

УДК 537.621:541.18.02

СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ОКСИДНОЙ КЕРАМИКЕ СОСТАВА $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) С УПРАВЛЯЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2024 г. А. В. Федорова^{a,*} (<https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>),

А. А. Селютин^b (<https://orcid.org/0000-0002-5467-5658>),

Н. А. Медзатый^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: avfedorova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Керамические образцы со структурой перовскита состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) получены методом стандартного твердофазного синтеза. При помощи рентгенофазового анализа исследованы процессы фазообразования образцов, определены параметры их элементарных ячеек. Магнитные и оптические свойства полученных образцов исследованы методами магнитной восприимчивости и спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что фазовый состав, а также магнитные и оптические свойства зависят от природы введенного парамагнитного элемента.

Ключевые слова: структура перовскита, магнитная восприимчивость, дифракция рентгеновских лучей, высокоэнтропийные системы

DOI: 10.31857/S0044457X24030105 EDN: YDZDCF

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 (А — большой электроположительный катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного металла, В — катион переходного металла) являются объектом неослабевающего интереса ученых на протяжении нескольких десятилетий из-за возможности получения материалов, обладающих практически важными свойствами [1, 2].

Идеальный перовскит имеет кубическую структуру ($Pm\bar{3}m$), в которой атом В находится в шестикординированном окружении, а атом А окружен двенадцатью соседними атомами [3]. Структура перовскита является толерантной к различного рода замещениям, которые на практике реализуются путем гомо- и гетеровалентного замещения в подрешетках А и/или В [4–6]. Отсутствие единой теории, объясняющей влияние замещающих элементов на физико-химические свойства допированных перовскитов, обусловлено тем, что поиск составов, обладающих практически важными свойствами, по-прежнему осуществляется эмпирически. При допировании таких структур возникает сложность с замещением атомов в двух катионных подрешетках.

Варьирование катионного состава перовскита позволило получить двойные перовскиты с общей формулой $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$, образованные в результате сложения перовскитных структур ABO_3 и $\text{A}'\text{B}'\text{O}_3$ [7–13]. Несмотря на достаточно простое представление двойного перовскита, изучение его структурных особенностей и физико-химических свойств представляет большую сложность для исследователей.

Все большее внимание привлекают многоэлементные высокоэнтропийные материалы [14–22], обладающие повышенной стабильностью по сравнению с обычными материалами [23]. Такие системы являются перспективными в качестве теплозащитных [24] и износостойких покрытий, термоэлектриков [25], катализаторов, аккумуляторов и др.

Среди огромного количества соединений со структурой перовскита особый интерес вызывают замещенные титанаты бария $\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [26, 27]. Известно, что кристаллическая решетка перовскита может претерпевать различного рода искажения при изменении температуры синтеза [28, 29], а также при допировании [30, 31]. В оксидной керамике наиболее часто стабилизируются кубическая,

тетрагональная и ромбическая кристаллические структуры BaTiO_3 [32–34]. Частичное замещение катионов бария или титана на атомы других элементов все чаще используется для получения материалов с различными электрическими [35], магнитными [36] и оптическими свойствами [37].

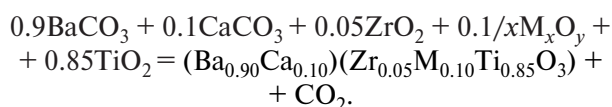
В настоящей работе исследовано фазообразование, а также магнитные и оптические свойства оксидной керамики на основе титаната бария состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), в которой часть атомов бария замещены на атомы кальция, а в подрешетку титана введены атомы циркония и переходных металлов (марганца, железа, кобальта).

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза (температуры, времени прокаливания) на фазовый состав оксидной керамики состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) со структурой перовскита, а также магнитных и оптических свойств образцов указанного состава, полученных при оптимальных условиях прокаливания шихты, необходимых для получения фазового состава, неизменного при дополнительном прокаливании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидной керамики состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) осуществляли твердофазным методом. В качестве исходных веществ использовали CaCO_3 (ч. д. а., >99%, CAS № 471-34-1, ГОСТ 4530-76), BaCO_3 (ч. д. а., >99%, CAS № 513-77-9, ГОСТ 4158-80), TiO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1317-80-2, ТУ 6-09-3811-79), ZrO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1314-23-4, ТУ 6-09-3923-75), MnO_2 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1313-13-9, ТУ 6-09-2962-78), Mn_2O_3 (ос. ч., 99.9%, CAS № 1317-34-6, ТУ 6-09-3364-78), Fe_2O_3 (ос. ч., 99.7%, CAS № 1309-37-1, ТУ 6-09-1418-78), Co_3O_4 (ос. ч., 99.99%, CAS № 1308-06-1, ТУ 6-09-1518-77). С целью удаления поверхностно адсорбированной воды все исходные вещества перед синтезом прокаливали при температуре 1073 К в течение 10 ч с промежуточной гомогенизацией в агатовой ступке, после чего осуществляли их идентификацию методом рентгенофазового анализа.

Расчет стехиометрических количеств исходных веществ осуществляли по уравнению твердофазной реакции:



Для получения сложного оксида состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, содержащего 10 мол. %

атомов марганца в позициях атомов титана, использовали эквимольную смесь оксидов марганца(III) и марганца(IV).

Рассчитанные количества исходных веществ взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0.0001 г. Смесь исходных веществ гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 ч. Полученную шихту прессовали с помощью пресс-формы из органического стекла в таблетки размером 0.5×0.5 см. Прокаливание таблетированных образцов осуществляли при атмосферном давлении в высокотемпературной печи Nabertherm HTC 03/15 (Германия) с контроллером B180 при температурах 1073 (24 ч), 1373 (10 ч) и 1723 К (10 ч). После каждого прокаливания проводили идентификацию полученных образцов методом рентгенофазового анализа, после чего полученные составы дополнительно прокаливали в течение 10 ч при температуре 1723 К с последующим фазовым анализом.

Полученные образцы подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометрах Bruker D2 Phaser с медным катодом ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ) и Rigaku Ultima IV с кобальтовым анодом. Идентификацию порошкограмм осуществляли с использованием базы PDF-2 2016.

Синтезированные образцы были проанализированы на содержание элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu). Анализ проводили в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана. В спектрах обнаружены только характеристические линии элементов, входящих в состав образцов. Характеристических линий других элементов не обнаружено. Концентрации атомов парамагнитных элементов соответствуют стехиометрическим количествам в пределах погрешности метода.

Магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея на трехчастотном магнетометре MFK1-FA. Измерения проводили в температурном диапазоне 80–293 К при рабочих частотах 1, 4 и 15 кГц.

Спектроскопию диффузного отражения осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в ресурсном центре “Методы анализа состава вещества” Санкт-Петербургского государственного университета. Спектр поглощения от чистой матрицы сульфата бария был вычтен из результирующего спектра.

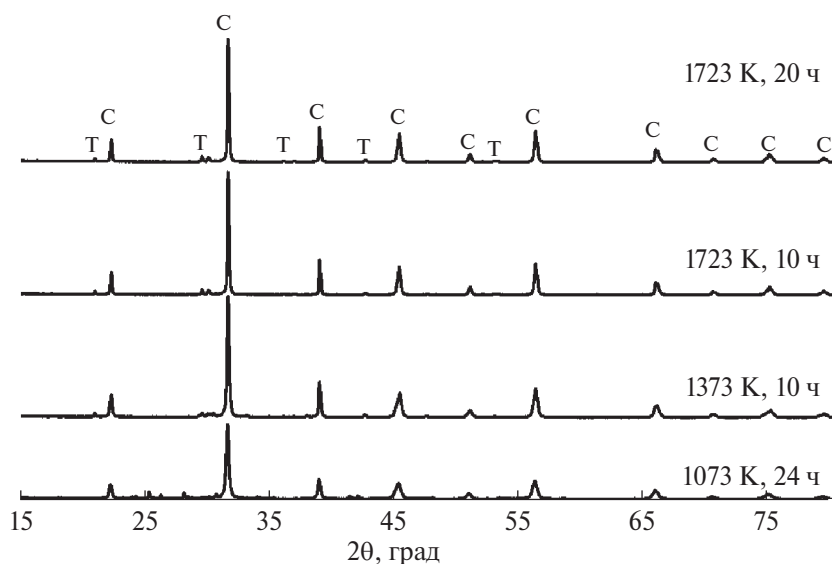


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Стандартным твердофазным синтезом получены образцы состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных в результате прокаливания при различных условиях (температуре и времени). Дифрактограмма образца, полученного прокаливанием шихты при 1073 К в течение 24 ч, соответствует дифрактограмме многофазного образца. Дифракционные максимумы основной фазы соответствуют кристаллической фазе кубического перовскита ($Pm\bar{3}m$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 01-070-9165) и обозначены на дифрактограмме буквой С. Примесные фазы соответствуют структурам анатаза ($I4_1/amd$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($P\bar{3}m1$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-084-1273), BaCO_3 ($Pm\bar{c}n$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 00-005-0378), ZrO_2 ($P121/c1$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-078-0047).

Мы видим на дифрактограмме образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученного в результате прокаливания шихты при температуре 1373 К в течение 10 ч, кристаллические фазы исходных веществ не обнаружены, что говорит о более полном протекании твердофазной реакции. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы, наблюдаемые при значениях $2\theta = 20.925^\circ, 29.281^\circ, 29.991^\circ, 34.893^\circ, 36.014^\circ, 47.477^\circ$, относятся к кристаллической фазе тетрагонального перовскита ($P4/mmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-075-2121)) и отмечены на дифрактограмме буквой Т.

Увеличение температуры (до 1723 К) и времени прокаливания шихты образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ практически не сказывается на его фазовом составе, на дифрактограммах обнаруживаются кристаллические фазы кубического и тетрагонального перовскита.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных керамическим методом синтеза при различных условиях прокаливания шихты. На дифрактограмме образца, прокаленного при температуре 1073 К (24 ч), присутствуют дифракционные максимумы нескольких кристаллических фаз. Основная фаза соответствует кубическому перовскиту ($Pm\bar{3}m$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 01-070-9165), остальные дифракционные максимумы — кристаллическим фазам анатаза ($I4_1/amd$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-076-8393), Ba_2FeO_4 ($Pmmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 00-023-1022), BaCO_3 ($Pm\bar{c}n$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-071-4900).

При увеличении температуры прокаливания до 1373 К количество примесных фаз уменьшается, и на дифрактограмме обнаруживаются фазы тетрагонального ($P4/mmm$) и ромбического ($Pbnm$) перовскита, а также небольшая примесь кристаллической фазы карбоната кальция ($Pbnm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-081-0562). Прокаливание шихты при температуре 1723 К в течение 10 ч приводит к стабилизации основной фазы, соответствующей тетрагональному перовскиту (Т, $P4/mmm$), а также к появлению гексагональной (Н, $P63/mmc$) и ромбической (R, $Pbnm$) модификаций. Дополни-

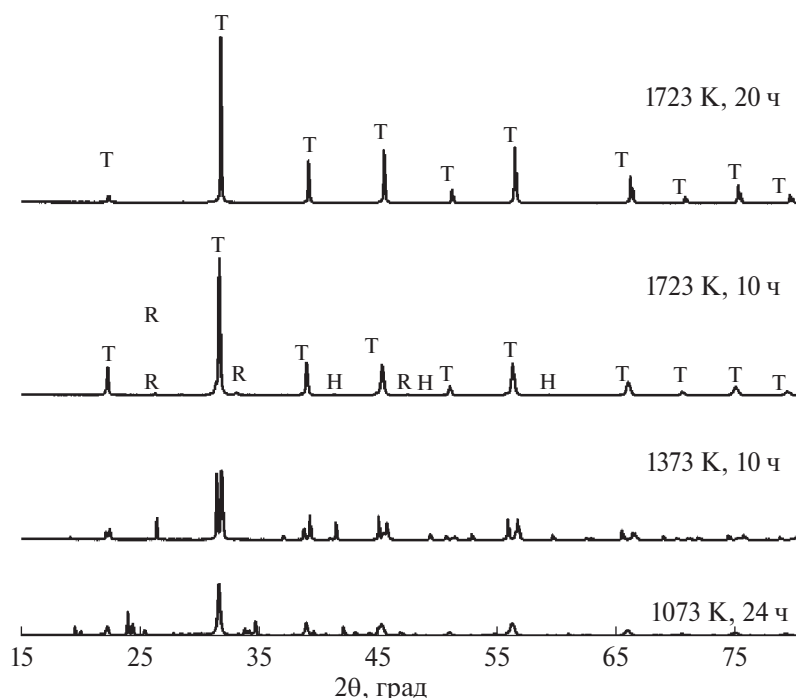


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

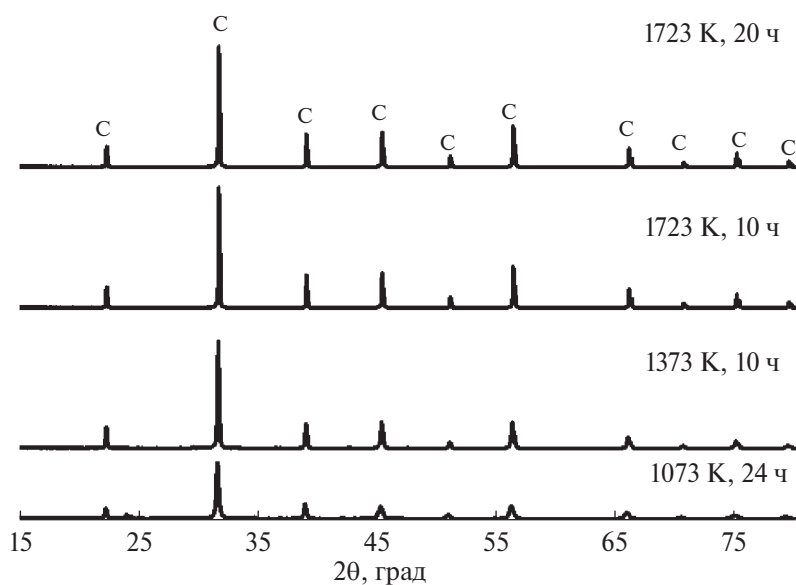


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом при различных условиях прокаливания шихты.

тельное прокаливание при 1723 К приводит к образованию однофазного образца со структурой тетрагонального перовскита.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, полученных керамическим методом с прокаливанием в различных условиях. При температуре прокаливания шихты 1073 К (24 ч) на дифрактограмме обнаруживаются дифракционные максимумы нескольких

кристаллических фаз: ромбического перовскита (*Amm2*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-083-8301), BaCO_3 (*Pmcn*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-071-4900), анатаза (*I41/amd*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 1-075-2547), $\text{Ba}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{26}$ (*C12/m1*, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-083-1459).

При увеличении температуры прокаливания шихты до 1373 К на дифрактограмме присутствуют дифракционные максимумы двух кристаллических

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным синтезом при прокаливании при температуре 1723 К и времени 20 ч

Параметр	Mn		Fe	Co
Фазовый состав	Кубический BaTiO_3	Тетрагональный BaTiO_3	Тетрагональный BaTiO_3	Кубический BaTiO_3
$V, \text{\AA}^3$	63.713	396.931	63.019	63.964
$a, \text{\AA}$	3.994	5.719	3.971	3.999
$c, \text{\AA}$	—	14.013	3.995	—

фаз — тетрагонального ($P4/mmm$, ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB), 01-075-2121) и кубического перовскита.

При прокаливании шихты при температуре 1723 К стабилизируется структура кубического перовскита ($Pm3m$). При этом фазовый состав образца не меняется при увеличении времени прокаливании до 20 ч.

Для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным методом синтеза при прокаливании при 1723 К в течение 20 ч, было выполнено уточнение параметров элементарной ячейки методом Ритвельда (табл. 1).

Замещение атомов титана на атомы марганца в $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ приводит к образованию двух кристаллических фаз перовскита — кубической и тетрагональной, тогда как при допировании атомами железа и кобальта стабилизируется только одна структура перовскита. Ионный радиус атомов [38] кобальта для КЧ = 6 составляет 0.745, 0.61 и 0.53 Å для двух-, трех- и четырехвалентного состояний атомов кобальта соответственно. При замещении атомов титана с ионным радиусом 0.605 Å на атомы циркония ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ Å}$) и атомы кобальта кристаллическая решетка перовскита не претерпевает существенных искажений и остается кубической при выбранном составе сложного оксида и условиях его синтеза. Введение в позиции атомов титана атомов железа и циркония приводит к уменьшению объема кристаллической решетки и ее трансформации в тетрагональную. Ионный радиус атомов железа составляет 0.645 и 0.585 Å для Fe^{3+} и Fe^{4+} соответственно. В случае марганецсодержащего образца наблюдается фазовое расслоение ($r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53 \text{ Å}$, $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.645 \text{ Å}$), что также может быть связано с проявлением эффекта Яна–Теллера.

Магнитные свойства

Для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), полученных стандартным твердофазным методом синтеза при прокаливании при температуре 1723 К (20 ч), были измерены значения магнитной восприимчивости. По экспериментально полученным значениям удельной магнитной вос-

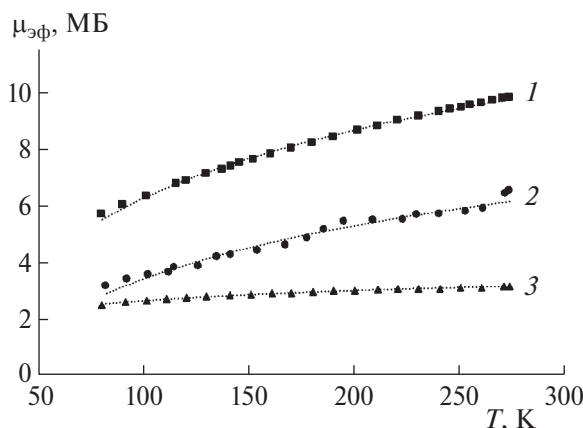


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$) от температуры для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (3).

приимчивости рассчитаны значения молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{М}}$), обратной величины магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{М}}$) и эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$). При расчете молярной магнитной восприимчивости учитывали диамагнитный вклад всех атомов, входящих в состав сложного оксида [39].

Для всех образцов обратная величина магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейса во всем исследованном температурном интервале: $\chi = C/(T - \Theta)$. Константа Вейса (Θ) для кобальтсодержащего образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ принимает отрицательное значение (–85 К), что говорит о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий дальнего порядка. Константа Вейса для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ имеет положительные значения (17 и 28 К), что свидетельствует о преобладании ферромагнитного взаимодействия дальнего порядка.

На рис. 4 представлена зависимость эффективного магнитного момента от температуры для исследованных сложных оксидов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Значения эффективного магнитного момента увеличиваются с ростом температуры для всех исследованных образцов, что говорит о на-

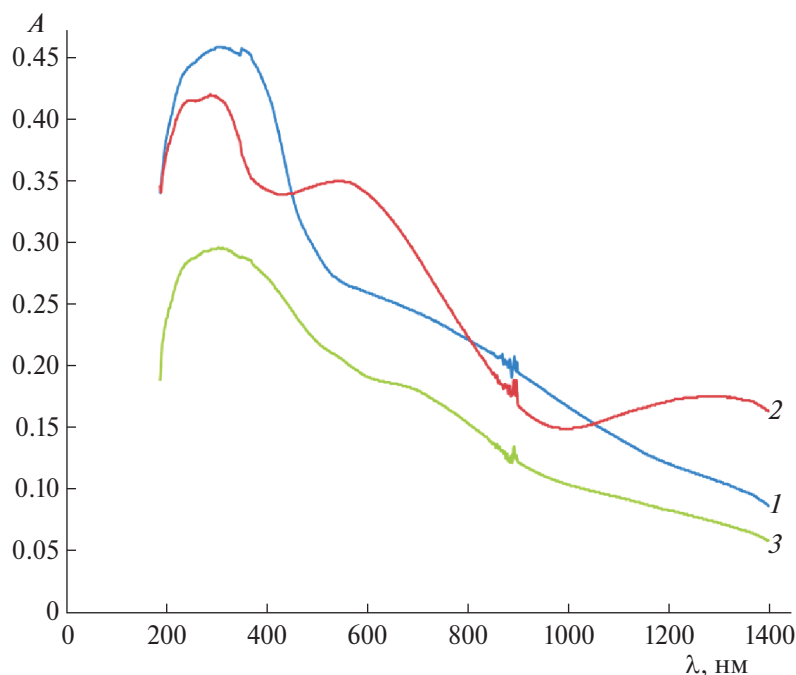


Рис. 5. Спектры диффузного поглощения образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (3).

личии обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристаллической решетке. В случае марганецсодержащего титаната экспериментальные значения эффективного магнитного момента изменяются от 3.13 до 6.54 МБ. Значения эффективного магнитного момента для одиночных атомов марганца Mn^{4+} и Mn^{3+} равны 3.87 и 4.92 МБ соответственно и не зависят от температуры. Полученные экспериментальные значения эффективного магнитного момента образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ можно объяснить образованием смешановалентного состояния атомов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и наличием между ними обменных взаимодействий, приводящих к увеличению магнитного момента с ростом температуры. Расчет значений эффективного магнитного момента для парамагнитных агрегатов из атомов марганца, проведенный в рамках модели Гейзенберга—Дирака—Ван Флека [40], и сопоставление полученных значений с экспериментальными данными по манганитам лантана со структурой перовскита [41, 42] показывают, что в структуре перовскита атомы марганца могут образовывать тримерные агрегаты $\text{Mn(III)—Mn(IV)—Mn(IV)}$ или $\text{Mn(III)—Mn(IV)—Mn(III)}$, для которых рассчитанные значения магнитного момента составляют 6.3 и 6.9 МБ соответственно.

В случае железосодержащего образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ экспериментально полу-

ченные значения эффективного магнитного момента изменяются от 5.72 до 9.90 МБ по мере увеличения температуры. Чисто спиновые значения эффективного магнитного момента для атомов железа составляют 5.92 и 4.90 МБ для Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Полученные экспериментально величины магнитного момента для исследованного образца можно объяснить стабилизацией атомов железа в трехвалентном состоянии с сильным антиферромагнитным обменом внутри магнитных агрегатов.

Значения эффективного магнитного момента для образца $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, содержащего атомы кобальта, увеличиваются от 2.50 до 3.13 МБ по мере роста температуры. Чисто спиновые значения магнитного момента для атомов Co^{3+} и Co^{2+} равны 4.90 и 3.87 МБ соответственно и, как и для образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, не позволяют описать экспериментально полученные значения. Столь низкие значения экспериментального магнитного момента можно объяснить вкладом антиферромагнитных обменных взаимодействий, вывод о наличии которых также согласуется с величиной константы Вейса.

Спектроскопия диффузного отражения

Для количественного описания спектров диффузного рассеяния была применена теория Кубелки—Мунка. Спектры диффузного рассеяния

были перестроены в координатах Таука: $(Ah\nu)^2$ от E , эВ. По самому низкоэнергетическому краю спектра последний прямолинейный участок был экстраполирован на ось абсцисс. По точке пересечения экстраполяции прямолинейного участка была определена ширина запрещенной зоны для синтезированных оксидов.

На рис. 5 и 6 представлены спектры диффузного поглощения и отражения исследованных образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$). Значения ширины запрещенной зоны составляют: 1.2 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$, 1.4 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ и 1.3 эВ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$. Полученные значения ширины запрещенной зоны очень близки к друг другу, что можно объяснить сходством кристаллических структур полученных сложных оксидов. Отличие в значениях ширины запрещенной зоны для образцов связано с изменением межатомного расстояния в кристаллической решетке из-за разницы ионных радиусов разнозарядных атомов переходных металлов — марганца, железа, кобальта.

Интересно сравнить полученные значения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов и незамещенных титанатов и цирконатов бария, имеющих разную структуру. Ширина запрещенной зоны BaTiO_3 составляет 1.67 и 1.73 эВ для кубической и тетрагональной структуры, тогда как для BaZrO_3 — 3.04 и 3.12 эВ. Таким образом, уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению со средним значением для титана и цирконата бария можно объяснить изменением параметров элементарной ячейки образцов в результате замещения атомов титана и циркония атомами переходных элементов (марганец, железо, кобальт). Интересно отметить, что тенденция изменения ширины запрещенной зоны при переходе от марганца к кобальту совпадает с тенденцией изменения средних кристаллических радиусов для атомов марганца, железа и кобальта для формальных степеней окисления +3 и +4 в высокспиновом состоянии (для марганца — 0.695 Å; для железа — 0.755 Å; для кобальта — 0.710 Å [38]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом стандартного твердофазного синтеза получены сложные оксиды со структурой перовскита состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$). Исследованы процессы фазообразования при различных условиях (температура и время) прокаливания шихты. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав образцов, полученных методом стандартного твердофазного синтеза, при

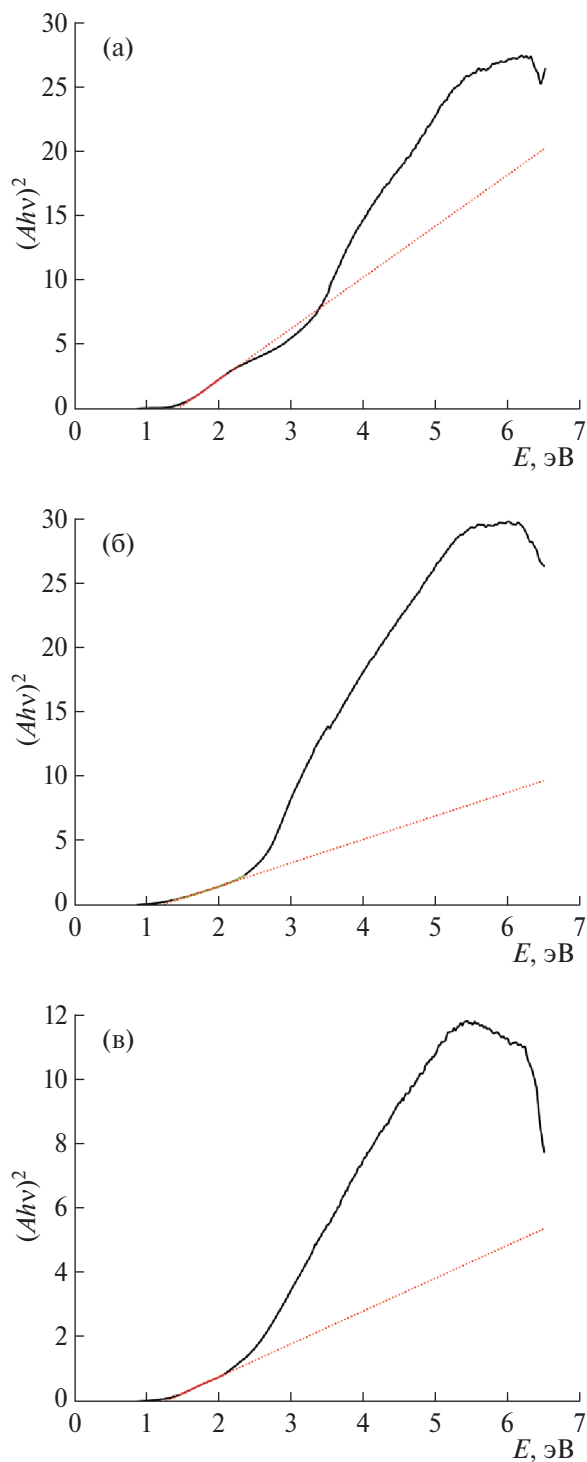


Рис. 6. Спектры диффузного отражения образцов: а — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (а); б — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (б); в — $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (в). E , эВ.

различных условиях термической обработки. Методом магнитной восприимчивости установлено, что в исследованных образцах существуют магнитно-связанные агрегаты из разновалентных атомов парамагнитного элемента с конкурирующими обмен-

ными взаимодействиями ферромагнитного и антиферромагнитного характера. Исследование оптических свойств выбранных составов показало, что ширина запрещенной зоны практически не меняется при замене атомов переходных элементов (марганец, железо, кобальт) в структуре перовскита.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества”, “Геомодель” научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Žužić A., Ressler A., Macan J. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 19. P. 27240.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>
2. Папынов Е.К., Белов А.А., Шичалин О.О. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 5. С. 592.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050135>
3. Goldschmidt V.M. // *Naturwissenschaften.* 1926. V. 14. № 21. P. 477.
<https://doi.org/10.1007/BF01507527>
4. Yang Y., Wang Y., Yang Z. et al. // *J. Power Sources.* 2019. V. 438. P. 22689.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226989>
5. Garg C., Roy D., Lonsky M. et al. // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.014437>
6. Chung S.Y., Kim I.D., Kang S.J. // *Nat. Mat.* 2004. V. 3. P. 774.
<https://doi.org/10.1038/nmat1238>
7. Hoang K. // *Phys. Rev. Mat.* 2017. V. 1. № 7. P. 075403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075403>
8. Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 6. С. 862.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060174>
9. Jiang S., Hu T., Gild J. et al. // *Scripta Mater.* 2018. V. 142. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
10. Biesuz M., Fu S., Dong J. et al. // *J. Asian Ceram. Soc.* 2019. V. 7. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1595931>
11. Witte R., Sarkar A., Kruk R. et al. // *Phys. Rev. Mat.* 2019. V. 3. P. 034406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>
12. Mao A., Xiang H., Zhang Z. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. № 1. P. 165884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165884>
13. Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Козин А.О. // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 3. С. 355.
14. Ren K., Wang Q., Shao G. et al. // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.006>
15. Zhao Z., Xiang H., Dai F.-Z. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 11. P. 2647.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.054>
16. Zhang K., Li W., Zeng J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 817.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153328>
17. Jiang S., Hu T., Gild J. et al. // *Scripta Mater.* 2018. V. 142. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
18. Sarkar A., Djenadic R., Wang D. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 2318.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
19. Biesuz M., Fu S., Dong J. et al. // *J. Asian Ceram. Soc.* 2019. V. 7. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1595931>
20. Sharma Y., Musico B.L., Gao X. et al. // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2. P. 060404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.060404>
21. Zhong Y., Sabarou H., Yan X. et al. // *Mater. Des.* 2019. V. 182. P. 108060.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108060>
22. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А. и др. // *Успехи химии.* 2022. Т. 91. № 6. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>
23. Oses C., Toher C., Curtarolo S. // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 295.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
24. Venkatesh G., Blessto B., Santhosh K.R. et al. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 314. Art. 653.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/314/1/012010>
25. Toher C., Oses C., Esters M. et al. // *MRS Bull.* 2022. V. 47. P. 194.
<https://doi.org/10.1557/s43577-022-00281-x>
26. Hao J., Bai W., Li W., Zhai J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 6. P. 1998.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x>
27. Mezzourh H., Belkhadir S., Mezzane D. et al. // *Phys. B.* 2021. V. 603. P. 412760.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412760>
28. Shankar J., Kumar A.S., Sudheer Kumar R.V. // *Ferroelectrics.* 2023. V. 606. № 1. P. 207.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2189837>

29. Селютин А.А., Ширкин А.Ю., Касаткин И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 3. С. 506.
30. Rani A., Kolte J. Gopalan P. // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. P. 442.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05523-y>
31. Liu R., Chen Z., Lu Z. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2377.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.018>
32. Chakraborty A., Liton M.N.H., Sarker M.S.I. et al. // Physica B: Condens. Matter. 2023. V. 648.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414418>
33. Shangguan M., Zhang X., Wang C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 15. P. 6883.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.038>
34. Derkaoui I., Achehboune M., Boukhoubza I. et al. // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 217. P. 111913.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111913>
35. Meng Y., Liu K., Zhang X. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 9. P. 5725.
<https://doi.org/10.1111/jace.18512>
36. Sherlin Vinita V., Sahaya Jude Dhas S., Suresh S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170251>
37. Wang S., Zhu T., Sabatini R. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34.
<https://doi.org/10.1002/adma.202207261>
38. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
39. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
40. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.
41. Федорова А.В., Чежина Н.В. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 6. С. 917.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19060099>
42. Федорова А.В., Чежина Н.В., Пономарева Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 135.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23010158>

SYNTHESIS AND PHASE FORMATION IN CERAMICS Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.05}M_{0.10}Ti_{0.85}O₃ (M = Mn, Fe, Co) WITH CONTROLLABLE MAGNETIC AND OPTICAL PROPERTIES

V. Fedorova^{a,*}, A. A. Selutin^b, and N. A. Medzaty^a

^a Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 199034 Russia

^b Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: avfi odorova@gmail.com

Ceramic samples with perovskite structure of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.05}M_{0.10}Ti_{0.85}O₃ (M = Mn, Fe, Co) were obtained by standard solid-phase synthesis methods. The processes of phase formation of samples by methods of X-ray phase analysis have been investigated, the parameters of unit cells have been determined. Magnetic and optical properties of the obtained samples were investigated by methods of magnetic susceptibility and diffuse reflection spectroscopy. It was found that the phase composition, as well as magnetic and optical properties depend on the nature of the introduced paramagnetic element.

Keywords: structure of perovskite, magnetic susceptibility, X-ray diffraction, high-entropy systems