

М.М. Матаев¹, М.Р. Абдраймова¹, М.С. Саксена², А.Т. Кездикбаева³

¹Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан;

²Кембриджский университет, Англия;

³Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: abdraimova87@mail.ru)

Синтез и рентгенографическое исследование сложных ферритов состава $\text{ViMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$)

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы сложные оксидные фазы состава $\text{ViMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$). Методом рентгенофазового анализа впервые исследованы структуры ферритов, рентгенограммы синтезированных порошков индцированы методом гомологии. Определены типы сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности ферритов: $\text{ViBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7$ Å; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06$ г/см³; $\text{ViCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5$ Å; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04$ г/см³; $\text{ViMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83$ Å; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06$ г/см³. Корректность результатов индцирования ферритов подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$) и согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Установлено, что синтезированные ферриты кристаллизуются в тетрагональной сингонии и имеют перовскитоподобную структуру. Проведен сравнительный анализ взаимосвязи параметров кристаллической решетки с параметрами кристаллических решеток исходных оксидов.

Ключевые слова: твердофазный синтез, рентгено-фазовый анализ, ферриты, сингония, рентгенографическая и пикнометрическая плотности, параметры элементарных ячеек.

Введение

В современной электронике применяются полупроводниковые материалы, их функционирование осуществляется за счет заряда электрона. Возрастающие требования к характеристикам приборов электроники ставят задачу поиска и внедрения в практику альтернативных материалов, работающих на неклассических принципах. Основой электроники будущего могут стать приборы спинтроники, в работе которых, помимо заряда электрона, участвует его спин [1]. В последние годы широкое применение в области спиновой электроники находят сегнетомагнетики — материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением [2].

После открытия эффекта колоссального магнетосопротивления, который обусловлен неодинаковым рассеянием на ферромагнитных элементах двух групп электронов, различающихся ориентациями спинов. Для появления такого механизма необходимо, чтобы средние длины свободного пробега существенно различались для электронов с направлениями спинов «вверх» и «вниз». Такое перестроение реализуется в ферромагнитных материалах, в которых вследствие обменного расщепления 3d-зоны возникают различия в плотности занятых уровней электронов. На таком принципе основана работа магниторезистивных приборов, реализующих эффекты гигантского и туннельного магнетосопротивления [2, 3].

Из литературы известно, что мультиферроик состава ViFeO_3 обладает одновременно как электрической поляризацией, так и магнитным упорядочением. В последнее время значительно возрос интерес в связи с перспективами их применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации. На основе мультиферроиков проводится широкий поиск новых материалов с сегнетоэлектрическими свойствами специфической электронной и магнитной структурами. Легированные перовскиты на основе феррита висмута нередко сочетают сегнетоэлектрические и слабоферромагнитные свойства при доминирующем антиферромагнитном упорядочении [4–6].

В данной работе изучены условия синтеза и рентгенографические характеристики сложных смешанных ферритов висмута, в которых ионы Vi^{3+} частично замещаются на ионы щелочноземельных металлов.

Экспериментальная часть

Новые поликристаллические сложные ферриты висмута синтезировали по керамической технологии. Исследуемые ферриты синтезированы твердофазным взаимодействием соответствующих по

стехиометрии смесей оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 марки (х.ч.) и карбонатов щелочно-земельных металлов квалификации (ос.ч.). Твердофазный синтез осуществляли на основании термических данных исходных компонентов и учитывали условия Таммана для керамических реакций. При предварительном отжиге смеси исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке, помещали в алундовые тигли и отжигали в селитовой печи. Отжиг проводили в четыре этапа. Первый этап — при 600°C в течение 12 ч, второй этап — при 700°C в течение 12 ч, третий этап — при 800°C в течение 12 ч, четвертый этап — при 900°C в течение 5 ч [7].

Результаты и обсуждения

Образование новых фаз контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku). Условия съемки: CuK_α -излучение; Ni-фильтр; $U = 30 \text{ кВ}$; $I = 10 \text{ мА}$; постоянная времени $\tau = 5 \text{ с}$; $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$. Дифракционные максимумы оценивали по стобалльной шкале. Рентгенограммы синтезированных поликристаллических порошков индцировали методом гомологии (гомолог — искаженный структурный тип граната) [8]. Пикнометрическую плотность ферритов определяли по методике [9]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Плотность каждого феррита измеряли 4–5 раз и данные усредняли. В таблице приведены результаты индцирования рентгенограмм ферритов.

Т а б л и ц а

Индцирование рентгенограмм сложных ферритов

№ п/п	[$^\circ\text{Th.}$]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
$\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$						
1	18,87	4,700	20,0	453	(2,0,0)	455
2	21,45	4,140	10,0	578	(2,0,1)	580
3	27,08	3,290	12,0	972	(2,1,1)	974
4	27,95	3,190	100,0	982	(2,0,2)	986
5	30,36	2,942	6,0	1155	(3,0,1)	1157
6	32,27	2,772	5,0	1301	(1,0,3)	1306
7	33,04	2,709	99,0	1362	(2,2,0)	1365
8	34,66	2,586	6,0	1495	(2,2,1)	1492
9	36,40	2,466	6,0	1644	(2,0,3)	1647
10	38,32	2,347	5,0	1801	(4,0,0)	1805
11	39,15	2,299	10,0	1892	(2,2,2)	1894
12	41,46	2,176	17,0	2111	(0,0,4)	2114
13	42,46	2,127	5,0	2210	(3,0,3)	2215
14	43,23	2,091	1,0	2287	(3,2,1)	2288
15	43,78	2,066	45,0	2341	(4,0,2)	2345
16	45,45	1,994	4,0	2515	(4,1,1)	2518
17	45,96	1,973	16,0	2568	(2,0,4)	2569
18	49,61	1,836	4,0	2966	(5,0,1)	2962
19	49,90	1,826	6,0	2999	(4,0,3)	2995
20	51,41	1,776	2,0	3170	(4,2,0)	3172
21	52,91	1,729	7,0	3345	(3,2,3)	3348
22	53,99	1,697	20,0	3472	(2,2,4)	3475
23	55,92	1,643	40,0	3704	(4,2,2)	3706
24	56,29	1,633	1,0	3749	(2,0,5)	3752
25	57,68	1,597	10,0	3920	(4,0,4)	3923
26	58,93	1,566	20,0	4077	(6,0,0)	4080
27	69,29	1,355	13,0	5446	(4,4,0)	5449

Продолжение таблицы

№ п/п	[°2Th.]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
$\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$						
1	22,53	3,943	78,2	643	(0,1,2)	645
2	31,94	2,800	100,0	1275	(1,0,4)	1278
3	32,20	2,777	97,7	1296	(1,1,0)	1298
4	37,83	2,376	2,9	1771	(1,1,3)	1769
5	39,22	2,295	9,1	1898	(0,0,6)	1895
6	39,66	2,271	24,2	1938	(2,0,2)	1941
7	45,99	1,972	42,2	2571	(0,2,4)	2569
8	50,60	1,803	0,6	3076	(2,1,1)	3079
9	51,62	1,769	24,0	3195	(1,1,6)	3198
10	51,98	1,758	14,3	3235	(1,2,2)	3238
11	56,76	1,621	15,2	3805	(0,1,8)	3807
12	57,26	1,608	36,0	3867	(2,1,4)	3870
13	57,42	1,603	21,9	3891	(3,0,0)	3893
14	61,02	1,517	0,2	4345	(1,2,5)	4348
15	66,77	1,400	7,2	5102	(2,0,8)	5105
16	67,38	1,389	9,4	5183	(2,2,0)	5180
17	70,17	1,340	0,2	5569	(1,1,9)	5565
18	70,47	1,335	0,1	5610	(2,1,7)	5607
19	70,91	1,328	0,3	5670	(2,2,3)	5668
20	71,16	1,324	5,5	5704	(1,0,10)	5700
21	71,75	1,314	6,9	5791	(0,3,6)	5795
22	72,04	1,310	4,7	5827	(3,1,2)	5829
23	76,08	1,250	8,8	6400	(1,2,8)	6402
24	76,52	1,244	10,0	6461	(1,3,4)	6465
25	79,81	1,201	0,1	6932	(3,1,5)	6935
26	80,27	1,195	2,9	7002	(0,2,10)	7005
27	80,83	1,188	4,7	7085	(2,2,6)	7080
28	81,12	1,185	1,9	7121	(0,4,2)	7125
29	84,33	1,148	0,6	7587	(0,0,12)	7589
30	85,45	1,135	3,2	7762	(4,0,4)	7767
$\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$						
1	18,28	4,850	8,5	425	(1,1,1)	428
2	30,07	2,970	31,1	1133	(2,2,0)	1135
3	35,41	2,533	100,0	1558	(3,1,1)	1156
4	37,04	2,425	3,8	1700	(2,2,2)	1702
5	43,04	2,100	24,4	2267	(4,0,0)	2269
6	47,12	1,927	0,2	2693	(3,3,1)	2697
7	53,39	1,715	9,6	3399	(4,2,2)	3394
8	56,92	1,617	30,6	3824	(5,1,1)	3820
9	62,50	1,485	42,7	4534	(4,4,0)	4530
10	65,71	1,420	0,8	4959	(5,3,1)	4962
11	66,76	1,400	0,1	5102	(4,4,2)	5105
12	70,90	1,328	3,2	5670	(6,2,0)	5674
13	73,93	1,281	7,5	6093	(5,3,3)	6094
14	74,93	1,266	2,3	6239	(6,2,2)	6235
15	78,89	1,212	2,6	6807	(4,4,4)	6803
16	81,82	1,176	0,5	7230	(5,5,1)	7235
17	86,67	1,122	3,3	7943	(6,4,2)	7948
18	89,56	1,094	10,8	8355	(7,3,1)	8358
19	94,38	1,050	4,3	9070	(8,0,0)	9075
20	97,29	1,026	0,1	9499	(7,3,3)	9493
21	98,26	1,019	0,1	9630	(6,4,4)	9635

На основании индирования рентгенограмм синтезированных ферритов установлено, что ферриты кристаллизуются в тетрагональных структурах со следующими параметрами элементарных ячеек: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$. Корректность результатов индирования ферритов подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$) (см. табл.), согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Заклучение

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы сложные оксидные фазы состава $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$), методом рентгенофазового анализа впервые исследованы кристаллические характеристики смешанных ферритов и определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности. Установлено, что ферриты кристаллизуются в тетрагональной сингонии и структура относится к анионно-дефицитному перовскиту. Анализ параметров кристаллической структуры сложных ферритов показывает для фазы $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ увеличение параметра a в два раза по сравнению с параметрами a исходного оксида висмута (III), а для других фаз эти параметры остаются равными, наблюдаются увеличения параметров по направлению c в 1,6 и 2,6 раза.

Список литературы

- 1 Иванов В.А. Спинтроника и спинтронные материалы / В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин // Известия Академии наук. Сер. хим. — 2004. — № 11. — С. 2255–2303.
- 2 Karimi S. / S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny and I.J. Sterianou // Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44. — P. 5102–5112. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3545-1>, CrossRef, CAS.
- 3 Valencia S. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications / S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, Ll. Balcells and B. Martínez // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 024413.
- 4 Cheong S.-W. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // Nature Materials. — 2007. — No. 6. — P. 13–20.
- 5 Matteppanavar S. Evidence for magneto electric and spin lattice coupling in $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ through structural and magnetoelectric studies / S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. Raghavendra Reddy, B. Angadi // J. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 50. — P. 4980–4993.
- 6 Patel J. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / J. Patel, A. Singh, D. Pandey // Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 107. — 10.1063/1.3428410.
- 7 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
- 8 Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 9 Kivivilis S.S. Technics of measurement of density of liquids and solids / S.S. Kivivilis. — Moscow: Standartiz, 1959. — P. 199.

М.М. Матаев, М.Р. Абдраймова, С.М. Саксена, А.Т. Кездикбаева

$\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) күрделі ферриттерін синтездеу және рентгенографиялық зерттеу

Мақалада $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) күрделі ферриттерін синтездеу және рентгенографиялық зерттеу қарастырылған. Қатты фазалы жоғары температуралы синтез әдісі арқылы күрделі ферриттердің фазасы синтезделді. Алғаш рет ферриттердің құрылысы рентгендік фазалық талдау әдісімен зерттелді, сингония типі, элементар ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтарының мәндері анықталды: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$. Индирлеу нәтижелері жазықтықаралық қашықтықтың квадраттарының кері шамасының теориялық және тәжірибелік мәндері мен пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтарының мәндерінің сәйкестігін көрсетті. Бастапқы заттардың кристалдық ұяшық параметрлері мен алынған күрделі ферриттердің кристалдық ұяшық параметрлері арасындағы байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді.

Кілт сөздер: қатты фазалық синтез, рентгенфазалық талдау, ферриттер, сингония, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздық, элементар ұяшық параметрлері.

M.M. Matayev, M.R. Abdraimova, S.M. Saksena, A.T. Kezdikbayeva

Synthesis and X-ray analysis of complex ferrites $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$)

Complex oxides $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) were synthesized with method of high-temperature solid-state reaction. Structures of ferrites were first investigated with X-ray diffraction, X-ray patterns of the synthesized powders were indicated with method of homology. Types of syngony, parameters of the unit cells, radiographic and density of ferrites determined by bottled method: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10.8$; $c = 8.7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 7.31 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 7.11 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5.5$; $c = 13.5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 7.31 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 7.24 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5.56$; $c = 13.83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 6.41 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 6.35 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$. The correctness of the results of indexing of ferrites is confirmed by good agreement between the experimental and calculated values of reciprocals of interplanar spacings squares ($10^4/d^2$) and the consistency of values of X-ray and densities determined by bottled method. It was found synthesized ferrites were crystallized in the tetragonal crystal and they had perovskite structure. A comparative analysis of the relationship between crystal lattice parameters with parameters of the crystal lattice of initial oxides and complex ferrites was carried out.

Keywords: solid-phase synthesis; X-ray phase analysis; ferrites; syngony; radiographic and micrometrically density; the unit cell parameters.

References

- 1 Ivanov, V.A., Aminov, T.G., Novotortsev, V.M., & Kalinnikov, V.T. (2004). Spintronika i spintronnye materialy [Spintronics and spintronic materials]. *Izvestiia Akademii nauk. Seriya khimiia — Proceedings of the Academy of Sciences. Series chemical, 11*, 2255–2303 [in Russian].
- 2 Karimi, S., Reaney, I.M., Han, Y., Pokorny, J., & Sterianou, I.J. (2009). *Mater. Sci.*, 44, 5102–5112. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3545-1>, CrossRef, CAS.
- 3 Valencia, S., Konstantinovic, Z., Schmitz, D., Gaupp, A., Balcells, L.I., & Martínez, B. (2011). Interfacial effects in manganese thin films with different capping layers of interest for spintronic applications. *Phys. Rev. B.*, 84, 024413.
- 4 Cheong, S.-W., & Mostovoy M. (2007). A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6, 13–20.
- 5 Matteppanavar, S., Rayaprol, S., Singh, K., Raghavendra Reddy, V., & Angadi B. (2015). Evidence for magneto electric and spin lattice coupling in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ through structural and magnetoelectric studies. *J. Mater. Sci.*, 50, 4980–4993.
- 6 Patel, J., Singh, A., & Pandey, D. (2010). Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 10.1063/1.3428410.
- 7 Tretyakov, Yu.D. (1978). *Tverdogaznye reakcii [Solid-phase reactions]*. Moscow: Khimiya [in Russian].
- 8 Kovba, L.M., & Trunov, V.K. (1976). *Rentgenofazovyi analiz [X-ray analysis]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 9 Kivilis, S.S. (1959). *Technics of measurement of density of liquids and solids*. Moscow: Standartiz.