

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 544:53 (043.3)

ЗАТЮПО

Анна Анатольевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА
ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА И КОБАЛЬТИТОВ, ГАЛЛАТОВ
ЛАНТАНА, САМАРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальностям

02.00.21 – химия твердого тела

02.00.04 – физическая химия

Минск, 2013

Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» и Государственном объединении «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Научные руководители: **Башкиров Леонид Андреевич,**
доктор химических наук, профессор, Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», профессор кафедры физической и коллоидной химии;

Троянчук Игорь Олегович,
доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАНБ, Государственное объединение «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков.

Официальные оппоненты: **Воробьева Татьяна Николаевна,**
доктор химических наук, профессор, Белорусский государственный университет, профессор кафедры неорганической химии;

Макоед Игорь Иванович,
кандидат физико-математических наук, доцент, Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина», доцент кафедры общей физики.

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

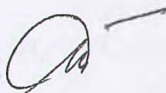
Защита состоится 17 сентября 2013 г. в 12.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря: 8(017) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «01» августа 2013 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



Е. А. Стрельцов.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках (мультиферроиках), проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Все это позволяет говорить о мультиферроиках как о возможных материалах для создания принципиально новых устройств в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти и спинтроники, сенсоров магнитного поля и др.

Наиболее перспективным соединением, на основе которого разрабатывают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута BiFeO_3 со структурой перовскита, что в значительной мере связано с высокими значениями его температуры Нееля ($T_N = 643 \text{ K}$) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083 \text{ K}$), которые и определяют привлекательность BiFeO_3 для поиска новых материалов с высокими значениями электрической поляризации и намагнитченности при комнатной температуре. Однако магнитоэлектрические взаимодействия в объемных образцах BiFeO_3 являются низкими. Это обусловлено тем, что антиферромагнитный порядок в BiFeO_3 неоднороден и представлен сложной пространственно-модулированной спиновой структурой циклоидного типа, период модуляции которой несоизмерим с периодом кристаллической решетки. В таких фазах линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует, а проявляется квадратичный магнитоэлектрический эффект, который по величине значительно меньше линейного. Обнаружено, что воздействие на BiFeO_3 высокого давления ($P = 50 \text{ ГПа}$), приложение больших по величине магнитных полей ($\sim 20 \text{ Тл}$), частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов или гетеровалянтное замещение ионов Bi^{3+} двухзарядными ионами щелочноземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами Tl^{4+} приводит к разрушению несоизмерной магнитной структуры, вследствие чего появляются предпосылки получить сегнетомагнетик с большим линейным магнитоэлектрическим эффектом. Установлено, что замещение ионов Bi^{3+} в феррите BiFeO_3 ионами редкоземельных элементов с меньшими ионными радиусами вследствие структурной неустойчивости приводит к структурному переходу, вблизи которого должен резко увеличиваться магнитоэлектрический эффект. Значительно меньше изучено влияние изовалентного замещения ионов Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами других металлов. Замещение ионов Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Co^{3+} , спиновое состояние и радиус которых зависит от температуры, значительно влияет на косвенные обменные взаимодействия $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (Co^{3+}), определяющие их магнитные свойства. Однако лишь незначительное количество опубликованных работ посвящено исследованию твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Также практически не исследованы твердые растворы

$\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, в которых ионы Fe^{3+} в BiFeO_3 частично замещены диамагнитными ионами Ga^{3+} с полностью заполненными $3d$ -орбиталями, что приводит к изменению косвенных обменных взаимодействий ионов Fe^{3+} , уменьшению электропроводности и улучшению диэлектрических свойств этих материалов. К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения и о свойствах твердых растворов на основе феррита BiFeO_3 , в котором проводилось бы одновременное частичное замещение ионов висмута Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов Ln^{3+} и ионов железа Fe^{3+} ионами других $3d$ -металлов или диамагнитными ионами Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} . Вероятно, такие твердые растворы будут обладать улучшенными сегнетомагнитными свойствами как за счет изменения симметрии кристаллической решетки, так и типа косвенных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами.

В связи с этим в настоящей работе впервые синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, в которых проведено одновременное изовалентное замещение в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} , а ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} , а также впервые получены твердые растворы на основе SmCoO_3 с замещением ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} , изучены кристаллическая структура, ИК-спектры, намагниченность, магнитная восприимчивость, электропроводность, термо-ЭДС, тепловое расширение образующихся при таком замещении твердых растворов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Тема диссертации соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь «8.1 Структура и физические свойства конденсированных сред, новые магнитные, сегнетоэлектрические, полупроводниковые, сверхпроводящие, радиационно стойкие и сверхтвердые материалы и композиты, фотонные и нелинейно-оптические кристаллы» (постановление Совета Министров Республики Беларусь № 585 от 19.04.2010 г.).

Работа выполнена в рамках комплексного задания 1.02 «Исследование физических свойств магнитных, сегнетоэлектрических и полупроводниковых наноструктурированных пленочных материалов и разработка на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники» по разделу «Разработка и исследование новых эффективных сегнетомагнетиков (мультиферроиков) с гигантским магнитоэлектрическим эффектом на основе твердых растворов феррита висмута» (№ гос. регистрации 20111575) Государственной программы научных исследований «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы» на 2011 – 2015 гг., а также задания 47 «Разработка и исследование новых полупроводниковых нанодисперсных материалов со структурой перовскита, перспективных для изготовления химических сенсоров газов» (№ гос. регистрации

20062692) Государственной комплексной программы научных исследований «Химические реагенты и материалы» на 2006–2010 гг.

Цель и задачи исследования. Цель исследования – установление закономерностей влияния изовалентного замещения в ViFeO_3 ионов Vi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} , а ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} , и замещения ионов Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Ga^{3+} на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся твердых растворов $\text{Vi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Vi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Vi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ как сегнетомагнитных материалов, перспективных для создания новых устройств электронной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

– провести твердофазным методом синтез феррита ViFeO_3 , а также $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$, часто являющихся побочными продуктами при синтезе ViFeO_3 , и твердых растворов на его основе, определить параметры кристаллической структуры полученных соединений, измерить удельную намагниченность, магнитную восприимчивость и рассчитать эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ;

– синтезировать твердофазным методом твердые растворы на основе феррита висмута ViFeO_3 , в котором осуществляется замещение ионов Vi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} , определить параметры кристаллической структуры, исследовать температурные и полевые зависимости удельной намагниченности, а также изучить ИК-спектры, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС полученных образцов;

– провести твердофазным методом синтез твердых растворов на основе феррита ViFeO_3 , в котором осуществляется замещение ионов Vi^{3+} ионами Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} , а также кобальтитов-галлатов самария, полученных при замещении ионов Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Ga^{3+} и кобальтитов $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, содержащих избыток кобальта, определить параметры их кристаллической структуры, исследовать температурные и полевые зависимости удельной намагниченности, а также определить эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} и результирующий эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ;

– исследовать электропроводность, термо-ЭДС, тепловое расширение кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и кобальтитов $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, а также провести дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы кобальтитов $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Объектами исследования являлись феррит висмута ViFeO_3 , кобальтиты LaCoO_3 , SmCoO_3 , $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, галлат LaGaO_3 и впервые полученные твердые растворы, являющиеся продуктами полного или частичного замещения в ViFeO_3 ионов Vi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} , а ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} , и твердые растворы, полученные при замещении ионов Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Ga^{3+} как пер-

спективные сегнетомагнитные материалы для разработки новых устройств электронной техники. Предметом исследования являются кристаллическая структура, ИК-спектры, тепловое расширение, магнитные и электрические свойства исследованных ферритов-кобальтитов, ферритов-галлатов и кобальтитов-галлатов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Установленные закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 ионами La^{3+} , Co^{3+} на параметры кристаллической решетки образующихся при таком замещении твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, показавшие, что в двойной системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, в которой оба компонента (BiFeO_3 , LaCoO_3) имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R3c$ и $R3c$ соответственно), наблюдается два концентрационных структурных перехода (при $0,1 < x < 0,2$ и $0,6 < x < 0,7$) и твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 0,1$ и $0,7 \leq x \leq 1,0$ характеризуются ромбоэдрически искаженной (пр. гр. $R3c$ и $R3c$ соответственно), а с $0,2 \leq x \leq 0,6$ – орторомбически искаженной структурой перовскита.

2. Установленные закономерности влияния изовалентного замещения в феррите BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} на параметры кристаллической решетки образующихся при таком замещении твердых растворов, показавшие, что в исследованных системах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, в которых при $0,1 < x < 0,2$ наблюдается концентрационный структурный переход от ромбоэдрически к орторомбически искаженной структуре перовскита.

3. Установление характера изменения магнитных свойств твердых растворов на основе феррита BiFeO_3 , полученных при замещении ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} , обусловленного изменением кристаллической структуры перовскита и косвенных обменных взаимодействий $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (Co^{3+}), и позволившего установить, что образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,05 \leq x \leq 0,5$ в магнитном отношении являются двухфазными, и в них наблюдается сосуществование ферро- и антиферромагнитного состояния; а твердые растворы с $0,7 \leq x \leq 1,0$ являются парамагнитными, при этом замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} приводит к стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном низкоспиновом состоянии вплоть до температуры 1000 К.

4. Установленные закономерности влияния магнитного разбавления парамагнитных ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} в SmCoO_3 на эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} и спиновое состояние ионов Co^{3+} в твердых растворах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, показавшие, что в образцах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0,5$) в интервале температур 5–15 К не все ионы Co^{3+} являются диамагнитными, как считалось ранее, и небольшая их доля находится в парамагнитном состоянии, при

этом величина эффективного магнитного момента ионов Sm^{3+} при магнитном разбавлении ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} остается практически неизменной.

5. Результаты исследования методами ДСК, ТГ и ДТГ кобальтитов самария $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, содержащих избыток кобальта, позволившие установить, что природа эндотермического эффекта при температуре 1203–1206 К, сопровождающегося незначительной потерей массы (0,441–0,641%), определяется термическим разложением микроколичеств фазы Co_3O_4 , присутствующей в $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, но не проявляющейся на рентгенограммах, и провести расчеты ΔH^0 этого эффекта, величина которого при увеличении избытка кобальта до $x=0,15$ увеличивается: от $1,71 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCoO}_{3\pm\delta}$ до $5,63 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCo}_{1,15}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Личный вклад соискателя. Получение образцов и совокупности экспериментальных данных, анализ и обобщение результатов эксперимента выполнено лично соискателем. Участие соавторов заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований (измерение намагниченности, магнитной восприимчивости). Обработка, интерпретация полученных данных, подготовка научных статей и тезисов докладов на научных конференциях, а также выводы в представленной работе сделаны автором по итогам обсуждения результатов с научными руководителями: д.х.н., профессором Л.А. Башкировым и д.ф.м.н., профессором, член-корреспондентом НАН Беларуси И.О. Троянчуком.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы представлены и доложены на X Юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (2010 г, Ставрополь, Россия), V международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (2011 г., Минск), 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education, Sviridov Readings 2012 (2012 г., Минск), I, II, III международных молодежных научно-практических конференциях «Научные стремления» (2010 г., 2011 г., 2012 г., Минск), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (2010 г., Минск), Международных конференциях молодых ученых «Молодежь в науке – 2011» и «Молодежь в науке – 2012» (2011 г., 2012 г., Минск), XIX, XX Республиканских научных конференциях аспирантов, магистрантов и студентов по физике конденсированного состояния (ФКС – XIX, XX) (2011 г., 2012 г., Гродно), 75^{ор}, 76^{ор}, 77^{ор} научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (2011 г., 2012 г., 2013 г., Минск), IV Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (2012 г., Москва), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импор-

темактирования в сталеварской промышленности и производстве строительных материалов (2012 г., Минск).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 24 научных работах, из которых: 12 статей в научных журналах и сборниках статей (общий объем 4,5 авторского листа), из них 7 — в научных изданиях, включенных в Перечень ВАК Республики Беларусь; 7 статей в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций; 5 тезисов докладов на международных конференциях. Общее количество опубликованных материалов — 6,3 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 190 страниц, в том числе включает 126 рисунков (на 51 странице), 31 таблицу (на 11 страницах) и библиографический список на 17 страницах, включающий 199 наименований использованных источников и 24 наименования публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены и проанализированы данные по кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам феррита висмута, кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита и твердых растворов на их основе. Показано, что в литературе практически отсутствуют сведения о свойствах твердых растворов на основе BiFeO_3 , в котором проводилось бы одновременное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} ионами других элементов, и в основном исследуются лишь отдельные составы твердых растворов, а не полные их концентрационные ряды.

Вторая глава содержит описание методов получения и исследования параметров кристаллической решетки, ИК-спектров и физико-химических свойств (намагниченности, магнитной восприимчивости, электропроводности, термо-ЭДС, теплового расширения, ДСК, ТГ и ДТА) твердых растворов систем $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$, $(1-x)\text{SmCoO}_3 - x\text{SmGaO}_3$, кобальтитов $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3+6}$, ферритов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и галлатов $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

В третьей главе изложены результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов систем $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$ и ферритов BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

По данным рентгенофазового анализа показано, что в двойной системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, в которой оба компонента (BiFeO_3 , LaCoO_3) имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}c$ соответственно), наблюдается два концентрационных структурных перехода (при $0,1 < x < 0,2$ и $0,6 < x < 0,7$) и твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 0,1$

и $0,7 \leq x \leq 1,0$ характеризуются ромбоэдрически искаженной (пр. гр. $R3c$ и $R\bar{3}c$ соответственно), а с $0,2 \leq x \leq 0,6$ – орторомбически искаженной структурой перовскита. Показано, что в исследованной системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов и наблюдается один концентрационный структурный переход от ромбоэдрически (пр. гр. $R3c$) к орторомбически (пр. гр. $Pbnm$) искаженной структуре перовскита при $0,1 < x < 0,2$. При этом характер изменения частот поглощения ИК-спектров, обусловленных валентными колебаниями, подтверждает наличие концентрационных структурных переходов при $0,1 < x < 0,2$ и $0,6 < x < 0,7$. Следует отметить, что ряд образцов твердых растворов исследованных систем содержал примеси ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и CoFe_2O_4 . Из литературных источников известно, что твердофазным, золь-гель и другими методами трудно получить однофазные образцы BiFeO_3 , и в большинстве случаев в них содержатся в небольшом количестве примеси ферритов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, присутствие которых может исказить получаемые результаты. Однако магнитные свойства этих ферритов исследованы недостаточно. Для учета влияния данных примесных соединений на магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 5–1000 К была исследована зависимость удельной намагниченности $\sigma_{уд}$ и молярной магнитной восприимчивости $\chi_{мол}$ от T , а также зависимость $\sigma_{уд}$ от магнитного поля H до 14 Тл для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Установлено, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является антиферромагнетиком с $T_N = 258$ К. В интервале температур 280–750 К зависимость $\chi_{мол}$ от T изменяется по закону Кюри-Вейсса, что позволило определить постоянную Вейсса ($\Theta = -1468$ К) и эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{эф.\text{Fe}^{3+}} = 6,37\mu_B$). Измерения полевых зависимостей намагниченности при 5 и 300 К не выявили магнитного гистерезиса, что указывает на отсутствие в исследованном образце $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ слабого ферромагнетизма.

Исследования феррита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ показали, что в области температур 5–1000 К он является парамагнетиком. Установлено, что для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ в интервале температур 5–300 К $\mu_{эф.\text{Fe}^{3+}} = 5,82\mu_B$ и намагниченность насыщения одной формульной единицы при 5 К в магнитном поле 10 Тл равна $5,04\mu_B$, что соответствует суммарному спиновому магнитному моменту ионов Fe^{3+} с пятью неспаренными $3d$ -электронами. Это является важным фактом, поскольку в некоторых работах наличие слабого ферромагнетизма в феррите BiFeO_3 связывают с присутствием примесной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, считавшегося слабым ферромагнетиком.

Для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 5–1000 К измерены удельная намагниченность, удельная (молярная) магнитная восприимчивость, а также при температурах 5 К, 300 К получены полевые зависимости намагниченности в полях до 14 Тл. Для ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1,0 \geq x \geq 0,7$), для которых зависимость $1/\chi_{мол}$ от T в определенном интервале температур изменяется по закону Кюри-Вейсса

(рисунок 1), определены молярная постоянная Кюри C_M , постоянная Вейсса Θ , рассчитаны результирующий эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} , Co^{3+} ($\mu_{эф, Fe^{3+}, Co^{3+}}$) и эффективный магнитный момент ионов Co^{3+} ($\mu_{эф, Co^{3+}}$) (таблица 1).

В предположении, что в интервале 6–19 К магнитная восприимчивость для $LaCoO_3$ определяется не парамагнитной примесью, а парамагнитными ионами Co^{3+} рассчитана величина $\mu_{эф, Co^{3+}}$ по уравнению (1):

$$\mu_{эф, Co^{3+}} = 2,828 \sqrt{C_M} \quad (1)$$

Используя полученное значение $\mu_{эф, Co^{3+}} = 0,81 \mu_B$, по уравнению (2) было установлено, что 8% ионов Co^{3+} для $LaCoO_3$ в интервале 5–19 К находятся в парамагнитном IS состоянии ($\mu_{эф, Co^{3+}, IS} = 2,83 \mu_B$), а остальные 92% ионов Co^{3+} – в диамагнитном LS состоянии ($\mu_{эф, Co^{3+}, LS} = 0$).

$$\mu_{эф, Co^{3+}}^2 = (1 - y) \cdot \mu_{эф, Co^{3+}, LS}^2 + y \cdot \mu_{эф, Co^{3+}, IS}^2, \quad (2)$$

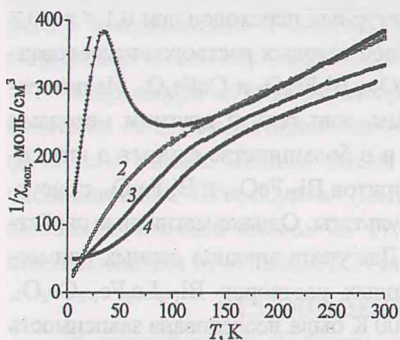
где y – доля ионов Co^{3+} в IS-состоянии.

Для расчета величины эффективного магнитного момента ионов Co^{3+} ($\mu_{эф, Co^{3+}}$) в $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ по экспериментально полученным значениям результирующего эффективного магнитного момента ионов Fe^{3+} ,

Co^{3+} ($\mu_{эф, Fe^{3+}, Co^{3+}}$) сделано предположение, что эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{эф, Fe^{3+}}$) в твердых растворах $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0,9; 0,8; 0,7$) по величине равен $\mu_{эф, Fe^{3+}}$ в твердом растворе $Bi_{0,1}La_{0,9}Fe_{0,1}Ga_{0,9}O_3$, парамагнитная восприимчивость которого определяется только ионами Fe^{3+} . Установлено, что зависимость $1/\chi_{мол}$ от T для $Bi_{0,1}La_{0,9}Fe_{0,1}Ga_{0,9}O_3$ является линейной в интервалах температур 20–100 К, 140–300 К, для которых рассчитанные по уравнению (3) величины $\mu_{эф, Fe^{3+}}$ равны $4,25 \mu_B$ и $4,67 \mu_B$ соответственно, и они значительно меньше величины эффективного магнитного момента ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии ($\mu_{эф, Fe^{3+}, HS} = 5,92 \mu_B$).

$$\mu_{эф, Fe^{3+}} = 2,828 \sqrt{\frac{C_M}{0,1}}, \quad (3)$$

где $C_M = 0,312 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$; $\frac{C_M}{0,1} = C'_M$ – постоянная Кюри в расчете на моль ионов Fe^{3+} .



$x = 1,0$ (1); $0,9$ (2); $0,8$ (3); $0,7$ (4)

Рисунок 1 – Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{мол}$) для образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ в интервале температур 5–300 К при различных значениях x

Приняв, что эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в твердом растворе $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с $x = 0,9$ для интервалов температур 5–30 К, 150–300 К равен 4,25 и 4,67 μ_B соответственно, по уравнению (4) были рассчитаны величины $\mu_{эф,Co^{3+}}$ в твердом растворе $Bi_{0,1}La_{0,9}Fe_{0,1}Co_{0,9}O_3$.

$$\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}}^2 = (1-x) \cdot \mu_{эф,Fe^{3+}}^2 + x \cdot \mu_{эф,Co^{3+}}^2, \quad (4)$$

где $\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}} = 1,58\mu_B$ и $3,33\mu_B$, $\mu_{эф,Fe^{3+}} = 4,25\mu_B$ и $4,67\mu_B$ для интервалов температур 5–30 К, 150–300 К соответственно, $x = 0,9$.

Аналогично рассчитаны значения $\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}}$, $\mu_{эф,Co^{3+}}$ и для образца $Bi_{0,2}La_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_3$, величины которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (Θ), результирующий эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} , Co^{3+} ($\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}}$), эффективный магнитный момент ионов Co^{3+} ($\mu_{эф,Co^{3+}}$), доля ионов Co^{3+} в различных спиновых состояниях для $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ в интервалах температур выполнения закона Кюри-Вейсса 5–100 К и 150–300 К

Состав	Интервал температур 5–100 К					
	Θ , К	C_M , см ³ ·К/моль (интервал температур T , К)*	$\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}}$ μ_B	$\mu_{эф,Co^{3+}}$ μ_B	Доля ионов Co^{3+} , %	
					LS**	IS**
LaCoO ₃	-5	0,082 (6–19К)	–	0,81	92	8
Bi _{0,1} La _{0,9} Fe _{0,1} Co _{0,9} O ₃	-2	0,312 (5–30К)	1,58	0,88	90	10
Bi _{0,2} La _{0,8} Fe _{0,2} Co _{0,8} O ₃	-13	0,595 (5–110К)	2,18	1,19	82	18
Состав	Интервал температур 150–300 К					
	Θ , К	C_M , см ³ ·К/моль	$\mu_{эф,Fe^{3+},Co^{3+}}$ μ_B	$\mu_{эф,Co^{3+}}$ μ_B	Доля ионов Co^{3+} , %	
					IS	HS**
LaCoO ₃	-165	1,205 (170–300К)	–	3,10	90	10
Bi _{0,1} La _{0,9} Fe _{0,1} Co _{0,9} O ₃	-222	1,387 (150–300К)	3,33	3,15	88	12
Bi _{0,2} La _{0,8} Fe _{0,2} Co _{0,8} O ₃	-200	1,439 (150–240К)	3,39	2,99	94	6
Bi _{0,3} La _{0,7} Fe _{0,3} Co _{0,7} O ₃	-270	1,807 (200–300К)	3,80	3,36	79	21

* В скобках столбца для C_M указан интервал температур выполнения закона Кюри-Вейсса для соответствующего образца $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$

** LS, IS, HS – низко-, промежуточно- и высокоспиновое состояния соответственно.

Установлено, что в твердых растворах $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с $x = 0,9; 0,8$ в интервале температур 5–30 К, 5–110 К лишь 10% и 18% ионов Co^{3+} соответственно находится в парамагнитном IS состоянии, а остальные являются диамагнитными (таблица 1, интервал температур 5–100 К). Постоянная Вейсса Θ (таблица 1), определенная для LaCoO₃ и твердых растворов $Bi_{0,1}La_{0,9}Fe_{0,1}Co_{0,9}O_3$, $Bi_{0,2}La_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_3$, $Bi_{0,3}La_{0,7}Fe_{0,3}Co_{0,7}O_3$ для интервалов температур, в которых $\chi_{мол}$ от T изменяется по закону Кюри-Вейсса, является величиной отрицатель-

ной, что свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий в данных образцах при температурах 5–300 К.

Результаты исследований зависимости $\sigma_{уд}$ от T твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$, $0,05 \leq x \leq 0,5$ (рисунок 2а) показывают, что они являются ферромагнитными, температура Кюри которых изменяется незначительно от 750 К для образца с $x = 0,05$ до 760 К для $x = 0,1$. При этом их ферромагнетизм обусловлен не только наличием небольшого количества примесной фазы ферромагнитного феррита $CoFe_2O_4$, но и ферромагнетизмом основной фазы твердых растворов на основе $BiFeO_3$. Анализ зависимостей $\sigma_{уд}$, $\chi_{уд}$ от T (рисунок 2а) в интервале температур 5–300 К для этих твердых растворов показывает, что в них наряду с ферромагнитной фазой присутствует и антиферромагнитная фаза, наличие которой и приводит при понижении температуры ниже 200 К не к увеличению намагниченности, а к уменьшению. Отсюда следует, что твердые растворы с $0,05 \leq x \leq 0,5$ в магнитном отношении являются двухфазными, и в них наблюдается сосуществование ферро- и антиферромагнитного состояния. Исследование температурной зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС позволило установить, что все образцы системы $(1-x)BiFeO_3 - xLaCoO_3$ являются полупроводниками p -типа. При этом при комнатной температуре значения удельной электропроводности остаются низкими. Это позволяет судить о перспективности использования полученных твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$, $0,05 \leq x \leq 0,1$, как магнитоэлектрических материалов, поскольку они обладают низкой проводимостью при комнатной температуре и высокими значениями температур магнитного упорядочения.

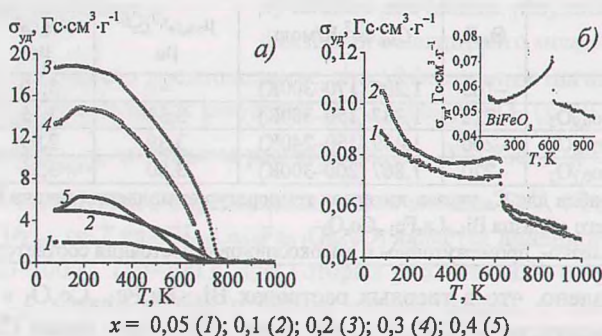


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ (а), $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ (б) и $BiFeO_3$ (вставка) при различных значениях x в интервале температур 77–1000 К

Следует отметить, что присутствие примесной фазы ферромагнитного феррита кобальта $CoFe_2O_4$ в твердых растворах $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Co_xO_3$ с $0,1 \leq x \leq 0,3$ придает твердым растворам свойства композиционных сегнетомагнитных мате-

риалов, состоящих из сегнетоэлектрической и ферромагнитной фаз, и позволяет их использовать в устройствах электронной техники.

Исследование температурной зависимости удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $0,05 \leq x \leq 0,5$ (рисунок 2б) позволило установить, что в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ замещение до 10% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} , Ga^{3+} в антиферромагнетике BiFeO_3 приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} и зарождению незначительного количества ферромагнитной фазы. Присутствие ферромагнитной фазы в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ проявляется лишь на полевых зависимостях намагниченности при 6 К в виде наличия небольшой величины удельной самопроизвольной намагниченности ($\sigma_0 = 0,50$ и $0,55$ Гс·см³/г соответственно), небольшого гистерезиса и остаточной удельной намагниченности ($\sigma_r = 0,02$ и $0,08$ Гс·см³/г соответственно).

В четвертой главе представлены результаты исследования кристаллической структуры, ИК-спектров, электропроводности, термо-ЭДС, теплового расширения, удельной намагниченности, удельной магнитной восприимчивости, эффективного магнитного момента ионов Sm^{3+} , Co^{3+} кобальтитов-галлатов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) и кобальтитов $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) со структурой перовскита, а также влияние замещения ионов Bi^{3+} в феррите BiFeO_3 ионами Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся при этом твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Рентгенофазовый анализ образцов системы $(1-x)\text{SmCoO}_3 - x\text{SmGaO}_3$ показал образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита. Образцы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x < 0,2$ были однофазными, а образцы с $0,2 \leq x \leq 0,5$ содержали в небольшом количестве фазу $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. На рентгенограммах образцов с $0,5 < x \leq 0,9$ кроме фазы со структурой перовскита $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ присутствовала фаза $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, количество которой при увеличении x постепенно возрастало, а содержание фазы со структурой перовскита уменьшалось. Увеличение степени замещения x до 0,9 для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приводит к линейному увеличению параметров кристаллической решетки a , b , c с изменением наклона прямой при $x \approx 0,5$. При этом степень орторомбического искажения структуры перовскита $\varepsilon = (b - a) / a$ также увеличивается: от значения $1,234 \cdot 10^{-2}$ для SmCoO_3 до $2,289 \cdot 10^{-2}$ для $\text{SmCo}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$.

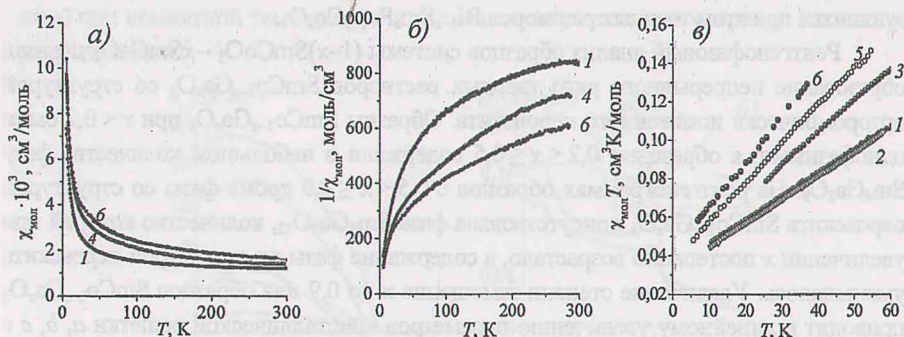
Ввиду того, что при обжиге смеси порошков Sm_2O_3 , Ga_2O_3 , взятых для синтеза SmGaO_3 в молярном соотношении 1:1, при температуре 1523 К одновременно образуются фазы $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и практически отсутствует фаза SmGaO_3 был предложен возможный механизм взаимодействия этих фаз при температурах выше 1523 К с образованием SmGaO_3 . В соответствии с химическим уравнением

$\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} = 7\text{SmGaO}_3$ взаимодействие 1 моля $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и 1 моля $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ как по механизму взаимной диффузии ионов Sm^{3+} и Ga^{3+} , так и по механизму односторонней диффузии ионов Sm^{3+} , O^{2-} или Ga^{3+} , O^{2-} приводит к образованию 7 моль SmGaO_3 . Для подтверждения этого предположения в работе проведено сравнение экспериментально полученных значений молярной магнитной восприимчивости при различных температурах для образца галлата « SmGaO_3 », синтез которого проведен при 1523 К и состоящего в основном из фаз $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, с величинами $\chi_{\text{мол}, " \text{SmGaO}_3 "}$, рассчитанными по формуле (5), которое показало, что они практически равны. Это свидетельствует о том, что в образце « SmGaO_3 » молярное соотношение фаз $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ равно 1:1.

$$\chi_{\text{мол}, " \text{SmGaO}_3 " } = \frac{\chi_{\text{мол}, \text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9} + \chi_{\text{мол}, \text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}}}{7}, \quad (5)$$

где $\chi_{\text{мол}, \text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9}$ и $\chi_{\text{мол}, \text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}}$ — экспериментальные значения молярной магнитной восприимчивости для $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ соответственно, взятые при определенной температуре из зависимостей $\chi_{\text{мол}}$ этих веществ от T .

Зависимости $\chi_{\text{мол}}$ от T в интервале температур 5-300 К в магнитном поле 0,8 Тл для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) представлены на рисунке 3а. Показано, что для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (рисунок 3б) в интервале температур 5-300 К температурная зависимость $1/\chi_{\text{мол}}$ не подчиняется закону Кюри-Вейсса, который однако удовлетворительно выполняется в интервале температур 5-15 К.



$x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6)

Рисунок 3 - Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{мол}}$) (а), обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$) (б) и произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру (в) для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

В связи с этим обработка полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ проведена путем построения зависимостей произведения $\chi_{\text{мол}}T$ от температуры. Для всех образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) для интервала температур 10-60 К произведение $\chi_{\text{мол}}T$ ведет себя как

линейная функция температуры (рисунок 3в). Следовательно, магнитная восприимчивость SmCoO_3 и твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 10–60 К может быть представлена по формуле (6) в виде суммы двух вкладов: подчиняющегося закону Кюри ($\chi_{\text{с, мол}} = C_M / T$) и температурно-независимого (χ_0):

$$\chi_{\text{мол}} = C_M / T + \chi_0 \quad (6)$$

Для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ рассчитанные значения молярной постоянной Кюри C_M и температурно-независимого вклада χ_0 , т.е. вклада в основном от поляризационного парамагнетизма Ван-Флека для ионов Sm^{3+} приведены в таблице 2. Если предположить, что ионы Co^{3+} при температурах ниже 60 К для всех исследованных образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в основном находятся в LS-состоянии, то их магнитная восприимчивость определяется магнитным моментом ионов Sm^{3+} . Эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} ($\mu_{\text{эф, Sm}^{3+}}$) был определен по формуле (7):

$$\mu_{\text{эф, Sm}^{3+}} = 2,828 \sqrt{C_M} \quad (7)$$

Показано (таблица 2), что $\mu_{\text{эф, Sm}^{3+}}$ в $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) практически не зависит от степени замещения ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} и его значение (0,52–0,59 μ_B) меньше теоретической величины 0,84 μ_B (для свободных ионов Sm^{3+} без учета поляризационного парамагнетизма Ван-Флека).

Таблица 2 – Молярная постоянная Кюри (C_M), температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость (χ_0), эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} ($\mu_{\text{эф, Sm}^{3+}}$) для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 10–60 К

$\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3, x$	$C_M \cdot 10^2, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль}$	$\chi_0 \cdot 10^3, \text{см}^3 / \text{моль}$	$\mu_{\text{эф, Sm}^{3+}}, \mu_B$
0	3,421	1,221	0,52
0,1	3,177	1,237	0,50
0,2	3,687	1,679	0,54
0,3	4,420	1,838	0,59
0,4	3,773	2,078	0,55
0,5	4,332	2,231	0,59

Температурно-независимые вклады (χ_0) в магнитную восприимчивость для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при увеличении степени замещения x постепенно увеличиваются (таблица 2), т.е. наблюдается рост поляризационного парамагнетизма Ван-Флека, вызванного, вероятно, уменьшением щели между основным и возбужденным состояниями ионов Sm^{3+} при магнитном разбавлении ионов Co^{3+} , которое обусловлено увеличением параметров кристаллической решетки a, b, c и степени орторомбического искажения структуры перовскита. Полученные результаты исследования магнитной восприимчивости для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ показывают, что ориентационный вклад ($\chi_{\text{с, мол}} = C_M / T$), зависящий от температуры по закону Кюри, оказывается меньше, а поляризационный температурно-независимый (χ_0) – больше,

чем для свободных ионов Sm^{3+} . Это указывает на частичное «замораживание» орбитального момента кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита.

Для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ для интервала температур 5-15 К, в котором магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, рассчитан результирующий эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} , Co^{3+} ($\mu_{\text{эф. Sm}^{3+}, \text{Co}^{3+}}$). Получено, что для SmCoO_3 он равен эффективному магнитному моменту ионов Sm^{3+} ($\mu_{\text{эф. Sm}^{3+}}$), что указывает на отсутствие ионов Co^{3+} в парамагнитном состоянии для этого кобальтита. Однако для $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) в интервале температур 5-15 К $\mu_{\text{эф. Sm}^{3+}, \text{Co}^{3+}} > \mu_{\text{эф. Sm}^{3+}}$ и, следовательно, в них ионы Co^{3+} присутствуют и в парамагнитном состоянии. Установлено, что увеличение степени замещения ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} для образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ приводит к постепенному увеличению доли ионов Co^{3+} в парамагнитном IS-состоянии от 1,1% для $\text{SmCo}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_3$ до 1,9% для $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$.

Для установления влияния нестехиометрии в катионной подрешетке кобальтита $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ на величину $\mu_{\text{эф. Sm}^{3+}}$ были синтезированы и исследованы образцы $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$. По данным рентгенофазового анализа кобальтиты $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) были однофазными и имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита, параметры элементарной ячейки которой изменялись незначительно. По данным ДСК и ТГ установлено, что увеличение избытка кобальта (x) приводит к увеличению интенсивности эндотермического эффекта на кривой ДСК и увеличению потери массы на кривой ТГ. Сделан вывод о том, что данный эндотермический эффект при температуре $T \approx 1200$ К для $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ обусловлен термическим разложением микроколичеств оксида Co_3O_4 , присутствующего в образцах $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$. Определены молярные значения ΔH^0 этих эндотермических эффектов, рассчитанных на моль Co_3O_4 (ΔH_1^0) и на моль $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ (ΔH_2^0). Установлено, что ΔH_1^0 при увеличении избытка кобальта от $x = 0$ до 0,15 постепенно увеличивается: от 24,18 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCoO}_{3\pm\delta}$ до 52,85 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCo}_{1,15}\text{O}_{3\pm\delta}$, а ΔH_2^0 увеличивается: от 1,71 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCoO}_{3\pm\delta}$ до 5,63 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ для $\text{SmCo}_{1,15}\text{O}_{3\pm\delta}$ [2-А].

Анализ рентгенограмм образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ показал, что в данной системе образуются твердые растворы со структурой перовскита, при этом некоторые из них содержат примесные фазы ферритов Bi_2FeO_9 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, CoFe_2O_4 . При увеличении степени замещения ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами Sm^{3+} , Co^{3+} до 0,1 наблюдается постепенное приближение к концентрационному переходу от ромбоэдрически искаженной структуры перовскита BiFeO_3 к орто-

ромбически искаженной структуре перовскита, которую имеют твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,1 < x < 1,0$.

Показано, что увеличение степени замещения x от 0,03 до 0,25 ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} и Co^{3+} приводит к постепенному увеличению удельной намагниченности при температурах $T \geq 300$ К в магнитном поле 0,86 Тл (рисунки 4а, б). Например, при 300 К удельная намагниченность для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,03$ равна $0,63 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, а для образцов с $x = 0,05; 0,10; 0,25$ она равна $1,49 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, $3,97 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, $14,34 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. Следует отметить, что вид кривых температурных зависимостей $\sigma_{\text{уд}}$ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,03 \leq x \leq 0,5$) (рисунок 4а, рисунок 4б, вставка) похож на зависимость $\sigma_{\text{уд}}$ от T образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,5$) (рисунок 2а) и свидетельствует о присутствии в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ферромагнитной фазы. На рентгенограммах образцов $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ присутствует линия феррита CoFe_2O_4 . Однако есть основание считать, что ферромагнетизм этих образцов, как и образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,5$) (рисунок 2а), обусловлен не только присутствием ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , но и ферромагнетизмом основной фазы.

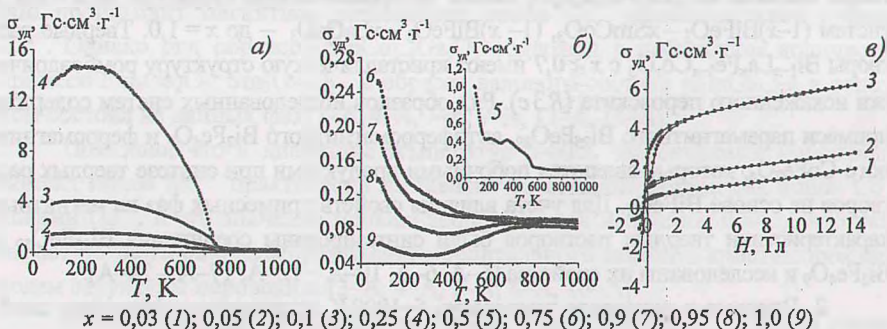


Рисунок 4 – Зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) от температуры T и магнитного поля H при $T = 7$ К для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

Анализ зависимостей $\sigma_{\text{уд}}$ от T и $\sigma_{\text{уд}}$ от H (рисунки 4а, 4в) показал, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного упорядочения и существует переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения. Увеличение $\sigma_{\text{уд}}$ образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,03 \leq x \leq 0,25$ при увеличении степени замещения x может являться следствием структурного искажения при введении ионов самария с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,97 \text{ \AA}$), чем у ионов висмута ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$), которое способствует разрушению спиральной пространствен-

но-модулированной структуры феррита висмута и появлению слабого ферромагнетизма. Показано, что замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} (рисунок 4б, кривые 8,9) приводит к стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода ионов Co^{3+} от 300 К для SmCoO_3 до 1000 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Впервые твердофазным методом проведен синтез ферритов-кобальтитов, ферритов-галлатов двойных систем $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$. Установлено, что замещение до 10% в феррите BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} приводит к образованию твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с кристаллической структурой ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R\bar{3}c$). В исследованных системах в области составов с $0,1 < x < 0,2$ наблюдается концентрационный структурный переход, и твердые растворы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ имеют орторомбическую структуру до $x \approx 0,6$, а систем $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$ — до $x = 1,0$. Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x \geq 0,7$ имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита ($R\bar{3}c$). Ряд образцов исследованных систем содержал примеси парамагнитного Bi_2FeO_9 , антиферромагнитного $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и ферромагнитного CoFe_2O_4 , которые являются побочными продуктами при синтезе твердых растворов на основе BiFeO_3 . Для учета влияния свойств примесных фаз на магнитные характеристики твердых растворов были синтезированы соединения Bi_2FeO_9 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и исследованы их свойства [5-А, 6-А, 10-А - 12-А, 17-А - 24-А].

2. Впервые в интервале температур 5–1000 К исследованы магнитные свойства твердых растворов на основе BiFeO_3 , в котором ионы Bi^{3+} замещены ионами La^{3+} и ионы Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} . Установлено, что в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,7; 0,8; 0,9$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,9; 0,95$ ионы Fe^{3+} находятся в смешанном промежуточно- (IS) и высокоспиновом (HS) состояниях. Впервые показано, что для LaCoO_3 в интервале температур 5–19 К магнитная восприимчивость определяется присутствием 8% ионов Co^{3+} в парамагнитном IS состоянии, а в образцах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,9$ (интервал температур 5–30 К); 0,8 (интервал температур 5–110 К) их содержание увеличивается до 10% и 18% соответственно [5-А, 19-А, 22-А, 24-А].

3. Установлено, что в зависимости от природы замещающего иона и его количества в феррите BiFeO_3 образуются различные по магнитным свойствам твердые растворы.

Показано, что при замещении в BiFeO_3 от 5 до 50% ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} образуются двухфазные в магнитном отношении образцы, в которых наряду с ферромагнитной фазой присутствует и малое количество антиферромагнитной фазы. Показано, что ферромагнетизм образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,05 \leq x \leq 0,4$ обусловлен не только наличием небольшого количества примеси феррита CoFe_2O_4 , но и ферромагнетизмом основной фазы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [5–А, 22–А].

Установлено, что при замещении в BiFeO_3 до 10% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} ионами La^{3+} и Ga^{3+} происходит лишь частичное разрушение антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} и, следовательно, зарождение незначительного количества ферромагнитной фазы. Присутствие ферромагнитной фазы в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ с $x = 0,05; 0,1$ проявляется лишь на полевых зависимостях намагниченности при 6 К в виде наличия небольшой величины удельной самопроизвольной намагниченности ($\sigma_0 = 0,50$ и $0,55$ Гс·см³/г соответственно), небольшого гистерезиса и остаточной удельной намагниченности ($\sigma_r = 0,02$ и $0,08$ Гс·см³/г соответственно) [19–А].

4. Впервые синтезированы твердые растворы на основе SmCoO_3 , в котором происходит магнитное разбавление ионов Co^{3+} диамагнитными ионами Ga^{3+} . Однако ряд образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ содержал в небольшом количестве примеси $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, а образец валового состава « SmGaO_3 » в основном состоял из данных фаз [1–А, 4–А, 7–А, 9–А, 13–А, 14–А].

Показано, что в диапазоне температур 5–60 К эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} практически не зависит от степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} , и его значение меньше теоретической величины $0,84\mu_B$, что указывает на частичное «замораживание» орбитального момента кристаллическим полем структуры перовскита [3–А, 4–А, 7–А, 8–А, 16–А].

Установлено, что в твердых растворах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) увеличение степени замещения ионов Co^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к значительному уменьшению удельной электропроводности. Полученная для образца $\text{SmCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ величина коэффициента термо-ЭДС при температуре 650 К, равная 3 мВ/К, является наибольшей среди приводимых в литературе величин коэффициента термо-ЭДС для кобальтитов редкоземельных элементов со структурой перовскита, что позволяет рассматривать данный твердый раствор как перспективный термоэлектрический материал [9–А, 15–А].

Установлено, что в системе $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ образуются твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ как со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита ($0 \leq x \leq 0,05$), так и орторомбически искаженного ($0,1 \leq x \leq 1,0$) перовскита. Установлено, что замещение 3–25% ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} в BiFeO_3 ионами Sm^{3+} , Co^{3+} приводит к постепенному разрушению антиферромагнитного и зарождению фер-

ромагнитного упорядочения, и существует переходная по степени замещения x область, в которой сосуществуют оба состояния магнитного упорядочения. Показано, что замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} приводит к стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода ионов Co^{3+} от 300 К для SmCoO_3 до 1000 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ [18–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Установленные закономерности влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов La^{3+} , Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} и Ga^{3+} в BiFeO_3 на кристаллическую структуру и магнитные свойства полученных твердых растворов представляет собой научную основу для разработки новых сегнетомагнитных материалов, различающихся по виду магнитного упорядочения. Это значительно расширяет спектр практического использования новых сегнетомагнитных материалов в области создания устройств магнитной записи, хранения и считывания информации, сенсоров магнитного поля и других устройств электронной техники.

Обнаруженное присутствие в образцах твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$), кроме основной фазы твердых растворов на основе феррита BiFeO_3 , обладающего свойствами сегнетомагнетика, примесной фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 придает данным образцам свойства композиционных сегнетомагнитных материалов. 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 применяют для изготовления композиционных сегнетомагнитных материалов, что позволяет использовать полученные материалы в устройствах электронной техники.

Полученные в настоящей работе результаты используются в учебном процессе на кафедре физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета (имеются четыре справки о внедрении НИР в учебный процесс).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1–А. Синтез и фазовый состав кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затопо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, И.О. Троянчук, И.М. Сирота // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – №4. – С.5–9.

2–А. Электропроводность, тепловое расширение, термический анализ нестехиометричных по катионам кобальтов самария $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ / А.А. Затопо,

И.Н.Кандидатова, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Н.Н. Лубинский, И.М. Сирота // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – №1. – С. 5–10.

3–А. Магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент ионов самария Sm^{3+} в $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, SmCoO_3 / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, А.И. Галяс, И.М. Сирота // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – №3. – С. 5–10.

4–А. Затюпо, А.А. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Sm^{3+} в кобальтитах-галлатах самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ в интервале температур 5-300 К / А.А. Затюпо // Молодежь в науке – 2011: прил. к журн. «Весці НАН Беларусі». В 5 ч. Ч.1. Серия химических наук / Нац. акад. наук Беларусі. Совет молодых ученых НАН Беларусі; редкол.: С.А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. наука, 2012. – С. 14–17.

5–А. Затюпо, А.А. Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроиков системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров // Молодежь в науке – 2012: прил. к журн. «Весці НАН Беларусі». В 5 ч. Ч.1. Серия химических наук / Нац. акад. наук Беларусі. Совет молодых ученых НАН Беларусі; редкол.: С.А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. наука, 2012. – С. 22–27.

6–А. Magnetization, Magnetic Susceptibility, and Effective Magnetic Moment of the Fe^{3+} Ions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / А.А. Zatsiupa, L.A. Bashkirov, I.O. Troyanchuk, G.S. Petrov, A.I. Galyas, L.S. Lobanovskii, S.V. Truchanov, I.M. Sirota // Inorganic materials. – 2013. – Т. 49, № 6. – Р.616–620.

Статьи в сборниках научных статей и докладов научных конференций:

7–А. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов самария Sm^{3+} и спиновое состояние ионов Co^{3+} в твердых растворах $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Л.С. Лобановский, С.В. Труханов, И.М. Сирота // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Межд. научн. конф., Минск, 18–21 октября 2011 г., редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: А.Н. Вараксин, 2011. – Т.2. – С. 72–74.

8–А. Эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и спиновое состояние ионов кобальта Co^{3+} в диамагнитно-разбавленных кобальтитах, индатах редкоземельных элементов со структурой перовскита / Л.А. Башкиров, А.А. Затюпо, И.Н. Кандидатова, Л.С. Лобановский, С.В. Труханов // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Межд. научн. конф., Минск, 18–21 октября 2011 г., редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: А.Н. Вараксин, 2011. – Т.2. – С. 7–9.

9–А. Фазовый состав, электропроводность, термо-ЭДС кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Н.Н. Лубинский // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганич. в-в. – 2011. – С. 65–70.

10–А. Магнитные свойства соединений $\text{Vi}_{23}\text{FeO}_{39}$, $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, А.И. Галяс // Свиридовские чтения: сб. ст. / О.А. Ивашкевич (пред.) [и др.] – Минск : БГУ, 2012. – Вып. 8. – С.24–29.

11–А. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{Vi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, синтезированных с использованием разных методов / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Т.А. Шичкова // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганич. в-в. – 2012. – С. 37–41.

12–А. Затюпо, А.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства мультиферроиков $\text{Vi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров // Физика конденсированного состояния: сб. науч. ст. В 2 ч. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: Е.А. Ровба (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2012. – Ч.1. – С.142-149.

Материалы научных конференций:

13–А. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, И.О. Троянчук, Г.С. Петров, Н.Н. Лубинский // X Юбилейная международная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», Ставрополь, Россия, 17–22 октября 2010 г. – Ставрополь, 2010 – С.211–214.

14–А. Фазовый состав и ИК-спектры кобальтитов-галлатов самария двойной системы $\text{SmCoO}_3 - \text{SmGaO}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, И.О. Троянчук, Г.С. Петров // Научные стремления –2010: сб. материалов Респ. науч.-практ. молодеж. конф. с междунар. участием, Минск, 1–3 ноября 2010 г. В 2 ч. – Минск : Беларус. навука, 2010. – Ч. 2. – С.641 – 644.

15–А. Термическое расширение, ИК-спектры и электропроводность кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Н.Н. Лубинский // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 ноября 2010 г. : в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч.2. – С.282–285.

16–А. Затюпо, А.А. Синтез и электрические свойства твердых растворов системы $\text{ViFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ / А.А. Затюпо // Научные стремления – 2011: сб. материалов II Междунар. науч.-практ. молодеж. конф., Минск, 14–18 нояб. 2011 г. – Минск. – Т.1. – С. 816–820.

17–А. Затюпо, А.А. Магнитные свойства твердых растворов кобальтитов-галлатов самария $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо // Физика конденсированного состояния: материалы XIX респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 19–20 апреля 2011 г. – Гродно: ГрГУ, 2011. – С. 142-144.

18–А. Затюпо, А.А. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов системы $\text{ViFeO}_3 - \text{SmCoO}_3$ / А.А. Затюпо // Научные стремления – 2012: сб. материалов III Междунар. науч.-практ. молодеж. конф., Минск, 6–9 нояб. 2012 г., в 2 ч. – Минск: «Беларуская навука», 2012. – Т.1. – С.166–170.

19–А. Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов-галлатов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, А.И. Галяс // «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов»: материалы Международ. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 ноября 2012 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч.1. – С.130–133.

Тезисы докладов:

20–А. Synthesis and physico-chemical properties of solid solutions in $\text{BiFeO}_3\text{--LaCoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) system / A.A. Zatsiupa, L.A. Bashkirov, G.S. Petrov, A.I. Galyas // 6-th International Conference on Chemistry and Chemical Education “Sviridov Readings 2012” 9 – 13 April 2012, Minsk, Belarus – P.37.

21–А. Sol-gel method preparation of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ and study of their properties / A.A. Zatsiupa, L.A. Bashkirov, T.A. Shichkova, G.S. Petrov // 6-th International Conference on Chemistry and Chemical Education “Sviridov Readings 2012” 9 – 13 April 2012, Minsk, Belarus. – P.36.

22–А. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, А.И. Галяс // Химическая технология и техника: тезисы 76-й НТК профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февраля 2012 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; УО «БГТУ», 2012. – Режим доступа: <http://www.bstu.unibel.by/konferen/76/4.pdf> – Дата доступа: 12.06.2012. – С.31.

23–А. Синтез твердых растворов на основе BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием золь-гель метода и их физико-химические свойства / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Т. А. Шичкова, Г.С. Петров // Химическая технология и техника: тезисы 76-й НТК профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февраля 2012 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; УО «БГТУ», 2012. – Режим доступа: <http://www.bstu.unibel.by/konferen/76/4.pdf> – Дата доступа: 12.06.2012. – С.34.

24–А. Магнитные свойства ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1,0 \geq x \geq 0,7$) со структурой перовскита / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, А.И. Галяс, Л.С. Лобановский, С.В. Труханов // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: IV Междунар. конф. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева : тезисы докладов: в 2 т. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012. – Т.1. – С.168–170.

РЕЗЮМЕ

Затюпо Анна Анатольевна

Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита

Ключевые слова: *перовскит, феррит висмута, кобальтиты, галлаты, сегнетомагнетики (мультиферроики), намагниченность, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент, спиновое состояние, антиферромагнетизм, электропроводность, термо-ЭДС, тепловое расширение.*

Цель исследования – установление закономерностей влияния изовалентного замещения в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} , а ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} , и замещения ионов Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Ga^{3+} на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ как сегнетомагнитных материалов, перспективных для создания новых устройств электронной техники.

Показано, что замещение в BiFeO_3 до 10% ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} или Ga^{3+} приводит к образованию твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с кристаллической структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. В исследованных системах для твердых растворов с $0,1 < x < 0,2$ наблюдается концентрационный структурный переход, и твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ имеют орторомбическую структуру перовскита до $x \approx 0,6$, а твердые растворы в системах $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{LaGaO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SmCoO}_3$ – до $x = 1,0$. Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x \geq 0,7$ имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

Установлено, что в BiFeO_3 в зависимости от степени замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} или Sm^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} образуются разные по магнитной структуре и свойствам твердые растворы: образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $0,05 \leq x \leq 0,5$ в магнитном отношении являются двухфазными, и в них наблюдается сосуществование ферро- и антиферромагнитного состояния; а твердые растворы с $0,7 \leq x \leq 1,0$ проявляют парамагнитные свойства, при этом замещение до 10% ионов Sm^{3+} и Co^{3+} в SmCoO_3 ионами Bi^{3+} и Fe^{3+} приводит к стабилизации ионов Co^{3+} в диамагнитном низкоспиновом состоянии, что проявляется в постепенном смещении температуры спинового перехода ионов Co^{3+} в высокотемпературную область. Это обусловлено изменением кристаллической структуры и косвенных обменных взаимодействий $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (Co^{3+}). В интервале 300–1100 К также исследованы электрические свойства, тепловое расширение и термическая устойчивость $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3+5}$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения новых сегнетомагнитных материалов, различающихся по виду магнитного упорядочения.

РЭЗІЮМЭ

Зацюпа Ганна Апатольеўна

Фізіка-хімічныя ўласцівасці цвёрдых раствораў на аснове ферыту вісмуту і кабальтытаў, галатаў лантану, самарыю са структурай пераўскіту

Ключавыя словы: *пераўскіт, ферыт вісмуту, кабальтыты, галаты, сегнетамагнетыкі (мультифероікі), намагнічанасць, магнітная ўспрымальнасць, эфектыўны магнітны момант, спінавы стан, антыферамагнетызм, электраправоднасць, тэрма-ЭРС, цеплавое пашырэнне.*

Мэта даследавання – устанаўленне заканамернасцяў уплыву ізавалентнага замяшчэння у BiFeO_3 іонаў Bi^{3+} іонамі La^{3+} або Sm^{3+} , а іонаў Fe^{3+} іонамі Co^{3+} або Ga^{3+} ; і замяшчэння іонаў Co^{3+} у SmCoO_3 іонамі Ga^{3+} на крышталічную структуру і фізіка-хімічныя ўласцівасці цвёрдых раствораў $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ як сегнетамагнітных матэрыялаў, перспектыўных для стварэння новых прылад электроннай тэхнікі.

Паказана, што замяшчэнне у BiFeO_3 да 10% іонаў Bi^{3+} іонамі La^{3+} або Sm^{3+} , а іонаў Fe^{3+} іонамі Co^{3+} або Ga^{3+} прыводзіць да ўтварэння цвёрдых раствораў $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ з крышталічнай структурай рамбаэдрычна скажонага пераўскіту. У даследаваных сістэмах для цвёрдых раствораў з $0,1 < x < 0,2$ назіраецца канцэнтрацыйны структурны пераход, і цвёрдыя растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ маюць рабічную структуру пераўскіту да $x \approx 0,6$, а цвёрдыя растворы ў сістэмах $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ – да $x = 1,0$. Цвёрдыя растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ з $x \geq 0,7$ маюць крышталічную структуру рамбаэдрычна скажонага пераўскіту.

Устаноўлена, што ў BiFeO_3 у залежнасці ад ступені замяшчэння іонаў Bi^{3+} іонамі La^{3+} або Sm^{3+} , а іонаў Fe^{3+} іонамі Co^{3+} утвараюцца розныя па магнітнай структуры і ўласцівасцям цвёрдыя растворы: цвёрдыя растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ з $0,05 \leq x \leq 0,5$ у магнітным стаўленні з'яўляюцца двухфазнымі, і ў іх назіраецца суіснаванне фера- і антыферамагнітнага стану, а цвёрдыя растворы з $0,7 \leq x \leq 1,0$ праяўляюць парамагнітныя ўласцівасці, пры гэтым замяшчэнне да 10% іонаў Sm^{3+} і Co^{3+} у SmCoO_3 іонамі Bi^{3+} і Fe^{3+} прыводзіць да стабілізацыі іонаў Co^{3+} у дыямагнітным нізкаспінавым стане, што праяўляецца ў паступовым зрушэнні тэмпературы спінавага пераходу іонаў Co^{3+} ў высокатэмпературную вобласць. Гэта абумоўлена змяненнем крышталічнай структуры і ўскосных аб'ёмных узаемадзеянняў $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (Co^{3+}). У інтэрвале 300–1100 К таксама даследаваны электрычныя ўласцівасці, цеплавое пашырэнне і тэрмічная ўстойлівасць $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Атрыманыя вынікі могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы тэхналогіі атрымання новых сегнетамагнітных матэрыялаў, якія адрозніваюцца па відзе магнітнага ўпарадкавання.

SUMMARY

Zatsiupa Hanna

Physicochemical properties of solid solutions based on bismuth ferrite and cobaltites, gallates of lanthanum, samarium with perovskite structure

Keywords: *perovskite, bismuth ferrite, cobaltites, gallates, ferroelectrics (multi-ferroics), magnetization, magnetic susceptibility, effective magnetic moment, spin state, antiferromagnetism, electrical conductivity, thermo-EMF, thermal expansion.*

Purpose of research is the establishment of the influence of isovalent substitution in BiFeO_3 of Bi^{3+} by La^{3+} and Sm^{3+} ions, and Fe^{3+} by Co^{3+} and Ga^{3+} ions and substitution of Co^{3+} ions in SmCoO_3 by Ga^{3+} ions on the crystal structure and physicochemical properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ as ferroelectrical materials perspective for making new electronic devices.

It is shown that in BiFeO_3 substitution of up to 10% of Bi^{3+} by La^{3+} and Sm^{3+} ions, and Fe^{3+} by Co^{3+} and Ga^{3+} ions leads to the formation of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with rhombohedrally distorted perovskite crystal structure. In the studied systems for solid solutions with $0,1 < x < 0,2$ concentration structural transition is observed, solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ have an orthorhombic perovskite structure up to $x \approx 0,6$ and for $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{LaGaO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{SmCoO}_3$ systems – up to $x = 1,0$. Solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ at $x \geq 0,7$ have rhombohedrally distorted perovskite crystal structure.

It is found that in BiFeO_3 depending on the degree of substitution of Bi^{3+} by La^{3+} or Sm^{3+} ions and Fe^{3+} by Co^{3+} ions different according to the magnetic structure and properties solid solutions are formed: samples $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with $0,05 \leq x \leq 0,5$ are magnetically two-phase, and they exhibit the coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic state, and solid solutions with $0,7 \leq x \leq 1,0$ exhibit paramagnetic properties, and the substitution of up to 10% of Sm^{3+} ions and Co^{3+} ions in SmCoO_3 by Bi^{3+} and Fe^{3+} leads to the stabilization of Co^{3+} ions in the diamagnetic low-spin state, which manifests itself in a gradual shift of the spin-transition temperature of Co^{3+} ions to the high-temperature region. This is due to changes in the crystal structure and the indirect exchange interaction $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ (Co^{3+}). In the temperature range 300–1100 K the electrical properties, thermal expansion and thermal stability of $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{SmCo}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ were also investigated.

The results can be used at developing of technology of preparation of new ferroelectric materials, varying in type of magnetic ordering.