

УДК 538.955

## Оксидные соединения системы оксид висмута(III) – оксид железа(III)

### I. Получение и фазовые равновесия

**В.М. Денисов<sup>а\*</sup>, Н.В. Белоусова<sup>а</sup>, В.П. Жереб<sup>а</sup>,  
Л.Т. Денисова<sup>а</sup>, В.М. Скориков<sup>б\*</sup>**

<sup>а</sup> *Сибирский федеральный университет,*

*Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

<sup>б</sup> *ФГБУН Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН,*

*Россия 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31<sup>1</sup>*

Received 5.06.2012, received in revised form 12.06.2012, accepted 19.06.2012

*Рассмотрены данные по фазовым равновесиям в системах на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сделан анализ методов получения мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ .*

*Ключевые слова: оксид висмута, оксид железа, мультиферроик, методы получения, фазовые равновесия.*

#### Введение

Внимание исследователей к системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  обусловлено широким спектром применения образующихся оксидных соединений. Данная система характеризуется образованием трех промежуточных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [1–4]. Авторы работы [5] получили и исследовали монокристаллические пленки  $\text{Bi}_5\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ , выращенные на плоскости (111) подложки  $\text{Gd}_3(\text{Sc,Ga})_5\text{O}_{12}$ . Тем не менее на равновесной диаграмме состояния  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  такого соединения нет. Не исключено, что это связано с явлениями, аналогичными тем, которые неоднократно наблюдались при образовании оксидов никеля. Так, например, Ni образует только один устойчивый оксид NiO [6], в то время как на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возможно появление  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , то же самое относится и к формированию  $\text{NiO}_2$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  [7]. Кроме того, отмечено наличие метастабильных состояний в ряде оксидных висмутосодержащих систем [8, 9].

В последние годы интенсивно развивается новое направление микроэлектроники – спинтроника [10]. Материалы спинтроники должны обладать малой электропроводностью (диэлектрики), спиновым упорядочением при комнатной температуре и высокой скоростью спиновой

\* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

волны, а также большим магнитоэлектрическим эффектом [11]. Соединения, для которых характерно наличие хотя бы двух из трех типов упорядочения (механического, магнитного и сегнетоэлектрического), называют мультиферроиками, а обладающие одновременно спонтанными магнитным и сегнетоэлектрическим порядками – сегнетомагнетиками [12, 13]. К ним относят и феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Проявляя сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения при комнатной температуре,  $\text{BiFeO}_3$  является наиболее перспективным для практического применения мультиферроиком.

$\text{BiFeO}_3$  как новое соединение синтезирован твердофазным методом еще в 1957 г. [14]. С тех пор выполнено большое количество работ по поиску оптимальных условий его получения и исследования структуры, магнитных, электрических и других различных свойств этого уникального соединения [1–4, 10–13, 15–54].

Что касается соединений  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , то информация об их свойствах значительно скромнее. О получении  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  сообщено в работе [55]. Монокристаллы этого соединения получены методом спонтанной кристаллизации из расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллы представляли собой прямоугольные призмы и пластинки темно-коричневого цвета, сходные по окраске с  $\text{BiFeO}_3$ . Плотность кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , определенная пикнометрическим методом, равна  $6,81 \text{ г/см}^3$ . У керамики, полученной взаимодействием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 993 К с выдержкой 5 ч, плотность равна  $6,53 \text{ г/см}^3$ . Отмечено, что однофазность образцов  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  достигается гораздо легче, чем в случае синтеза  $\text{BiFeO}_3$ , в котором соединение  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  часто присутствует в виде примеси. Сведения о структуре  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  приведены в [56]:  $\text{Pbam}$ ,  $a = 7,950 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,428 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.005 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что она проходит через максимум при  $T = 265 \text{ К}$ . Выше этой температуры

соблюдается закон Кюри – Вейсса  $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$  с  $\Theta = -1400 \text{ К}$  и  $\mu_{\text{эфф}} = 6,09\mu_B$  ( $\mu_{\text{эфф.теор.}} = 5,9\mu_B$ ) [55].

Остаточной намагниченности во всем исследованном интервале температур не обнаружено. Принято, что при 265 К происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Согласно [46] соединение  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  считается перспективным материалом для газовых сенсоров и катализаторов. Сделано предположение, что в будущем подобные катализаторы смогут заменить дорогие и нерегенерируемые катализаторы на основе Pt, Pd и Rh.

Соединение со структурой силленита в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет достаточно широкую область гомогенности [57]. По данным [58], в фазе  $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}^{5+}\text{Fe}^{3+}]_{40}\text{O}_{40}$  присутствует пятивалентный висмут. Тем не менее нейтронографическое исследование монокристалла  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  не подтверждает это предположение [59].

Несмотря на повышенный интерес к соединениям системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , нет работ, посвященных обобщению особенностей взаимодействия в системе Bi-Fe-O, особенно в жидком состоянии. В настоящей работе сделана попытка восполнить этот пробел.

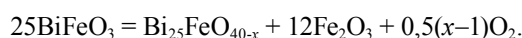
### 1. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Если по количеству соединений, образующихся в этой системе, данные разных авторов хорошо согласуются между собой [1–4], то по значениям температур перитектических реакций, фазового перехода и характера устойчивости соединения  $\text{BiFeO}_3$  имеются существенные

отличия (рис. 1 и 2). Все исследователи обнаруживают в состоянии стабильного равновесия три промежуточные фазы: плавящееся инконгруэнтно соединение со структурой силленита, состав которого наиболее строго соответствует формуле  $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$ , инконгруэнтно плавящийся феррит висмута состава  $\text{BiFeO}_3$  и третий инконгруэнтно плавящийся феррит висмута  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Авторы [24] не обнаружили фазового перехода у соединения  $\text{BiFeO}_3$ , а также указывают на значительную область гомогенности для  $\gamma$ -фазы со структурой силленита. Первые попытки получения твердофазным синтезом из исходных оксидов однофазного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  позволили обнаружить явление высокотемпературной диссоциации образующегося продукта.

В [24] методом кулонометрического титрования было показано, что в интервале температур 680 – 800 °С происходит диссоциация образующегося феррита висмута по реакции



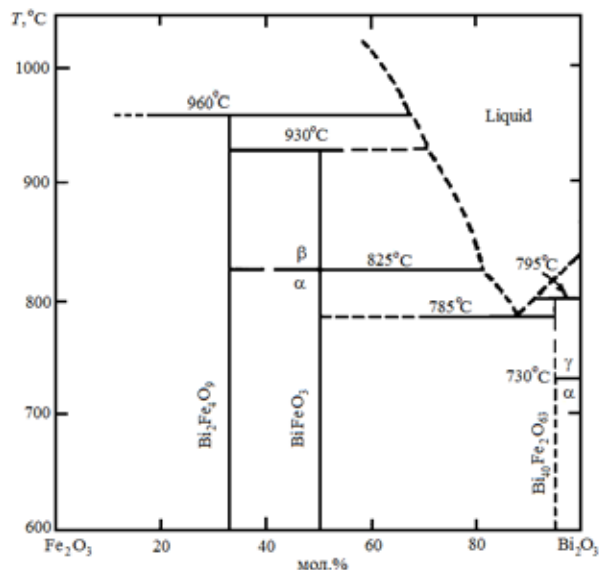
Диссоциация формирующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  стабильных фаз имеет место как в твердом состоянии, так и в расплаве, что существенно осложняет процесс получения монокристаллического феррита висмута из расплава или из раствора – расплава. На рис. 2а пунктирная линия в поле расплава на диаграмме стабильного состояния указывает температуру, выше которой будет наблюдаться диссоциация образующихся в этой системе фаз.

Характерной особенностью бинарных и многокомпонентных систем, содержащих оксид висмута, является формирование метастабильных состояний. В [8] показано, что относительно небольшой перегрев расплава (на 50 – 60 °С) может быть критическим для последующего формирования метастабильного состояния равновесия, даже если скорость охлаждения не отличается от скоростей изменения температуры, характерных для условий равновесия. Построенная нами по результатам ДТА и РФА охлаждаемых от температуры 950 °С метастабильных образцов фазовая диаграмма метастабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в исследованном интервале составов состоит из исходных компонентов и вообще не содержит промежуточных фаз (рис. 2в). Природа метастабильных состояний в оксидных висмутсодержащих системах до конца не ясна [8], но значительное влияние на их формирование в твердом состоянии оказывает развитый полиморфизм оксида висмута, а при медленном охлаждении расплава – значительные величины переохлаждения, величину которых невозможно в полной мере объяснить, например, явлением криоскопии. Несмотря на отсутствие исчерпывающей модели образования метастабильных состояний в этой системе, их реализация может оказывать значительное влияние как на процессы, протекающие только в твердом состоянии, так и на характер фазообразования с участием расплава.

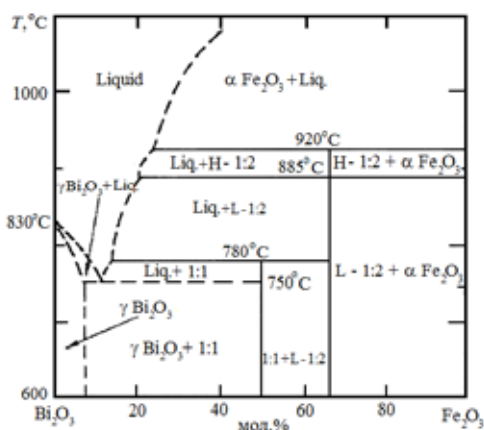
## 2. Получение соединений

На сложность приготовления однофазного  $\text{BiFeO}_3$  обращено внимание в работе [47]. Это было связано с особенностями диаграммы состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (наличием трех соединений), летучести  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выше точки своего плавления [60] и термодинамической нестабильностью  $\text{BiFeO}_3$  на воздухе в отсутствие равновесного раствора-расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [3].

На основании данных работ [2, 15, 16, 24, 61] в [62] сделан вывод о невозможности получения однофазного соединения  $\text{BiFeO}_3$  методом твердофазного синтеза.



a



b

Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ : a – [2]; б – [24]

Согласно [63] взаимодействие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к достижению концентрации ионов висмута, соответствующей стехиометрическому составу  $\text{BiFeO}_3$ , а продолжающийся преимущественный транспорт  $\text{Bi}$  в объеме реакционной зоны ведет к дестабилизации решетки  $\text{BiFeO}_3$  с последующим выделением фазы, обогащенной висмутом (силленита). Это утверждение основывается на экспериментальных данных о том, что транспорт  $\text{Bi}$  через вещество со структурой силленита осуществляется с наибольшей скоростью. Так, при 1013 К парциальные коэффициенты диффузии висмута в этих системах имеют следующие значения,  $\text{м}^2/\text{с}$ :  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40} - 1,5 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{BiFeO}_3 - 3,2 \cdot 10^{-16}$ ;  $(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) - 1,3 \cdot 10^{-17}$ .

Рентгеноструктурные исследования показали, что реакция образования ВФО из чистых оксидов начинается около 873 К [15]. В интервале температур 873 – 998 К скорость этой реак-

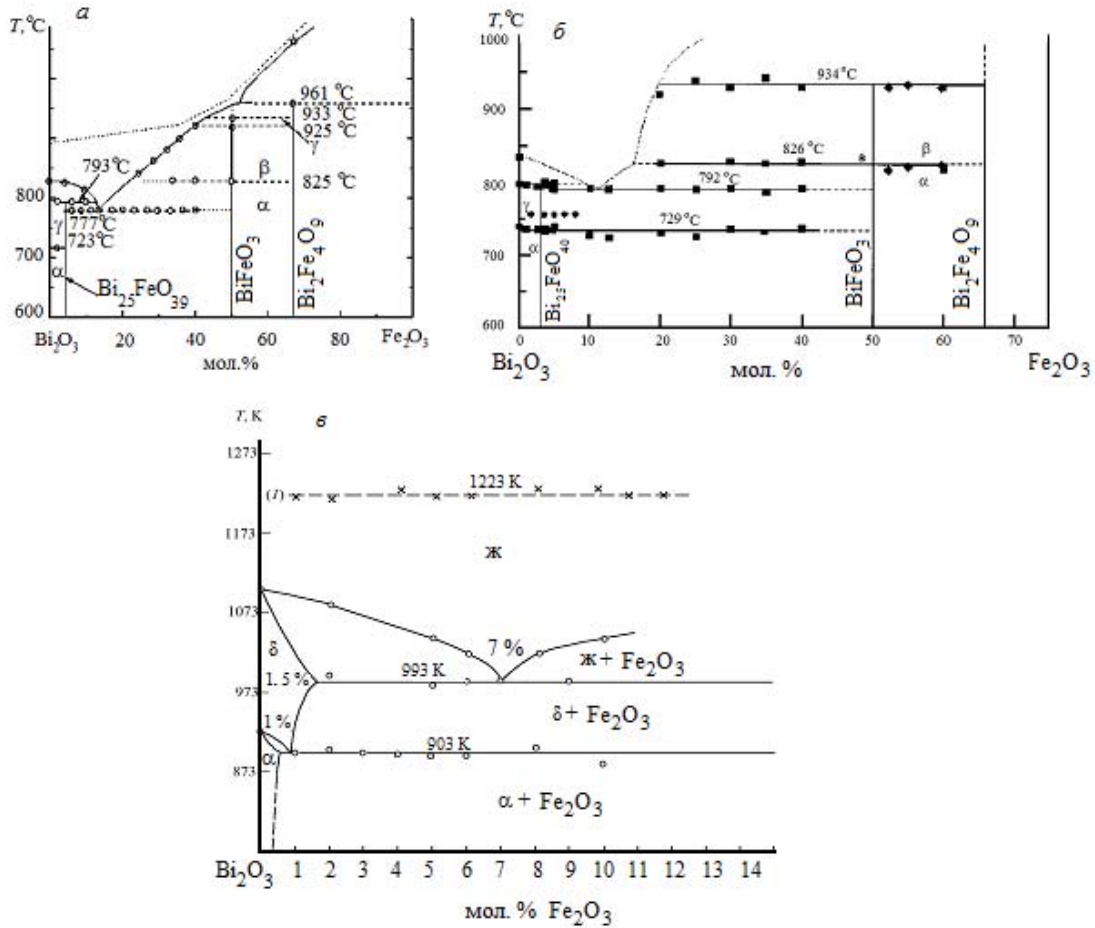


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : стабильные (а – [3], б – [1]); метастабильная (в – наши данные)

ции возрастает. При выдержке при  $T = 998$  К образуются однофазные образцы. При  $T > 998$  К  $\text{BiFeO}_3$  начинает диссоциировать. В этом случае  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  улетучивается, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  остается (избыток против стехиометрии достигает 3 мас. %).

По данным [16], при температуре 973 К феррит висмута начинает разлагаться (на рентгенограммах появляются слабые линии второй фазы). При 1073 К  $\text{BiFeO}_3$  диссоциирован в значительной степени и согласно результатам анализа этот процесс является необратимым. О подобном разложении  $\text{BiFeO}_3$  сообщено также в работе [64].

Для предотвращения образования  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  при твердофазном синтезе  $\text{BiFeO}_3$  из чистых оксидов берут избыток  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [65, 66]. Тем не менее и в этом случае присутствуют примесные фазы, в том числе антиферромагнитный  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитный  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , которые трудно отделить от  $\text{BiFeO}_3$  даже выщелачиванием в разбавленной азотной кислоте.

После твердофазного синтеза при 1133 – 1183 К из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образцы  $\text{BiFeO}_3$  содержат примесь  $\text{Bi}_{25}\text{GeO}_{39}$  до 3 мас. % [65].

Данные [61] по кинетике образования ВФО из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показаны на рис. 3.

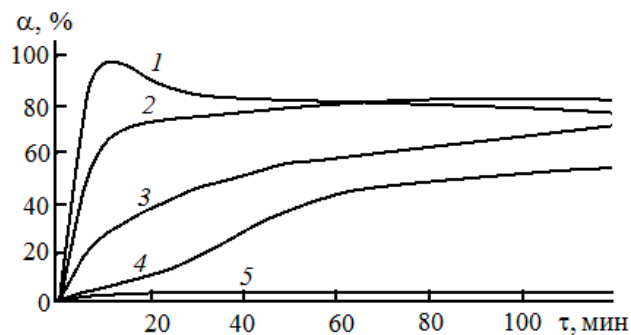


Рис. 3. Кинетика образования  $\text{BiFeO}_3$  при различных температурах ( $T$ , К): 1 – 1123, 2 – 1073, 3 – 1003, 4 – 973, 5 – 873

Из этих результатов следует, что процесс образования  $\text{BiFeO}_3$  становится заметным, только начиная с температуры 973 К. Однако даже при длительной выдержке при этой температуре степень превращения далека от завершения и составляет ~ 50 %. То же самое наблюдается и при температурах 1003 и 1073 К (степень превращения достигает 60–80 %). После обжига реакционной смеси в течение ~ 10 мин при  $T = 1123$  К степень превращения близка к 100 %. Дальнейшее увеличение времени обжига приводит к разложению образовавшегося  $\text{BiFeO}_3$  на  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

В [65] отмечено, что реакция образования ВФО сложная: ниже 948 К она неполная; выше 948 К  $\text{BiFeO}_3$  медленно разлагается на  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и быстро – выше 1103 К [16, 64].

Все это указывает на то, что получение  $\text{BiFeO}_3$  твердофазным синтезом представляет собой крайне сложную задачу. Получить монофазный состав ВФО этим методом можно только в узкой области температур, составов и давления кислорода [1, 44, 65, 67].

В ряде работ получение  $\text{BiFeO}_3$  проводили смешением  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с последующей термообработкой [21, 31–33, 42, 68–70].

Проводя сравнение различных методов получения феррита висмута, авторы работы [21] отметили, что недостатком традиционного твердофазного синтеза является наличие в продуктах непрореагировавших компонентов, в частности  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , которые удаляют промывкой азотной кислотой. Та же проблема была выявлена при использовании метода сжигания органических прекурсоров, когда в продуктах обнаружались следы силленит-фазы, обогащенной висмутом.

$\text{BiFeO}_3$  можно синтезировать также путем взаимодействия нитратов висмута и железа с гидроксидом аммония с последующей термообработкой при 550–750 °С или в процессе упаривания раствора нитратов при 400 °С, растворенных в 2N азотной кислоте.

Указав, что авторы соответствующих работ сообщили о получении чистой фазы  $\text{BiFeO}_3$ , авторы [21], тем не менее, предложили свой подход к синтезу этих материалов, предполагающий использование модифицированного метода Печини. Он основан на реакции полиэтерификации между лимонной кислотой и этиленгликолем и включает следующие этапы: 1) смешивание в необходимых пропорциях растворов нитрата висмута в этиленгликоле и лимонной кислоты в воде; 2) добавление лимонной кислоты к нитрату железа, растворенному в смеси

этиленгликоля и воды; 3) образование металлцитратных комплексов при добавлении раствора висмута к смеси, содержащей железо; 4) испарение воды при 120 °С и последующее испарение NO<sub>x</sub> из концентрированного раствора; 5) полимеризацию при 190 °С, в результате которой этиленгликоль и металл-цитратные комплексы образуют полимеризованную матрицу; 6) нагревание при 350 °С для удаления большей части органических составляющих и 7) термообработку полученного порошка в интервале температур 400-600 °С в течение 3 ч.

В числе достоинств предлагаемого метода в [21] указаны: легкость контроля окончательной стехиометрии, низкая температура процесса, отсутствие промежуточного измельчения, получение однофазного материала.

Авторы работы [31] для формирования тонких пленок BiFeO<sub>3</sub> на различных подложках в роли прекурсоров тоже брали нитраты висмута и железа, а в качестве хелатообразующих агентов использовали лимонную кислоту и поливиниловый спирт.

В работе [32] продемонстрированы результаты успешного получения чистого BiFeO<sub>3</sub> двумя способами: методом твердофазного синтеза и модифицированным методом Печини, в котором лимонная кислота была заменена на винную, малеиновую и яблочную кислоты. Показано, что фазовая чистота продукта зависит от типа карбоновой кислоты. Возможность использования разных карбоновых кислот как комплексообразователей с добавками и без добавок этиленгликоля в качестве полимеризатора позволяет управлять морфологией и размером получаемых частиц BiFeO<sub>3</sub>.

Винную кислоту как хелатообразователь брали и авторы работы [33]. По их данным, присутствие именно этой кислоты и HNO<sub>3</sub> играет ключевую роль в синтезе чистых нанопорошков BiFeO<sub>3</sub> при низкой температуре – 400 °С.

Несколько по-другому модифицировали метод Печини авторы работы [68]. Они растворяли нитрат железа и лимонную кислоту в дистиллированной воде, нагревали раствор при 70 °С в течение 3 ч для образования золя, а затем медленно добавляли к нему нитрат висмута. Золь высушивали при 130 °С в течение 12 ч, чтобы получить гель, который медленно нагревали до 700 °С и оставляли при этой температуре на 1 ч. Суть изменений метода Печини заключалась в том, что гель выдерживали в печи при 200 °С, после чего разлагали на наноразмерные оксиды металлов, которые быстро нагревали до высокой температуры, например 800, 830 или 860 °С за 1 мин, и отжигали в течение 3 мин. Образцы в виде таблеток были приготовлены с использованием холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа с последующим спеканием при 800 °С в течение 2 ч. Чтобы минимизировать потери оксида висмута при высокотемпературном спекании, равновесное давление пара Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> устанавливали с помощью порошка BiFeO<sub>3</sub> и помещения образцов в закрытые тигли из оксида алюминия.

Другим путем пошли авторы работы [69]. Для получения феррита висмута они использовали метод сжигания, а в качестве топлива брали глицин или мочевины. Было показано, что наличие того или другого типа топлива влияет на термическое поведение прекурсоров и некоторые характеристики образующихся оксидов (фазовый состав, морфологию). Во всех случаях было установлено наличие примесных фаз в продуктах синтеза. Метод микроволнового сжигания и глицин в роли топлива также использовали в работе [70].

Из физико-химических способов получения наночастиц BiFeO<sub>3</sub> можно отметить еще метод электрораспыления, описанный Ду (Y. Du) с соавторами [42]. В качестве исходных компонен-

тов ими были взяты нитраты висмута и железа, растворенные в 2-метоксиэтанол, к которым был добавлен 0,003 М раствор КОН. Полученный прекурсор напыляли на подложку, нагретую до температуры 873 К.

При анализе образования соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  необходимо учитывать и свойства  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которые зависят от температуры [9, 71–74]. Так, согласно [73] стабильные  $\alpha$ -,  $\delta$ - и метастабильные  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  являются кислорододефицитными фазами  $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$ , для которых оценочная величина  $x$  равна соответственно 0,026; 0,022 – 0,033; 0,023 и 0,022. Очень часто вторую фазу, выделяющуюся в пленках  $\text{BiFeO}_3$ , идентифицируют как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . По мнению [75], это не отвечает действительности. Считают, что выделяющаяся фаза является кубической с параметрами решетки  $\sim 10,2 \text{ \AA}$  (пр. гр. I23). Последнему условию из всех модификаций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  отвечает только  $\gamma$ -фаза, изоструктурная силлениту. Поскольку  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  метастабильна и без закалки превращается в  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ниже 813 К, а  $\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$  является стабильной фазой, термодинамически равновесной с  $\text{BiFeO}_3$  ниже 1058 К [9], то заключено [75], что если фаза со структурой силленита наблюдается в пленке, то она должна содержать железо, а не быть чистым оксидом висмута.

В [76] разработан новый низкотемпературный метод синтеза  $\text{BiFeO}_3$ , позволяющий получать мультиферроик при температуре 473–523 К с наноразмерными частицами. Использовано несколько вариантов получения ВФО.

Исходный способ 1. Для получения 0,01 моля  $\text{BiFeO}_3$  брали стехиометрические количества оксида висмута и кристаллогидрата нитрата железа. Последний растворяли в  $\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – в разбавленной азотной кислоте ( $\sim 0,1$  моля кислоты на 0,005 моля оксида). Полученные растворы смешивали. Отдельно готовили гелеобразный водный раствор поливинилового спирта (ПВС) в массовом соотношении вода: спирт  $\sim 45:1$  и в расчете 0,03/п моль  $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$  на 0,01 моль  $\text{BiFeO}_3$ . При перемешивании и температуре 353–363 К в полученный гель вводили раствор нитратов. Раствор упаривали и далее высушивали при  $\sim 373 \text{ К}$ .

Для уточнения влияния различных фактов на получение  $\text{BiFeO}_3$  предложенную методику изменяли следующим образом.

Способ 2. Брали 5 %-ный (по массе) избыток  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  по отношению к стехиометрическому составу.

Способ 3. Наряду с избытком  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  вводили раствор аммиака, содержащий 0,05 моль  $\text{NH}_3$  на 0,01 моль  $\text{BiFeO}_3$  на этапе смешивания растворов нитратов и ПВС.

Способ 4. Подобно способу 3, но без избытка оксида висмута.

Высушенные при 373 К гели прокаливали при 523–1073 К с шагом 100 К в течение 1,5 – 2 ч. Установлено, что для геля, полученного способом 1, процессы разложения (или окисления под действием кислорода воздуха) оксалата висмута-железа завершаются лишь к  $\sim 773 \text{ К}$ . Образцы, нагретые до 673 К, остаются рентгеноаморфными, и только при 773 К появляются рефлексы  $\text{BiFeO}_3$ . Полученный ВФО не содержит других фаз. Отмечено [76], что предложенная методика позволила получить мультиферроик белее чем на 100 К ниже, чем по технологии, предложенной авторами работы [77], предусматривающей взаимодействие нитратов висмута и железа с раствором шавелевой кислоты.

Для образцов, полученных способом 2, данные ДСК, ТГА и РФА близки к таковым, полученным способом 1 [76].



В образцах, полученных способом 3, фаза ВFO образуется в процессе нагревания до 473–523 К, т.е. введение аммиака на этапе приготовления золя позволяет снизить примерно на 300 К температуру окончания синтеза  $\text{BiFeO}_3$  [76].

Образец, полученный способом 4, после выдержки при температуре 473–523 К содержит примесную фазу, которая, по мнению [76], представляет собой  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Проведенный термодинамический анализ показал, что реакции образования  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{BiFeO}_3$  из исходных оксидов конкурируют между собой:



Для сопоставления результатов реакции (1) и (2) уравнены на 1 моль атомов кислорода. Из этих результатов следует, что в интервале температур 300–1000 К образование  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  термодинамически более выгодно, чем  $\text{BiFeO}_3$ . Сместить равновесие в сторону образования ВFO можно добавлением избыточного количества  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , что подтверждено экспериментально.

Подчеркнуто, что разработанный метод синтеза ВFO позволяет получать его с наноразмерными частицами. После синтеза при 473–523 К средний размер частиц составляет ~ 13 нм. При повышении температуры до 973 К размер частиц увеличивается до ~ 37 нм. После обжига порошка при 1073 К появляются примесные фазы. Это согласуется с данными [24] о том, что  $\text{BiFeO}_3$  выше 1053 К нестабилен.

В [78, 79] сообщено о получении  $\text{BiFeO}_3$  золь – гель-методом.

Мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  является материалом, проявляющим сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре. Этот материал имеет дальнейшее антиферромагнитное ( $T_N = 640$  К) и ферроэлектрическое ( $T_C = 1083$  К) упорядочение [12]. Тем не менее несоответствие сегнетоэлектрического и циклоидального магнитного упорядочения приводит к практически полному подавлению магнитоэлектрического эффекта в объемных кристаллах ВFO. Переход к соразмерному ферромагнитному упорядочению происходит при огромных магнитных полях ~ 20 Т, изменении кристаллической решетки при замещении трехвалентных ионов  $\text{Bi}$  трех- или двухвалентными ионами редкоземельных ионов [80], а также в тонких пленочных материалах на основе  $\text{BiFeO}_3$  [81].

Принимая это во внимание, авторы работы [75] получили эпитаксиальные пленки ВFO методом химического осаждения из паровой фазы и изучили особенности магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения в них.

Пленки различных составов системы  $\text{Bi} - \text{Fe} - \text{O}$  были получены из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) на подложках (001)  $\text{SrTiO}_3$  и (001)  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  в температурном интервале 773–1073 К. В качестве летучих прекурсоров были использованы дипивалоилметанат железа  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  (где thd = 2,2,6,6–тетраметилгептан–3,5–дион) и трифенилвисмут  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Установлено, что высокая термическая устойчивость  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  приводит к значительным отклонениям соотношения  $\text{Bi}/\text{Fe}$  в пленке по сравнению с таким соотношением в паре прекурсоров. Однако увеличение времени нахождения паров прекурсоров в зоне реакции приближает соотношение к единице. Рентгенофазовый анализ пленок  $\text{Bi-Fe-O}$ , получен-

ных на подложке (001) SrTiO<sub>3</sub> с избытком железа или висмута, показал, что в первом случае присутствует в виде включений ориентированная фаза Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, а во втором – фаза силленита Bi<sub>26-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>39</sub>. Это позволило [75] заключить, что характер выделения фаз в пленках, полученных методом MOCVD, отличается от таковых, полученных методом лазерного напыления, т.к. в последнем случае при избытке железа происходит выделение α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Путем оптимизации состава исходной смеси прекурсоров получены однофазные эпитаксиальные пленки BiFeO<sub>3</sub>. На подложках (001) SrTiO<sub>3</sub> эпитаксиальные соотношения отвечают росту типа «куб на куб», тогда как на подложках (001) ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) результат зависит от температуры осаждения [75]. Особо отмечено, что температура Кюри заметно понижается с увеличением напряжений в пленке. Одновременно происходит заметное увеличение намагниченности по сравнению с монокристаллом BiFeO<sub>3</sub>.

Получению BiFeO<sub>3</sub> методом MOCVD посвящены также работы [82, 83].

Пленки BFO толщиной от 50 до 500 нм в [81] получены с использованием импульсного лазера. В работе [84] исследовано взаимодействие лазерного излучения с подобным материалом.

Из раствора-расплава Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (89,6; 7,7 и 2,7 мас. % соответственно) в интервале температур 1123–893 К при охлаждении со скоростью 5 К/ч в [47] получены дендритные формы кристаллов BiFeO<sub>3</sub>. Контроль поверхности проведен по форму рентгеноэлектронных линий Bi4f<sub>7/2, 5/2</sub>, Fe2p<sub>3/2, 1/2</sub>, O1s-уровней. Элементный состав поверхности составлял (ат. %): Bi – 20,2, Fe – 19,1, O – 60,7, что соответствует формуле Bi<sub>1,01</sub>Fe<sub>0,96</sub>O<sub>3,03</sub>, т.е. достаточно близко к составу BFO.

В [27] монокристаллы BiFeO<sub>3</sub> получены спонтанной кристаллизацией из раствора-расплава, в качестве которого использовали шихту следующего состава (мол. %): Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 75,6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,9, NaCl – остальное. Отмечено, что при кристаллизации BFO из расплавов (1-x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит только дендритный рост BiFeO<sub>3</sub>. При этом из расплава (0,18 < x < 0,25 и 1068 < T < 1203 К) получают монокристаллы игольчатого типа размером до 1 мм. Поэтому предпринята попытка повлиять на кинетику кристаллизации подбором специальной добавки, изменяющей габитус кристаллов и уменьшающей число центров зародышеобразования. Наилучший результат достигнут введением в раствор-расплав NaCl. Нагрев проводили до 1203 К, выдерживали при этой температуре 4 ч, затем охлаждали со скоростью 20 К/ч до 1143 К, а далее со скоростью 0,5 К/ч до 1093 К, после чего платиновая сетка с выросшими на ней кристаллами поднималась из расплава и охлаждалась в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Выращенные монокристаллы имели псевдокубический габитус с размером по ребру до 8 мм. На срезах некоторых кристаллов наблюдались включения фазы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Условия кристаллизации BFO из нестехиометрических расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с избытком Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучены авторами работы [45]. Полученные результаты приведены в табл. 1. Согласно [18] из области составов, содержащих 70-88 мол. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при охлаждении расплавов будет образовываться в виде твердой фазы только соединение BiFeO<sub>3</sub>. В отличие от этих данных в [45], используя расплав, содержащий 75 мол. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в качестве основной фазы получили Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (табл. 1).

Такое различие в результатах в [45] было связано с взаимодействием расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с материалом тигля (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с образованием твердых растворов Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>9</sub> (первый расплав табл. 1; все остальные эксперименты по кристаллизации проведены в платиновых тиглях). Увеличе-

Таблица 1. Условия кристаллизации в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 

| Исходный состав (моли)   | $\Delta T$ , К | Скорость нагрева, К/ч | Изотермическая выдержка, ч | Скорость охлаждения*, К/ч   | Результат кристаллизации  |
|--|----------------|-----------------------|----------------------------|---|---|
| 0.75 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -<br>0.25 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1198-<br>1098  | 20                    | 24                         | 0,5   | Кристаллы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ до 1 мм (удлиненные и изометричные призмы, иглы) от коричневого до черного цвета**. Единичные кристаллы $\text{BiFeO}_3$ (кубики, дендриты)    |
| 0.8 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -<br>0.15 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | 1198-<br>1068  | 50                    | 24                         | 0,3   | Кристаллы $\text{BiFeO}_3$ до 1 мм (темно-коричневые дендриты и сростки объемных кристаллов черного цвета. Единичные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (темно-коричневые призмы) |
| 0.80 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -<br>0.20 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1178-<br>1068  | 50                    | 20                         | 2 до 1105 К и далее 0.3 (1068 К – декантация), охлаждение до комнатной температуры – 40 К/ч | $\text{BiFeO}_3$ черного цвета (иглы или заполненные дендриты) 1-3 мм   |
| 0.82 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -<br>0.18 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1203-<br>1093  | 50                    | 5                          | 10 до 1123 К, повторный нагрев до 1203 К, охлаждение 0.5 до 1093 К***                       | Черные псевдокубические кристаллы $\text{BiFeO}_3$ до 3 мм и единичные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (удлиненные и изометричные призмы темно-коричневого цвета) меньше 1 мм  |

\* – По достижении нижнего значения температурного интервала печь выключали.

\*\* – На поверхности кристаллов и между отдельными кристаллами в сростках возможно наличие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

\*\*\* – При 1093 К платиновое кольцо приподнимали над расплавом.

ние содержания в расплавах  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и замена тигля на Pt привели к образованию  $\text{BiFeO}_3$  в качестве основного продукта. В то же время получены только дендритные кристаллы. Для предотвращения их образования сделано следующее: с целью локализации центров кристаллизации вводили в расплав кольцо из Pt проволоки; после изотермической выдержки при 1203 К в течение 5 ч систему охлаждали со скоростью  $\sim 10$  К/ч до 1123 К, а затем повторно нагревали до 12-3 К для уменьшения числа образовавшихся кристаллов. После этого охлаждение вели со скоростью 0,5 К/ч. При 1093 К платиновое кольцо с образовавшимися кристаллами поднимали из расплава.

### 3. Допированные кристаллы и керамика ВФО

В перовскитной структуре  $\text{ABO}_3$  осуществляют два типа замещения катионной: А и В. Можно ожидать, что такое замещение будет приводить к изменению локальной симметрии в решетке и подавлению спиновой циклоиды. При В-замещении  $\text{Fe}^{3+}$  на ионы других переходных d-металлов достаточно сильно уменьшается температура Нееля ( $T_N$ ), что приводит к ограничению области применения ВФО [10]. Поэтому проводят А-замещение  $\text{V}^{3+}$  различными катионами [40, 43, 85–100], с помощью которых можно реализовывать слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической R3c-фазы [89]. Об обнаружении слабоферромагнитных свойств при частичном замещении ионов висмута щелочноземельными ионами сообщено в [85, 86]. В

[86] показано, что составы, в которых содержание таких ионов превышает значение  $x = 0,25$ , не являются ромбоэдрическими. Отмечено, что в кубическом  $\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{FeO}_{2,88}$  наложение внешнего магнитного поля приводит к появлению сегнетоэлектрической петли гистерезиса, а в отсутствие поля сегнетоэлектрические свойства отсутствуют.

При дивалентном замещении  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  с увеличением радиуса последних ионов наблюдается рост спонтанной намагниченности [10]. Этот эффект связывают с возрастающим подавлением спиновой циклоиды и увеличением «угла наклона»  $\beta$  магнитных подрешеток.

Согласно [89] сегнетоэлектрическая фаза (пространственная группа  $3Rc$ ) при  $x \approx 0,2$  переходит в неполярную псевдокубическую. Для исследования получены поликристаллические образцы твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}; 0 \leq x \leq 0,5$ ) из смеси простых оксидов с избытком (2–3 мас. %)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Синтез проведен на воздухе при  $T = 1073 - 1423$  К при длительности отжига от 10 мин до 15 ч. При этом чем больше ионов висмута замещено щелочноземельными элементами, тем выше была температура синтеза. Замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на щелочноземельные ионы ( $x \geq 0,1$ ) приводит к полному разрешению модулированной антиферромагнитной структуры и появлению слабоферромагнитного состояния в пределах  $R3c$ -фазы.

При замещении  $\text{Bi}^{3+}$  двухвалентными щелочноземельными ионами ионы железа остаются трехвалентными [85, 88]. Компенсация заряда при этом происходит путем образования вакансий по кислороду, вследствие чего реальную химическую формулу представляют в виде  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3x/2}$  [89].

Полученные в работе [89] данные магнитных измерений для составов с большим содержанием щелочноземельных ионов ( $x > 0,2$ ) не согласуются с результатами [86]. Предположено [89], что обнаруженная в [86] спонтанная намагниченность в образцах  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $x > 0,2$ ) связана с неконтролируемыми примесями, обладающими высокой намагниченностью.

На образцах  $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{FeO}_{3-x}$ , полученных методом бестигельной зонной плавки с последующей перекристаллизацией, проведены панорамные измерения динамического отклика в широком диапазоне частот (10 Hz – 1 GHz) и температур (100 – 300 K) [87]. Экспериментальные данные интерпретированы как результат суперпозиции релаксационного вклада от приконтактной области и собственного динамического отклика образца, описываемого моделью UDR (UDR – universal dielectric response). Отмечено, что оба вклада играют существенную роль в появлении как дисперсии, так и высоких значений диэлектрической проницаемости.

Авторы работы [10] считают, что наиболее перспективное направление увеличения решеточной намагниченности – это А-замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на магнитоактивные РЗЭ в пленках BFO, поскольку в этом случае удастся использовать сразу несколько факторов подавления спиновой циклоиды, а именно эффект пленочных поверхностных напряжений, дополнительное искажение локального окружения за счет замещения ионов висмута на ионы большего радиуса и наличие спина у ионов РЗЭ.

Так, например, по данным [97], незначительное замещение ионов висмута на ионы лантана ( $x = 0,05$ ) усиливает магнитные свойства феррита висмута и увеличивает магнитодиэлектрический эффект.

Подобное замещение при  $x = 0,2$  разрушает пространственную спин-модулированную структуру циклоидного типа [94]. Ионы железа в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  находятся в трехвалентном состоянии.

Отметим, что большое количество работ в этом направлении выполнено на керамических образцах, полученных спеканием смеси из исходных оксидов.

#### 4. Твердые растворы и стекла на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Фазовые отношения в разрезе  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  изучены в работе [101]. Интерес к этим материалам вызван тем, что в этой системе реализуется гомологический ряд соединений с общей формулой  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  (величина  $m$  соответствует числу перовскитоподобных слоев в структурном пакете) со слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса [102], обладающих магнитными, сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами.

Несмотря на сложность получения однофазных образцов методом твердофазных химических реакций, обусловленную многоступенчатыми процессами формирования таких соединений и их низкой термической стабильностью [103, 104], авторам работы [101] удалось синтезировать достаточно однородные по химическому составу образцы соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ . Это позволило построить диаграмму состояния системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ . Результаты приведены на рис. 4. Отмечено, что эта система не является квазибинарной, так как на участке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{Bi}_{14}\text{Fe}_2\text{Ti}_9\text{O}_{42}$  ( $m = 3,67$ ) присутствуют соединения, не лежащие на данном разрезе ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  и небольшое количество  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ).

В работе [105] исследованы электрофизические свойства перовскитоподобных соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Эти же авторы определили влияние фазового состава исходных компонентов на формирование соединения  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  [106]. Установлено, что лимитирующим процессом в образовании этого соединения является массоперенос компонентов в зону реакции. Резкое повышение скорости образования соединения происходит в области температур 1073-1143 К, в которой наблюдается появление жидкой фазы в реакционной системе.

Свойства твердых растворов  $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$  и  $\text{BiFeO}_3 - \text{PrFeO}_3 - \text{PbTiO}_3$  изучены в работах [107] и [108] соответственно.

Соединение  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  получают по следующим схемам [109–112]:



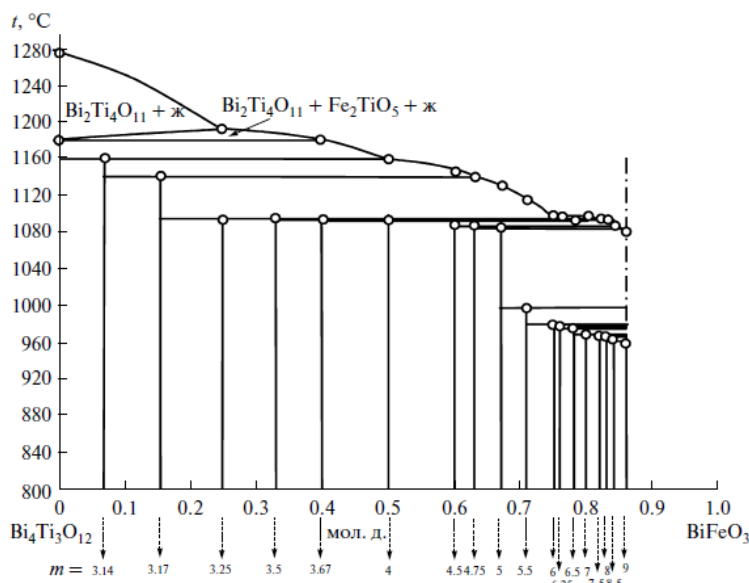
Проведение реакции (3) авторы осуществляли при разных температурах и времени спекания.

Твердые растворы  $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ) получены спеканием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в алундовых тиглях при 973 К на воздухе в течение 5 ч [113].

Свойства твердых растворов  $\text{BiFeO}_3 - \text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ),  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaAlO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3 - \text{LiFe}_5\text{O}_8$  рассмотрены в обзорной статье [114].

Пленки  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ ) получены напылением на кварцевые подложки с использованием лазерной техники [115].

Влияние сверхстехиометрического содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на свойства ВФО изучено авторами работы [116].

Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{BiFeO}_3$ 

Золь-гель-методом получены образцы BFO с содержанием 0, 1, 2, 3, 5 и 10 % Mn [117]. Композиты  $x\text{MnFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{BiFeO}_3$  ( $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ ) синтезированы и изучены в [118].

Особенности соединения  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$  (В – замещение  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$ ) рассмотрены в обзоре [119].

Твердые растворы  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{BiFeO}_3$  ( $x = 0.6; 0.7; 0.8$ ) получали следующим образом [120]:  $\text{BFO} - 973 \text{ K}, 1 \text{ ч}; \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeNbO}_4 - 1273 \text{ K}, 4 \text{ ч}; \text{FeNbO}_4 + 2\text{PbO} \rightarrow 2\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - 1073 \text{ K}, 3 \text{ ч}$ . Последний материал спекали с BFO в течение 2 ч.

Ряд последовательных синтезов в [121] проведен для получения твердых растворов  $0.7\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3 - 0.7\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ :



Оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  смешивали в течение 7 ч. Затем отжигали при 1093 К 4 ч. Спрессованные таблетки отжигали при 818 К 2 ч, а затем при 1123 К – 10 ч. Близкий по составу и технологии получения мультиферроик  $0.5\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3 - 0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  синтезирован этими же авторами в работе [122].

Поликристаллическая керамика  $0.5\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3 - 0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  в [123] получена из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{WO}_3$  методом твердофазных реакций.

Ряд работ посвящен получению и исследованию свойств стекол на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , например,  $(80-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 10, 15$  и  $20$  мол. %) [124];  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 - (100-x) \cdot [\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}]$  ( $0 \leq x \leq 50$  мол. %) [125];  $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.95[x\text{CaO} \cdot (100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]$  ( $20 \leq x \leq 40$  мол. %) [126] и ( $x = 30, 35$  и  $40$  мол. %) [127];  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$  с содержанием 25, 15 и 60 мол. % каждого компонента [128].

### Список литературы

1. Maitre A., Francois M., Gachon J.C. Experimental Study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Pseudo-Binary System // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2004. V. 25. № 1. P. 59–67.
2. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Роде Е.Я., Терехова В.А. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая*. 1965. № 5. С. 905–906.
3. Palai R., Katijar R.S., Schmid H. et al.  $\beta$ -Phase and  $\gamma$ - $\beta$  Metal-Insulator Transition in Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 014110-1 – 014110-11.
4. Lu J., Qiao L.J., Fu P.Z. et al. Phase Equilibrium of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Pseudo-Binary System and Growth of  $\text{BiFeO}_3$  Single Crystal // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 318. P. 936–941.
5. Fujii T., Takano M., Katano R. et al. Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy of a Single Crystalline  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  Film // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1990. V. 92. № 2. P. 261–264.
6. Okamoto H. Ni-O (Nickel-Oxygen) // *J. Phase Equilibria*. 1997. V. 18. № 4. P. 404.
7. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428 с. [Kubaschewski O., Hopkins B.E. Oxidation of Metals and Alloys. L.: Butterworths, 1962].
8. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 163 с.
9. Каргин Ю.Ф., Бурков И.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 314 с.
10. Калинин А.Н., Скориков В.М. Пленки и монокристаллы  $\text{BiFeO}_3$  как перспективный неорганический материал для спинтроники // *ЖНХ*. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903–1919.
11. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН*. 2004. Т. 174. № 4. С. 465–470.
12. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
13. Сегнетомагнитные вещества / Под ред. Веневцева Ю.Н., Любимова В.Н. М.: Наука, 1990. 184 с.
14. Rayen P., Swars K. Das System Wismutoxyd – Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol. % Eisenoxyd // *Angew. Chem*. 1957. V. 69. № 24. S. 779.
15. Филиппьев В.С., Смолянинов Н.П., Фесенко Е.Г. и др. Получение  $\text{BiFeO}_3$  и определение элементарной ячейки // *Кристаллография*. 1990. Т. 5. № 6. С. 958–959.
16. Федулов С.А., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. и др. Высокотемпературные рентгеновское и термографическое исследования феррита висмута // *Кристаллография*. 1961. Т. 6. № 5. С. 795–796.
17. Заславский А.И., Тутов А.Г. Структура нового антиферромагнетика  $\text{BiFeO}_3$  // *ДАН СССР*. 1969. Т. 135. № 4. С. 815–817.
18. Томашпольский Ю.Я., Скориков В.М., Веневцев Ю.Н. и др. О выращивании и некоторых структурных исследованиях монокристаллов сегнетомагнетика  $\text{BiFeO}_3$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1966. Т. 2. № 4. С. 707–711.
19. Achenbach G.D., James W.J., Gerson R. Preparation of Single-Phase Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 8. P. 437.
20. Kubel F., Schmid H. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite  $\text{BiFeO}_3$  // *Acta Crystallog. Sect. B: Struct. Sci.* 1990. V. 46. P. 698–702.

21. Popa M., Crespo D., Calderon-Moreno J.M. Synthesis and Structural Characterization of Single-Phase BiFeO<sub>3</sub> Powders from a Polymeric Precursor // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 2723–2727.
22. Fruth V., Berger D., Matei C. et al. Preparation and Characterization of BiFeO<sub>3</sub> Nanopowders // *J. Phys. IV.* 2005. V. 128. P. 7–11.
23. Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F. et al. Room-Temperature Saturated Ferroelectric Polarization in BiFeO<sub>3</sub> Ceramics Synthesized by Rapid Liquid Phase Sintering // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 1731–1733.
24. Koizumi H., Nirizaki N., Ikeda T. An X-ray Study on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *Jpn. Appl. Phys.* 1964. V. 3. P. 495–496.
25. Zhang S.T., Lu M.H., Wu D. et al. Larger Polarization and Weak Ferromagnetism in Quenched BiFeO<sub>3</sub> Ceramics with a Distorted Rhombohedral Crystal Structure // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 1–3.
26. Teaque J.R., Gerson R., James W.J. Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO<sub>3</sub> // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. № 13. P. 1073–1074.
27. Раков Д.Н., Мурашов В.А., Буш А.А. и др. Выращивание и пироэлектрические свойства монокристаллов BiFeO<sub>3</sub> // *Кристаллография.* 1988. Т. 33. № 2. С. 445–449.
28. Kim J.K., Kim S.S., Kim W.-J. Sol-Gel Synthesis and Properties of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. P. 4006–4009.
29. Yuan G.L., Or S.W., Wang Y.P. et al. Preparation and Multi-Properties of Insulated Single-Phase BiFeO<sub>3</sub> Ceramics // *Solid State Commun.* 2006. V. 138. P. 76–81.
30. Shetty S., Palkar V.R., Pinto R. Size Effect Study in Magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> System // *Pramana.* 2002. V. 58. P. 1027–1030.
31. Fruth V., Ramer R., Popa M. et al. Deposition and Characterization of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on Different Substrates // *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 2007. V. 18. P. S187–S190.
32. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Tybell T. et al. Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> by Wet Chemical Methods // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 11. P. 3430–3434.
33. Ghosh S., Dasgupta S., Sen A. et al. Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 5. P. 1349–1352.
34. Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G.D. et al. The Atomic Structure of BiFeO<sub>3</sub> // *Solid State Commun.* 1969. V. 7. P. 707–708.
35. Thrall M., Freer R., Martin C. et al. An in situ Study of the Formation of Multiferroic Bismuth Ferrite Using High Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffraction // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2567–2572.
36. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // *УФН.* 2009. Т. 179. С. 897–904.
37. Toupet H., Marrec F.L., Holc J. et al. Growth and Thermal Stability of Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films // *J. Magn. and Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 1702–1705.
38. Mandal S., Ghosh C.K., Sarkar D. et al. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation on the Elemental Chemical Shifts in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and its Valence Band Structure // *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 1803–1808.
39. Калинин А.Н., Скориков В.М. Тороидальное спиновое упорядочение в BiFeO<sub>3</sub>, GaFeO<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рамках модели Фаддеева с магнитным полем // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 2. С. 227–230.



40. Chao Guo, Shizhou Pu, Zhenlian Chen. et al. TEM Study of a Fluorite-Type  $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  Superstructure in  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics Synthesized by the Rapid Liquid-Phase Sintering Method // *Ceram. Intern.* 2010. V. 36. P. 507–512.
41. Калинин А.Н., Скориков В.М. Скирмионные решетки в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 1. С. 69–73.
42. Du Y., Cheng Z.X., Dou S.X. et al. Fabrication, Magnetic and Ferroelectric Properties of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  Hollow Nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 073903-1 – 073903-5.
43. Rodrigues H.O., Pires Junior G.F.M. et al.  $\text{BiFeO}_3$  Ceramic Matrix with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  or  $\text{PbO}$  Added: Mössbauer, Raman and Dielectric Spectroscopy Studies // *Phys. B.* 2011. V. 406. P. 2532–2539.
44. Mei Z.-G., Shang S., Wang Y. et al. Thermodynamics of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ : Applications for the Deposition of  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 131904-1 – 131904-3.
45. Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Подберезская Н.В. и др. Получение и структурные особенности кристаллов феррита висмута разных морфологических типов // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 1. С. 74–80.
46. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. и др. Масс-спектрометрическое исследование парообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *ЖФХ.* 2011. Т.85. № 1. С. 31–35.
47. Козаков А.Т., Гуглев К.А., Илясов В.В. и др. Электронное строение монокристаллических феррита висмута и гематита // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 1. С. 41–47.
48. Rovillain P., Cazayous M., Gallais Y. et al. Polar Phonons and Spin Excitations Coupling in Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  Crystals // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 180411-1 – 180411-4.
49. Cazayous M., Gallais Y., Sacuto A. et al. Possible Observation of Cycloidal Elctromognous in  $\text{BiFeO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 037601-1 – 037601-4.
50. Lobo R.P.S.M., Moreira R.L., Lebeugle D. et al. Infrared Phonon Dynamics of a Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  Single Crystal // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 172105-1 – 172105-4.
51. Lebeugle D., Colson D., Forget A. et al. Electric-Field-Induced Spin Flop in  $\text{BiFeO}_3$  Single Crystals at Room Temperature // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 100. P. 227602-1 – 227602-4.
52. Lebeugle D., Mougín A., Viret M. et al. Electric Field Switching of the Magnetic Anisotropy of a Ferromagnetic Layer Exchange Coupled to the Multiferroic Compound  $\text{BiFeO}_3$  // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 103. P. 257601-1 – 257601-4.
53. Зинченко В.И., Павловский М.С. Динамика решетки  $\text{BiFeO}_3$  под гидростатическим давлением // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 7. С. 1328–1332.
54. Lebeugle D., Mougín A., Viret M. et al. Exchange Coupling with the Multiferroic Compound  $\text{BiFeO}_3$  in Antiferromagnetic Multidomain Films and Single-Domain Crystals // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 134411-1 – 134411-8.
55. Тутов А.Г., Мыльникова И.Е., Парфенова Н.Н. и др. Новые соединения в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) // *ФТТ.* 1964. Т. 6. № 3. С. 1240–1242.
56. MacKenzie K.J.D., Dougherty T., Barrel J. The Electronic Properties of Complex Oxides of Bismuth with the Mullite Structure // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 499–504.
57. Горашенко Н.Г., Кучук Ж.С., Майер А.А. и др. Выращивание монокристаллов силленитов, содержащих ионы переходных элементов / Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор: Ереванское изд-во АН АрмССР. 1985. С. 84–85.

58. Craid D.C., Stephenson N.C. Structure Studies of Some Body-Centered Cubic Phase of Mixed Oxides Involving  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : the Structures of  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  and  $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$  // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 15. № 1. P. 1–8.
59. Каргин Ю.Ф. Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита: дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1998. 305 с.
60. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 208. 480 с.
61. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Особенности образования  $\text{BiFeO}_3$  в смеси оксидов висмута и железа (III) // *ЖОХ.* 2003. Т. 73. № 11. С. 1772–1776.
62. Подберезская Н.В., Козеева Л.П., Каменцева М.Ю. и др. Выращивание и рентгенографическое исследование кристаллов  $\text{BiFeO}_3$  / Тез. докл. междунар. конф. «Федоровская сессия 2008». СПб. 2008. С. 211–213.
63. Ендржиевская В.Ю. Твердофазный синтез соединений в бинарных системах с оксидом висмута (III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОГХ. 1985. 23 с.
64. Mukherjee J.L., Wang F.Y. Kinetics of Solid-State Reaction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. P. 31–34.
65. Командин Г.А., Торгашев В.И., Волков А.А. и др. Оптические свойства керамики  $\text{BiFeO}_3$  в диапазоне частот 0,3 – 3,0 THz // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 4. С. 684–692.
66. Valant M., Axelsson A.-K., Alford N. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 5431–5436.
67. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. On the Thermodynamic Stability of  $\text{BiFeO}_3$  // *Chem Mater.* 2009. V. 21. P. 169–173.
68. Jiang Q.-h., Nan C.-w., Wang N.Y. et al. Synthesis and Properties of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics // *J. Electroceram.* 2008. V. 21. P. 690–693.
69. Paraschiv C., Jurca B., Ianculescu A., et al. Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) by a Combustion Method Starting from  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – Glycine or Urea Systems // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 94. P. 411–416.
70. Luo W., Wang D., Peng X. et al. Microwave Synthesis and Phase Transitions in Nanoscale  $\text{BiFeO}_3$  // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009. V. 51. P. 53–57.
71. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J. et al. The Bismuth-Oxygen System // *J. Phase Equilibria.* 1995. V. 16. № 3. P. 223–234.
72. Орлов В.Г., Буш А.А., Иванов С.А. и др. Аномалии физических свойств  $\alpha$ -формы оксида висмута // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 5. С. 865–870.
73. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. и др. О термической устойчивости  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 12. С. 1937–1945.
74. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 2000. 526 с.
75. Картавцева М.С., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р. и др. Исследование тонких пленок мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ , полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений // *Поверхность.* 2008. № 1. С. 3–14.
76. Лисневская И.В., Петрова А.В. Низкотемпературный метод синтеза мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 8. С. 1001–1005.

77. Ghoch S., Dasgupta S., Sen A. et al. Low Temperature Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles by a Ferrooxalate Precursor Method // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. P. 2073–2079.
78. Chen F., Zhang Q.F., Li J.H. et al. Sol-Gel Derived Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Ceramics with Large Polarization and Weak Ferromagnetism // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 092910-1 – 092910-3.
79. Kumar M., Yadav K.L., Varma G.D. Large Magnetization and Weak Polarization in Sol-Gel Derived BiFeO<sub>3</sub> Ceramics // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 1159–1161.
80. Попов Ю.Ф., Кадомцева А.М., Кротов С.С. и др. Особенности магнитоэлектрических свойств BiFeO<sub>3</sub> в сильных магнитных полях // *Физ. низ. температур.* 2001. Т. 27. № 6. С. 649–651.
81. Wang J., Neaton J.B., Xheng H. et al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures // *Science.* 2003. V. 299. P. 1719–1722.
82. Kartavtseva M.S., Gorbenko O.Yu., Kau I.A.R. et al. BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared Using MOCVD // *Thin Solid. Films.* 2007. V. 515. P. 6416–6421.
83. Kartavtseva M.S., Gorbenko O.Yu., Kau I.A.R. et al. BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by MOCVD // *Surface. Coating. Technology.* 2007. V. 201. P. 9149–9153.
84. Srećović M., Ivanović N., Rajković V. et al. Laser Interaction with Some Bi-Ferrites // *J. Mater. Sci. Lett.* 2003. V. 22. P. 1727–1730.
85. Kothari D., Reddy V.R., Gupta A. et al. Multiferroic Properties of Polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 202505-1 – 202505-3.
86. Kundys B., Maignan A., Martin C. et al. Magnetic Field Induced Ferroelectric Loop in Bi<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3-δ</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 112905-1 – 112905-3.
87. Пронин А.А., Торгашев В.И., Буш А.А. и др. Низкочастотный динамический отклик висмут-стронциевого феррита (Bi, Sr)FeO<sub>3</sub> // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 3. С. 468–472.
88. Покатилов В.В., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. Магнитные свойства и валентное состояние ионов железа в Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3-y</sub> // *Неорганические материалы.* 2009. Т. 45. № 6. С. 743–748.
89. Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот А.Н. и др. Магнитные свойства мультиферроиков Bi<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3-x/2</sub> // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 10. С. 1984–1987.
90. Li J., Duan Y., He H. et al. Crystal Structure, Electronic Structure, and Magnetic Properties of Bismuth-Strontium Ferrites // *J. Alloys Comp.* 2001. V. 315. P. 259–264.
91. Sosnowska I., Przenioslo R., Fischer P. et al. Neutron Diffraction Studies of the Crystal and Magnetic Structure of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.93</sub>La<sub>0.07</sub>FeO<sub>3</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 160. P. 384–385.
92. Zalesskii A.V., Frolov A.A., Khimich T.A. et al. Composition-Induced Transition of Spin-Modulated Structure into a Uniform Antiferromagnetic State in a Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> System Studied <sup>57</sup>Fe NMR // *Phys. Solid State.* 2003. V. 45. P. 141–145.
93. Murashov V.A., Rakov D.N., Ionov V.M. et al. Magnetoelectric (Bi,La)FeO<sub>3</sub> Compounds: Crystal Growth, Structure, and Properties // *Ferroelectrics.* 1994. V. 162. P. 359–369.
94. Покатилов В.С., Покатилов В.В., Сигов А.С. Локальные состояния ионов железа в мультиферроиках Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 3. С. 518–524.
95. Liu J.-M., Gao F., Yuan G.L. et al. Ferroelectric and Magnetoelectric Behaviors of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and Piezoelectric-Magnetostrictive Composites // *J. Electroceram.* 2008. V. 21. P. 78–84.
96. Kaczmarek W., Polomska M., Pajak Z. Phase Diagram of (Bismuth Lanthanum) Ferrite ((Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub>) Solid Solution // *Phys. Lett. A.* 1974. V. 7. P. 227–228.

97. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Коллаев С.Н. и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультiferроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1123–1126.
98. Rodrigues H.O., Pires Junior G.F.M., Almeida J.S et al. Study of the Structural, Dielectric and Magnetic Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and PbO Addition on  $\text{BiFeO}_3$  Ceramic Matrix // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 1329–1336.
99. Zhang S.-T., Zhang Y., Liu M.-H. et al. Substitution-Induced Phase Transition and Enhanced Multi-ferroic Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 162901-1 – 162901-3.
100. Yuan G.L., Or S.W., Liu J.M. et al. Structural Transformation and Ferroelectromagnetic Behavior in Single-Phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  Multiferroic Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 052905-1 – 052905-3.
101. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -  $\text{BiFeO}_3$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 4. С. 661–665.
102. Aurrivilius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices // Arh. Kemi. 1949. B. 1. № 1. S. 463–471.
103. Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа  $\text{A}_{m-1}\text{B}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$  в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 867–874.
104. Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л. и др. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -  $\text{BiFeO}_3$  // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 189–195.
105. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Электрофизические свойства перовскитоподобных соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  // Неорган. материалы. 2001. Т. 47. № 4. С. 477–482.
106. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Влияние фазового состава исходных компонентов на формирование соединения  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  со слоистой перовскитоподобной структурой // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 10. С. 1634–1638.
107. Kumar M.M., Srinivas A., Kumar G.S. et al. Investigation of the Magnetoelectric Effect in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  Solid Solutions // J. Phys.: Cond. Matt. 1999. V. 11. P. 8131–8139.
108. Kim J.S., Cheon C.I., Choi Y.N. et al. Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Solid Solutions // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 9263–9270.
109. Bochenek D., Plonska M., Dudek J. et al. Applications of the Thermal Analysis in Preparation and Investigation of the Ceramic Ferroics and Multifarioics // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. P. 623–631.
110. Dercz G., Rymarczyk J., Hanc A. et al. Structural Studies with the Use of XRD and Mössbauer Spectroscopy of  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  Ceramic Powders Obtained by Mechanical Synthesis // Acta Phys. Pol. A. 2008. V. 114. № 6. P. 1623–1629.
111. Rymarczyk J., Hanc A., Dercz G. et al. Mössbauer Spectroscopy, X-Ray Diffraction and SEM Studies on Multiferroic  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  Ceramics // Acta Phys. Pol. A. 2008. V. 114. № 6. P. 1579–1584.
112. Rymarczyk J., Machura D., Ilczuk J. Processing and Some Properties of Biferroic  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  Ceramics // Eur. Phys. J. Special Topics. 2008. V. 154. P. 187–190.
113. Kan A., Ogawa H., Inami Y. et al. T. Synthesis and Ferroelectric Properties of Bismuth Layer-Structured  $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$  Solid Solutions // Phys. B. 2011. V. 406. P. 3170–3174.
114. Kharton V.V., Naumovich E.N., Yaremchenko A.A. et al. Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union. IV. Bismuth Oxide-Based Ceramics // J. Solid State Electrochem. 2001. V. 5. P. 160–187.

115. Gaur A., Singh P., Choudhary N. et al. Structure, Optical and Magnetic Properties of Nd-Doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition // *Phys. B.* 2011. V. 406. P. 1877–1882.
116. Pradhan S.K., Roul B.K. Improvement of Multiferroic and Leakage Property in Monophasic BiFeO<sub>3</sub> // *Phys. B.* 2011. V. 406. P. 3313–3317.
117. Fukumura H., Matsui S., Tonari N et al. Synthesis and Characterization of Mn-Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles // *Acta Phys. Pol. A.* 2009. V. 116. № 1. P. 47–50.
118. Kumar A., Yadav K.L. Synthesis and Characterization of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Composites // *Phys. B.* 2011. V. 406. P. 1763–1766.
119. Yu Jian, Chu JunHao. Progress and Prospect for High Temperature Single-Phased Magnetic Ferroelectrics // *Chinese Sci. Bull.* 2008. V. 53. № 14. P. 2097–2112.
120. Bochenek D., Zachariasz R., Ilczuk J. et al. Ferroelectromagnetic Smart Structures (1-x) Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-(x) BiFeO<sub>3</sub> // *Acta Phys. Pol. A.* 2009. V. 116. № 3. P. 274–276.
121. Stoch A., Kulawik J., Stoch P. et al. Structural and Mössbauer Effect Studies of 0.7Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>-0.3Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> Multiferroic // *Acta Phys Pol. A.* 2011. V. 119. № 1. P. 56–58.
122. Stoch A., Kulawik J., Stoch P. et al. Structural, Electrical and Mössbauer Effect Studies of 0.5Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>-0.5Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> Multiferroics // *Acta Phys. Pol. A.* 2008. № 6. P. 1585–1590.
123. Stoch A., Zachariasz P., Stoch P., Kulawik J., Maurin J. Structural and Mössbauer Effect Studies of 0.5Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>-0.5Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> Multiferroic // *Acta Phys. Pol. A.* 2011. V. 119. № 1. P. 59–61.
124. Shapaan M., Ebrahim F.M. Structural and Electric-Dielectric of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Glasses // *Phys. B.* 2010. V. 405. P. 3217–3222.
125. Rusu Dorina, Ardelean I. Structural Studies of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO Glass System // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1724–1730.
126. Sanghi S., Duhan S., Agarwal A. et al. Study of Structure and Optical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses // *J. Alloys Comp.* 2009. V. 488. P. 454–458.
127. Sanghi S., Duhan S., Agarwal A. et al. Aghamkar P. Effect of CaO on the Conductivity and Dielectric Properties // *Phys. B.* 2010. V. 405. P. 3846–3851.
128. El-Desoki M.M., Tashtoush N.M., Habib M.H. Characterization and Electrical Properties of Semiconducting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Glasses // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics.* 2005. V. 16. P. 533–539.

## Oxide Compounds of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ System

### I. The Obtaining and Phase Equilibriums

**Viktor M. Denisov<sup>a</sup>,  
Natalia V. Belousova<sup>a</sup>, Vladimir P. Zhereb<sup>a</sup>,  
Liubov T. Denisova<sup>a</sup> and Vladimir M. Skorikov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Siberian federal university,*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

<sup>b</sup> *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry*

*of the Russian Academy of Sciences,*

*31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia*

---

*Data on phase equilibriums in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -based systems were discussed. The  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic obtaining techniques were considered.*

*Keywords: bismuth oxide, iron oxide, multiferroic, obtaining techniques, phase equilibriums.*

---