

## Синтез и рентгенографическое исследование феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Матаев М.М.,  
Абдраймова М.Р.\*, Атабай А.

Казахский государственный женский педагогический университет,  
г. Алматы, Казахстан  
\*E-mail: [abdraimova87@mail.ru](mailto:abdraimova87@mail.ru)

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезирована сложная оксидная фаза состава  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ . Методом рентгенофазового анализа впервые исследована структура, определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности. Индиферирование рентгенограммы проводили методом гомологии от исходной флюоритной структуры  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Методом наименьших квадратов уточнены параметры кристаллической решетки. Параметры орторомбической решетки сложного смешанного феррита при значении числа формульных единиц  $Z=4$  равны –  $a=5,2319$ ,  $b=5,2186$ ,  $c=7,5702$  Å. Корректность результатов индиферирования рентгенограмм сложного смешанного феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ( $10^4/d^2$ ). Удовлетворительная согласованность величин рентгеновской и пикнометрической плотностей  $\rho_{\text{рент}}=8,353$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=8,328$  г/см<sup>3</sup> доказывает правильность результатов эксперимента. Проведен сравнительный анализ взаимосвязи параметров кристаллической решетки с параметрами кристаллических решеток исходного оксида  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Анализ показывает, что значения параметров «а» и «в» удовлетворительно совпадают с параметрами кристаллической решетки  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ , параметр «с» искажен от значения параметра «а» на  $\sqrt{2}$ .

**Ключевые слова:** феррит; сингония; рентгенография; пикнометрическая плотность; параметры элементарных ячеек.

## Synthesis and X-ray analysis of complex ferrite $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Mataev M.M.,  
Abdraimova M.R.\*, Atabay A.

Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: [abdraimova87@mail.ru](mailto:abdraimova87@mail.ru)

The complex oxide phase of the composition  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$  was synthesized by the high-temperature solid-phase reaction. X-ray diffraction analysis was used to study the structure for the first time; the type of syngony, unit cell parameters, X-ray diffraction and pycnometric densities were determined. X-ray diffraction was carried out by homology method from the initial fluorite structure  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The method of least squares refined the parameters of the crystal lattice. The parameters of the orthorhombic lattice of complex mixed ferrite at the value of the number of formula units  $Z=4$  are:  $a=5.2319$ ,  $b=5.2186$ ,  $c=7.5702$  Å. The correctness of the results of the X-ray diffraction of complex mixed ferrite was confirmed by the good agreement between the experimental and calculated values of the inverse squares of the interplanar distances ( $10^4/d^2$ ). Satisfactory consistency of the values of the X-ray and pycnometric densities,  $\rho_{\text{rad}} = 8.335$ ,  $\rho_{\text{pic}} = 8.328$  g/cm<sup>3</sup>, proves the correctness of the results of the experiment. A comparative analysis of the interrelation between the parameters of the crystal lattice and the parameters of the crystal lattices of the initial oxide  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The analysis shows the values of the parameters "a" and "c" are in satisfactory agreement with the parameters of the crystal lattice  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ , the parameter "c" is distorted from the value of the parameter "a" on  $\sqrt{2}$ .

**Keywords:** ferrites; crystal system; radiographic; pycnometric density; unit cell parameters.

## $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ құрамды күрделі ферритін синтездеу және рентгенографиялық ерттеу

Матаев М.М.,  
Абдраймова М.Р.\*, Атабай А.

Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
\*E-mail: [abdraimova87@mail.ru](mailto:abdraimova87@mail.ru)

Қатты фазалы жоғары температуралы реакция арқылы  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$  құрамды күрделі оксидті фаза синтезделді. Алғаш рет рентгендік фазалық талдау әдісі арқылы құрылысы зерттеліп, сингония типі, қарапайым ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. Бастапқы флюоритті  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  құрылымынан гомология әдісі арқылы рентгенограммалардың индиферленуі өткізілді. Кіші квадраттар әдісі арқылы кристалл ұяшығының параметрлері анықталды. Бірлік саны  $Z=4$  болатын күрделі аралас ферриттің орторомбты ұяшығының параметрлері:  $a=5,2319$ ,  $b=5,2186$ ,  $c=7,5702$  Å. Күрделі аралас ферриттің рентгенограммаларын индиферлеу нәтижесінің дәлдігі жазықтық арасындағы қашықтық квадраттарының ( $10^4/d^2$ ) тәжірибелік және есептелген мәндерінің сәйкес келуімен расталады. Рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының мәндерінің бірдей болуы  $\rho_{\text{рент}}=8,353$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=8,328$  г/см<sup>3</sup> тәжірибе нәтижесінің дұрыстығын көрсетті. Кристалды ұяшық параметрлерінің бастпақы  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  оксидтің ұяшық параметрлерімен өзара байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді. Талдау нәтижесі бойынша «а» және «в» параметрлерінің мәні  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  кристалдық ұяшық параметрлерінің мәнімен сәйкес келеді, «с» параметрі «а»  $\sqrt{2}$  параметрінің мәніне өзгерген.

**Түйін сөздер:** ферриттер; сингония; рентгенография; пикнометрлік тығыздық; элементарлы ұяшықтың параметрлері.



## Синтез и рентгенографическое исследование феррита состава $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

Матаев М.М., Абдраимова М.Р.\* , Атабай А.

Казахский государственный женский педагогический университет, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: [abdramova87@mail.ru](mailto:abdramova87@mail.ru)

### 1. Введение

Развитие современной техники требует постоянного поиска материалов, обладающих комплексом разнообразных свойств. Среди таких объектов выделяется обширный класс сложноокисных соединений на основе висмута, железа и редкоземельных элементов. Интерес к сложным ферритам обусловлен возможностью их применения во многих областях техники, где тугоплавкость, механическая и химическая стойкость сочетаются с электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами [1].

Исследование данных систем имеет важнейшее практическое значение, а сами системы являются прототипными материалами для электроники нового поколения. Не менее важен и фундаментальный аспект исследований, направленный на понимание микроскопической природы таких явлений как взаимосвязь между ферроэлектричеством и магнетизмом в мультиферроиках, влияние сильного спин-орбитального взаимодействия на магнитные свойства 3d-, 6s-, 5d- оксидов, а также квантовых эффектов в низкоразмерных системах [2,3].

Анализ литературных данных показывает, что наиболее исследованными из ферритов являются ортоферриты  $\text{BiFeO}_3$ , так называемые мультиферроики, обладающие одновременно как электрической поляризацией, так и магнитным упорядочением. В последнее время значительно вырос интерес в связи с перспективами их применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации. На основе мультиферроика проводится широкий поиск новых материалов с сегнетоэлектрическими свойствами специфической электронной и магнитной структурами. Замещенные перовскиты на основе феррита

висмута нередко сочетают сегнетоэлектрические и слабоферромагнитные свойства при доминирующем антиферромагнитном упорядочении [4,5,6].

В частности, важным представляется детальное изучение механизмов твердофазного синтеза сложноокисных систем состава  $\text{La-Bi-Me}^{\text{I}}\text{-Fe-O}$  со структурой перовскита.

### 2. Эксперимент

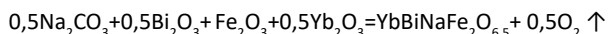
В качестве метода синтеза выбрано твердофазное спекание стехиометрических количеств порошков исходных оксидов висмута (III) марки («х.ч.»), карбоната натрия («х.ч.»), оксида железа (III) марки («х.ч.»), оксида иттербия («ос.ч.»).

Смесь исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке, затем для активации исходных веществ они подвергались обработке в шаровой планетарной мельнице в течение 10-20 мин, потом помещались в алундовые тигли и отжигались в силитовой печи.

Термообработку смеси проводили на воздухе в силитовой печи в интервале температур 400-1300°C в 3 этапа.

Первый этап синтеза проходил в течение 24 ч при 600°C, второй этап – при 800°C в течение 12 ч. Данная температура взята из условий Таммана, когда второй компонент, т.е.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , отжигается, не доходя до температуры его плавления ( $T_{\text{пл.}}=825^\circ\text{C}$ ). Третий этап проводился в интервале температур 1000-1300°C в течение 14 ч для полного взаимодействия исходных компонентов и образования устойчивого при комнатной температуре соединения, не содержащего кристаллизационной воды. После каждого этапа образцы тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке [7].

Синтез проводили по следующей реакции:



Образование новой фазы контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ( $U=30$  кВ,  $J=10$  мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени  $\tau=5$  с, интервал углов  $2\theta$  от 5 до  $90^\circ$ ). Рентгенограммы синтезированных поликристаллических порошков индицировали методом гомологии (гомолог – искаженный структурный тип перовскита) [8]. Пикнометрическую плотность ферритов определяли по методике [9]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Плотность каждого феррита измеряли 4-5 раз и данные усредняли.

### 3. Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа определен температурный режим синтеза сложного смешанного феррита состава  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ . Рентгенографическим методом определены тип сингонии и параметры элементарных ячеек. Установлено, что сложный смешанный феррит кристаллизуется в орторомбической сингонии, корректность результатов рентгеновских исследований феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений ( $10^4/d^2$ ), согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Результаты индицирования рентгенограммы ферритов приведены в таблице 1.

Данные индицирования рентгенограммы синтезированного феррита показывают, что исследованный феррит имеет орторомбическую структуру со следующими параметрами элементарных ячеек:  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$  –  $a=5,2319$ ,  $b=5,2186$ ,  $c=7,5702 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}=206,69 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=8,353$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=8,328 \text{ г/см}^3$ . Достоверность результатов индицирования контролировалась удовлетворительным совпадением опытных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ( $10^4/d^2$ ), а также степенью совпадения значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений.

### 4. Заключение

Керамической технологией, учитывая условия Таммана, определен температурный режим синтеза сложного смешанного феррита состава  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$ . Рентгенографическим методом определены тип сингонии и параметры элементарных ячеек. Установлено, что сложный смешанный феррит кристаллизуется в орторомбической сингонии, корректность результатов рентгеновских исследований феррита подтверждена хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений ( $10^4/d^2$ ),

**Таблица 1** – Индицирование рентгенограмм синтезированной фазы  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6,5}$

[ $2\theta$ .]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ теор.=
20,61	4,307	2,0	539	(1 0 1)	536
23,32	3,811	24,0	689	(1 1 0)	692
23,48	3,785	17,0	698	(0 0 2)	695
26,17	3,402	26,0	864	(1 1 1)	869
32,17	2,780	18,0	1293	(0 2 0)	1295
33,34	2,685	100,0	1387	(1 1 2)	1384
34,26	2,615	30,0	1462	(2 0 0)	1465
34,33	2,610	29,0	1467	(0 2 1)	1469
37,98	2,367	1,0	1784	(2 1 0)	1782
38,52	2,335	1,0	1834	(1 2 1)	1836
39,64	2,272	1,0	1937	(1 0 3)	1935
39,87	2,259	5,0	1959	(2 1 1)	1958
40,21	2,241	5,0	1991	(0 2 2)	1997
41,95	2,152	9,0	2159	(2 0 2)	2156
42,95	2,104	9,0	2258	(1 1 3)	2259
43,92	2,060	2,0	2356	(1 2 2)	2359
45,14	2,007	1,0	2482	(2 1 2)	2484
47,69	1,906	14,0	2752	(2 2 0)	2750
48,03	1,893	13,0	2790	(0 0 4)	2794
48,68	1,869	8,0	2862	(0 2 3)	2860
49,27	1,848	13,0	2928	(2 2 1)	2926
51,92	1,760	1,0	3228	(1 2 3)	3231
52,32	1,747	1,0	3276	(1 3 0)	3277
53,00	1,726	1,0	3356	(2 1 3)	3359
53,81	1,702	16,0	3452	(1 3 1)	3457
54,05	1,695	6,0	3480	(1 1 4)	3484
55,15	1,664	2,0	3611	(3 1 0)	3613
56,58	1,625	2,0	3786	(3 1 1)	3784
58,10	1,586	4,0	3975	(1 3 2)	3975
59,00	1,564	7,0	4088	(0 2 4)	4090
60,31	1,533	9,0	4255	(2 0 4)	4253
60,75	1,523	16,0	4311	(3 1 2)	4314
60,89	1,520	12,0	4328	(2 2 3)	4331
61,85	1,499	1,0	4450	(1 2 4)	4450
62,60	1,483	1,0	4546	(2 3 1)	4549
62,85	1,477	1,0	4583	(2 1 4)	4585
63,97	1,454	1,0	4730	(1 0 5)	4733
64,18	1,450	1,0	4756	(3 2 1)	4758
64,86	1,436	7,0	4849	(1 3 3)	4850
66,39	1,407	1,0	5051	(1 1 5)	5053
66,53	1,404	1,0	5073	(2 3 2)	5070
67,35	1,389	1,0	5183	(3 1 3)	5185
68,07	1,376	1,0	5281	(3 2 2)	5280

согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Сравнительный анализ связи параметров между параметрами кристаллической решетки исходной  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  показывает, что значения параметров  $a$  и  $b$  удовлетворительно совпадают с параметрами кристаллической решетки  $\text{YbBiNaFe}_2\text{O}_{6/5}$ , параметр  $c$  искажен от значения параметра  $a$  на  $\sqrt{2}$ . В дальнейшем будут исследованы теплоемкость и магнитные свойства сложных ферритов.

#### Благодарность

Статья подготовлена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан №3288/ГФ4 «Синтез и физико-химические исследования многофункциональных магнитных материалов нового поколения» (по договору №173 от «29» апреля 2016 г.).

#### Список литературы

- 1 Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – №11. – С.2255-2303.
- 2 Valencia S., Konstantinovic Z., Schmitz D., Gaupp A., Balcells Ll., Martínez B. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84, Is. 2. – ID. 024413.
- 3 Cheong S.W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 13-20.
- 4 Matteppanavar S., Rayaprol S., Singh K., V. Raghavendra Reddy, B. Angadi // 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 // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50, Is. 40. – P. 4980-4993.
- 5 Patel J., Singh A., Pandey D. 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. – 2010. – Vol. 107. – ID. 104115.
- 6 Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Dang N.T., Dubrovinsky L.S., Lierman H.P., Morgenroth W., Kamynin A.A., Grindev S.A., Savenko B.N. Pressure induced polar phases in relaxor multiferroic  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – ID. 174107.
- 7 Мустафин Е.С., Матаев М.М., Касенов Р.З., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Богжанова Ж.К. Рентгенографическое исследование ферритов  $\text{YbM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr) // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 672-675.
- 8 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
- 9 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
- 10 Mataev M.M., Abdraimova M.R., Saxena S.M., Nuketaeva D.Zh., Zheksembieva B.T. Synthesis and X-Ray analysis of complex ferrites // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 744. – P. 393-398.

#### References

- 1 Ivanov VA, Aminov TG, Novogortsev VM, Kalinnikov VT (2004) Proceedings of the Russian Chemical Bulletin 11:2255-2303. (In Russian)
- 2 Valencia S, Konstantinovic Z, Schmitz D, Gaupp A, Balcells Ll, Martínez B (2011) Phys Rev B 84:024413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024413>
- 3 Cheong SW, Mostovoy M (2007) Nature Materials 6:13-20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
- 4 Matteppanavar S, Rayaprol S, Singh K, Raghavendra Reddy V, Angadi B (2015) J Mater Sci 50:4980-4993. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9046-5>
- 5 Patel J, Singh A, Pandey D (2010) J Appl Phys 107:104115. <http://doi.org/10.1063/1.3428410>
- 6 Kozlenko DP, Kichanov SE, Lukin EV, Dang NT, Dubrovinsky LS, Lierman HP, Morgenroth W, Kamynin AA, Grindev SA, Savenko BN (2014) Phys Rev B 89:174107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174107>
- 7 Mustafin ES, Mataev MM, Kasenov RZ, Pudov AM, Kaykenov DA, Bogzhanova ZhK (2014) Inorganic Materials 50(5):672-675. (In Russian)
- 8 Kovba LM, Trunov VK (1976) X-ray analysis [Rentgenofazovyi analiz]. Publishing house MGU, Moscow, USSR. (In Russian)
- 9 Kivilis SS (1956) Procedure of density measurement of liquids and solids [Tehnika izmerenii plotnosti zhidkosti i tel]. Standartgiz, Moscow, USSR. (In Russian)
- 10 Mataev MM, Abdraimova MR, Saxena SM, Nuketaeva DZh, Zheksembieva BT (2017) Key Eng Mat 744:393-398. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.744.393>