

УДК 544.228: 544.018.2

DOI: 10.15372/KhUR20160203

Получение, структура и характеристики твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

О. С. КАЙМИЕВА¹, В. В. ДАНИЛОВА¹, М. В. МОРОЗОВА¹, Е. С. БУЯНОВА¹, С. А. ПЕТРОВА²¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург 620026 (Россия)

E-mail: kaimi-olga@mail.ru

²Институт металлургии Уральского отделения РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 620016 (Россия)

E-mail: danaus@mail.ru

Аннотация

Перовскитоподобные соединения с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0.1-0.3$; $y = 0.0-0.2$, $\Delta x = \Delta y = 0.1$) получены твердофазным методом синтеза и аттестованы методами РФА, ТГ и дилатометрии. Для твердых растворов с ромбоэдрической структурой наличие двух областей на линейной зависимости объема элементарной ячейки с температурой объяснено химическим расширением образцов.

Ключевые слова: перовскитоподобные материалы, манганит лантана, синтез, высокотемпературные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой на основе манганитов лантана LaMnO_3 или висмута BiMnO_3 могут использоваться как каталитически активные материалы, уникальные магнитные системы с эффектом колоссального магнетосопротивления, катоды для твердооксидных топливных элементов [1–3]. Возможность образования твердых растворов между ними определяется одинаковой валентностью катионов (+3) и близкими значениями ионных радиусов (1.17 и 1.16 Å для Bi^{3+} и La^{3+} соответственно) [4], при этом строение их внешних электронных оболочек существенно различается: в отличие от La^{3+} , ион Bi^{3+} имеет неподеленную пару $6s^2$ -электронов. Замещение иона Bi^{3+} ионом La^{3+} в $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ приводит к орбитальному и магнитному разупорядочению [5, 6], свойственному BiMnO_3 . Введение висмута в структуру манганита лантана позволяет существенно снизить температуру синтеза последнего

и приблизить значение КТР к величине, характерной для висмутсодержащих твердых электролитов, а также повысить долю ионной составляющей проводимости.

В литературе имеются противоречивые данные об области гомогенности твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ [5–8]. Например, согласно [5] (твердофазный синтез на воздухе), при $x = 0.6$ наблюдается примесная фаза оксида висмута, а по данным [6] граница области гомогенности ограничена $x < 0.65$. Как следует из [5], до $x < 0.4$ образцы обладают ромбоэдрической структурой, далее начинается тетрагональное искажение. Авторы [7] при $0.1 \leq x \leq 0.3$ получили твердые растворы с ромбической структурой.

Замещение подрешетки марганца и получение твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) показано в ряде работ [9–14]. Никельзамещенные однофазные образцы с ромбической структурой получены твердофазным методом синтеза при $x < 0.5$ [9]; благодаря применению различных атмосфер (воз-

дух, O_2 , N_2) [10] область гомогенности удалось расширить до $x = 1$. Ширина области гомогенности $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ варьирует в различных работах, но в основном ограничена $x = 0.4$ [11], 0.5 [12]. Структура описана в ромбической симметрии (Пр. гр. $Pbnm$). Для серии $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ соединения с ромбоэдрической структурой получены при содержании железа $x = 0.0-0.2$ [13], $x = 0.0-0.3$ [14]. Методами мессбауровской спектроскопии [14] и рентгеновского абсорбционного уточнения структуры [13] показано, что степень окисления железа во всех исследуемых соединениях постоянна и равна трем, а для марганца она постепенно снижается от Mn^{4+} до Mn^{3+} при увеличении количества Fe^{3+} .

Составы с двойным замещением исследованы только при замещении манганитов лантана висмутом и железом $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ [15]. При $x = 0.5, 0.7$ и $y = 0.3, 0.7$ они кристаллизуются в ромбической модификации (Пр. гр. $Pnma$).

Данных о твердых растворах с двойным замещением $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_3$ ($M = Fe, Ni, Cu$) при малых концентрациях допанта ($x = 0.1-0.3$; $y = 0.1-0.2$) в литературе нет. Цель настоящей работы – получение твердых растворов указанного состава и исследование их характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные оксиды состава $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3\pm\delta}$ (где $M = Fe, Ni, Cu$; $x = 0.1-0.3$; $y = 0.0-0.2$, $\Delta x = \Delta y = 0.1$) получены с помощью твердофазного метода синтеза на воздухе в интервале температур $600-1200$ °C с шагом 100 °C. В качестве исходных компонентов взяты оксиды соответствующих металлов: Bi_2O_3 (99.9 %), Mn_2O_3 (>98 %), La_2O_3 (LaO-D), Fe_2O_3 (>96 %), NiO (99.9 %), CuO (99.9 %).

Фазовый состав порошкообразных образцов контролировали с помощью РФА, используя дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с $CuK\alpha$ -излучением, β -фильтром, позиционно-чувствительным детектором VANTEC1, оснащенный высокотемпературной камерой НТК1200N (Anton Paar). Высокотемпературные рентгеновские исследования выполнены в интервале температур $30-1000$ °C, при скорости нагрева 0.5 °C/с и времени вы-

держки при заданной температуре 328 с. Съёмку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвельда проводили с выдержкой 1649 с в точке. Для проверки фазовой чистоты соединений использовали базу данных PDF2 [16]. Уточнение кристаллической структуры проведено с использованием программного обеспечения TOPAS [17], FullProf [18] и Celref [19]. Химический состав полученных сложных оксидов контролировали методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (спектрометр Solaar M6, Thermo Scientific, США) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) (спектрометр ICAP 6500, Thermo Scientific, США).

Определение кислородной нестехиометрии оксидов проведено методом окислительно-восстановительного титрования избытка соли Мора на автоматическом титраторе АТП-02 (“Аквилон”). Исследования методами ДСК и ТГ проведены с помощью термоанализатора STA 409 Luxx (Netzsch, Германия) в температурном интервале $42-900$ °C. В качестве материала сравнения использован Al_2O_3 .

Дилатометрический анализ выполнен при $30-1000$ °C на дилатометре DIL 402 C Netzsch, оснащённом вакуумной печью, со скоростью нагрева 5 °C/мин. Морфология поверхности и локальный энергодисперсионный анализ исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM6390 LA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы с общей формулой $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3\pm\delta}$ ($M = Fe, Ni, Cu$, $x = 0.1-0.3$; $y = 0.0-0.2$, $\Delta x = \Delta y = 0.1$) получены твердофазным методом. Согласно результатам РФА, для всех серий образцов замещение подрешетки марганца ионами железа, никеля и меди наблюдается во всем изученном концентрационном интервале. Замещение висмутом для серии с никелем ограничено $x = 0.2$, а для серии с медью $x = 0.1$. Для образцов номинального состава $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ и $La_{0.8}Bi_{0.2}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ обнаружена примесь оксида меди CuO . Границы областей гомогенности твердых растворов приведены в табл. 1. Все соединения кристаллизуются в ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3c$) либо ромбической модификации (Пр. гр. $Pbnm$). Раз-

ТАБЛИЦА 1

Области гомогенности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0.1-0.3$; $y = 0.0-0.2$, $\Delta x = \Delta y = 0.1$)

M	x	y	Структура
Fe	0.1-0.3	0.0-0.2	Ромбоэдрическая (Пр. гр. $R\text{-}3c$)
Ni	0.1-0.2	0.0-0.1	Ромбоэдрическая (Пр. гр. $R\text{-}3c$)
		0.1-0.2	Ромбическая (Пр. гр. $Pnma$)
Cu	0.1-0.2	0.0	Ромбоэдрическая (Пр. гр. $R\text{-}3c$)
		0.1	Ромбическая (Пр. гр. $Pnma$)

личия между структурными модификациями можно увидеть на рентгенограммах однофазных образцов (рис. 1). Здесь же приведена область рентгенограммы в интервале углов $2\theta = 31-34^\circ$, демонстрирующая разделение рефлексов ромбической ($\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$) и ромбоэдрической (все остальные составы) модификации структуры при их наложении. Концентрационные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов приведены на рис. 2. Видно, что с ростом уровня допирования элементарная ячейка несколько расширяется. Возможно, основную роль здесь играет размерный фактор, так как радиусы ионов-заместителей в том же координационном окружении (КЧ = 6) и при соответствующей степени окисления сопоставимы или несколько

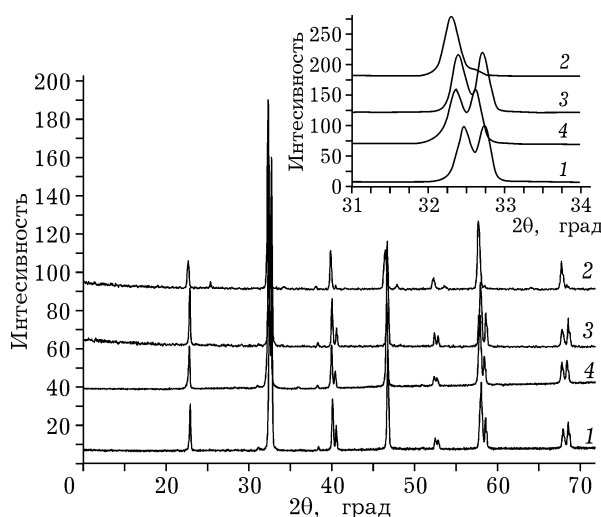


Рис. 1. Рентгенограммы $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$, полученные при комнатной температуре. На врезке приведена область рентгенограммы в интервале углов $2\theta = 31-34^\circ$, демонстрирующая разделение рефлексов ромбической ($\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$) и ромбоэдрической (все остальные составы) модификации структуры при их наложении. 1 - $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$, 2 - $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, 3 - $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, 4 - $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.

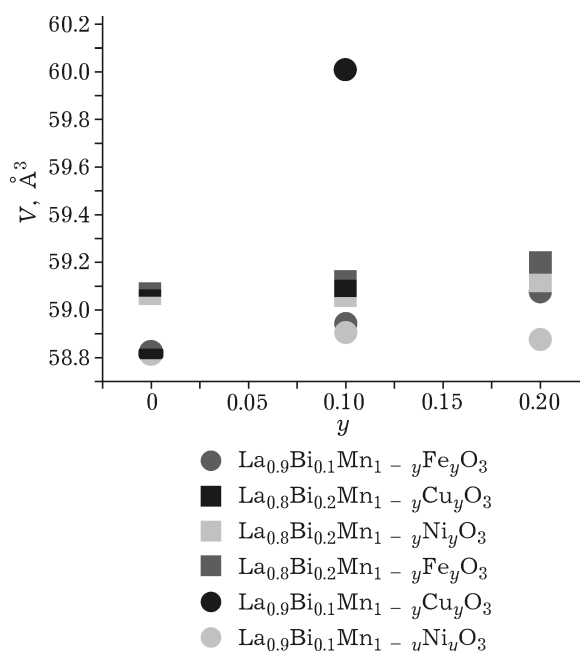


Рис. 2. Концентрационные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ от степени замещения. Погрешность значения находится в пределах точки.

больше, чем у ионов марганца, что особенно заметно для ионов меди [4]. Методом полнопрофильного анализа Ритвелда показано, что при замещении атомов марганца и лантана соответствующими атомами заселенность позиций в манганите лантана при комнатной температуре с учетом погрешности отвечает формульным величинам. Например, для $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ заселенность позиций лантана равна 0.81, висмута - 0.19, марганца - 1.00, кислорода - 1.0 ($R_{\text{exp}} = 1.44$, $R_{\text{wp}} = 4.51$, $R_p = 3.20$, $R_b = 4.00$, $\text{GOF} = 3.14$). Соотношение металлических компонентов в твердых растворах, определенное с помощью ААС/АЭС, также соответствует номинальному составу (например, для состава $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ соотношение $\text{La}/\text{Bi}/\text{Mn}/\text{Fe} = 0.9 : 0.1 : 0.9 : 0.1$).

Методами высокотемпературной рентгенографии, дилатометрии и ТГА исследована термическая устойчивость полученных серий образцов. Фазовых переходов для образцов, обладающих ромбоэдрической структурой при комнатной температуре, во всем исследуемом интервале температур (30-1000 °C) не обнаружено. Составы с ромбической структурой испытывают полиморфный переход в ромбоэдрическую модификацию при температу-

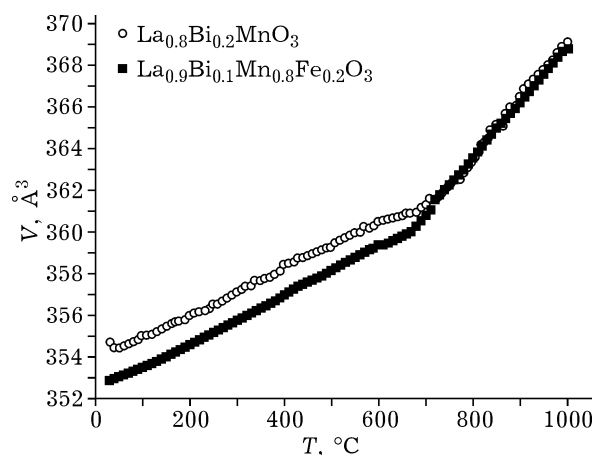


Рис. 3. Результаты высокотемпературного рентгенографического исследования твердых растворов.

ре выше 200 °С. В интервале температур 210–370 °С можно выделить область сосуществования двух модификаций. На зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры в области существования одного структурного типа для всех твердых растворов наблюдаются два линейных участка с температурой перехода вблизи 700 °С. При сравнении подобных зависимостей для образцов, содержащих только висмут, а также висмут и железо, можно отметить практически параллельный ход в температурном интервале 30–650 °С и совпадение при 650–1000 °С (рис. 3). Для недопированного манганита лантана авторами [20] также обнаружены две области изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры. Они связывают это с тем, что при повышении температуры избыточная кислородная нестехиометрия манганитов уменьшается за счет выделения кислорода. Следовательно, расширение элементарной ячейки на этом участке обусловлено не только термическим фактором, но и уменьшением содержания кислорода в ячейке. Такое явление часто называют изотермическим или химическим расширением, вызванным изменением концентрации дефектов в кристалле. Для доказательства избытка кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ при комнатной температуре методом окислительно-восстановительного титрования получены данные по кислородной нестехиометрии оксидов. Индекс кислородной нестехиометрии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ является положительной ве-

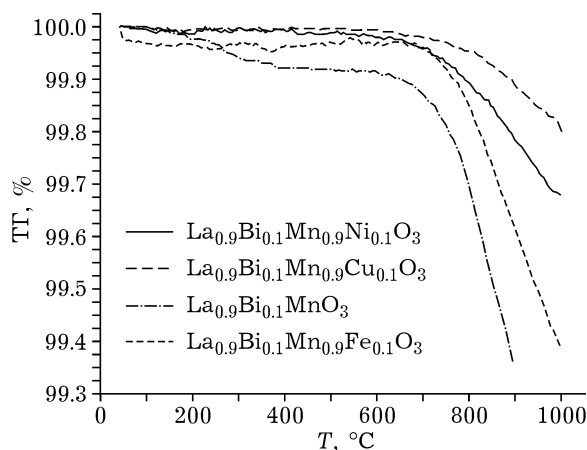


Рис. 4. Термогравиметрические кривые $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$

личной ($\delta = 0.15$), что указывает на присутствие в образцах марганца в степени окисления +4. Потеря кислорода исследованными образцами при температуре выше 650–700 °С зафиксирована методом ТГ (рис. 4). Убыль массы для матричного образца и железосодержащих составов составляет примерно 0.6 %. Исходя из аналогичного хода зависимостей убыли массы, линейного размера и параметров элементарной ячейки с температурой, сближения параметров элементарной ячейки $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ в области выше 650 °С, можно предположить стабилизацию валентного состояния марганца (+3) при замене части его атомов в соответствующих позициях кристаллической структуры на ион железа (+3) аналогичного размера и стабильной валентности [13, 14]. Кроме того, очевидно отсутствие заметного влияния на нестехиометрию образцов по сравнению с замещенным только висмутом манганитом лантана. Для никельсодержащих образцов потеря массы меньше и составляет 0.25–0.3 % при 900 °С, для медьсодержащих – 0.15 % при 900 °С. Никель и медь в исходных оксидах имеют меньшую степень окисления (+2), поэтому для сохранения электронейтральности структуры при замещении возможно повышение степени окисления марганца до +4, а ионов меди и никеля до +3, что, в свою очередь, приводит к уменьшению кислородной сверхстехиометрии образцов. Такое предположение согласуется с результатами исследования замещенного только медью манганита лантана [12].

Для изучения морфологии поверхности образцов и оценки влияния типа допанта на структуру формируемых брикетов использована растровая электронная микроскопия. Все образцы пористые, однофазные, гомогенные. Средний размер зерен спеченной керамики составляет порядка 3–10 мкм. Параметры поверхности брикетов и размер частиц не зависят от типа заместителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены образцы на основе висмутсодержащего манганита лантана, замещенного железом, никелем и медью по подрешетке марганца в исследуемом концентрационном интервале. Структура полученных соединений зависит от типа допанта и степени замещения и изменяется от ромбической к ромбоэдрической. Исследована термическая устойчивость полученных серий образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.1039.2014/К) и РФФИ (проекты № 13-03-00597, № 14-03-92605).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Menzler N. H., Tietz F., Uhlenbruck S., Buchkremer H. P., Stöver D. // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 3109–3135.
- Tanaka H., Misono M. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2001. Vol. 5. P. 381–387.
- Atou T., Chiba H., Ohoyama K., Yamaguchi Y., Syono Y. // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 145. P. 639–642.
- Shannon R. D. // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. 32. P. 751–767.
- Zhao Y. D., Park J., Jung R.-J., Noh H.-J., Oh S.-J. // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2004. Vol. 280. P. 404–411.
- Troyanchuk I. O., Mantytskaja O. S., Szymczak H., Shvedun M. Yu. // *Low Temperature Physics.* 2002. Vol. 28(7). P. 569–573.
- Ogawa T., Sandhu A., Chiba M., Takeuchi H., Koizumi Y. // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2005. Vol. 290–291. P. 933–936.
- Kaymieva O. S., Morozova M. V., Buyanova E. S., Mikhailovskaya Z. A., Petrova S. A., Tarakina N. V. // *ESC Transactions.* 2015. Vol. 68(1). P. 977–985.
- Minh N. V., Kim S.-J., Yang I.-S. // *Physica.* 2003. Vol. 327. P. 208–210.
- Wold A., Arnett R. J., Goodenough J. B. // *J. Appl. Physics.* 1958. Vol. 29(3). P. 387–389.
- Porta P., De Rossi S., Faticanti M., Minelli G., Pettiti I., Lisi L., Turco M. // *J. Solid State Chemistry.* 1999. Vol. 146. P. 291–304.
- Petrov A. N., Zuev A. Yu., Tikhonova I. L., Voronin V. I. // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 129(1–4). P. 179–188.
- Long Zh., Wu X.-Sh. // *Chinese Phys. B.* 2013. Vol. 22. P. 107806.
- Tong W., Zhang B., Tan Sh., Zhang Y. // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70. P. 014422.
- Kundu A. K., Jha V. K., Seikh Md. M., Chatterjee R., Mahendiran R. // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2012. Vol. 24. P. 255902.
- Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release, 2013.
- Diffraction Plus: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstrae 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
- Rodriguez-Carvajal J. // *Physica B: Condensed Matter.* 1993. Vol. 192. P. 55–69.
- Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.
- Miyoshi S., Kaimai A., Matsumoto H., Yashiro K., Nigara Y., Kawada T, Mizusaki J. // *Solid State Ionics.* 2004. Vol. 175. P. 383–386.

