

УДК 54-165:544.022+536.413+537.31/32

Е. А. Чинова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Н. В. Брушко, студент (БГТУ); **А. С. Мазько**, студент (БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x \leq 0,21$), изучены их кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что в образцах с $0,06 \leq x \leq 0,21$ наблюдается сосуществование ромбоэдрически и орторомбически искаженных фаз перовскитов. Установлено, что оксиды $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ являются полупроводниками p -типа, электропроводность которых возрастала, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом x .

The ceramic samples of the ferrites $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x \leq 0,21$) solid solutions using solid-state reactions method were prepared and their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were studied. It was shown that in the samples with $0,06 \leq x \leq 0,21$ the coexistence of rhombohedrally and orthorhombically distorted perovskite phases were observed. It was found, that $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ oxides were the p -type semiconductors which electrical conductivity values increased but thermo-EMF coefficient ones slightly changed at x increasing.

Введение. Перспективной основной для разработки мультиферроиков нового поколения, способных найти широкое применение в различных областях – от спинтроники и фотоники до медицины [1] – является перовскитный феррит висмута BiFeO_3 , что обусловлено высокими значениями температур антиферромагнитного ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C = 1083$ К) [1]. Однако интенсивность магнитоэлектрических взаимодействий в объемных образцах феррита висмута невелика, так как антиферромагнитная структура BiFeO_3 циклоидально модулирована и несоизмерна его кристаллической структуре. В таких фазах отсутствует линейный магнитоэлектрический эффект, а имеет место только квадратичный, величина которого намного меньше линейного. Разрушение несоизмерной магнитной структуры феррита висмута может быть достигнуто воздействием на него высоких давлений [1], а также путем частичного замещения катионов Fe^{3+} [2] или Bi^{3+} [3] в его структуре.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния одновременного замещения ионов висмута ионами неодима, а ионов железа ионами марганца в структуре перовскитоподобного феррита висмута на его кристаллическую структуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

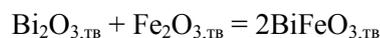
Методика эксперимента. Керамические образцы твердых растворов ферритов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x \leq 0,21$) получали из оксидов Bi_2O_3 (ч.), Nd_2O_3 (ос.ч.), Mn_2O_3 (ос.ч.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.) твердофазным методом на воздухе в течение 8 ч при температуре 1073 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры

проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эсп}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К (в случае термического расширения 300–760 К) по методикам, описанным в [4–6]. Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР, α), а также энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. На дифрактограммах синтезированных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ наблюдались рефлексы примесных фаз – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (силленит) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (муллит), количества которых были максимальны для составов с $0,03 \leq x \leq 0,09$ (рис. 1, а). Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [7, 8], согласно которым твердофазным методом образцы однофазного перовскитного феррита висмута получить практически невозможно; ввиду затрудненности переноса оксида висмута через слой продукта – BiFeO_3 – реакция



протекает не до конца: наряду с продуктом реакции – перовскитом BiFeO_3 – в реакционной смеси остается некоторое количество полупродуктов – богатого оксидом висмута силленита

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и богатого оксидом железа муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [8]. Увеличение времени или температуры обжига не позволяет решить проблему, поскольку приведет либо к обеднению шихты Bi_2O_3 вследствие его ухода в газовую фазу, либо к перитектическому плавлению BiFeO_3 – образующаяся керамика в обоих случаях будет обогащаться муллитом ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) [7].

Как видно из рис. 1, б, твердый раствор с $x = 0,03$ имел ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (структура BiFeO_3), а в образцах с $0,06 \leq x \leq 0,21$, согласно данным РФА, наблюдалось сосуществование ромбоэдрической (про-

странственная группа симметрии $R3c$) и орторомбической (пространственная группа симметрии $Pnma$) фаз перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, причем с ростом x содержание орторомбической фазы увеличивалось. Подобный морфотропный переход наблюдался в системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ [9].

Как видно из рис. 1, с ростом степени замещения висмута неодимом, а железа маанганцем пики на дифрактограммах порошков $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ смещались в сторону больших углов, что свидетельствует о том, что размеры элементарной ячейки твердых растворов уменьшались с ростом x (табл. 1).

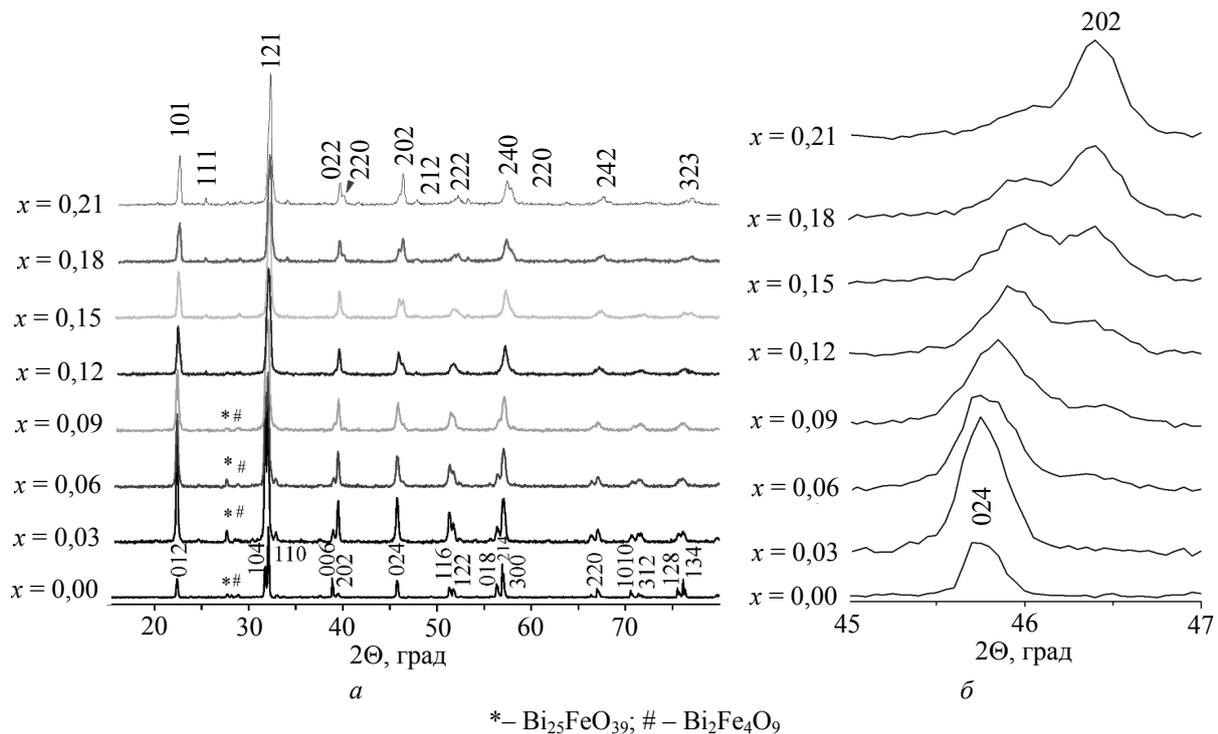


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Таблица 1

Значения параметров кристаллической ячейки (a , b , c , V), параметра перовскитной ячейки (a_p), а также кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$) твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	Структура (пр. гр. симм.)	Z	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	a_p , нм	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³
0,0	$R (R3c)$	6	0,5576	–	1,386	0,3733	0,3962	4,87
0,03	$R (R3c)$	6	0,5580	–	1,385	0,3734	0,3963	4,60
0,06	$R (R3c)$	6	0,5577	–	1,383	0,3727	0,3961	4,67
	$O (Pnma)$	4	0,5601	0,7881	0,5588	0,2467	0,3951	
0,09	$R (R3c)$	6	0,5574	–	1,379	0,3713	0,3956	4,23
	$O (Pnma)$	4	0,5597	0,7893	0,5589	0,2469	0,3952	
0,12	$R (R3c)$	6	0,5571	–	1,367	0,3677	0,3924	3,97
	$O (Pnma)$	4	0,5570	0,7889	0,5570	0,2448	0,3941	
0,15	$R (R3c)$	6	0,5558	–	1,377	0,3684	0,3945	3,70
	$O (Pnma)$	4	0,5578	0,7846	0,5582	0,2443	0,3938	
0,18	$R (R3c)$	6	0,5538	–	1,362	0,3616	0,3921	3,49
	$O (Pnma)$	4	0,5559	0,7871	0,5529	0,2419	0,3925	
0,21	$R (R3c)$	6	0,5531	–	1,360	0,3603	0,3916	3,37
	$O (Pnma)$	4	0,5556	0,7872	0,5517	0,2413	0,3922	

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с $0,0 < x \leq 0,09$ (рис. 2), аналогично спектру BiFeO_3 , наблюдалось четыре линии поглощения с максимумами при $540\text{--}553\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $438\text{--}440\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $384\text{--}389\text{ см}^{-1}$ (ν_3), $358\text{--}359\text{ см}^{-1}$ (ν_4), что свидетельствует о том, что в данных образцах преобладает ромбоэдрически искаженная фаза перовскита. Полосы поглощения ν_1 и ν_2 отвечают, согласно [10], колебаниям связей Fe–O. На ИК-спектрах с $0,15 \leq x \leq 0,21$ наблюдалось лишь две линии поглощения с максимумами при $559\text{--}561$ и $388\text{--}401\text{ см}^{-1}$, что говорит о том, что в этих твердых растворах преобладает орторомбически искаженная фаза перовскита. Как видно из рис. 2, положения экстремумов полос поглощения с ростом x смещаются в сторону больших волновых чисел, из чего следует, что частичное замещение висмута неодимом и железа марганцем приводит к увеличению энергии взаимодействия металл – кислород в структуре твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА, согласно которым параметры элементарной ячейки оксидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ уменьшаются с ростом x (табл. 1).

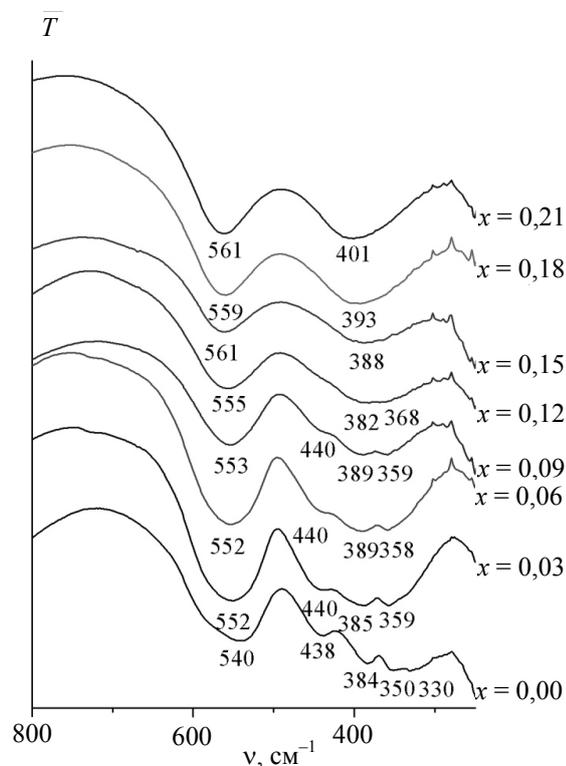


Рис. 2. ИК-спектры поглощения $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Как видно из табл. 1, кажущаяся плотность образцов с увеличением степени замещения

висмута неодимом, а железа марганцем в структуре BiFeO_3 в целом уменьшалась и для твердых растворов с преобладанием ромбоэдрической фазы ($4,23\text{--}4,87\text{ г/см}^3$) была заметно больше плотности образцов, в которых преобладала орторомбически искаженная фаза перовскита ($3,37\text{--}3,70\text{ г/см}^3$).

Температурный коэффициент линейного расширения составил $\approx 13 \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$ для образцов с преобладанием ромбоэдрической фазы и $(10\text{--}11) \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$ для образцов, в которых преобладала орторомбическая фаза (табл. 2). Для образца состава $\text{Bi}_{0,88}\text{Nd}_{0,12}\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}_3$ ТКЛР имел промежуточное значение $12,2 \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$.

Таблица 2

Температурный коэффициент линейного расширения (α) и энергии активации процесса электропереноса (E_A , E_S , $E_m = E_A - E_S$) $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$E_A, \text{ эВ}$	$E_S, \text{ эВ}$	$E_m, \text{ эВ}$
0,03	12,8	0,948	0,076	0,872
0,06	13,0	0,696	0,081	0,615
0,09	13,3	0,655	0,071	0,584
0,12	12,2	0,563	0,078	0,485
0,15	10,0	0,547	0,080	0,467
0,18	10,0	0,504	0,088	0,416
0,21	11,7	0,512	0,074	0,438

Полученные нами материалы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ являлись полупроводниками ($\partial\sigma/\partial T > 0$) p -типа ($S > 0$), электропроводность которых возрастала (рис. 3), а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом x и для всех исследованных твердых растворов был значительно ниже, чем для незамещенного феррита висмута BiFeO_3 . При этом температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образца $\text{Bi}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_3$, как и для базовой фазы, проходила через максимум вблизи 900 К, а для образцов с $0,06 \leq x \leq 0,12$ на зависимости коэффициента Зеебека от температуры наблюдался минимум в интервале температур 800–900 К. Для всех остальных образцов коэффициент термо-ЭДС монотонно уменьшался с ростом температуры.

Удельная электропроводность образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастала примерно на 6 порядков от $\sigma_{300} = 9,8 \cdot 10^{-8}\text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sigma_{1100} = 8,6 \cdot 10^{-2}\text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Bi}_{0,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_3$.

Для веществ с полярным характером переноса заряда, к которым относятся изученные в настоящей работе оксиды $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, температурные зависимости электропроводно-

сти и термо-ЭДС описываются соотношениями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_A/kT)$, $S = (k/e) \cdot [(-E_S/kT) + B]$, где $E_A = (E_S + E_m)$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем E_S отвечает энергии возбуждения полярона, а E_m – энергии его переноса (при $E_m > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМП) по прыжковому механизму) [11].

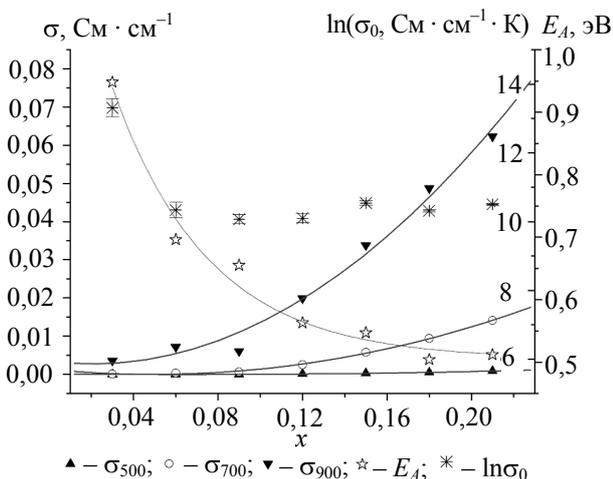


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (σ), энергии активации проводимости (E_A) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln\sigma_0$)

Как видно из приведенных в табл. 2 значений E_A , E_S и E_m , носителями заряда в $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ являлись поляроны малого радиуса. Значения энергии активации электропроводности (E_A), определенные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, снижались при увеличении степени замещения висмута неодимом, а железа марганцем (рис. 3, табл. 2). Энергия активации переноса поляронов малого радиуса, в целом, возрастала при уменьшении x , в то время как величина энергии их возбуждения изменялась немонотонно и для всех образцов была ниже E_m .

Заключение. Таким образом, в настоящей работе изучена кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС синтезированных керамическим методом твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x \leq 0,21$). Установлено, что твердый раствор с $x = 0,03$ имел ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (структура BiFeO_3), а в образцах с $0,06 \leq x \leq 0,21$ наблюдалось сосуществование ромбоэдрической и орторомбической фаз перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, причем с ростом степени замещения содержание орторомбической фазы увеличивалось. Показано, что оксиды $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ явля-

лись полупроводниками p -типа, электропроводность которых возрастала, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменялся с ростом x . Энергия активации проводимости, как и энергия переноса ПМП, падала с ростом степени замещения висмута неодимом, а железа марганцем.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13-005).

Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнито-электрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
2. Kumar A., Yadav K. L. The effect of Ni substitution on magnetic, dielectric and magnetoelectric properties in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ system // Physica B: Condensed Matter. 2010. Vol. 405, Iss. 22. P. 4650–4654.
3. Structural stability and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}(\text{Pr})_x\text{FeO}_3$ solid solutions / I. O. Troyanchuk [et al.] // Solid State Communications. 2011. Vol. 151. P. 1686–1689.
4. Клындюк А. И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd-Lu}$) // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 2. С. 237–241.
5. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$) // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 5. С. 611–622.
7. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.
8. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 / M. S. Bernardo [et al.] // J. of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.
9. Синтез, структура и свойства твердых растворов в квазибинарной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ / А. И. Клындюк [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 5–9.
10. Anapu Reddy V., Pathak N. P., Nath R. Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO_3 nanoparticles // J. of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 543. P. 206–212.
11. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.

Поступила 25.02.2014