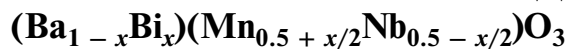


УДК 536:539.2:548:549

ПОЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



© 2013 г. Г. М. Калева*, Е. Д. Политова*, С. А. Иванов**, А. В. Мосунов*,
Р. Маттье**, П. Нордبلاد**, А. К. Пури**

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

**Университет Уппсалы, SE-751, Уппсала, Швеция

e-mail: politova@cc.nijfi.ac.ru

Поступила в редакцию 29.09.2012 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$, принадлежащие к структурному семейству перовскита, и изучены их физико-химические свойства. Исследовано фазообразование в образцах по мере замещения катионов бария катионами висмута. Получены температурные зависимости магнитной восприимчивости и электропроводности образцов. Установлена концентрационная зависимость температуры антиферромагнитного упорядочения образцов.

DOI: 10.7868/S0002337X13040052

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое количество работ, посвященных поиску новых и исследованию уже известных мультиферроиков – класса материалов, проявляющих как сегнетоэлектрические, так и магнитные свойства, представляется актуальной задача получения новых мультиферроиков среди сложных оксидов металлов для дальнейшего использования уникального сочетания их свойств и в целях детального изучения природы спинового и дипольного упорядочения в них.

Известно, что соединение $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ со структурой перовскита является антиферромагнетиком с $T_N = 7$ К и характеризуется диэлектрической аномалией при температуре 556 К [1]. Однако результаты магнитных измерений образцов состава $\text{Ba}_2\text{MnNbO}_6$ указывают на наличие двух магнитных переходов – при 12 и 45 К [2]. Противоречивость указанных данных требует, на наш взгляд, более углубленного изучения данного соединения. Необходимо подчеркнуть, что именно катионы в позиции *B* в структуре перовскита ABO_3 , как правило, определяют физические свойства керамик. Наличие в структуре катионов марганца Mn^{3+} с частично заполненной *d*-орбиталью может способствовать магнитному упорядочению, тогда как катионы ниобия Nb^{5+} в структуре перовскита являются сегнетоактивными и определяют сегнетоэлектрические свойства.

Цель данной работы – изучение магнитных и электропроводящих свойств твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$, $\Delta x = 0.1$), принадлежащих к структурному семейству перовскита. Частичное замещение катионов Ba^{2+} на

катионы Bi^{3+} с неподеленной парой электронов, предположительно, может привести к созданию новых композиций, где сегнетоэлектрические и магнитные свойства могут сосуществовать в определенном интервале температур. Сложность задачи получения однофазных образцов указанных составов заключается в том, что до настоящего времени базовое соединение BiMnO_3 , относящееся к классу мультиферроиков, характеризующееся температурой ферромагнитного упорядочения $T_N \sim 100$ К [3] и температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $T_C \sim 500$ К, было синтезировано исключительно при высоких давлениях [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$, $\Delta x = 0.1$) из оксидов висмута Bi_2O_3 (“ос.ч.”), Mn_2O_3 (“ос.ч.”), Nb_2O_5 (“ос.ч.”) и карбоната BaCO_3 (“ч.д.а.”).

Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 973–1673 К с промежуточными перетираниями. Режимы отжига составляли:

$T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1673$ К (2 ч) для состава $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$;

$T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1573$ К (2 ч) для составов с $x = 0.1-0.5$;

$T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1373$ К (2 ч) для состава с $x = 0.6$.

Снижение температуры спекания образцов по мере увеличения содержания катионов висмута обусловлено наличием в качестве исходного ком-

понента оксида висмута со сравнительно низкой температурой плавления.

Фазовый состав и кристаллическую структуру керамик изучали с помощью рентгенодифракционного метода (дифрактометры Bruker D8, ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Содержание примесных фаз рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{прим}}, \% = (I_{\text{прим}} \times 100) / (I_{\text{прим}} + I_{\text{основн}}),$$

где $I_{\text{прим}}$ и $I_{\text{основн}}$ — интенсивности 100%-ных пиков соответствующих фаз [5].

Диэлектрические свойства изучали с использованием метода диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц в интервале температур 300–1000 К (Agilent 4284 А, 1 В, 2 К/мин). Магнитные характеристики измеряли с использованием магнетометра Quantum Design SQUID в интервале температур 5–300 К, в полях 0–8000 кА/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно дифракционным данным, формирование основной фазы состава $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, характеризующейся примитивной кубической элементарной ячейкой с параметром решетки $a = 4.083 \text{ \AA}$, начинается при температуре 973 К. Помимо указанной фазы, при данной температуре в образцах состава с $x = 0$ сохраняется значительное количество исходных реагентов, при этом основной из них является фаза BaCO_3 . Завершение процесса взаимодействия исходных реагентов при температуре 1173 К, начавшееся при 973 К, приводит к формированию промежуточной фазы BaMnO_3 (ICDD data base 851533), которая при повышении температуры до 1673 К трансформируется в фазу $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. Представляется интересным отметить тот факт, что однофазные образцы базового состава $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ впоследствии были получены в рамках дополнительных исследований при значительно более низкой температуре спекания 1423 К при использовании легкоплавкой добавки фторида лития в количестве 5 мас. %.

Иной характер стадийности фазообразования выявлен в образцах с частичным замещением катионов бария на катионы висмута. Установлено, что в таких образцах при температуре 973 К процесс фазообразования интенсифицируется. Наряду с формированием перовскитной фазы, отмечено образование примесной фазы BiNbO_4 (ICDD data base 16-0295), содержание которой увеличивается по мере роста x . При дальнейшем повышении температуры отжига до 1173 К перовскитная фаза становится основной. Необходимо отметить, что при увеличении концентрации катионов висмута, соответствующем изменению значения x от 0.1 до 0.4, содержание примесной фазы BiNbO_4 уменьшается до уровня $\leq 5\%$. Однако в образцах с $x = 0.5$ и 0.6 ее количество становится со-

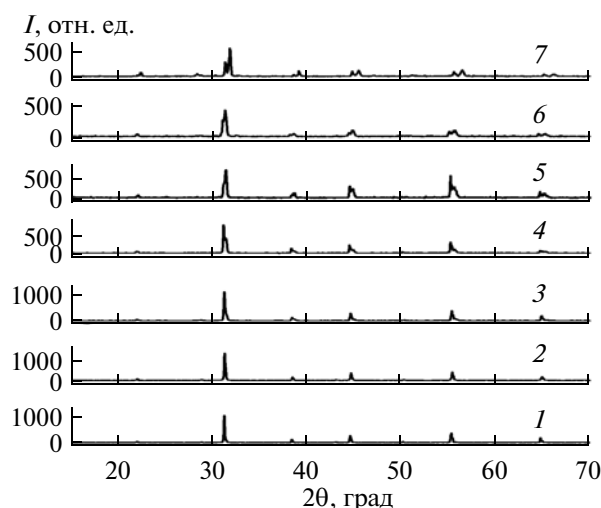


Рис. 1. Дифрактограммы образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$, полученных при температурах $T_1 = 973 \text{ К}$ (8.5 ч), $T_2 = 1173 \text{ К}$ (6 ч), $T_3 = 1673 \text{ К}$ (2 ч) ($x = 0$) (1); $T_1 = 973 \text{ К}$ (8.5 ч), $T_2 = 1173 \text{ К}$ (6 ч), $T_3 = 1573 \text{ К}$ (2 ч) ($x = 0.1-0.5$) (2–6); $T_1 = 973 \text{ К}$ (8.5 ч), $T_2 = 1173 \text{ К}$ (6 ч), $T_3 = 1373 \text{ К}$ (2 ч) ($x = 0.6$) (7).

измеримым с количеством перовскитной фазы. Более того, в указанных образцах выявлены следы Mn_2O_3 .

Спекание образцов составов с $x = 0-0.5$ при 1573–1673 К приводит к получению образцов твердых растворов с содержанием примесной фазы BiNbO_4 в отдельных образцах на уровне не более 2% и оксида Mn_3O_4 со структурой шпинели (ICDD data base 800382) на уровне не более 0.2%. Кроме того, в образцах с $x = 0.2-0.6$, помимо указанных примесных фаз, появляется также примесная фаза со структурой перовскита, состав которой близок к заложенному стехиометрическому. Количество этой фазы монотонно увеличивается, и она становится преобладающей в образцах с $x = 0.4-0.6$ (рис. 1). Сосуществование двух фаз близкого состава со структурой перовскита выражается на дифрактограммах образцов в виде появления дополнительных дифракционных пиков, интенсивность которых увеличивается с ростом x , вблизи дифракционных пиков основной фазы (рис. 1, 2).

По мере увеличения содержания катионов висмута в керамических образцах их плотность значительно повышается. Значение усадки образцов линейно возрастает до 30% при изменении x от 0 до 0.6.

Методом диэлектрической спектроскопии для образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Для образцов составов с $x = 0.1-0.5$ на частотах $f = 100 \text{ Гц}-1 \text{ МГц}$ диэлектрические аномалии не выявлены. Для образцов с $x = 0.6$ выявлены частотно-независимые макси-

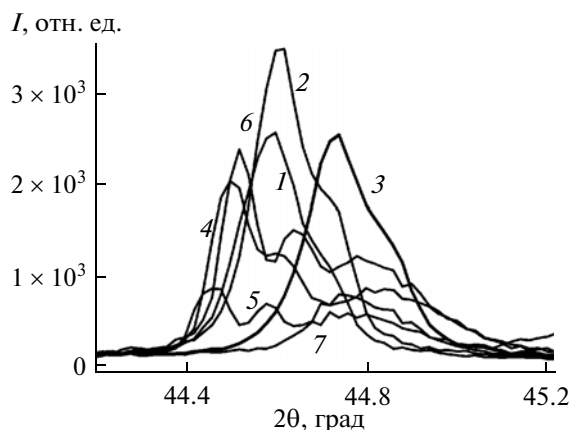


Рис. 2. Участок дифрактограмм с пиком 200 образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$, полученных при температурах $T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1673$ К (2 ч) ($x = 0$) (1); $T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1573$ К (2 ч) ($x = 0.1-0.5$) (2-6); $T_1 = 973$ К (8.5 ч), $T_2 = 1173$ К (6 ч), $T_3 = 1373$ К (2 ч) ($x = 0.6$) (7).

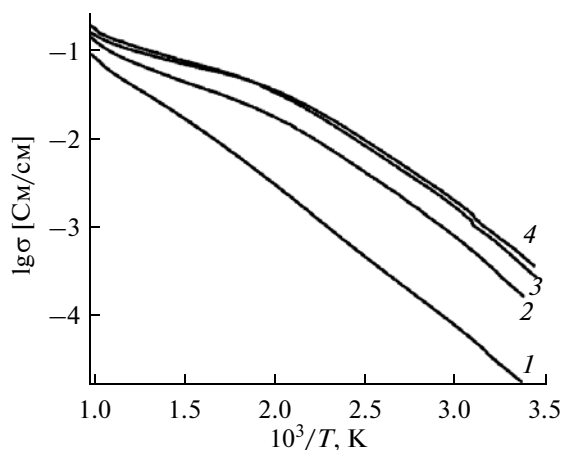


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), измеренные на частоте 100 Гц в режиме охлаждения.

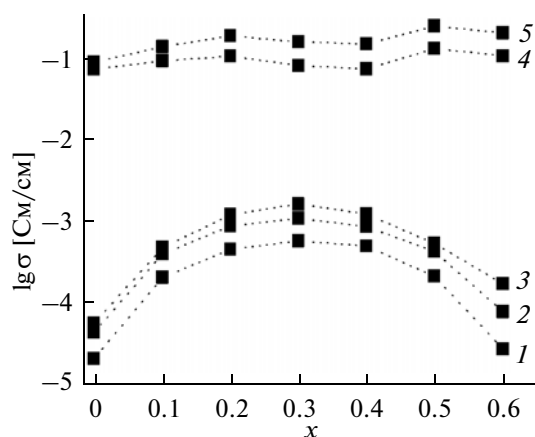


Рис. 4. Концентрационные зависимости электропроводности образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$, измеренной на частотах 100 Гц (1, 5), 100 кГц (2, 5), 1 МГц (3, 4) при температурах 300 (1, 2, 3), 1000 К (4, 5).

мулы диэлектрической проницаемости на частотах $f = 1$ и 3 кГц при температуре 1012 К, соответствующие фазовому переходу в примесной фазе со структурой перовскита, выявленной согласно данным рентгенофазового анализа.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности (σ) керамических образцов, измеренные на частоте $f = 100$ Гц. В области высоких температур кривые $\sigma(T)$ образцов, измеренные в диапазоне $f = 100$ Гц–1 МГц, сливаются, что отражает частотную независимость электронной составляющей электропроводности. Концентрационная зависимость электропроводности при комнатной температуре имеет куполообразный вид (рис. 4), при этом электропроводность образцов по мере замещения катионов бария катионами висмута от 10 до 30 ат. % возрастает на 1–1.5 порядка. Дальнейшее замещение катионов бария до уровня 60 ат. % приводит к снижению электропроводности до значения, свойственного базовому незамещенному составу, вследствие наличия в его составе диэлектрической примесной фазы согласно данным рентгенофазового анализа. При температуре 1000 К значение электропроводности незначительно повышается (рис. 4).

На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости в нулевом поле для образцов составов с $x \leq 0.5$. Как видно, температурное поведение магнитной восприимчивости для образцов имеет сходный характер, что подтверждает существование в данной области значений x твердых растворов на основе фазы $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. В области низких температур регистрируются аномалии, свидетельствующие о магнитном переходе. Характерный вид температурных зависимостей магнитной восприимчивости для образцов с $x = 0$ и 0.1 указывают на антиферромагнитное упорядочение в области ниже температуры магнитного перехода, составляющей 10 и 13 К для образцов с $x = 0$ и 0.1 соответственно. Следует отметить, что подобное температурное поведение магнитной восприимчивости выявлено в работах [1, 2] по изучению магнитных свойств поликристаллических образцов составов $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ и $\text{Ba}_2\text{MnNbO}_6$, в которых было определено значение T_N для указанных составов, равное 7 [1] и 12 К [2].

При увеличении содержания в образцах катионов висмута максимумы температурных зависимостей магнитной восприимчивости размываются и смещаются в сторону повышения температуры немонотонным образом. Температуры максимумов магнитной восприимчивости для образцов с $x = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 определены как $\sim 30, \sim 24, \sim 20$ и ~ 17 К соответственно (рис. 5). Таким образом, в образцах твердых растворов с $x = 0-2$ наблюдается повышение значения T_N с ростом x . Кроме того, величина магнитной восприимчивости образцов с $x = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 на порядок превышает

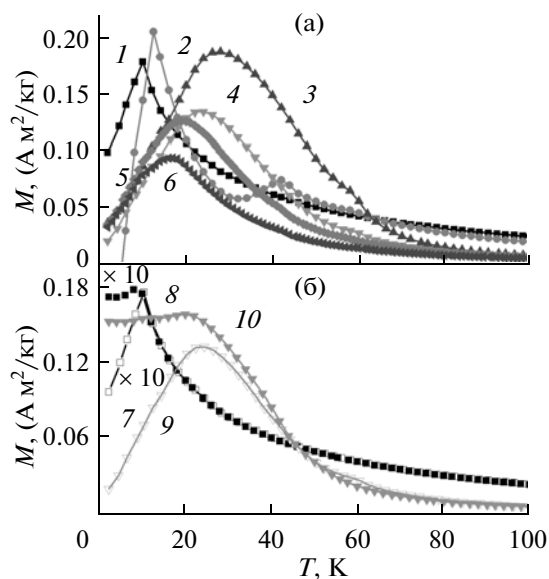


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ с $x = 0-0.5$ (1-6) в магнитном поле $H = 1.6$ кА/м (а) и образцов с $x = 0$ (7, 8), 0.3 (9, 10) в нулевом магнитном поле (7, 9) и магнитном поле $H = 1.6$ кА/м (8, 10) (б).

таковую для образцов с $x = 0$ и 0.1, что может свидетельствовать о переходе в ферриферромагнитное состояние из основного антиферромагнитного состояния.

Необходимо отметить, что для образцов с $x = 0.1, 0.4$ и 0.5 на температурных зависимостях магнитной восприимчивости регистрируются также аномалии вблизи 45 К, связанные, по-видимому, с наличием в образцах магнитной примеси: незначительного количества оксида Mn_3O_4 со структурой шпинели (менее 0.2% согласно данным рентгенофазового анализа). Данный вывод следует из результатов ряда работ, посвященных изучению магнитных свойств шпинели Mn_3O_4 [6-9]. В частности, в [6] наблюдали магнитный переход при температуре 47 К для однофазных образцов нанокластеров состава Mn_3O_4 с тетрагональной структурой. В [7] для монокристаллов состава Mn_3O_4 с тетрагональной искаженной структурой шпинели выявлено ферриферромагнитное упорядочение при температуре $T_N = 43$ К и магнитные фазовые переходы при температурах 39 и 33 К, при которых спины Mn^{2+} и Mn^{3+} отклоняются от позиций, соответствующих коллинеарной спиновой структуре. Однако в [8] указано, что оксид Mn_3O_4 претерпевает магнитный переход из парамагнитного состояния в ферриферромагнитное при температуре $T_N = 41$ К. Более того, авторы утверждают, что появление дополнительных низкотемпературных магнитных аномалий обусловлено сверхпарамагнитной релаксацией. Наличие одного частотно-независимого

максимума на кривой магнитной восприимчивости для наночастиц состава Mn_3O_4 при температуре 42 К подтверждено и в работе [9], констатирующей, кроме того, появление частотно-зависимой низкотемпературной магнитной аномалии, сдвигающейся в сторону более высоких температур при повышении частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены керамические образцы твердых растворов $(\text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+})(\text{Mn}^{3+}, \text{Nb}^{5+})\text{O}_3$, принадлежащие к структурному семейству перовскита. Изучен процесс фазообразования образцов, их структура и рентгенографические параметры.

В результате исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости определены температуры антиферромагнитного упорядочения керамических образцов.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о перспективности исследования керамик твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Mn}_{0.5+x/2}\text{Nb}_{0.5-x/2})\text{O}_3$ с целью создания новых мультиферроиков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra R.K., Choudhary R.N.P., Thakur A.K., Banerjee A. Dielectric Anomaly and Magnetic Order in $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ // *Ind. J. Eng. & Mater. Sci.* 2008. V. 15. P. 187-190.
2. Rama N., Philipp J.B., Opel M. et al. Study of Magnetic Properties of $\text{A}_2\text{B}'\text{NbO}_6$ (A = Ba, Sr, BaSr; and B' = Fe and Mn) Double Perovskites // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 7528-7530.
3. Belik A.A., Iikubo S., Yokosawa T. et al. Origin of the Monoclinic-to Monoclinic Phase Transition and Evidence for the Centrosymmetric Crystal Structure of BiMnO_3 // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 971-977.
4. Chi Z.H., Xiao C.J., Feng S.M. et al. Manifestation of Ferroelectromagnetism in Multiferroic BiMnO_3 // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 103519-1-103519-5.
5. Molak A., Paluch M., Pawlus S. et al. Electric Modulus Approach to the Analysis of Electric Relaxation in Highly Conducting $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ Ceramics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 1450-1460.
6. Wang Z.H., Geng D.Y., Hu W.J. et al. Magnetic Properties and Exchange Bias in $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ Nanoclusters // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 07A315-1-07A315-3.
7. Suzuki T., Katsufuji T. Correlation between Magnetic, Dielectric Properties and Strain in Mn_3O_4 Single Crystal // *Am. Phys. Soc. March Meeting. Abstract X23.010.* 2008.
8. Tackett R.J., Parsons J.G., Machado B.I. et al. Evidence of Low-Temperature Superparamagnetism in Mn_3O_4 Nanoparticle Ensembles // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. № 36. P. 365703.
9. Wincler E., Sinnecker J.P., Novak M.A., Zysler R.D. Dynamic Study of the Internal Magnetic order of Mn_3O_4 // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 11. P. 5653-5659.