

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИК-СПЕКТРЫ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТОВ $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$**

Дигаленя А. К., Дудчик Г. П., Великанова И. А., Глинская А. А.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

vialikanava@belstu.by

Актуальность исследования свойств антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и твердых растворов на его основе объясняется несколькими факторами. При синтезе перспективного мультиферроика – феррита висмута BiFeO_3 непосредственно из оксидов висмута и железа муллит $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ практически всегда образуется в качестве нежелательной примесной фазы. В то же время, сравнительно недавно обнаружено, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ также проявляет сегнетомагнитные свойства, изучение которых представляет самостоятельный интерес. И наконец, как установлено в наших работах, твердые растворы на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с частичным замещением ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{La}^{3+}$) являются перспективными исходными соединениями (прекурсорами) при получении мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ путем твердофазного взаимодействия прекурсоров с оксидом Bi_2O_3 . Таким методом удастся синтезировать образцы твердых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, свободные от примесных фаз, что не достигается при синтезе их непосредственно из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и Ln_2O_3 .

В настоящей работе впервые твердофазным методом синтезированы твердые растворы на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0,4$), в которых проведено частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами Pr^{3+} .

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов твердых растворов показали, что замещение от 5 до 20 мол. % ионов висмута Bi^{3+} ионами празеодима Pr^{3+} приводит к образованию соответствующих твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Однако в данных образцах обнаружено присутствие небольшого количества примесной фазы BiFeO_3 , содержание которой, по данным рентгенофазового анализа, по мере увеличения степени замещения ионов Bi^{3+} ионами Pr^{3+} остается практически неизменным. По результатам рентгенофазового анализа был проведен расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$, результаты которого хорошо согласуются с литературными данными для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

На образование твердых растворов указывают не только результаты рентгенофазового анализа (изменение параметров a , b , c , c/a и V для кристаллической решетки муллита), но и данные ИК-спектроскопии. Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел 812 см^{-1} , 668 см^{-1} и 637 см^{-1} характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Эти минимумы остаются заметными при замещении ионов висмута ионами празеодима, при этом наблюдается незначительное возрастание их частот. Полосы поглощения при 602 см^{-1} и 575 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связей $\text{Fe}(2)\text{--O--Fe}(2)$, а при 522 см^{-1} и 494 см^{-1} характеризуют деформационные колебания связей $\text{O--Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7 . Частоты в 471 см^{-1} и 439 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $\text{Fe}(1)\text{--O}$ в октаэдрах $\text{Fe}(1)\text{O}_6$. При замещении происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей Fe--O , особенно в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7 , и уменьшением углов $\text{O--Fe}(2)\text{--O}$. При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов.