

ЭПР Fe-, Mn-ДОПИРОВАННЫХ КЕРАМИК BiNbO_4 Лютоев В.П.¹, Жук Н.А.², Головатая О.С.²¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, vlutoev@geo.komisc.ru² СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия, nzhuck@mail.ru, oxana_1958@mail.ru

Соединение ортониобата висмута BiNbO_4 (висмутуколумбит) представляет интерес благодаря своим магнитным, микроволновым диэлектрическим и каталитическим свойствам. Оптимизация электрофизических свойств керамики достигается путем легирования соединения атомами переходных металлов. Структурное состояние потенциальных изо- и гетеровалентных замещений атомов ниобия и висмута переходными элементами во многих случаях не определено.

Нами методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены низкотемпературная орторомбическая ($\alpha\text{-BiNbO}_4$) и высокотемпературная триклинная ($\beta\text{-BiNbO}_4$) модификации ортониобата висмута, легированного оксидами Mn и Fe в пропорциях замещения атомов Nb, были изучены нами с использованием ЭПР. Твердые монофазные растворы $\text{BiNb}_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{O}_{4-\delta}$ ($0.003 \leq x \leq 0.06$) синтезированы по стандартной методике с использованием ступенчатого прокаливания при 650, 950 ($\alpha\text{-BiNbO}_4$) и 1100 °C ($\beta\text{-BiNbO}_4$).

Согласно данным ЭПР, примесные ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} в $\alpha\text{-BiNbO}_4$ в основном кластеризованы октаэдрических положениях атомов Nb. В спектрах ЭПР регистрируется полоса интегрального ферромагнитного резонанса с наложенной его тонкой структурой и следы линий от изолированных парамагнитных ионов. Хорошо разрешенные ориентационно-усредненные спектры ЭПР ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} были получены у триклинной $\beta\text{-BiNbO}_{4-\delta}$ фазы. Параметры спин-Гамильтониана

$$(H = g \times \mu \times \mathbf{B} \times \mathbf{S} + A \times \mathbf{S} \times \mathbf{I} + D \times O_2^{0/3} + E \times O_2^2)$$

ионов были определены методом моделирования спектров с использованием пакета EasySpin для среды программирования MathLab [Stoll & Schweiger, 2006].

Триклинная фаза BiNbO_4 имеет два типа октаэдрических положений Nb_{5+} , различающихся средней

длиной связи Nb–O. Однако из спектров ЭПР следует четыре типа локального окружения ионов Fe^{3+} . Две позиции Fe^{3+} с одинаковыми значениями $D=0.72 \text{ см}^{-1}$, но с разной степенью ромбического искажения $E/D=0.24$ и 0.17 были отнесены, соответственно, к двум октаэдрическим позициям Nb^{5+} с ближайшей кислородной вакансией. Пара дополнительных положений Fe^{3+} с меньшим значением $D=0.47 \text{ см}^{-1}$ и низким ромбическим искажением $E/D=0.12$ и 0.08 отнесены к тем же структурным положениям Nb^{5+} , но с удаленной кислородной вакансией. Позиции Nb^{5+} с большей средней длиной связи Nb–O заселены ионами Fe^{3+} ($E/D = 0.24, 0.12$) вдвое чаще, чем позиции с меньшей средней длиной связи ($E/D = 0.17, 0.08$). Аналогичное распределение по структурным позициям решетки $\beta\text{-BiNbO}_{4-\delta}$ было обнаружено также у ионов Mn^{2+} . Спектры ЭПР этого иона представляют собой суперпозицию индивидуальных спектров от Mn^{2+} в октаэдрических позициях с ромбическим и аксиальным искажением: $E/D=0.31$, $D=0.158 \text{ см}^{-1}$, $A(^{55}\text{Mn})=8.4 \text{ мТл}$ и $E/D \approx 0$, $D \approx 0.02 \text{ см}^{-1}$, $A(^{55}\text{Mn})=8.6 \text{ мТл}$.

Измеренные суммарные интегральные интенсивности спектров ЭПР изолированных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в структуре $\beta\text{-BiNbO}_{4-\delta}$ находятся в области насыщения и слабо зависят от концентрации легирующей добавки. Значительная часть примесных ионов в структуре ортониобата висмута находится в кластерной форме. Последняя в основном и определяет электрофизические характеристики керамик.

Работа выполнена в рамках НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600009-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178(1). P. 42–55.