

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 549.5:54–165.2:537.226.1/3:537.31/32

*А. И. КЛЫНДЮК, Е. А. ЧИЖОВА*

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВИСМУТА НЕОДИМОМ И ЖЕЛЕЗА МАРГАНЦЕМ  
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА**

*Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 01.04.2014)*

Мультиферроики (сегнетомагнетики) являются материалами, сочетающими в себе как ферромагнитные, так и сегнетоэлектрические свойства и представляют большой интерес для создания магнитоэлектрических приборов нового поколения (датчики различного типа, устройства хранения и обработки информации и т. д.) [1–3]. Одним из наиболее известных материалов среди мультиферроиков является  $\text{BiFeO}_3$ , в котором дипольное упорядочение наблюдается около 1100 К, а антиферромагнитное – около 640 К [1, 3, 4].

К сожалению, интенсивность магнитоэлектрических взаимодействий в объемной керамике  $\text{BiFeO}_3$  невелика, поскольку антиферромагнитная структура *G*-типа в феррите висмута модулирована циклоидой с периодом 62 нм, несоизмерным периоду кристаллической решетки  $\text{BiFeO}_3$  [5]. В связи с этим линейный магнитоэлектрический эффект в феррите висмута запрещен, а наблюдается только квадратичный, который намного меньше линейного по величине [1]. Разрушить несоизмерную магнитную структуру феррита висмута для реализации в нем линейного магнитоэлектрического эффекта можно приложением к  $\text{BiFeO}_3$  высоких давлений [4], изготовлением тонкопленочных образцов на его основе, а также путем частичного замещения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  [6] или  $\text{Bi}^{3+}$  [7] в его структуре. При этом легирование  $\text{BiFeO}_3$  ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) также увеличивает спонтанную поляризацию и намагниченность образующихся при этом твердых растворов [1, 3].

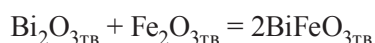
Эффективным способом регулирования свойств перовскитных оксидов является совместное замещение катионов, расположенных в различных (А и В) подрешетках их кристаллической структуры ( $\text{ABO}_3$ ) [8]. Имеющиеся в литературе данные о свойствах твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , в котором одновременно проводилось замещение  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Ln}$  – РЗЭ,  $\text{M}$  – *3d*-металл), ограничены. Так, авторами [9] изучены магнитные и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,03 \leq x \leq 0,30$ ), нами ранее [10] было исследовано тепловое расширение и электротранспортные свойства твердых растворов в системе  $\text{BiFeO}_3\text{--PrCoO}_3$ , а в работах [11, 12] приведены результаты исследования магнитных свойств ферритов–кобальтитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $1,0 \geq x \geq 0,7$ ).

Цель настоящей работы – получение дизамещенных твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и установление закономерностей влияния совместного замещения  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  на их диэлектрические свойства.

Керамические образцы ферритов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,03 \leq x \leq 0,21$  с шагом 0,03) синтезировали твердофазным методом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х. ч.),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО–Л),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 2–4) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 11–2) на воздухе при температуре 1073 К в течение 8 ч [10–12]. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Диэлектрические измерения проводили на керамических образцах с серебряными электродами в слабом переменном электрическом поле на частоте 1 кГц двухконтактным методом на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме (скорость нагрева–охлаждения 3–5 К/мин) при помощи измерителя L, C, R цифрового Е7–8. Значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) керамики рассчитывали из данных по проводимости и емкости образцов по формуле  $\text{tg}\delta = G/(\omega C)$ , где  $G$  – электропроводность, См;  $C$  – емкость образца, Ф;  $\omega = 2\pi\nu$  ( $\nu = 1$  кГц) [13]. Величины энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  находили из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ .

Согласно результатам РФА, керамика состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x > 0,09$ ) была практически однофазной, тогда как на рентгеновских дифрактограммах порошков с  $x < 0,09$  наблюдали рефлексы примесных фаз – силленита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) и муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), количества которых уменьшались с ростом  $x$ . Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [14, 15], согласно которым твердофазным методом перовскитный феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  получить практически невозможно; ввиду затрудненности диффузии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  через слой продукта ( $\text{BiFeO}_3$ ) реакция



протекает не до конца. Наряду с продуктом ( $\text{BiFeO}_3$ ) в реакционной смеси остается некоторое количество полупродуктов ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) [15].

Твердые растворы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  при  $0,03 \leq x \leq 0,09$  имели структуру ромбоэдрически ( $R$ , пр. гр. симм.  $R3c$ ), при  $0,15 \leq x \leq 0,21$  – орторомбически ( $O$ , пр. гр. симм.  $Pnma$ ) искаженного перовскита, а на дифрактограмме образца  $\text{Bi}_{0,88}\text{Nd}_{0,12}\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}_3$  наблюдали рефлексы обеих фаз ( $R$  и  $O$ ). Таким образом, результаты РФА указывают на то, что морфотропный фазовый переход (изменение структуры твердых растворов от ромбоэдрической до орторомбической:  $R \rightarrow O$ ) в системе  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{NdMnO}_3$  протекает в области составов  $x \approx 0,12$ .

Параметр перовскитной ячейки ( $a_p$ ) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  закономерно и незначительно (согласно [16], для к. ч.  $= 6 R_{\text{Bi}^{3+}} + R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1665 \text{ нм} > 0,1645 \text{ нм} = R_{\text{Nd}^{3+}} + R_{\text{Mn}^{3+}}$ ) уменьшался с ростом  $x$  от значения 0,3963 нм для твердого раствора  $\text{Bi}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_3$  до величины 0,3922 нм для фазы  $\text{Bi}_{0,79}\text{Nd}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{Mn}_{0,21}\text{O}_3$ , причем наиболее сильно это уменьшение было выражено для составов с  $x > 0,09$ , т. е. для орторомбически искаженных твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

Электропроводность керамических образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) (рис. 1, а), а величина удельной электропроводности твердых растворов ферритов–манганитов висмута–неодима в целом увеличивалась при повышении степени замещения ионов висмута ионами неодима и ионов железа ионами марганца (рис. 1 и 2, кривые 1–3). Значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) образцов, рассчитанные по уравнению  $\sigma = \sigma_0/T \exp(-E_A/kT)$  [17], с ростом  $x$  уменьшались (рис. 2, кривая 4) от значения 1,077 эВ для образца  $\text{Bi}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_3$  до величины 0,453 эВ для твердого раствора  $\text{Bi}_{0,79}\text{Nd}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{Mn}_{0,21}\text{O}_3$ , причем наиболее резко это уменьшение наблюдалось в области составов  $0,06 \leq x \leq 0,12$ . Интересно отметить, что ход зависимости  $\ln\sigma_0 = f(x)$  (рис. 2, кривая 5) был таким же, как и зависимости  $E_A = f(x)$  (рис. 2, кривая 4); иначе говоря, значения  $E_A$  и  $\sigma_0$  для твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с ростом  $x$  изменялись симбатно, т. е. в данном случае имеет место так называемый «компенсационный эффект» (симбатное изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации в уравнении аррениусовского типа).

Диэлектрическая проницаемость твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через размытый максимум при температуре 700–770 К, интенсивность которого увеличивалась с ростом  $x$ ; далее резко уменьшалась, проходя через минимум при температурах 840–870 К, после чего резко возрастала при увеличении температуры до 1100 К (рис. 1, б). Возрастание  $\varepsilon$  в области высоких температур, предшествующих температуре

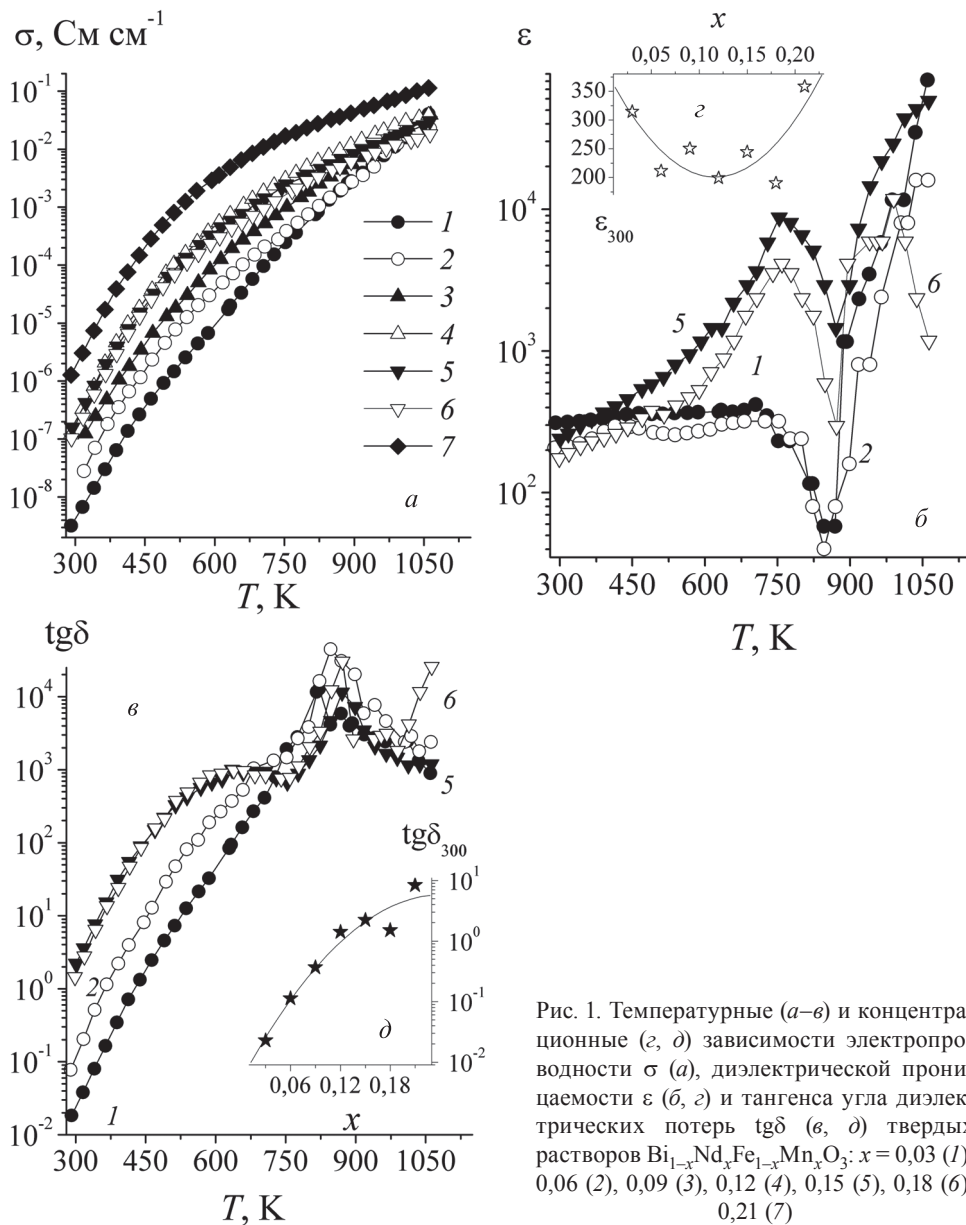


Рис. 1. Температурные (а-в) и концентрационные (г, д) зависимости электропроводности  $\sigma$  (а), диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (б, в) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (в, г) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ :  $x = 0,03$  (1), 0,06 (2), 0,09 (3), 0,12 (4), 0,15 (5), 0,18 (6), 0,21 (7)

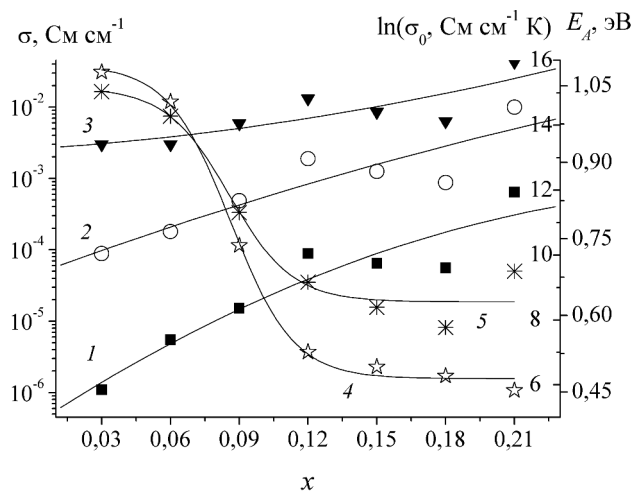


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности  $\sigma_T$  (1-3), энергии активации электропроводности  $E_A$  (4) и  $\ln\sigma_0$  (5) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ :  $T = 500$  К (1), 700 К (2), 900 К (3)

перехода «сегнетоэлектрик–параэлектрик», связано с началом дипольного разупорядочения в ферритах–манганитах висмута–неодима  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . Природа же аномалии диэлектрической проницаемости в виде максимума около 700–770 К не ясна, хотя, возможно, эта аномалия связана с фазовым превращением «антиферромагнетик–парамагнетик», который в этих твердых растворах имеет место при несколько более низких температурах (для  $\text{BiFeO}_3$   $T_N \approx 640$  К [1, 3]). Величина  $\epsilon$  керамических образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  немонотонно изменялась с ростом  $x$  (рис. 1, з) и при комнатной температуре была минимальна для твердого раствора  $\text{Bi}_{0,82}\text{Nd}_{0,18}\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}_3$  ( $\epsilon_{300} = 190$ ) и максимальна для твердого раствора  $\text{Bi}_{0,79}\text{Nd}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}\text{Mn}_{0,21}\text{O}_3$  ( $\epsilon_{300} = 358$ ); для образца состава  $\text{Bi}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_3$   $\epsilon_{300} = 314$ .

Диэлектрические потери керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  возрастали при увеличении температуры (рис. 1, в) и в целом при повышении степени замещения висмута неодимом и железа марганцем (рис. 1, д), при этом на зависимостях  $\text{tg}\delta = f(T)$  для твердых растворов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,82}\text{Nd}_{0,18}\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}_3$  наблюдался размытый максимум, связанный, очевидно, с переходом «антиферромагнетик–парамагнетик», а также резкий максимум в области температур 820–870 К, отвечающий минимуму на зависимостях  $\epsilon = f(T)$ . Аналогичный характер зависимостей  $\sigma = f(x)$  (рис. 2, кривые 1–3) и  $\text{tg}\delta = f(x)$  для твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  позволяет сделать заключение о том, что возрастание  $\text{tg}\delta$  этих фаз при увеличении содержания в них манганита неодима  $\text{NdMnO}_3$  обусловлено повышением вклада проводимости в диэлектрические потери керамики.

Таким образом, в работе впервые керамическим методом проведен синтез твердых растворов мультиферроиков (сегнетомагнетиков)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,03 \leq x \leq 0,21$ ), определены параметры их кристаллической структуры, в интервале температур 300–1100 К на частоте 1 кГц изучены их диэлектрические свойства. Установлено, что частичное замещение ионов висмута и железа ионами неодима и марганца соответственно приводит к сжатию элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , увеличению их электропроводности и, как следствие, возрастанию диэлектрических потерь керамики. Энергия активации электропроводности образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с ростом  $x$  уменьшается, из чего можно заключить, что частичное совместное замещение  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  облегчает электроперенос в образующихся при этом твердых растворах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

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

## Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. // УФН. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–618.
2. Fiebig M. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. R123.
3. Троянчук И. О., Бушинский М. В., Чобот А. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89, вып. 4. С. 204–208.
4. Catalan G., Scott J. F. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
5. Sosnovska I., Loevenhaupt M., DavId W. I. F. et al. // Physica B. 1992. Vol. 180–181. P. 117–120.
6. Kumar A., Yadav K. L. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. Vol. 72. P. 1189–1194.
7. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Bushinsky M. V. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, N 12. P. 4502–4506.
8. Klyndyuk A. I. // in: Advances in Chemistry Research. Vol. 5. Ed. J. C. Taylor. Nova Science Publishers. New York, 2010. P. 59–105.
9. Иванова В. В., Гагулин В. В., Корчагина С. К. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 79, № 7. С. 876–879.
10. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Затюпо А. А. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 5–9.
11. Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С. и др. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 5. С. 829–839.
12. Затюпо А. А., Башкиров Л. А. // Молодежь в науке–2012: прил. к журн. «Весці НАН Беларусі». В 5 ч. Ч. 1. Сер. хім. навук. / Нац. акад. навук Беларусі. Совет молодых ученых НАН Беларусі; редкол.: С. А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. Минск: Бел. наука, 2012. С. 22–26.
13. Клындюк А. И., Петров Г. С., Башкиров Л. А. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35, № 9. С. 1122–1124.
14. Морозов М. И., Ломанова Н. А., Гусаров В. В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.
15. Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.
16. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. 1969. Vol. B25. Pt. 5. P. 946–960.
17. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.

**EFFECT OF BISMUTH SUBSTITUTION BY NEODYMIUM AND OF IRON SUBSTITUTION BY MANGANESE  
ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF PEROVSKITE BISMUTH FERRITE**

**Summary**

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  solid solutions have been synthesized, their lattice constants have been determined and their dielectric properties have been studied. It has been established that substitution of bismuth and iron by neodymium and manganese, respectively, leads to the unit cell contraction of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  solid solutions, increase of their electrical conductivity and, consequently, increase of their dielectric losses. Electrical conductivity activation energies for  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  decrease with  $x$ , leading to the conclusion that joint substitutions  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  in  $\text{BiFeO}_3$  facilitate the electrical transport in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  solid solutions.