pr_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$, $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$

*Глинская А. А., канд. хим. наук, Дудчик Г.П., канд. хим. наук, доцент,
Великанова И.А., канд. хим. наук, доцент*

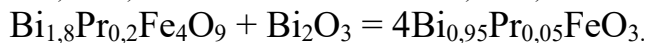
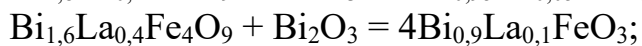
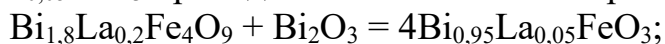
**Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск
vialikanava@belstu.by**

Мультиферроики могут найти широкое применение в сенсорной технике, СВЧ устройствах, спинтронике, а также в устройствах хранения информации и др. Однако однофазных материалов этого класса,

удовлетворяющих необходимым для них требованиям, на сегодняшний день очень мало. Одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого разрабатывают новые сегнетомагнитные материалы, является феррит висмута BiFeO_3 со структурой перовскита. Многочисленные исследования феррита BiFeO_3 показали, что перспективным путем улучшения его сегнетомагнитных свойств является направленный синтез твердых растворов на его основе [1]. Частичная замена ионов висмута и/или ионов железа ионами других элементов позволяет в ряде случаев тонко регулировать физико-химические свойства образцов с целью получения функциональных материалов с заданными свойствами.

В связи с этим в настоящей работе предлагается разработанный твердофазный двухстадийный метод синтеза твердых растворов на основе BiFeO_3 , позволяющий избежать образования примесей $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Первая стадия заключается в синтезе прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) из соответствующих оксидов, вторая стадия – синтез целевых продуктов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ путем взаимодействия полученных прекурсоров и оксида висмута [2].

Синтез прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} обжигом их на воздухе при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Синтез образцов ферритов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ проводили в соответствии с реакциями:



Смесь порошков обжигали при различных температурных режимах. При выборе температуры синтеза учитывались температуры инконгруэнтного плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C), что лимитировало верхнюю границу температурного диапазона обжига значением 900°C . По результатам рентгенофазового анализа оптимальными условиями термообработки смеси для получения образца $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ является температура 900°C и время обжига 4 ч, для $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 900°C при менее продолжительном времени обжига 30 мин, а для $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ – оптимальная температура 830°C при выдержке реакционной смеси в течение 30 мин.

Идентификация образцов прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$; $x = 0,2; 0,4$) и твердых растворов сегнетомагнитных $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ проводилась путем рентгенофазового анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием CuK_α -излучения. По результатам исследования установлено, что твердые растворы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, параметры

элементарной ячейки которых хорошо согласуются с литературными данными.

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

Образцы	a , Å	α , град	V , Å ³
BiFeO_3 [1]	3,962 (2)	89, 433	62,19 0
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,965 (8)	89, 520	62,36 4
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$	3,967 (0)	89, 523	62,42 5
$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,952 (8)	89, 420	61,75

ИК-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. Закономерности изменения частот полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, в зависимости от степени замещения x хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$. Проявляющиеся в спектрах широкие полосы поглощения в области $\approx 540\text{--}615 \text{ см}^{-1}$ характеризуют колебания связей В–О в октаэдрах VO_6 структуры перовскита ABO_3 (рис. 1).

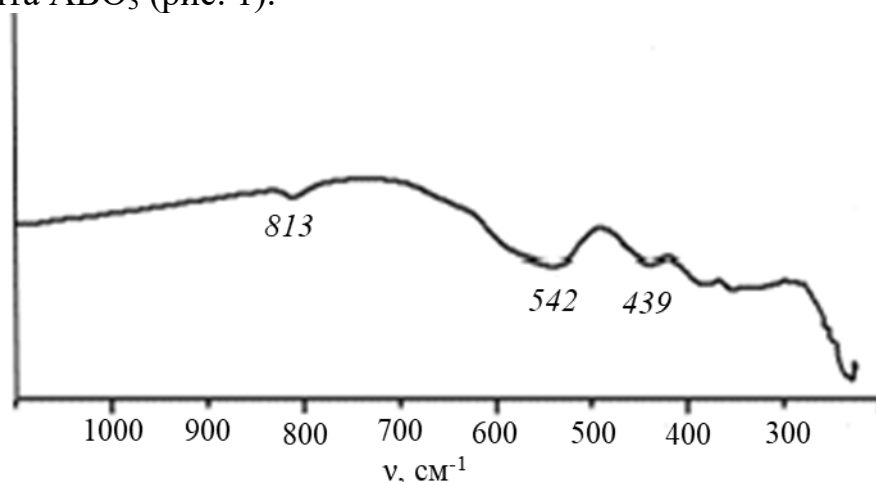


Рисунок 1 – ИК-спектр поглощения BiFeO_3

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 уменьшением углов O–Fe–O (рис. 2). При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными

колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе BiFeO_3 . Частота полос поглощения, обусловленная деформационными колебаниями, при увеличении степени замещения x изменяется незначительно.

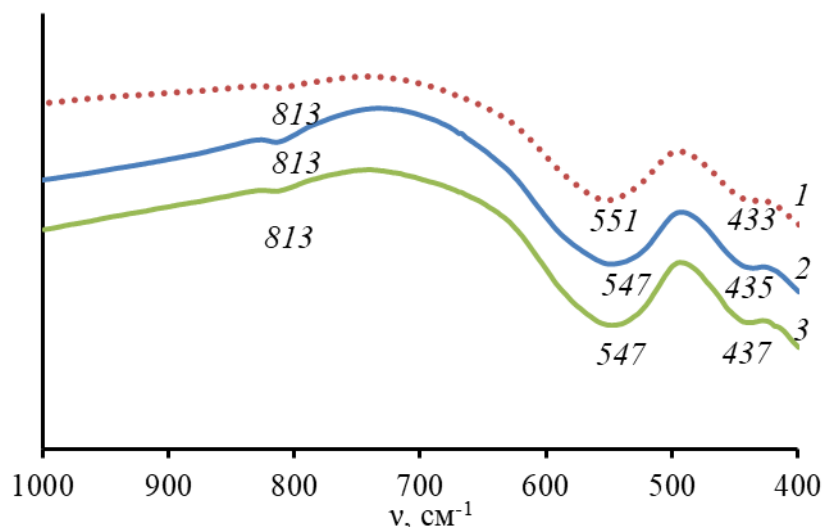


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения образцов ферритов:
 1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ ч); 2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$,
 $\tau = 4$ ч); 3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $\tau = 0.5$ ч)

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный нами метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков на основе феррита висмута приводит к получению однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Существенное снижение температуры и времени обжига реакционных смесей по сравнению с условиями твердофазного синтеза феррита висмута непосредственно из оксидов металлов, а также возможность получения свободных от примесей конечных продуктов позволяет считать описанный метод достаточно технологичным и перспективным.

1. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / Catalan G., Scott J.F. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2463–2485.
2. Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Глинская А. А., Великанова И. А. Синтез и исследование свойств новых твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 // *Свиридовские чтения: сб. ст.* 2019. Вып. 15. С. 19–31.