

УДК 539.25:539.26:537.622:537.311.322

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15)

© 2020 г. Т. Н. Тарасенко^{1, *}, В. И. Михайлов¹, З. Ф. Кравченко¹, В. В. Бурховецкий¹,
В. И. Каменев¹, А. И. Изотов¹, Ю. А. Легенький², О. Ф. Демиденко³,
К. И. Янушкевич³, С. С. Аплеснин⁴

¹Государственное учреждение “Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина”, Донецк, Украина

²Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Донецкий национальный университет”, Донецк, Украина

³Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

*E-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Проведено комплексное исследование свойств образцов твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$), синтезированных золь-гель методом. Установлено, что с увеличением концентрации x наблюдаются стабилизация основной фазы, уменьшение среднего размера гранул и рост диэлектрической проницаемости. Присутствие ионов Mn в твердых растворах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ приводит к полупроводниковому типу проводимости и возникновению магнитного упорядочения при 605 К ($x = 0.05$) и 550 К ($x = 0.15$).

DOI: 10.31857/S0367676520090355

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута относится к мультиферроикам, одновременно обладающим как сегнетоэлектрическим ($T_C = 1083$ К), так и антиферромагнитным ($T_N = 643$ К) упорядочением в широком температурном интервале. В отличие от других мультиферроиков, BiFeO_3 проявляет магнитное и электрическое упорядочения при комнатной температуре, что является перспективным для практических применений [1]. Проблема получения однофазных мультиферроиков на основе феррита висмута состоит в том, что процесс синтеза BiFeO_3 сопровождается низкой термической стабильностью перовскитной фазы и его частичной диссоциацией [2] на $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Наличие пространственной спиновой модуляции (циклоиды) [3] и высокой проводимости [4] вследствие перехода части ионов железа из трехвалентного в двухвалентное состояние усложняет процессы синтеза однофазных образцов. Размер частиц, их морфология, чистота исходных материалов и химический состав заметно влияют на свойства поликристаллических соединений со

структурой перовскита. Проблема однородного распределения небольших концентраций замещающей компоненты также имеет место.

При традиционном методе твердофазного синтеза BiFeO_3 из смеси оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 происходит преимущественная диффузия висмута в частицу Fe_2O_3 , поэтому реакция идет через образование $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [5]. Причиной этого является высокая скорость диффузии висмута через силленит-фазу ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), которая на несколько порядков выше, чем через другие фазы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$. В [5] показано, что получение поликристаллического мультиферроика высокой фазовой чистоты связано с использованием исходных веществ в виде нанодисперсных порошков с узким распределением по размеру зерен. Золь-гель методом можно получать материалы в виде наноразмерных порошков. Ксерогель представляет собой однородную смесь наночастиц, в которой диффузионный путь существенно сокращен [5]. Для снижения подвижности ионов металлов (Bi, Fe и катионов замещения) используются хелатирующие агенты: лимонная, винная, щавелевая и яблочная кислоты. После

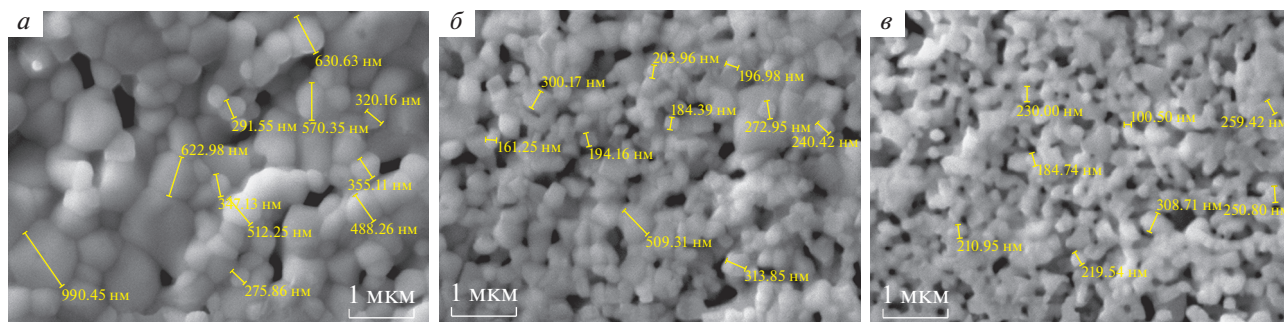


Рис. 1. Морфология поверхности излома образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (а), 0.05 (б) и 0.15 (в).

испарения растворителей полученный порошок находится в аморфном состоянии. На стадии прокаливания происходит выгорание органики и образование желаемой фазы [6].

Цель работы – изучение влияния замещения катионов Fe^{3+} катионами Mn^{3+} на кристаллическую структуру, магнитные и диэлектрические свойства образцов мультиферроика BiFeO_3 , синтезированных золь-гель методом.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Усовершенствована методика синтеза твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ золь-гель методом. Исходными веществами для получения составов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ выбраны нитраты висмута, железа и марганца. В качестве гелеобразующего агента использовался раствор лимонной кислоты и этиленгликоля, который добавляли к раствору стехиометрических количеств нитратов. После испарения избытка воды и последующего удаления избытка NO_2 из концентрированного раствора проводилась полимеризация, в результате которой этиленгликоль и металл-цитратные комплексы образовывали полимеризационную матрицу. Нагреванием продукта до 450°C удалялись органические соединения. Для получения объемных образцов в виде таблеток диаметром 8 мм, толщиной 1.5 мм полученные порошки измельчали и подвергали холодному изостатическому прессованию (давление в прессформе ~ 2 кбар) с последующим отжигом при 850°C (10 мин).

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли рентгенографическим методом на дифрактометре DRON-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Микроструктурные исследования были проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония). На рис. 1а–1в представлены результаты изучения морфологии поверхности излома образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15) методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Вы-

явлено, что с увеличением содержания марганца уменьшается средний размер гранул: $d_{\text{ср}} = 491$ нм для $x = 0$; $d_{\text{ср}} = 234$ нм для $x = 0.05$; $d_{\text{ср}} = 218$ нм для $x = 0.15$. Для образцов, содержащих марганец, наблюдаются отдельные зерна, часто с хорошо выраженной огранкой, поверхность соприкосновения с основной матрицей которых мала.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой синтезированных золь-гель методом образцов является соединение BiFeO_3 с ромбоэдрической структурой (симметрия – $R3c$) и выявлено несколько рефлексов малой интенсивности примесных фаз (5–7% от основной фазы) со структурами силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Следует отметить, что с увеличением содержания марганца уменьшается и процентное содержание этих фаз. Рентгенодифрактограммы образцов $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15) приведены на рис. 2а–2в. Анализ рентгенограмм показал, что увеличение содержания марганца приводит к стабилизации основной фазы.

Изучение особенностей удельной намагниченности σ в интервале температур $100 \leq T \leq 850$ К было выполнено пондеромоторным методом в режимах нагревания и охлаждения образцов во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл. Результаты изучения температурных зависимостей $\sigma(T)$ позволяют утверждать, что в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в диапазоне концентраций $0.05 < x < 0.15$ образцы обладают магнитными характеристиками, типичными для ферромагнетиков. Величины температур фазовых превращений “магнитный порядок–магнитный беспорядок” определяли из производной удельной намагниченности $\sigma(T)$ по температуре. Для составов с $x = 0.05$ $T_C = 605$ К, а для $x = 0.15$ величина $T_C = 550$ К.

Электросопротивление измеряли прибором Ш-300 в интервале температур $T_{\text{комн}} \leq T \leq 523$ К. Образцы для этого эксперимента представляли собой диски с посеребренными торцами диаметром 8 мм и толщиной 1 мм. Из анализа результатов измерений следует, что BiFeO_3 – диэлектрик

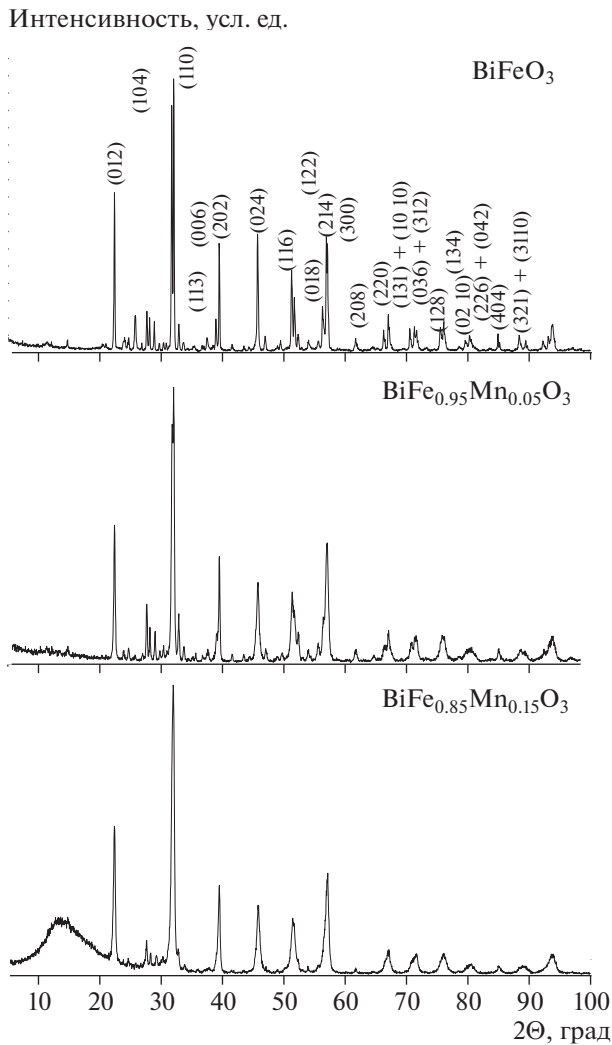


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15), синтезированных золь-гель методом.

во всем диапазоне температур. Составы, содержащие марганец, проявляют полупроводниковый тип проводимости во всем интервале температур. С увеличением концентрации марганца проводимость образцов возрастает: при концентрации $x = 0.05$ в 22 раза, а при $x = 0.15$ в 855 раз по сравнению с составом $x = 0$. Ширина запрещенной зоны полупроводников:

$$\Delta E = 2k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2},$$

где $k = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ — постоянная Больцмана. Состав $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 1.03 \text{ эВ}$, а $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3 - \Delta E = 0.8 \text{ эВ}$.

Диэлектрические свойства образцов изучены в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков $\varnothing 8 \text{ мм}$ LCR-метрами E7-8 (частота 1 кГц) и E7-12 (1 МГц). Диэлектрическая проницаемость

ε определялась как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости пустой ячейки C_{air} [7]: $\epsilon_x = C_x/C_{air}$, $C_x = (\epsilon_x \epsilon_0 S)/d$, $C_{air} = (\epsilon_{air} \epsilon_0 S)/d$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, S — площадь обкладок и d — расстояние между обкладками конденсатора. С увеличением содержания марганца наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц: для $x = 0.05$ — в 1.8 раза, а для $x = 0.15$ — в 7.2 по сравнению с $\epsilon = 17.5$ для BiFeO_3 . На частоте 1 МГц наблюдается незначительный рост диэлектрической проницаемости от $\epsilon = 11.8$ для BiFeO_3 до ~ 20 для $0.05 \leq x \leq 0.15$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование образцов твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$), синтезированных золь-гель методом. Рентгенодифрактограммы образцов $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15) показывают, что с увеличением содержания марганца уменьшается процентное содержание примесных фаз и происходит стабилизация основной фазы (пр. гр. R3c). Выявлено, что в диапазоне концентраций $0.05 \leq x \leq 0.15$ исследуемые составы обладают удельной намагниченностью, свойственной веществам с магнитным упорядочением. Температура T_C для составов с концентрацией $x = 0.05$ имеет величину 605 К, а для $x = 0.15$ $T_C = 550 \text{ К}$. С ростом x наблюдается рост диэлектрической проницаемости. Наличие фазовых превращений “магнитный порядок—магнитный беспорядок” при температурах выше комнатных в сочетании с полупроводниковыми свойствами делает перспективным использование составов $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15) в устройствах микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18Р-084).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 186. № 6. С. 593; Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // Phys. Usp. 2012. V. 55. № 6. P. 557.
2. He X., Gao L. // Ceram Int. 2009. V. 35. P. 975.
3. Sosnovska I., Neumaier T.R., Steichle E.J. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 4835.
4. Ianculescu A., Georghiu F.P., Postolache P. et al. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 504. P. 420.
5. Егорышева А.В., Володин В.Д. и др. // Неорг. матер. 2013. Т. 49. С. 308.
6. Silva J., Reyes A., Esparza H. et al. // Integr. Ferroelectr. 2011. V. 126. P. 47.
7. Михайлов В.И., Довгий В.Т., Линник А.И. и др. // ФТВД. 2018. Т. 28. С. 52.