

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

А. И. КЛЫНДЮК¹, Е. А. ЧИЖОВА¹, А. А. ЗАТЮПО¹, Л. А. БАШКИРОВ¹,
В. В. ГУСАРОВ^{2,3}, Е. А. ТУГОВА^{2,3}

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3\text{--PrCoO}_3$** ¹Белорусский государственный технологический университет,²Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН,³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

(Поступила в редакцию 21.02.2012)

Перспективной основой для разработки мультиферроиков нового поколения, способных найти широкое применение в различных устройствах магнитоэлектроники и спинтроники [1], является перовскитный феррит висмута BiFeO_3 , что обусловлено высокими значениями температур антиферромагнитного ($T_N \approx 643$ К) и сегнетоэлектрического упорядочения ($T_C \approx 1100$ К) [2]. Однако, интенсивность магнитоэлектрических взаимодействий в объемных образцах феррита висмута невелика, так как антиферромагнитная структура BiFeO_3 циклоидально модулирована и несоразмерна его кристаллической структуре. В таких фазах отсутствует линейный магнитоэлектрический эффект, а имеет место только квадратичный, величина которого намного меньше линейного. Разрушение несоразмерной магнитной структуры феррита висмута может быть достигнуто воздействием на него высоких давлений [2], а также путем частичного замещения катионов Fe^{3+} [3] или Bi^{3+} [4] в его структуре.

В настоящей работе изучено влияние одновременного замещения в BiFeO_3 висмута празеодимом и железа кобальтом на кристаллическую структуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС образующихся при этом твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Керамические образцы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) получали твердофазным методом из Bi_2O_3 (х. ч.), Pr_6O_{11} (ч.), Fe_2O_3 (ч. д. а.) и Co_3O_4 (ч. д. а.) на воздухе в интервале температур 1073–1473 К в течение 11–24 ч (температуру и время обжига увеличивали при повышении степени замещения висмута празеодимом и железа кобальтом). Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение) и ИК спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы «ThermoNicolet»). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Пористость (Π) спеченной керамики определяли по формуле $\Pi = (1 - \rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность образцов. Тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС спеченных керамических образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [5, 6]. Значения электропроводности образцов пересчитывали на нулевую пористость [6, 7]. Значения энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_C) находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$.

После заключительной стадии отжига керамика состава PrCoO_3 и $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ была в пределах погрешности РФА однофазной, а на дифрактограммах остальных образцов 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 $0,3 \leq x \leq 0,5$ (рис. 1, а). Полученные нами результаты

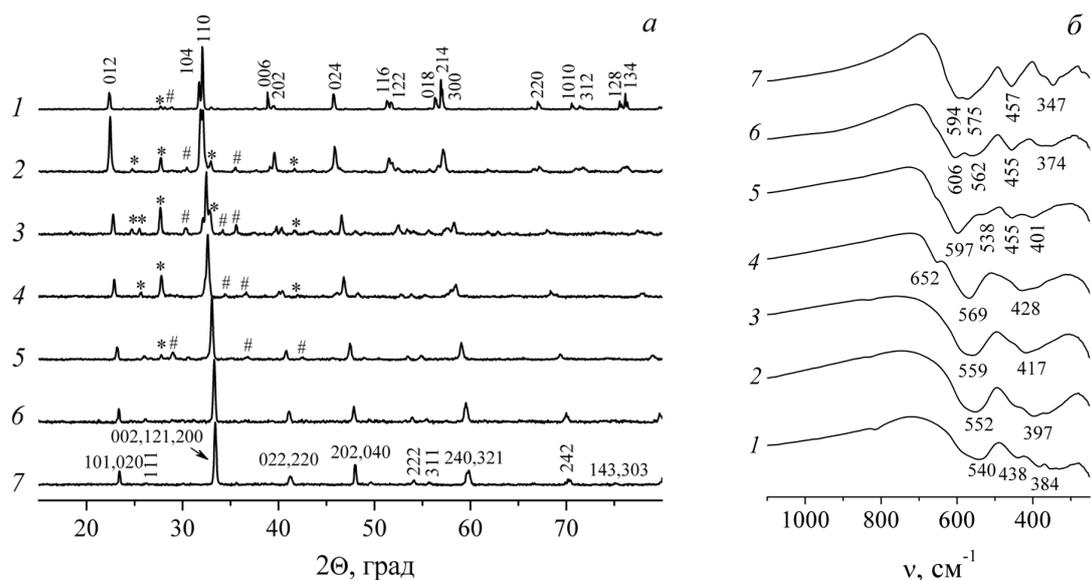
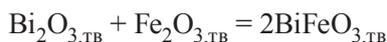


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков состава BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (2), $\text{Bi}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ (3), $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (4), $\text{Bi}_{0,3}\text{Pr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ (5), $\text{Bi}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ (6) и PrCoO_3 (7). Примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ обозначены символами (*) и (#) соответственно

согласуются с литературными данными (см., например, [8,9]), согласно которым твердофазным методом образцы перовскитного феррита висмута получить практически невозможно. Ввиду затрудненности диффузии 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 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [9]. Увеличение времени или температуры отжига 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 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) [8].

Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $0,0 < x < 0,7$ имели структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (структура BiFeO_3 , пр. гр. симм. $R3c$ [10]), а при $0,7 \leq x < 1,0$ – структуру орторомбически искаженного перовскита (структура PrCoO_3 , пр. гр. симм. $Pnma$ [11]). Таким образом, согласно результатам РФА, морфотропный фазовый переход (изменение структуры образцов от ромбоэдрической к орторомбической: $R \rightarrow O$) в системе BiFeO_3 – PrCoO_3 протекает в области составов $0,5 < x < 0,7$. Как видно из данных, приведенных в таблице, параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ закономерно уменьшаются с ростом x (для к.ч. = 6 радиусы ионов Bi^{3+} , Pr^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} составляют соответственно 0,102 нм, 0,1013, 0,645 и 0,61 нм [12]). Найденные нами параметры кристаллической решетки фаз BiFeO_3 и PrCoO_3 (таблица) хорошо согласуются с литературными данными – для BiFeO_3 (пр. гр. симм. $R3c$) $a = 0,558760$ нм, $b = 1,386700$ нм [10], а для PrCoO_3 (пр. гр. симм. $Pnma$) $a = 0,534030$ нм, $b = 0,757440$ нм, $c = 0,537540$ нм [11].

Значения параметров кристаллической структуры (a , b , c , V), а также энергий активации процесса электропереноса (E_A , E_S , E_m) твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

x	Структура	Z	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	E_A , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
0,0	$R (R3c)$	6	0,5576(2)	–	1,386(1)	0,3733(5)	0,632(9)	0,422(7)	0,210(16)
0,1	–“–	6	0,5570(4)	–	1,383(1)	0,3714(10)	0,830(12)	0,332(9)	0,498(31)
0,2	–“–	6	0,5528(15)	–	1,362(4)	0,3605(29)	0,791(13)	0,526(19)	0,265(32)
0,3	–“–	6	0,5488(11)	–	1,357(4)	0,3539(23)	0,873(10)	0,555(9)	0,318(19)

x	Структура	Z	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	E_d , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
0,5	$R (R3c)$	6	0,5471(10)	—	1,348(3)	0,3492(21)	0,796(5)	0,652(11)	0,144(16)
0,7	$O (Pnma)$	4	0,5416(4)	0,7651(7)	0,5414(7)	0,2245(6)	0,728(6)	0,468(5)	0,260(11)
0,8	—	4	0,5392(3)	0,7624(6)	0,5391(6)	0,2216(4)	0,774(8)	0,423(10)	0,351(18)
0,9	—	4	0,5369(4)	0,7603(8)	0,5369(7)	0,2192(7)	0,424(12)	0,270(9)	0,154(21)
1,0	—	4	0,5353(4)	0,7581(8)	0,5364(7)	0,2177(7)	0,075(3)	0,085(2)	-0,010(5)

На ИК-спектре поглощения BiFeO_3 (рис. 1, б, кривая 1) наблюдались полосы поглощения с экстремумами при 540 см^{-1} (ν_1), 438 см^{-1} (ν_2) и 384 см^{-1} (ν_3), отвечающие колебаниям связей Fe-O (ν_1) и Bi-O (ν_2 и ν_3) в структуре этой фазы; спектр PrCoO_3 (рис. 1, б, кривая 7) содержал полосы поглощения с экстремумами 594 см^{-1} (ν_4), 575 см^{-1} (ν_5), 457 см^{-1} (ν_6) и 347 см^{-1} (ν_7), соответствующие колебаниям связей Co-O (ν_4 и ν_5) в структуре перовскитного кобальтита празеодима [13]. Как видно из рис. 1, б, спектры поглощения составов с $x \leq 0,5$ (кривые 2–4) аналогичны спектру BiFeO_3 , а составов с $x \geq 0,7$ (кривые 5, 6) – PrCoO_3 . Таким образом, результаты ИК спектроскопии поглощения подтверждают данные РФА о том, что переход $R \rightarrow O$ в системе $\text{BiFeO}_3\text{-PrCoO}_3$ происходит при $0,5 < x < 0,7$. С ростом x полосы поглощения твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в целом смещаются в сторону больших волновых чисел, из чего следует, что замещение висмута празеодимом и железа кобальтом приводит к усилению металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз. Положение полосы ν_6 в орторомбически искаженных фазах $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ остается практически неизменным, а величина $\Delta\nu = \nu_4 - \nu_5$ возрастает от 19 см^{-1} для $x = 1,0$ до 59 см^{-1} для $x = 0,7$; таким образом, интенсивность взаимодействий $\text{Pr}(\text{Bi})\text{-O}$ в этих фазах при замещении празеодима висмутом не изменяется, а разница в энергии взаимодействия между анионами кислорода и расположенными в различных кристаллографических позициях катионами кобальта (железа) возрастает при замещении кобальта железом в PrCoO_3 .

В отличие от антиферромагнитного феррита висмута, образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) при комнатной температуре были ферромагнитны; таким образом, частичное замещение железа кобальтом (и висмута празеодимом) в BiFeO_3 приводит к изменению характера магнитных взаимодействий в структуре этого оксида.

Полученные нами материалы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ являлись полупроводниками ($\partial\sigma/\partial T > 0$) p -типа ($S > 0$) (для $x \geq 0,7$ вблизи комнатной температуры – n -типа: $S < 0$), при этом характер проводимости кобальтита празеодима вблизи 850 К изменяется на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рис. 2, а, б). Электропроводность образцов с ростом x увеличивалась, причем величины σ образцов с $0,1 \leq x \leq 0,5$ были близки, а наиболее резкий рост проводимости керамики наблюдался при $x > 0,5$ (рис. 2, в). Термо-ЭДС керамики немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через максимум, температура которого (T^*) возрастала от 460 К для PrCoO_3 до 710 К для BiFeO_3 ; при этом S образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,8 \leq x \leq 1,0$) при комнатной температуре являлась отрицательной, изменяя знак на положительный при 340, 380 и 385 К для $x = 0,8, 0,9$ и 1,0 соответственно (рис. 2, б). Величина термо-ЭДС твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ уменьшалась с ростом x , причем наиболее резко при $x \geq 0,5$, т. е. для орторомбически искаженных фаз $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с высокой степенью замещения железа кобальтом (и висмута празеодимом) (рис. 2, д). Характер зависимости $S = f(T)$ для исследованных оксидов, а также величина коэффициента термо-ЭДС кобальтита празеодима хорошо согласуются с литературными данными [14]. Возрастание S образцов при $T < T^*$ обусловлено переходом входящих в их состав катионов кобальта из низкоспинового (НС) в промежуточно- (ПС) и высокоспиновое состояния (ВС) [15]; изменение характера температурной зависимости термо-ЭДС феррита висмута вблизи 710 К, вероятно, обусловлено разупорядочением магнитных моментов входящих в его состав катионов Fe^{3+} ($T_N \approx 643 \text{ К}$ [2]). Электропроводность и термо-ЭДС исследованных образцов с ростом x изменялись антибатно ($\partial\sigma/\partial x > 0$, $\partial S/\partial x < 0$), что характерно для типичных полупроводников [16].

Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относятся изученные в настоящей работе оксиды $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, температурные зависимости электропроводности

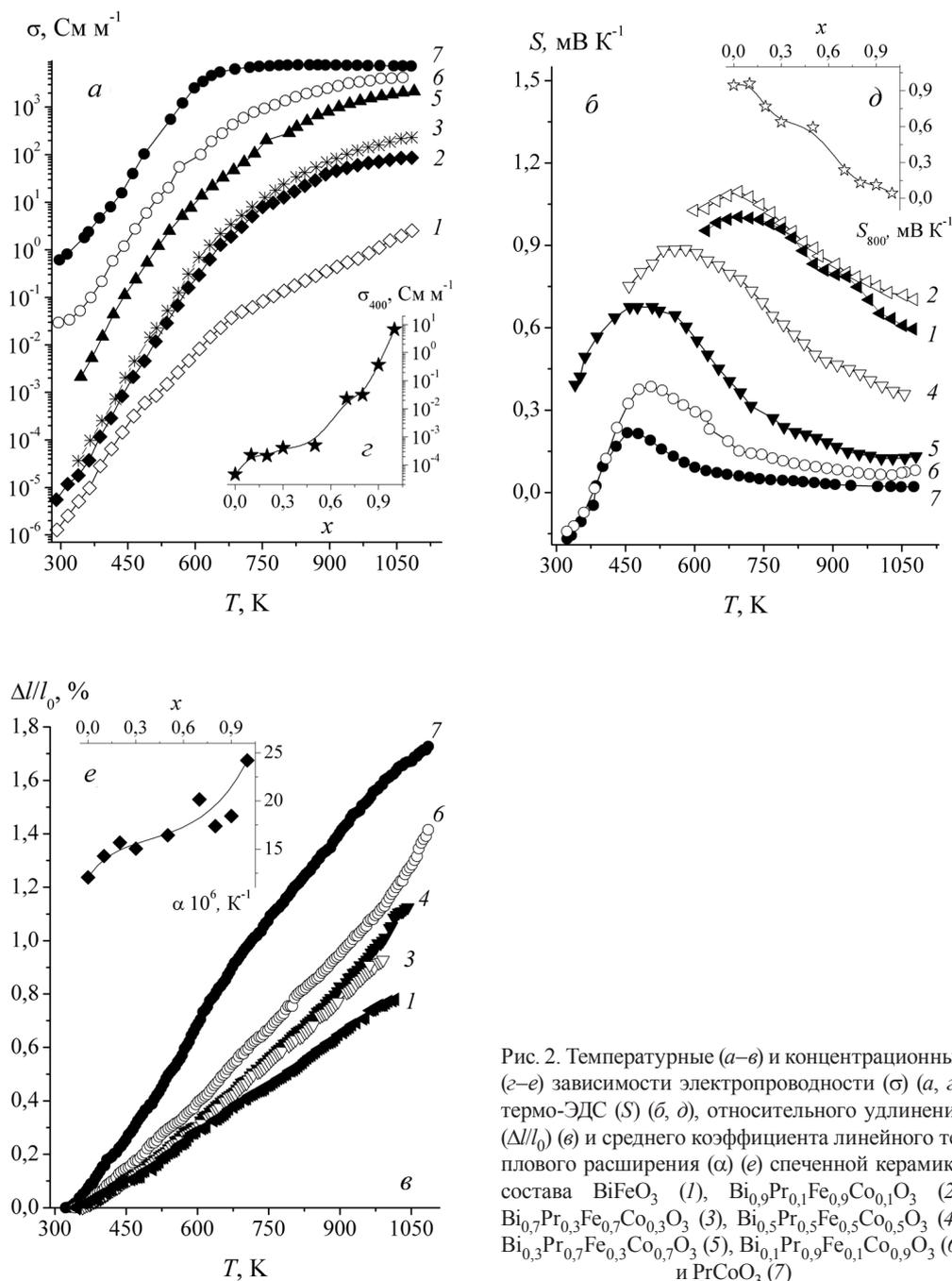


Рис. 2. Температурные (а-в) и концентрационные (г-е) зависимости электропроводности (σ) (а, г), термо-ЭДС (S) (б, д), относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (е) и среднего коэффициента линейного теплового расширения (α) (е) спеченной керамики состава BiFeO₃ (1), Bi_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃ (2), Bi_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃ (3), Bi_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{0.5}Co_{0.5}O₃ (4), Bi_{0.3}Pr_{0.7}Fe_{0.3}Co_{0.7}O₃ (5), Bi_{0.1}Pr_{0.9}Fe_{0.1}Co_{0.9}O₃ (6) и PrCoO₃ (7)

и термо-ЭДС описываются соотношениями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_A/kT)$, $S = (k/e) \cdot \exp[-(E_S/kT) + B]$, 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 безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса (ПБР) $E_m \approx 0$; при $E_m > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМР) по прыжковому механизму) [16]. Как видно из приведенных в таблице значений E_A , E_S и E_m , носителями заряда в PrCoO₃ являются ПБР, а в остальных образцах – ПМР, причем энергия активации их переноса в целом возрастает при уменьшении x . Величина E_S немонотонно изменяется, проходя через максимум при $x = 0,5$; иначе говоря, энергия возбуждения носителей заряда в исследованных оксидах минимальна для граничных составов – BiFeO₃ и PrCoO₃ – и увеличивается при частичном замещении в этих фазах железа кобальтом, а висмута – празеодимом и наоборот.

Результаты дилатометрических исследований приведены на рис. 2, в, е. Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для большинства исследованных образцов нелинейны, что обусловлено изменением спинового состояния входящих в их состав катионов Co^{3+} , а также изменением характера магнитных взаимодействий в подрешетке железа (кобальта). Значения среднего коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) исследованных оксидов увеличивались с ростом x (рис. 2, е), что, по всей видимости, обусловлено спиновым вкладом в расширение образцов (увеличением объема элементарной ячейки фаз $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ вследствие переходов $\text{Co}_{\text{HC}}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{\text{PC}}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{\text{BC}}^{3+}$).

Таким образом, в работе синтезирована керамика $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), изучены ее кристаллическая структура и физико-химические свойства. Твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ имеют структуру ромбоэдрически ($0,0 \leq x \leq 0,5$) или орторомбически ($0,7 \leq x \leq 1,0$) искаженного перовскита и являются полупроводниками p -типа (для $x \geq 0,7$ вблизи комнатной температуры – n -типа); увеличение x приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки образцов и величины их термо-ЭДС и к повышению электропроводности и среднего КЛТР керамики.

Авторы выражают благодарность В.М. Кононовичу за запись рентгеновских дифрактограмм, Т. И. Баранниковой за запись ИК спектров поглощения, Н. С. Красуцкой и И. В. Мацукевич за помощь при исследовании физико-химических свойств оксидной керамики.

Литература

1. Звездин А. К., Пятаков А. П. // УФН. 2004. Т. 174. № 4. С. 465–470.
2. Catalan G., Scott J. F. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
3. Kumar A., Yadav K. L. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. Vol. 72. P. 1189–1194.
4. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Bushinsky M. V. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. N 12. P. 4502–4506.
5. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
7. Tripathi A. K., Lal H. B. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. N 2. P. 233–242.
8. Морозов М. И., Ломанова Н. А., Гусаров В. В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772–1776.
9. Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.
10. Moreau J. M., Michel C., Gerson R., James W. J. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. Vol. 32. P. 1315–1320.
11. Brinks H. W., Fjellvag H., Kjekshus A., Hauback B.C. // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 147. P. 464–477.
12. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. 1969. Vol. B25. Pt. 5. P. 946–960.
13. Kim Y. Y., Lee D. H., Kwon T. Y., Park S. H. // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 112. P. 376–380.
14. Губинский Н. Н., Башикуров Л. А., Петров Г. С., Клындюк А. И. // Термоэлектричество. 2009. № 1. С. 48–55.
15. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. // Physica B. 2000. Vol. 281–282. P. 510–511.
16. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.

KLYNDYUK A. I., CHIZHOVA Ye. A., ZATSIUPA A. A., BASHKIROV L. A., GUSAROV V. V., TUGOVA E. A.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS IN THE QUASI-BINARY SYSTEM OF BiFeO_3 – PrCoO_3

Summary

The ceramics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) has been prepared by the solid-state reaction method, and its crystal structure, thermal expansion and electrophysical properties have been investigated. It has been found that $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ solid solutions have rhombohedrically ($0,0 \leq x \leq 0,5$) or orthorhombically ($0,7 \leq x \leq 1,0$) distorted perovskite structure with parameters decreasing upon the increase of x and are p -type semiconductors (or n -type, for $x \geq 0,7$ near the room temperature). Their electric conductivity and average linear thermal expansion coefficient values increase with the increase of x , contrary to thermo-EMF values.