

Baryshnikova E., Zabenkina E. The use of photo-admittance method in calculation of kinetic parameters of the photoprocess in passive iron films // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 14.

Modulated in the intensity photocurrents (photo-admittance) in the anodic oxidized iron electrode in neutral nitrate solutions containing Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- and $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (benzoate) ions were investigated. It has been shown that these ions adsorbed on the passive iron noticeably increase photo effect and cations decrease it. An unequal change in the current in the presence of ions with the identical electric charge and concentration testifies to their different adsorptive activity. The basic kinetic parameters of the photoprocess in the oxidized iron film in the presence of Ba^{2+} , Cl^- were calculated. It has been shown that the system under investigation has two relaxation times that is indicated the by form of the hodograph curve which differs significantly from a semicircle. Ions adsorbed on the iron oxide film change basic kinetic parameters of the photoprocess because of their effect on the mechanism of charge transfer through the phase boundary.

УДК 621.318.1

А. А. ЗАТЮПО¹, Л. А. БАШКИРОВ¹,
Г. С. ПЕТРОВ¹, А. И. ГАЛЯС²

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

¹Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

Интенсивные поиски новых материалов, сочетающих сегнетоэлектрические и магнитные свойства, привели в последние годы к исследованиям различных твердых растворов на основе классического мультиферроика BiFeO_3 . Такие материалы замечательны тем, что их диэлектрическими свойствами можно управлять с помощью магнитного воздействия и, наоборот, осуществлять модуляцию магнитных свойств электрическим полем. Этот эффект можно использовать для создания устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, в качестве чувствительных магнитных датчиков, в микроволновых устройствах передачи информации и многих других приложениях [1–5]. Соединение BiFeO_3 до настоящего времени считается одним из наиболее перспективных сегнетомагнетиков, обладающим высокими температурами магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1083 \text{ K}$) упорядочения, что открывает возможности применения данного материала при комнатной температуре [6–7]. Однако получение керамического однофазного феррита висмута несколько затруднено,

поскольку на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ значительные области занимают еще два бинарных соединения — со структурой муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [8, 9], магнитные свойства которых изучены недостаточно полно [10, 11]. Данные дифференциального термического анализа [3, 9] и кинетические исследования [9] показывают, что в эквимольной смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ реакция протекает достаточно сложно: образование феррита висмута активно начинается при 700 °С, а при температуре выше 750 °С он медленно разлагается с образованием примесных фаз. В работе [12] методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 и Co_3O_4 проведен синтез поликристаллических образцов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$). Рентгенограммы полученных твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ показали, что в данной системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой перовскита. При этом на дифрактограммах образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,8$) присутствуют примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, количество которых для образца BiFeO_3 составляет ≈ 5 %. При увеличении степени замещения x содержание данных примесей немного увеличивается. Для интерпретации полученных результатов для твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ необходимо иметь сведения и о магнитных свойствах соответствующих примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование в интервале температур 77–1000 К намагниченности и магнитной восприимчивости $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и определение эффективного магнитного момента ионов железа Fe^{3+} в этих соединениях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 . Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в течение 30 мин в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали при 800 °С на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и обжигали при температуре 800 °С на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Параметры кристаллической структуры образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Удельную намагниченность ($\sigma_{\text{уд}}$) и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ измеряли методом Фарадея в магнитном поле $H = 8,6 \text{ кЭ}$ в интервале температур 77–1000 К на установке лаборатории физики магнитных материалов Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа показали, что образцы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, синтезированные при температуре 800°C на воздухе в течение 4 ч, являлись однофазными, и положение их рентгеновских линий хорошо согласуется с литературными данными [13, 14].

Экспериментально полученные температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{мол}}$, г/моль) и обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$, моль/г) исследованных образцов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ приведены на рис. 1 и 2.

Вид температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (рис. 1, а) свидетельствует о парамагнетизме образца. При этом зависимость $1/\chi_{\text{мол}} = f(T)$ для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ для интервала температур $77\text{--}1000\text{ K}$ существенно нелинейна (рис. 1, б), что указывает на невыполнение во всем интервале температур закона Кюри – Вейса (1):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где Θ – постоянная Вейса (имеет размерность температуры).

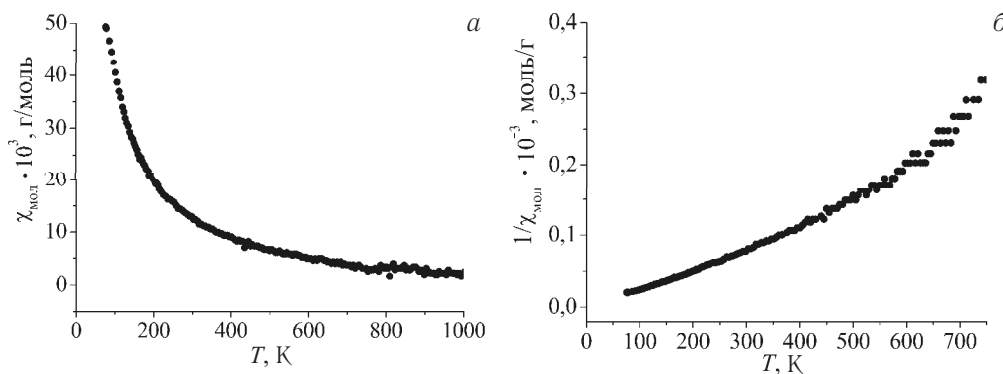


Рис. 1. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{мол}}$) (а) и обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$) (б) для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Однако этот закон удовлетворительно выполняется в области низких температур ($77\text{--}450\text{ K}$). Для данного интервала температур методом наименьших квадратов определено уравнение линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}}$ от T ($1/\chi_{\text{мол}} = a + b \cdot T$), по коэффициентам a и b которого рассчитаны величины молярной постоянной Кюри ($C_M = 1/b$) и постоянной Вейса ($\Theta = -a/b$) (таблица). Эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} ($\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}}$) в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейса рассчитывали по формуле:

$$\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = \sqrt{\frac{7,997 \cdot C_M}{n}}, \quad (2)$$

где $\sqrt{7,997} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B}{N_A \cdot \mu_B^2}}$; $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-16}$ эрг / К – постоянная Больцмана;

$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – постоянная Авогадро; $\mu_B = 9,274015 \cdot 10^{-21}$ эрг / Гс – магнетон Бора; n – число ионов железа Fe^{3+} в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Величина эффективного магнитного момента ионов железа Fe^{3+} ($\mu_{\text{эфф}, \text{Fe}^{3+}}$) для соединения $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, рассчитанная по уравнению (2) в интервале температур 77–450 К, равна 5,17 μ_B . Теоретическое значение эффективного магнитного момента ионов железа Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии составляет $\mu_{\text{эфф}, \text{Fe}_{\text{BC}}^{3+}} = 5,92 \mu_B$. Следовательно, можно предположить, что часть ионов Fe^{3+} в этом соединении находится в низкоспиновом состоянии ($\mu_{\text{эфф}, \text{Fe}_{\text{HC}}^{3+}} = 1,73 \mu_B$). Долю ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, находящихся в низкоспиновом состоянии (x), определяли по уравнению:

$$\mu_{\text{эфф}, \text{Fe}_{\text{BC}}^{3+}, \text{Fe}_{\text{HC}}^{3+}}^2 = (1-x) \cdot 5,92^2 + x \cdot 1,73^2, \quad (3)$$

где $\mu_{\text{эфф}, \text{Fe}_{\text{BC}}^{3+}, \text{Fe}_{\text{HC}}^{3+}}^2$ – экспериментально определенное значение (см. таблицу).

Полученное значение x показывает, что доля ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии в интервале температур (77–450 К) для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ составляет 26 %.

На зависимости $\chi_{\text{мол}}$ от T для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 2, а) наблюдается резко выраженный максимум магнитной восприимчивости при температуре 258 К, отвечающей температуре Нееля (T_N) перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние, которая хорошо согласуется с величиной $T_N = 260$ К, определенной в работе [10]. Зависимость $1/\chi_{\text{мол}} = f(T)$ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (рис. 2, б) при $T_N > 258$ К

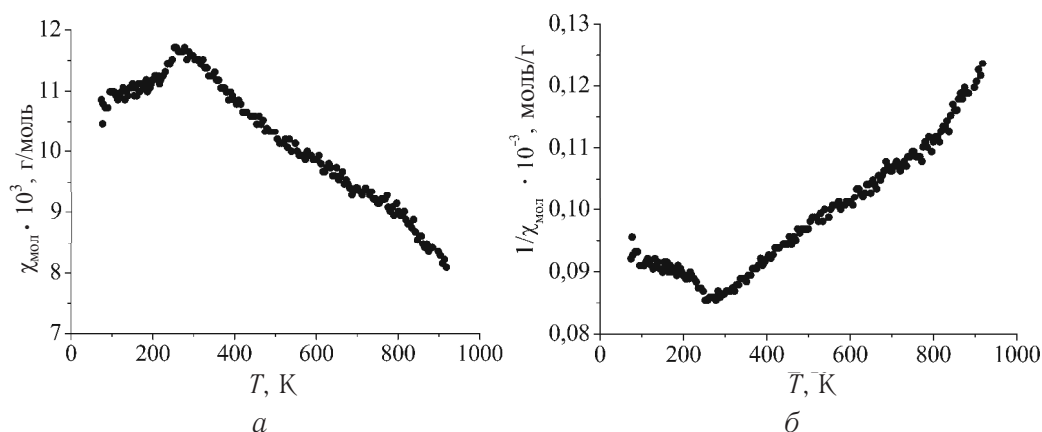


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{мол}}$) (а) и обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$) (б) для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Коэффициенты a и b уравнения $1/\chi_{\text{мол}} = a + b \cdot T$, молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} в интервалах температур 77–450 К для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, 280–750 К для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Соединение	Коэффициенты a и b уравнения $1/\chi_{\text{мол}} = a + b \cdot T$		C_M , см ³ · К/моль	Θ , К	$\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}}$, μ_B
	a , г/моль	b , г/(моль · К)			
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	–8,459	0,300	3,333	28,200	5,17
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	72,226	0,049	20,408	–1474	6,39

является линейной в интервале температур 280–750 К. Для данного интервала было определено уравнение линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}} = f(T)$, рассчитаны значения молярной постоянной Кюри (C_M) и постоянной Вейса (Θ) (см. таблицу). Значение эффективного магнитного момента иона Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в области температур $T > 258$ К составило $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 6,39 \mu_B$. Это значение равно экспериментально определенной нами величине $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 6,39 \mu_B$ для феррита висмута BiFeO_3 , которое хорошо согласуется с литературными данными ($\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 6,35 \mu_B$ [15]). Отрицательный знак постоянной Вейса (Θ) для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, определенной в интервале температур (279–750 К) (см. таблицу), также указывает на существование антиферромагнитного упорядочения в этом образце. Антиферромагнетизм $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, вероятно, обусловлен обменными взаимодействиями между ионами железа Fe^{3+} , занимающими равное количество октаэдрических и тетраэдрических положений, суммарные магнитные моменты которых направлены антипараллельно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом при температуре 800 °С проведен синтез $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. В интервале температур 77–1000 К в магнитном поле 8,6 кЭ исследована молярная магнитная восприимчивость полученных образцов. Показано, что эффективный магнитный момент ионов железа Fe^{3+} $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}}$ в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ составляет соответственно 6,39 и 5,17 μ_B . Величина $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 5,17 \mu_B$ для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ обусловлена присутствием ионов железа Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии. Установлено, что для соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ температура Нееля (T_N) составила 258 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звездин А. К., Пятаков А. П. // УФН. 2004. Т.174. № 4. С. 465–470.
2. Троянчук И. О., Бушинский М. В., Чобот А. Н. [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 4. С. 204–208.
3. Амиров А. А., Батдалов А. Б., Каллаев С. Н. [и др.] // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 6. С. 1123–1126.
4. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест : БрГУ. 2009. 181 с.

5. Жданов А. Г., Звездин А. К., Пятаков А. П. [и др.] // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 1. С. 83–89.
6. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. М. : Наука, 1982. 224 с.
7. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Bushinsky M. V. [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. Iss. 12. P. 4502–4506.
8. Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M. [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.
9. Морозов М. И., Ломанова Н. А., Гусаров В. В. // Журн. общ. хим. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772–1776.
10. Han J. T., Huang Y. H., Jia R. J. [et al.] // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 294. P. 469–473.
11. Wang Y., Xu G., Yang L. [et al.] // Ceram. Internat. 2009. Vol. 35. P. 51–53.
12. Затюпо А. А. // Научные стремления – 2011: сб. материалов II Междунар. науч.-практ. молодеж. конф. (Минск, 14–18 нояб. 2011 г.). Т. 1. С. 816–820.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard : Card № 00-025-0090.
14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard : Card № 00-046-0416.
15. Смоленский Г. А., Юдин В. М., Шер Е. С. [и др.] // ЖЭТФ. 1962. Т. 43. Вып. 3(9). С. 877–880.

Поступила в редакцию 15.03.2012.

УДК 621.318.1

Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Галяс А. И. **Магнитные свойства соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 24.

Твердофазным методом при 800 °С проведен синтез фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. В интервале температур 77–1000 К в магнитном поле 8,6 кЭ исследована молярная магнитная восприимчивость полученных образцов. Показано, что эффективный магнитный момент ионов железа $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}}$ в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ составляет соответственно 6,39 и 5,17 μ_B . Величина $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 5,17 \mu_B$ для $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ обусловлена присутствием ионов железа Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии. Установлено, что для соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ температура Нееля T_N составляет 258 К.

Библиогр. 15 назв., ил. 2, табл. 1.

Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Galyas A. I. **Magnetic properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ compounds** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 24.

The synthesis of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ was carried out by a solid-state method at 800 °C. The molar magnetic susceptibility of these samples was investigated at 77–1000 K in a magnetic field of 8.6 kOe. It is shown that the effective magnetic moment of iron ions ($\mu_{\text{eff, Fe}^{3+}}$) in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ was equal to 6.39 and 5.17 μ_B respectively. Value $\mu_{\text{эфф, Fe}^{3+}} = 5.17 \mu_B$ for $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ is due to the presence of iron Fe^{3+} ions in a low-spin state. It is found that for $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ the Néel temperature (T_N) is equal to 258 K.