

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228;544.63

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТ- И ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННОГО
МАНГАНИТА ЛАНТАНА

© 2019 г. О. С. Каймиева^{1, *}, Е. С. Буянова¹, С. А. Петрова², Н. В. Таракина³

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, пр-т Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия

²Институт металлургии УрО РАН, ул. Амудсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

³The NanoVision Centre, School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London,
Mile End Road, London, E1 4NS United Kingdom

*e-mail: kaimi-olga@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2018 г.

После доработки 16.07.2018 г.

Принята к публикации 06.08.2018 г.

Впервые выполнено подробное исследование полученных методом твердофазного синтеза твердых растворов общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1-0.3$, $y = 0.1-0.3$). Синтезированные образцы кристаллизуются в R -центрированной тригональной элементарной ячейке при комнатной температуре и имеют индекс кислородной нестехиометрии $\delta = 0.15$. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ установлено наличие двух типов кристаллитов с близкими, но различающимися пространственными группами. Для всех образцов характерно химическое расширение при температурах выше 650°C . Коэффициент термического расширения равен $11.6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ в низкотемпературной ($25-650^\circ\text{C}$) и $12.3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ в высокотемпературной ($650-1000^\circ\text{C}$) области. Электропроводность всех исследованных твердых растворов в температурной области $800-200^\circ\text{C}$ немного ниже значения, полученного для недопированного манганита лантана.

Ключевые слова: перовскитоподобная структура, смешанная электропроводность, манганит лантана, структура, высокотемпературные свойства

DOI: 10.1134/S0044457X19040123

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные соединения на основе манганита лантана LaMnO_3 широко известны как катодные материалы для твердооксидных топливных элементов [1–3], катализаторы для окисления монооксида углерода [4], компоненты нанокompозитных смешанных ионно-электронных проводников [5], материалы мультиферроиков [6–10].

$\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$ имеет широкую область гомогенности по обеим катионным подрешеткам. Согласно [11], манганит лантана может находиться как в сверхстехиометричном по кислороду состоянии, так и в кислородо-дефицитном. Граница области гомогенности, обогащенной по лантану, зависит от температуры и уменьшается от $\text{LaMn}_{0.83}\text{O}_{3 \pm \delta}$ при 900°C до $\text{LaMn}_{0.91}\text{O}_{3 \pm \delta}$ при 1200°C . Граница области, обогащенной по марганцу, от температуры практически не зависит вплоть до 1700°C и соответствует составу $\text{La}_{0.91}\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ [12]. Структура ман-

ганита лантана во многом определяется концентрацией ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В случае, когда $\delta > 0$, т.е. при повышении содержания Mn^{4+} до 24%, наблюдается изменение орторомбической структуры на ромбоэдрическую модификацию [13]. Такой переход также возможен при повышении температуры (для LaMnO_3 при 737°C) [14] и обусловлен одновременным поворотом кислородных октаэдров MnO_6 вдоль направления [111].

Замещение ионов La или Mn другими катионами может влиять на степень окисления марганца, способствовать магнитному обмену между ионами и, таким образом, изменять магнитное поведение LaMnO_3 или его электропроводящие характеристики. Например, введение небольшого количества ионов висмута ($x = 0.06$) в LaMnO_3 приводит к его ферромагнитному упорядочению [15]. Для системы, отвечающей номинальному составу твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$, изучены отдельные представители: $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ [10],

$\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ [9], $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ [6, 16], $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.5, 0.7, y = 0.3, 0.7$ [7]; $x = 0.5, y = 0.5$ [6], $x = 0.4, y = 0.4$ [8]). Авторы [10] показали, что при концентрации лантана $0.2 < x < 0.5$ происходит формирование твердых растворов с тетрагональной структурой. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1-0.3, y = 0.1-0.3$; $x = 0.5-0.7, y = 0.3-0.5, 0.95$) кристаллизуются в структуре перовскита с орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа (пр. гр.) *Pnma*) [6–10]. Имеются работы по исследованию железозамещенного манганита лантана, где в подрешетку лантана введен двухзарядный катион (например, стронций (составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $x = 0.2, y = 0.2, 0.5, 0.8, 1$ [17]; $x = 0.2, 0.5, 0.7, y = 0.2, 0.5, 0.8$ [18])). Показано, что введение железа в структуру манганита лантана улучшает его катодные характеристики: способствует росту электропроводности и механической совместимости с иттрийстабилизированным диоксидом циркония (yttria-stabilized zirconia) благодаря уменьшению значения коэффициента термического расширения (КТР) по сравнению с $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.2, y = 0.2$) [17, 18] имеют ромбоэдрическую структуру. Значение КТР для них составляет $\sim(9-11) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, что говорит об их хорошей механической совместимости с большинством твердых электролитов. В работе [19] изучена температурная зависимость КТР на примере образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с плотностью меньше, чем 88%. Наблюдался постепенный рост величины КТР при повышении температуры до 850°C с последующим резким ее снижением вплоть до 1000°C , что может быть связано с дополнительным спеканием образца в течение термического цикла. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ с ромбоэдрической структурой ($a = 5.513(1)$, $c = 13.374(4)$ Å, $V = 352.11$ Å³) был получен в [20]. Представленные в работах результаты согласуются с данными по $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, для которого подтверждено существование ромбоэдрической структуры при содержании железа $y = 0.0-0.2$ [21], $y = 0.0-0.3$ [22], $y = 0.05-0.4$ [23]. Методами мессбауэровской спектроскопии [22] и спектроскопии рентгеновского поглощения [21] установлено, что валентное состояние ионов железа в $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ стабильно и равно трем; при увеличении степени замещения марганца ионами Fe^{3+} происходит снижение доли Mn^{4+} [21]. Таким образом, интерес к замещенным манганитам лантана в литературе не спадает, однако составы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ с малым содержанием допантов при замещении одновременно в двух подрешетках ($x \leq 0.3, y \leq 0.3$) до сих пор практически не описаны.

Принципиальная возможность образования подобных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$

показана в нашей предыдущей работе [24]. Для продолжения исследований кристаллической структуры, термической устойчивости и электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ выбран интервал концентраций по каждому из заместителей Bi^{3+} и Fe^{3+} , равный $x = 0.1-0.3, y = 0.1-0.3$ с шагом внутри каждого из них $\Delta x, \Delta y = 0.1$.

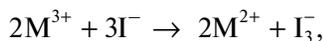
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1-0.3, y = 0.1-0.3; \Delta x, \Delta y = 0.1$) получены с использованием многоступенчатого твердофазного синтеза с постепенным повышением температуры отжига сложных оксидов. Метод позволяет минимизировать потери ионов висмута в ходе высокотемпературного синтеза замещенного манганита лантана ($\sim 1200^\circ\text{C}$). В качестве исходных компонентов были взяты простые оксиды La_2O_3 (LaO-D), Bi_2O_3 (99.9%), Mn_2O_3 (>98%), Fe_2O_3 (99.9%). Синтез проводили в температурном интервале $600-1200^\circ\text{C}$ с шагом 100°C . Образцы выдерживали на каждой стадии по 8 ч. При температурах выше 800°C проводили отжиг спрессованных в брикеты образцов. Фазовый состав порошков на различных стадиях синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометры DRON-3, Россия, D8 ADVANCE, Bruker, Германия и Equinox 3000, Enel, Франция). Высокотемпературные рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, β -фильтр, PSD VANTEC1), оснащенном высокотемпературной камерой НТК1200N (Anton Paar), в температурной области $30-1200^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 0.5 град/с. Фазовый состав соединений определен по картотеке ICDD PDF2 [25]. Уточнение параметров элементарной ячейки и кристаллической структуры проведено с помощью программного обеспечения Celref [26] и TOPAS [27].

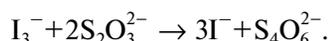
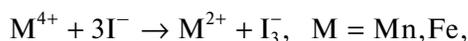
Элементный состав полученных образцов охарактеризован методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометрах Solaar M6 и iCAP 6500 (Thermo Scientific, США) соответственно. Для анализа использовали растворенные в соляной кислоте порошки сложных оксидов массой ~ 0.02 г.

Содержание кислорода во всех образцах найдено методом окислительно-восстановительного (в иодометрическом варианте) потенциометрического титрования с использованием хлор-серебряного электрода сравнения и платинового индикаторного электрода (автоматический потенциометрический титратор АТП-2, АКВИЛОН, Россия). Исследуемые образцы были предварительно прокалены при 900°C с последующим медленным охлаждением до комнатной темпера-

туры. Точные навески порошкообразных образцов (~0.1 г) растворяли в соляной кислоте (1 : 2) с добавлением избытка иодида калия. Выделившийся иод титровали 0.01 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ согласно реакциям:



$$E^0(\text{I}^{2-}/\text{I}_3^-) = +0.545 \text{ В,}$$



Измерения проводили в пяти параллелях. Среднюю степень окисления z^+ ионов марганца и железа в сложном оксиде определяли по объему $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшему на титрование:

$$z = \frac{n}{v} + 2,$$

где $n = NV$, z , n , v , $N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ – средняя степень окисления, количество грамм-эквивалентов (г-экв) и количество (моль) металлов (марганец и железо), нормальность (г-экв/л) и объем (л) раствора тиосульфата натрия соответственно. Кислородная нестехиометрия образцов (δ) рассчитана с учетом электронейтральности кристалла как

$$\delta = \frac{z-3}{2}.$$

Погрешность определения величины кислородной нестехиометрии не превышала 3%.

Термический анализ образцов проведен с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в температурной области 25–1000°C. В качестве стандарта использован Al_2O_3 .

Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEOL 2010, Япония) выполнено согласно [28]. Морфология поверхности изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6390 LA, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным детектором, Япония) на порошкообразных образцах, спрессованных и спеченных при 1000°C в течение 6 ч в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм.

Дилатометрические измерения выполнены на спрессованных и спеченных в виде брусков при 1000°C в течение 6 ч брикетах длиной 25 мм с использованием дилатометра DIL 402 C (Netzsch, Германия) с вакуумной печью в интервале 20–1000°C и скоростью нагрева 2 град/мин. Погрешность определения КТР составила 2%.

Для оценки значений электропроводности синтезированных образцов брали спрессованные

и спеченные при 1000°C в течение 6 ч брикеты диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм. После спекания торцевые поверхности полировали и покрывали платиной для лучшего контакта с электродами. Измерение сопротивления образцов проводили с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами на постоянном токе в режиме охлаждения (800–200°C с шагом 25 град). По полученным данным построены температурные зависимости электропроводности, позволяющие оценить влияние допантов на транспортные свойства полученных соединений по сравнению с матрицей (LaMnO_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки последовательности фазообразования при синтезе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ после каждой стадии синтеза для образцов всех составов проведена аттестация с помощью РФА. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты для образца $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$. При других соотношениях x и y ситуация была полностью аналогичной. Анализ фазового состава показал, что окончательное формирование твердого раствора при выбранных условиях обработки и отжига происходит только при 1200°C. Как видно из табл. 1, уже после первой стадии синтеза образуется искомая фаза на основе манганита лантана с орторомбической структурой (пр. гр. $Pnma$), которая после термической обработки при 900°C, т.е. незначительно более высокой, чем для незамещенного состава [14], изменяет свою структуру на ромбоэдрическую (пр. гр. $R\bar{3}c$). Оксид висмута взаимодействует с оксидом лантана с образованием $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_{1.5}$, оксид железа – с оксидом марганца с образованием сложного оксида $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$, однако до 900°C исходные оксиды сохраняются. Так как количество введенного висмута или железа на каждой стадии синтеза для образованного твердого раствора не определяли, в табл. 1 указан номинальный состав манганита лантана, соответствующий полученному структурному типу твердого раствора. Синтезированные образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1-0.3$, $y = 0.1-0.3$) сохраняют ромбоэдрическую структуру при дальнейшем варьировании температуры. Полученные результаты согласуются с приведенными для $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ [28], $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ [21–23] и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ [17, 18, 20]. Дифрактограммы образцов после отжига при 1200°C представлены на рис. 1. Рассчитанные параметры и объемы элементарных ячеек синтезированных порошков приведены в табл. 2.

Для детального изучения микроструктуры образцов выполнено исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Изображения электронной ди-

Таблица 1. Зависимость фазового состава от температуры при синтезе твердого раствора номинального состава $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$

$t, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав (согласно ICDD PDF2)
600	Твердый раствор на основе LaMnO_3 (пр. гр. $Pnma$), $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$, La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Fe_2O_3 , Mn_2O_3
700	Твердый раствор на основе LaMnO_3 (пр. гр. $Pnma$), $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$, La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Bi_2O_3 , $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$
800	Твердый раствор на основе LaMnO_3 (пр. гр. $Pnma$), $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$, La_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Bi_2O_3 , $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$
900	Твердый раствор на основе $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_{3.15}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_{1.5}$, $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$
1000	Твердый раствор на основе $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_{3.15}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_{1.5}$, MnO , Fe_3O_4
1100	Твердый раствор на основе $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_{3.15}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_{1.5}$
1200	Твердый раствор на основе $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_{3.15}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$)

фракции $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ представлены на рис. 2. Как и в случае данных рентгеновской дифракции, все полученные дифракционные картины могут быть проиндексированы в R -центрированной тригональной элементарной ячейке с параметрами $a = 5.531(5)$, $c = 13.43(7)$ Å. Зафиксировано наличие двух типов кристаллитов с разными пр. гр. Первый тип может быть проиндексирован в двух возможных пр. гр.: $R\bar{3}c$ и $R3c$ (hkl : $-h + k + l = 3n$; $h - hl$: $h + l = 3n$, $l = 2n$; hhl : $l = 3n$; $00l$: $l = 6n$) (рис. 2а, 2б). Для второго типа кристаллитов в плоскости скольжения c вдоль направления $[001]$ данные условия не выполняются ($h - hl$: $l \neq 2n$ и $00l$: $l = 3n$), что отвечает одной из следующих возможных пр. гр.: $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$,

$R\bar{3}m$ (рис. 2в, 2г). Аналогичные результаты были получены для образца $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ [28]. Образование двух типов кристаллитов, вероятно, обусловлено катионным разупорядочением и отклонением октаэдрической цепочки от идеальной кубической модели перовскита при повышении температуры или увеличении содержания допанта в образцах, что приводит к изменению пр. гр. кристалла. Для определения истинной природы сосуществования двух типов кристаллитов необходимы дополнительные нейтронографические и синхротронные исследования.

Содержание катионов в $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$, найденное методами рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDX) и химического ана-

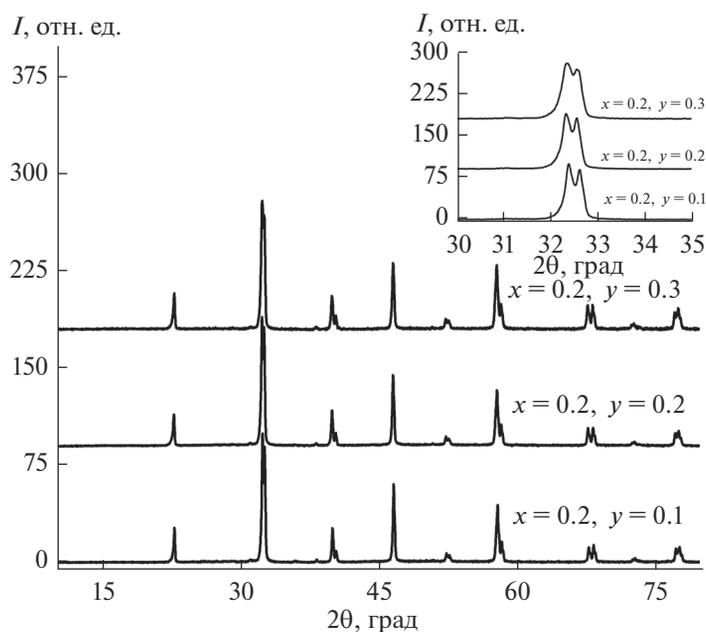


Рис 1. Дифрактограммы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$; на вставке увеличенная область $2\theta = 30^\circ - 35^\circ$.

лиза (ААС и АЭС-ИСП), в целом согласуется между собой и с номинальным составом, заложенным при синтезе. Однако результаты EDX для 15–20 кристаллитов каждого состава выявили незначительные расхождения в катионном распределении в объеме и на поверхности брикетов по сравнению с номинальным значением.

Влияние ионов висмута и железа на устойчивость и термическое поведение образцов было изучено методами высокотемпературной рентгенографии, дилатометрии и термогравиметрического анализа (ТГА). Фазовых переходов в исследованном интервале не обнаружено. На рис. 3 представлена зависимость объема элементарной ячейки от температуры и результаты ТГА для образца $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$. В обоих случаях при температуре около 650°C наблюдается смена наклона прямолинейных участков кривых. Температурная зависимость линейных размеров образца $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$ показывает аналогичное поведение (рис. 4). Несовпадение кривых нагрева и охлаждения обусловлено дополнительным спеканием образцов при более высокой тем-

Таблица 2. Параметры a и c (Å) и объем V (Å³) элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$

y	x			Параметр
	0.1	0.2	0.3	
0.1	5.524(2)	5.528(1)	5.531(2)	a
	13.37(6)	13.40(1)	13.44(1)	c
	353.6(4)	354.7(3)	356.0(1)	V
0.2	5.529(2)	5.530(0)	5.532(4)	a
	13.38(5)	13.41(3)	13.46(2)	c
	354.3(2)	355.1(2)	356.7(2)	V
0.3	5.534(3)	5.536(1)	5.539(3)	a
	13.39(3)	13.42(4)	13.47(5)	c
	355.3(1)	356.2(3)	357.6(4)	V

пературе измерения. В свою очередь, изменение КТР с температурой претерпевает скачок: КТР исследуемых соединений равен $11.6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ в низкотемпературной ($25\text{--}650^\circ\text{C}$) и $12.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ в высокотемпературной ($650\text{--}1000^\circ\text{C}$) области.

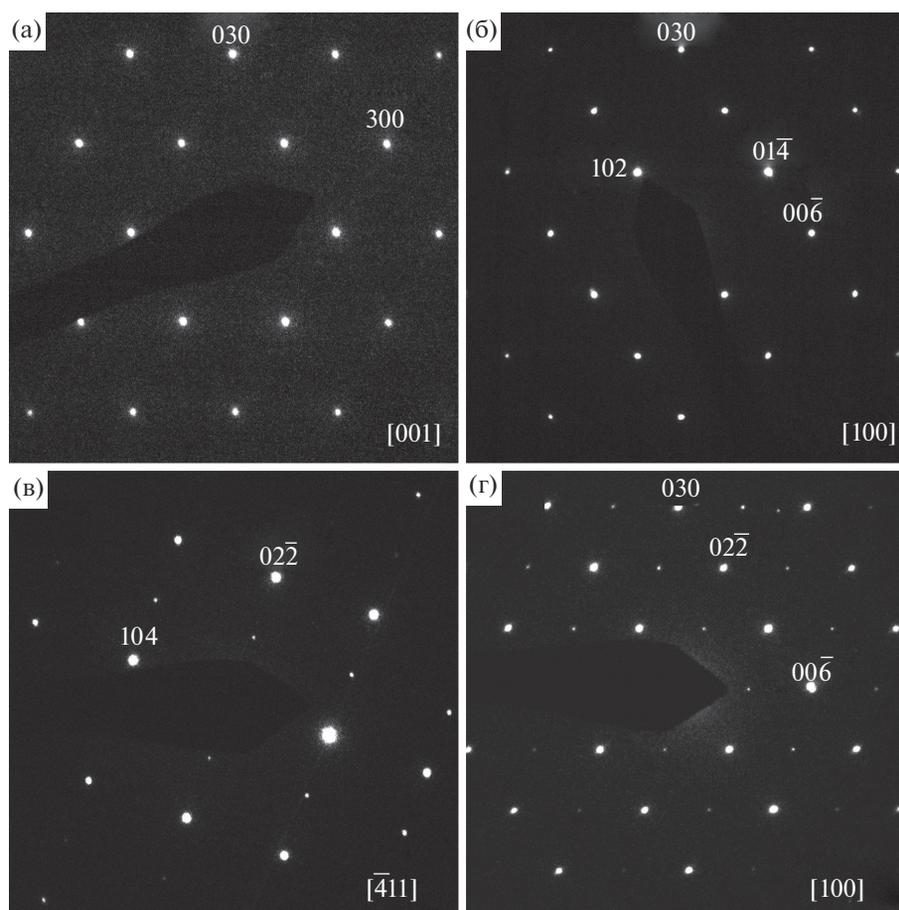


Рис. 2. ПЭМ-изображения $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$, полученные в кристаллографических направлениях: [001] (а), [100] (б), $[\bar{4}11]$ (в), [100] (г).

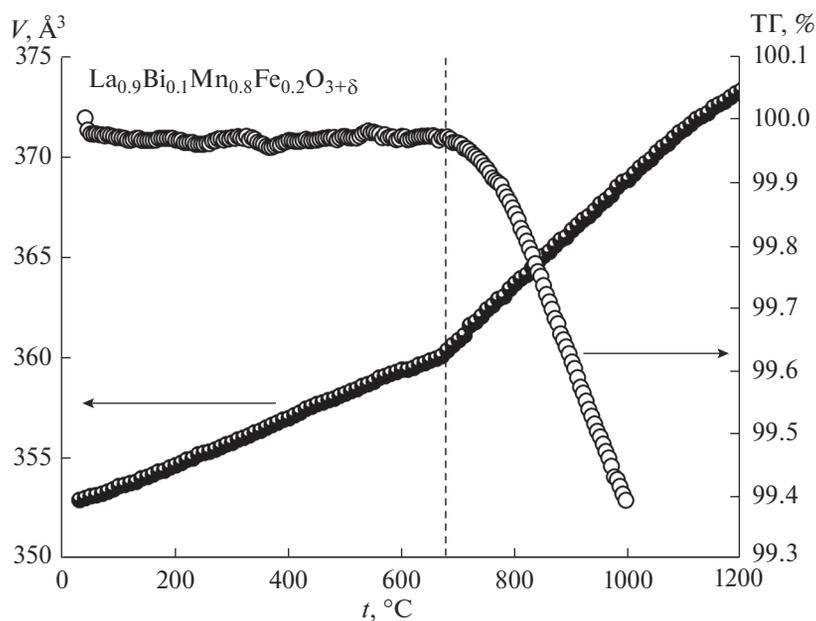


Рис. 3. Температурная зависимость объема и термогравиметрическая кривая образца $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$.

Зафиксированное изменение термических характеристик твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ при высоких температурах аналогично результатам для $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3.15}$, где изменение значения КТР происходит при 730°C [28]. Авторы [1] показали, что недопированный LaMnO_3 также имеет две линейные области на температурной зависимости параметров элементарной ячейки, что может быть объяснено уменьшением избыточной кислородной нестехиометрии вследствие потери кислорода при высоких температурах. Поэтому расширение элементарной ячейки связано не только с термическим расширением, но и со снижением содержания кислорода в элементарной ячейке. Такое явление известно как изотермическое или химическое расширение, происходящее благодаря изменению концентрации дефектов в кристалле. В [29] показано, что причиной химического расширения решетки кислорододефицитного манганита лантана является увеличение среднего радиуса ионов в результате замены меньшего катиона (Mn^{n+}) на больший ($\text{Mn}^{+(n-1)}$) при снижении содержания кислорода в элементарной ячейке с повышением температуры. Поэтому смена наклона на температурной зависимости параметров элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ определяется, главным образом, химическим расширением образца при высоких температурах ($650\text{--}1000^\circ\text{C}$). В подтверждение вышесказанного на кривой ТГА образца $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$ отмечена потеря кислорода при температурах выше 650°C (рис. 3). Кислородная нестехиометрия состава $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3+\delta}$

определена в [8]. Авторы оценили значение δ равным 0.1, что эквивалентно содержанию кислорода в $\text{LaBiMn}_2\text{O}_{6.2}$ [30]. Наши результаты показали, что $\delta = 0.15$. Эти данные согласуются с ранее полученными значениями [28] и выводами авторов [21] о постоянной степени окисления ионов Fe^{3+} в этих оксидах.

Введение ионов железа в структуру висмутзамещенного манганита лантана приводит к уменьшению значений КТР по сравнению с матричным соединением $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3.15}$ [28] (КТР равен $13 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $25\text{--}730^\circ\text{C}$ и $15 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $730\text{--}1000^\circ\text{C}$).

С помощью СЭМ (рис. 5) определены размеры частиц синтезированных порошков, значения которых варьируют в диапазоне $1\text{--}10$ мкм. Дополнительно СЭМ-анализ керамических образцов показал их высокую пористость. Методом гидростатического взвешивания определено, что значение пористости спеченных при 1000°C брикетов составляет $20\text{--}26\%$.

Температурная зависимость электропроводности замещенных манганитов лантана различной степени замещенности, представленная на рис. 6, позволяет оценить влияние вводимых в структуру манганита лантана ионов висмута и железа на общее значение этой величины. Можно заключить, это с увеличением содержания допантов в образцах происходит рост сопротивления образцов, это согласуется с данными низкотемпературных измерений [31]. Такое поведение связано с особой ролью $6s^2$ -неподеленной пары электронов ионов висмута [32–34]. Гибридиза-

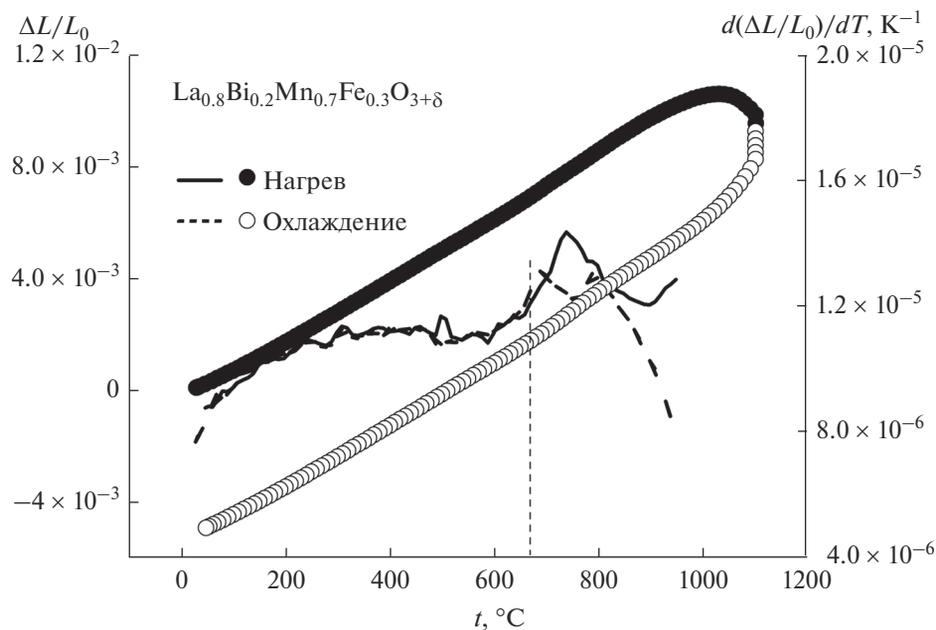


Рис. 4. Температурные зависимости линейных размеров образца и коэффициента термического расширения $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$.

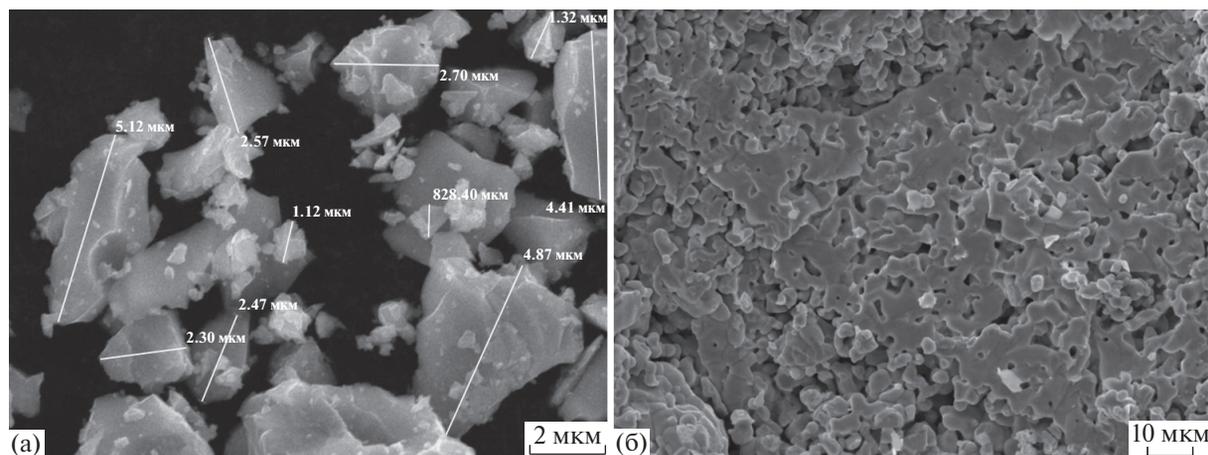


Рис. 5. СЭМ-изображения $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$: порошок (а); скол брикета (б).

ция между $6s^2$ (Bi^{3+})- и $2p$ (O^{2-})-орбиталями может привести к снижению подвижности электронов через связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Таким образом, значение электропроводности образцов уменьшается. Ионы Fe^{3+} имеют постоянную степень окисления, поэтому не способствуют увеличению электронной составляющей электропроводности. Однако полученные значения электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.3$, $y=0.1-0.3$; $\Delta x, \Delta y=0.1$) близки к манганиту лантана (рис. 6) и равны $0.25-6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью многостадийного твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.3$, $y=0.1-0.3$; $\Delta x, \Delta y=0.1$), установлена последовательность фазообразования в процессе их синтеза. Все синтезированные образцы имеют ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}c$) при комнатной температуре. Подробный анализ структуры методом ПЭМ показал наличие двух типов кристаллитов с различными пр. гр. Исследование твердых растворов с помощью высокотемпературной рентгеногра-

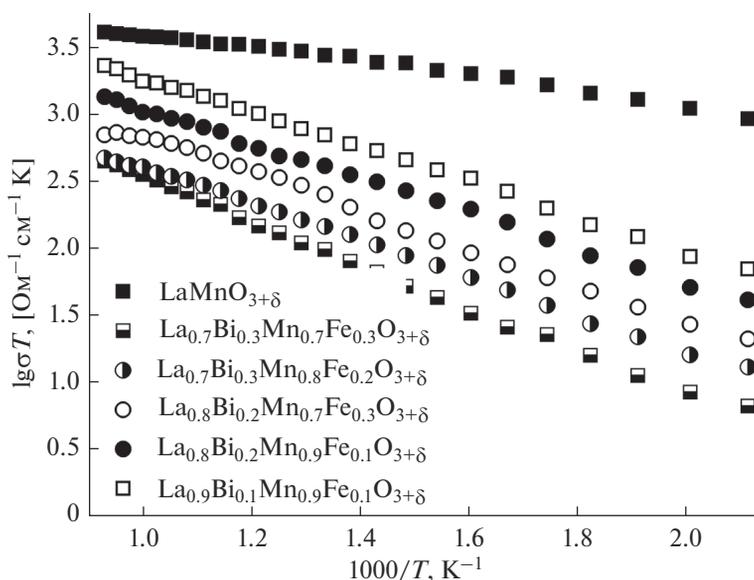


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности в зависимости от состава образца $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$.

фии, термогравиметрии и дилатометрии позволило установить наличие химического расширения образцов при температуре выше 650°C . Индекс кислородной нестехиометрии δ во всех образцах при комнатной температуре равен 0.15 вследствие того, что ионы Bi^{3+} и Fe^{3+} имеют постоянную степень окисления в исследуемых соединениях. Замещение марганца железом приводит к уменьшению значений КТР по сравнению с висмутзамещенным манганитом лантана: $11.6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ($25\text{--}650^\circ\text{C}$) и $12.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ($650\text{--}1000^\circ\text{C}$) для $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$; $13 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $25\text{--}730^\circ\text{C}$ и $15 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $730\text{--}1000^\circ\text{C}$ для $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Оценочные измерения электропроводности позволили сделать вывод о том, что замещение манганита лантана как ионами висмута, так и ионами железа не приводит к увеличению электронной составляющей проводимости по сравнению с матричным соединением.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/ПЧ. Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Урал-М», ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miyoshi S., Kaimai A., Matsumoto H. et al. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 383. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.082>.
- Chen W.-T., Sher F., Mathur N.D. et al. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 199. doi 10.1021/cm202900v
- Porta P., Rossi S., Faticanti M. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 291. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8326>.
- Frozandeh-Mehr E., Malekzadeh A., Ghiasi M. et al. // Catal. Commun. 2012. V. 28. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.009>.
- Sadykov V., Mezentseva N., Arapova M. et al. // Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.016>.
- Kundu A.K., Ranjith R., Kundys B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 052906. <https://doi.org/10.1063/1.2961022>.
- Kundu A.K., Jha V.K., Sheikh Md.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 255902. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/25/255902>.
- Kundu A.K., Motin Sheikh Md., Srivastava A. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 073904. <https://doi.org/10.1063/1.3646458>.
- Keerthana S.P., Muneeswaran M., Jegatheesan P. et al. // Solid State Physics Symposium 2011 (AIP Conf. Proc.). 2012. V. 1447. P. 1333. <https://doi.org/10.1063/1.4710506>.
- Li Y., Zhang H., Liu H. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 592. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.244>.
- Grundy A.N., Chen M., Hallstedt B. et al. // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2005. V. 26. № 2. P. 131. doi 10.1361/154777030523021
- Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P., Helmhold R.B. et al. // Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 100.
- Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1995. V. 32. P. 79.
- Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 5. P. 589. doi 10.1002/crat.2170180504

15. *Izgi T., Kolat V.S., Bayri N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 372. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.037>.
16. *Jha V.K., Nautiyal P., Seikh Md.M. et al.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 7629. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7580-6>.
17. *Petitjean M., Caboche G., Dufour L.C.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 9. doi 10.1016/j.ssi.2004.06.007
18. *Caboche G., Dufour L.C., Morin F.* // Solid State Ionics. 2001. V. 144. P. 211. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00985-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00985-7).
19. *Mori M.* // Solid State Ionics. 2004. V. 174. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.024>.
20. *Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 12. P. 1862. <https://doi.org/10.1134/S0036024412120023> [Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 2000.]
21. *Long Zh., Wu X.-Sh.* // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 107806. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/10/107806>.
22. *Tong W., Zhang B., Tan Sh. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 014422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014422>.
23. *Zhou X.-D., Pederson L.R., Cai Q. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08M918. <https://doi.org/10.1063/1.2176389>.
24. *Kaymieva O.S., Danilova V.V., Morozova M.V. et al.* // Chem. Sustainable Development. 2016. V. 24. № 2. P. 135. [Каймиева О.С., Данилова В.В., Морозова М.В. et al. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 135. doi 10.15372/KhUR20160203]
25. Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2013.
26. *Laugier J., Bochu B.* // LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
27. *Diffra^{Plus}*: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstrae 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2006.
28. *Kaymieva O.S., Morozova M.V., Buyanova E.S. et al.* // ECS Transactions. 2015. V. 68. P. 977. doi 10.1149/06801.0977ecst
29. *Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 557. doi 10.1016/j.ssi.2010.02.024
30. *Kundu A.K., Pralong V., Caignaert V. et al.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3347. doi 10.1039/B705027E
31. *Chen W.T., Sher F., Mathur N.D. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 199. doi 10.1021/cm202900v
32. *Li R., Qu Z., Fang J.* // Physica B. 2011. V. 406. P. 1312. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.023>.
33. *Kim B.H., Kim J.S., Park T.H.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 296205. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/29/296205>.
34. *Garcia-Munoz J.L., Frontera C., Aranda M.A.G. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. P. 84. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00192-5).