

## Influence of alkaline earth metal atoms on magnetic properties of



N. A. Zhuk<sup>†,1</sup>, L. O. Karlova<sup>1</sup>, B. A. Makeev<sup>2</sup>

<sup>†</sup>nzhuck@mail.ru

<sup>1</sup>Syktvykar State University, 55 Oktyabrsky Av., Syktvykar, 167001, Russia

<sup>2</sup>Institute of Geology of Komi Scientific Center UB RAS, 54 Pervomaiskaya St., Syktvykar, 167982, Russia

Complex bismuth-containing oxides with a layered perovskite-like structure, called the Aurivillius phases, attracted the interest of researchers for their ferroelectric and oxygen-conducting properties. Bismuth niobates, described by the general formula  $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_9$  ( $M — \text{Ca, Sr, Ba}$ ), are among the most studied ferroelectrics in the numerous family of Aurivillius phases, where the number of perovskite layers in the  $[\text{MNb}_2\text{O}_7]^{2-}$  blocks between the bismuth-oxygen layers  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  equals two. Earlier studies of the magnetic dilution of iron-doped solid solutions of bismuth niobates revealed a number of features of the magnetic behavior of iron atoms that are atypical for other paramagnetic atoms. In order to continue the study of factors affecting the magnetic behavior of paramagnet atoms, this work is devoted to the influence of diamagnetic substituents on the character of interatomic interactions of iron atoms in  $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  solid solutions ( $M — \text{Ba, Sr, Ca}$ ). The study of the magnetic susceptibility of iron-doped solid solutions with a layered perovskite-like structure has established the influence of atoms of the second coordination sphere on the degree of aggregation and the nature of exchange interactions in the exchange-bound clusters containing Fe (III) atoms. We have shown that an increase in the radius and a weakening of the polarization properties of atoms of alkaline earth metals lead to an increase in the degree of aggregation of paramagnetic iron atoms and the intensification of the antiferromagnetic type of exchange in iron-doped clusters. In the  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  solid solutions, the exchange parameters and the distribution of clusters have been calculated depending on the iron content. It has been established that the values of the magnetic moment of iron atoms in solid solutions exceed of the pure spin values of Fe (III) due to the presence of exchange-bound aggregates of Fe (III) atoms with antiferro- and ferromagnetic exchange types.

**Keywords:** bismuth niobate, Aurivillius phases, magnetic susceptibility.

УДК: 541. 122: 538. 214

## Влияние атомов щелочноземельных металлов на магнитные



Жук Н. А.<sup>†,1</sup>, Карлова Л. О.<sup>1</sup>, Makeev Б. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сыктывкарский государственный университет, пр. Октябрьский, 55, Сыктывкар, 167001, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982, Россия

Интерес исследователей к сложным висмутсодержащим оксидам со слоистой перовскитоподобной структурой, так называемых фаз Ауривиллиуса, обусловлен обнаружением у данного типа соединений сегнетоэлектрических и кислородпроводящих свойств. Ниобаты висмута состава  $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_9$  ( $M — \text{Ca, Sr, Ba}$ ) являются одними из наиболее изученных сегнетоэлектриков в многочисленном семействе фаз Ауривиллиуса, для которых число перовскитных слоев в блоках  $[\text{MNb}_2\text{O}_7]^{2-}$  между висмута-кислородными слоями  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  равно двум. Проведенные ранее исследования магнитного разбавления железосодержащих твердых растворов гетеровалентного замещения ниобатов висмута выявили ряд особенностей магнитного поведения атомов железа нетипичных для других парамагнитных атомов. Настоящая работа является продолжением исследований факторов, влияющих на магнитное поведение атомов парамагнетика, и посвящена влиянию атомов второй координационной сферы на характер межатомных взаимодействий атомов железа в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $M — \text{Ba, Sr, Ca}$ ). На основании исследований магнитной восприимчивости железосодержащих твердых растворов со слоистой перовскитоподобной структурой установлено влияние атомов второй координационной сферы на степень агрегации и характер

обменных взаимодействий в обменносвязанных кластерах, содержащих атомы Fe(III). Показано, что с ростом радиуса и ослаблением поляризационных свойств атомов щелочноземельных металлов увеличивается степень агрегации парамагнитных атомов железа и интенсивность антиферромагнитного типа обмена в железосодержащих кластерах. Для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  рассчитаны обменные параметры и распределение кластеров в зависимости от содержания железа. Установлено, что завышенные значения магнитного момента атомов железа в твердых растворах, по сравнению с высоко спиновыми для Fe(III), обусловлены присутствием обменносвязанных агрегатов из атомов Fe(III) с антиферро-и ферромагнитным типом обмена.

**Ключевые слова:** ниобат висмута, фазы Ауривиллиуса, магнитная восприимчивость.

## 1. Введение

Неиссякаемый интерес исследователей к сложным висмутсодержащим оксидам со слоистой перовскитоподобной структурой обусловлен обнаружением у данного типа соединений сегнетоэлектрических и кислородпроводящих свойств [1]. Фазы Ауривиллиуса характеризуются высокими температурами Кюри, низкими темпами деградации остаточной поляризации и пьезоэлектрических свойств, низкой диэлектрической проницаемостью, что обуславливает их применение в качестве компонентов композитных пленочных систем для устройств обработки и долговременного хранения информации (FRAM), а также изготовление на их основе пьезо- и пироэлектрических преобразователей [2, 3]. В кристаллической структуре фаз Ауривиллиуса с общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ , чередуются флюоритоподобные  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и перовскитоподобные  $[A_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$  слои, в которых катионные позиции А с кубооктаэдрическим окружением занимают ионы большого радиуса ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ), а в октаэдрических позициях В размещаются высокозарядные катионы с малым радиусом ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) [4, 5]. Параметр  $m$  соответствует количеству слоев  $[A_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$  в перовскитоподобном блоке [1, 3]. Ниобаты висмута состава  $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_9$  ( $M$  — Ca, Sr, Ba) являются одними из наиболее изученных сегнетоэлектриков в многочисленном семействе фаз Ауривиллиуса [6–12], для которых число перовскитных слоев в блоках  $[\text{MNb}_2\text{O}_7]^{2-}$  между висмута-кислородными слоями  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  равно двум (Рис. S1, дополнительный материал). Ниобат бария-висмута  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$  является релаксорным сегнетоэлектриком с температурой Кюри 185°C (10 кГц) [8]. Кристаллическая структура ниобата бария-висмута описывается пространственной группой (пр. гр.  $I4/mmm$ , № 139) ( $a = b = 0.39362(1)$ ,  $c = 2.56582(7)$  нм) [9]. Температуры Кюри классических сегнетоэлектриков, ниобатов висмута-стронция и кальция, равны 440 и 940°C, соответственно, кристаллизуются они в орторомбической сингонии, пр. гр.  $A2_{1am}$  ( $a = 0.55193(3)$ ,  $b = 0.55148(3)$ ,  $c = 2.40857(6)$  нм,  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ) и ( $a = 0.54833(1)$ ,  $b = 0.54423(1)$ ,  $c = 2.48984(6)$  нм,  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ) [10–12].

В последнее время интерес исследователей сконцентрировался в направлении оптимизации электрофизических характеристик допированных слоистых перовскитоподобных оксидов как потенциальных магнитоэлектрических материалов, мультиферроиков [13–16]. Показано, что в  $\text{SrBi}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  увеличивается

диэлектрическая проницаемость и уменьшаются диэлектрические потери, температура Кюри снижается от 375 ( $x=0.2$ ) до 290°C ( $x=0.6$ ) [13]. Керамика  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_{2-x}(\text{W}_{2/3}\text{Cr}_{1/3})_x\text{O}_9$  ( $x=0.1$ ) отличается лучшими пьезоэлектрическими характеристиками ( $d_{33} \sim 15$  пКл/Н) и повышенной термической устойчивостью вплоть до температуры Кюри ( $T_c \sim 931^\circ\text{C}$ ) [14]. Керамика  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$  проявляет сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства [15], а при замещении атомов ниобия атомами железа повышается  $T_c$  от 437°C до 524°C. Проведенные ранее исследования магнитного разбавления железосодержащих твердых растворов ниобатов висмута [17–21], в том числе со слоистой перовскитоподобной структурой  $\text{Bi}_2\text{Ba}(\text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $m=2$ ) и  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  ( $m=1.5$ ) [18, 20, 21], выявили ряд особенностей магнитного поведения атомов железа. В частности, экспериментальные данные показали, что атомы железа (III) склонны к агрегации с образованием высококонкулярных кластеров не только с антиферромагнитным, но и ферромагнитным типом косвенного обмена, при распределении по катионным позициям отдают предпочтение менее искаженным октаэдрическим позициям атомов ниобия [19–21]. В данной работе представлены результаты исследования влияния атомов второй координационной сферы на характер межатомных взаимодействий атомов железа в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $M$  — Ba, Sr, Ca). Проведен теоретический расчет параметров обменного взаимодействия и распределения железосодержащих кластеров в составе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ .

## 2. Экспериментальная часть

Синтез трех серий твердых растворов сложных ниобатов висмута проведен стандартным керамическим методом из оксидов висмута (III), ниобия (V) и железа (III) квалификации “ос.ч.” с использованием оксида бария, карбонатов кальция или стронция при температуре 650, 750, 850, 950 и 1100°C в течение 50 часов с перешихтовкой препаратов на каждом этапе прокаливания. Фазовый состав исследуемых препаратов контролировали методами электронной сканирующей микроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan MIRA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение), параметры элементарной ячейки твердых растворов рассчитаны с использованием пакета программ CSD [22]. Количественное определение содержания железа в образцах твердых

растворов проведено методами атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр SPECTRO CIROS с индуктивно-связанной плазмой) с точностью 5% от индекса  $x$  в формуле твердого раствора и ЭДС-спектроскопии (Рис. S2). Измерения магнитной восприимчивости твердых растворов проведены в лаборатории магнетохимии СПбГУ по методу Фарадея в интервале температур 77–400 К при 16 фиксированных значениях температуры и значениях напряженности магнитного поля 7240, 6330, 5230 и 3640 Э.

### 3. Результаты и обсуждение

Исследованы три серии твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.06$ ),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.05$ ), близкие по размерам атомам ниобия (V) атомы железа (III) изоморфно замещают октаэдрические катионные позиции в перовскитоподобных слоях ( $R(\text{Nb(V)})_{\text{к.ч}=6} = 0.064$  нм;  $R(\text{Fe(III)})_{\text{к.ч}=6} = 0.0645$  нм) [23]. Методом рентгенофазового анализа подтверждены однофазность образцов твердых растворов и соответствие их структуры структуре соответствующего незамещенного ниобата висмута  $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_9$  ( $M$  — Ba, Sr, Ca) (Рис. 1).

В результате расчета параметров элементарных ячеек железосодержащих твердых растворов установлено, что с увеличением содержания железа параметры  $a$  и  $b$  незначительно уменьшаются, а параметр  $c$  возрастает: для  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$   $a = 0.5545$  нм,  $b = 0.5566$  нм,  $c = 2.5054$  нм ( $x = 0.005$ ) до  $a = 0.5517$  нм,  $b = 0.5537$  нм,  $c = 2.5072$  нм ( $x = 0.050$ ); для  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$   $a = 0.5545$  нм,  $b = 0.5538$  нм,  $c = 2.5639$  нм ( $x = 0.005$ ) до  $a = 0.5539$  нм,  $b = 0.5540$  нм,  $c = 2.5651$  нм ( $x = 0.060$ ); для  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$   $a = 0.5438$  нм,  $b = 0.5473$  нм,  $c = 2.4868$  нм ( $x = 0.005$ ) до  $a = 0.5435$  нм,  $b = 0.5472$  нм,  $c = 2.4886$  нм ( $x = 0.050$ ). Наблюдаемый характер

изменения параметров ячейки может быть связан с послойным заполнением катионных позиций атомами железа [18, 20].

По данным измерения магнитной восприимчивости образцов трех серий твердых растворов получены значения парамагнитных составляющих магнитной восприимчивости  $[\chi^{\text{пара}}(\text{Fe})]$  и значения эффективных магнитных моментов  $[\mu_{\text{эф}}(\text{Fe})]$  атомов железа в температурном интервале 77–400 К и для различных концентраций твердых растворов. Диамагнитные поправки введены с учетом магнитной восприимчивости ниобатов висмута  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$ , измеренных в том же температурном интервале.

Зависимость обратной величины молярной парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры для всех железосодержащих твердых растворов подчиняется закону Кюри-Вейсса в исследуемом температурном интервале. Для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  постоянная Вейсса для  $0.003 \leq x \leq 0.05$  принимает отрицательные значения в пределах от  $-45$  К ( $x = 0.01$ ) до  $-84$  К ( $x = 0.05$ ), что свидетельствует об антиферромагнитных обменных взаимодействиях между атомами железа. Отрицательные значения постоянной Кюри-Вейсса наблюдались и для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ( $M$  — Ba, Sr) [18, 20], что типично для обменных взаимодействий между парамагнитными атомами железа (III) в перовскитоподобных структурах. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости железа  $[\chi^{\text{пара}}(\text{Fe})]$  для трех серий твердых растворов (Рис. 2, 3) без особенностей и имеют вид характерный для разбавленных антиферромагнетиков.

Величина эффективного магнитного момента одиночных атомов железа, рассчитанная в результате экстраполяции концентрационных зависимостей величин  $[\chi^{\text{пара}}(\text{Fe})]$  на бесконечное разбавление трех серий

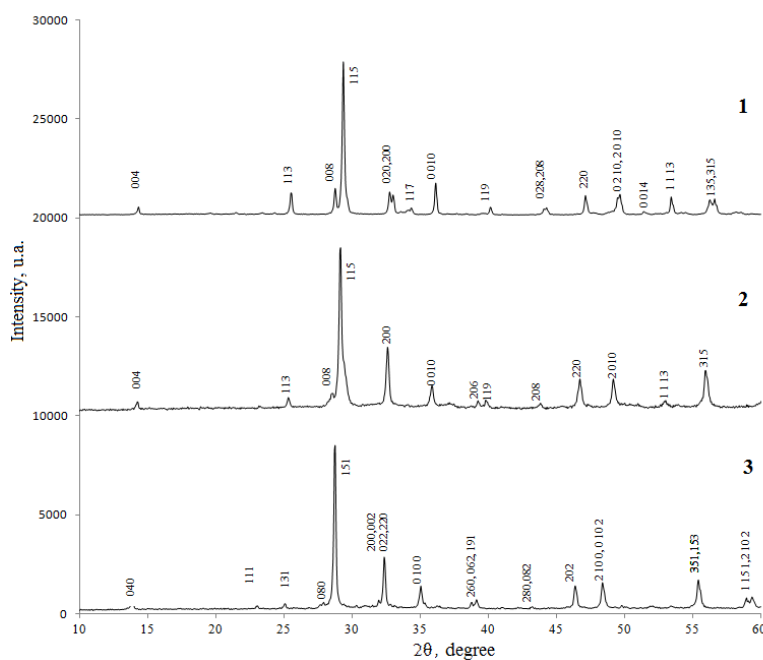
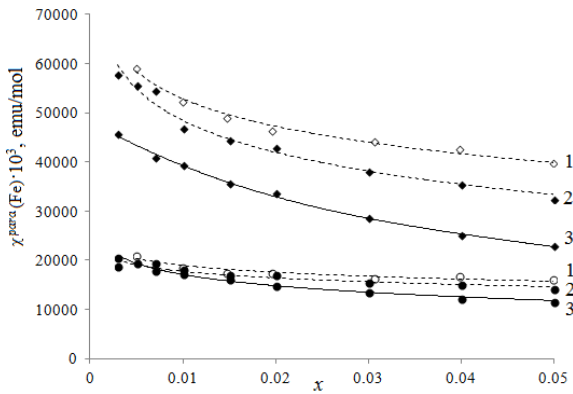
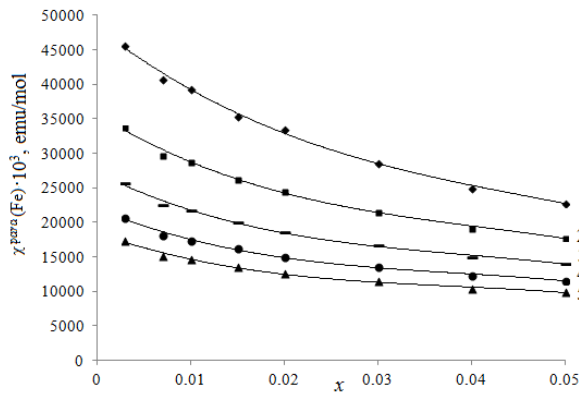


Рис. 1. Рентгенограммы железосодержащих твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{9-\delta}$  (1),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{9-\delta}$  (2) и  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{1.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{9-\delta}$  (3).  
Fig. 1. X-Ray patterns for solid solutions of  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{9-\delta}$  (1),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{9-\delta}$  (2) and  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{1.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{9-\delta}$  (3).



**Рис. 2.** Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (1, 1'),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (2, 2') и  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') при 90 К (1, 2, 3) и 260 К (1', 2', 3').

**Fig. 2.** Isotherms of paramagnetic component of magnetic susceptibility of solid solutions  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (1, 1'),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (2, 2') and  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') at 90 K (1, 2, 3) and 260 K (1', 2', 3').



**Рис. 3.** Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  при 90 К (1), 140 К (2), 200 К (3), 260 К (4) и 320 К (5).

**Fig. 3.** Isotherms of paramagnetic component of magnetic susceptibility of solid solutions  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  at 90 K (1), 140 K (2), 200 K (3), 260 K (4) and 320 K (5).

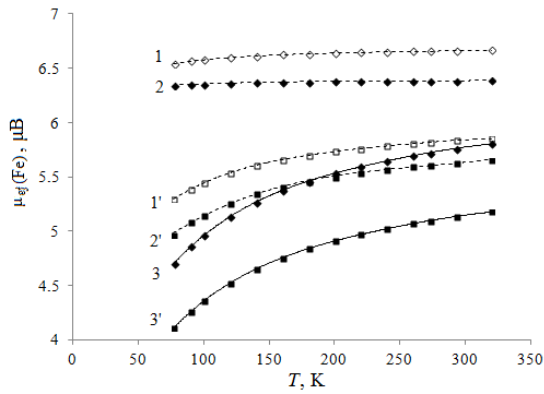
твердых растворов, изменяется от 7.35 МБ (90 К) до 7.50 МБ (320 К) ( $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ) и 6.95 МБ (90 К) до 6.72 МБ (320 К) ( $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ), от 6.06 МБ (90 К) до 6.97 МБ (320 К) ( $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ) (Табл. S1), что существенно превышает высокоспиновые значения для атомов железа ( $\mu_{\text{эф}} = 5.9$  МБ, терм  ${}^6\text{A}_{1g}$ ) и Fe(II) ( $\mu_{\text{эф}} = 4.9$  МБ,  ${}^5\text{T}_{2g}$ ). Принимая во внимание, что для атомов железа (III) завышение магнитного момента по отношению к высокоспиновому значению атомов Fe(III) не может быть вызвано ни спин-орбитальным взаимодействием, ни эффектами нулевого поля, остается предположить, что в сильно разбавленных растворах остаются обменносвязанные агрегаты или кластеры из атомов железа с антиферро- и ферромагнитным типом обмена [18, 20, 24, 25]. В целом, магнитный момент атомов железа в бесконечно разбавленных твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  ожидаемо меньше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Ba}(\text{Sr})\text{Nb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  [18, 20]. Как следует из данных Рис. 4 и 5, с ростом содержания

атомов железа (III) в твердых растворах трех серий антиферромагнитные взаимодействия усиливаются, что обусловлено увеличением числа и укрупнением ранее сформированных кластеров с общим антиферромагнитным типом обмена.

Примечательно, что изотермы магнитной восприимчивости твердых растворов (Рис. 2) расположились строго друг под другом в соответствии с уменьшением ионного радиуса и усилением поляризационных свойств атомов второй координационной сферы Ba-Sr-Ca.

По-видимому, атомы щелочноземельных металлов оказывают косвенное влияние на кластеризацию и интенсивность обменных взаимодействий между атомами парамагнетика [26]. Прежде всего, из-за размерного несоответствия атомов щелочноземельных металлов, существенны отличия в степени искажения координационного полиэдра и геометрических параметрах связи взаимодействующих парамагнитных атомов [6], установлено, что в ряду Ba-Sr-Ca возрастает степень искажения и угол наклона Nb-O полиэдров и, как следствие, отклонение угла связи от  $180^\circ$  в цепочке атомов Fe(III)-O-Fe(III), что должно приводить, согласно теории обменных каналов [26], к ослаблению антиферромагнитного и активации ферромагнитного взаимодействия, которое может реализоваться по каналам перекрестного обмена  $d_{x^2-y^2} \perp p_x \perp d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2} \parallel p_x \perp p_y \parallel d_{xy}$ ,  $d_{xy} \parallel p_y \perp p_z \parallel d_{xz}$ . Кроме того, атомы кальция, обладая меньшим ионным радиусом, сильнее, чем атомы стронция и бария, поляризуют орбитали кислорода, приводя к усилению ионности связи Fe-O, что также способствует усилению ферромагнитного обмена, несвязанного с перекрыванием орбиталей. Из вышесказанного следует, что одним из проявлений влияния атомов щелочноземельных металлов на характер обменных взаимодействий между парамагнитными атомами следует ожидать активизацию ферромагнитного взаимодействия и для кальцийсодержащих твердых растворов вклад ферромагнитного типа обмена должен быть максимальным. В действительности, слабый ферромагнитный обмен в кластерах из атомов железа (III) наблюдается лишь для разбавленных стронцийсодержащих твердых растворов ( $x \leq 0.003$ ) [20], между тем в кальцийсодержащих твердых растворах на протяжении всего концентрационного интервала проявляется совокупный антиферромагнитный обмен. Более того, кальцийсодержащие твердые растворы существенно уступают стронций- и барийсодержащим твердым растворам по величине магнитной восприимчивости (Рис. 2). Кажущееся противоречие разрешается тем, что помимо ферромагнитного вклада, атомы второй координационной сферы опосредованно влияют на степень кластеризации атомов парамагнетика. И судя по величинам магнитной восприимчивости твердых растворов и магнитного момента атомов железа (Рис. 3, 4), именно в кальцийсодержащих твердых растворах степень кластеризации ниже. По этой причине, на фоне низкой кластеризации атомов железа, увеличение вклада ферромагнитного типа в общий характер обмена становится несущественным. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что влияние





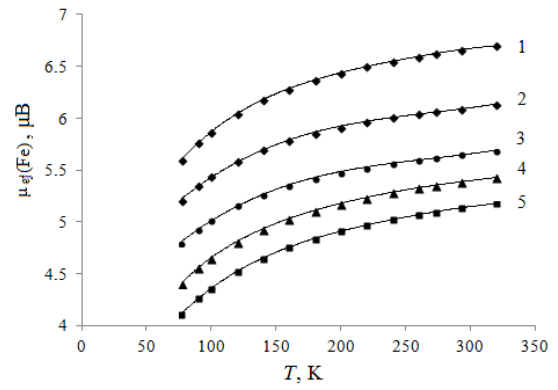
**Рис. 4.** Температурные зависимости эффективного магнитного момента атомов железа в  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (1, 1'),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (2, 2') и  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') при  $x=0.005$  (1, 2, 3) и  $0.04$  (1', 2', 3').

**Fig. 4.** Temperature dependences of magnetic moment of iron atoms in  $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (1, 1'),  $\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (2, 2') and  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') at  $x=0.005$  (1, 2, 3) and  $0.04$  (1', 2', 3').

атомов второй координационной сферы сказывается, в основном, на степени кластеризации и интенсивности обменных взаимодействий между атомами железа (III). С учетом вышеизложенного, основной причиной дифференциации изотерм магнитной восприимчивости твердых растворов является различная степень агрегации и интенсивность обменных взаимодействий между атомами железа в твердых растворах, обусловленные разной степенью ионности связи Fe-O.

С целью моделирования кластерного состава в  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  в зависимости от содержания атомов железа (III) выполнен теоретический расчет магнитной восприимчивости и сопоставление полученных значений с экспериментальными.

Расчет экспериментальных зависимостей  $\chi^{\text{пара}}(\text{Fe})$  от концентрации твердых растворов проведен в рамках модели разбавленного твердого раствора, согласно которой магнитная восприимчивость определяется как сумма вкладов от одиночных парамагнитных атомов и их обменносвязанных агрегатов из атомов Fe (III). При выводе расчетной формулы приняты во внимание температурная зависимость и превышение магнитного момента атомов железа в кальцийсодержащем твердом растворе по сравнению с высокоспиновым значением, экспериментальные исследования ЭПР в  $\text{Bi}_2\text{Ba}(\text{Ca})\text{Nb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ , согласно которым в спектрах ЭПР твердых растворах присутствуют две линии с  $g=4.3$  и  $g\sim 2.1-2.0$ , отвечающая за кластерную форму  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако, при одинаковом содержании железа в барийсодержащих твердых растворах, в отличие от кальцийсодержащих, доминирует кластерная форма Fe(III), широкая полоса которой с  $g\sim 2.1-2.0$  превосходит по интенсивности линию 4.3. На основании такого отличия сделано заключение о том, что в кальцийсодержащих твердых растворах большая доля ионов железа (III) находится в изолированном состоянии по сравнению с барийсодержащими твердыми растворами. В связи с этим, формула для расчета парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости атомов



**Рис. 5.** Температурные зависимости эффективного магнитного момента атомов железа в  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') при  $x=0.003$  (1),  $0.01$  (2),  $0.02$  (3),  $0.03$  (4) и  $0.04$  (5).

**Fig. 5.** Temperature dependences of magnetic moment of iron atoms in  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  (3, 3') at  $x=0.003$  (1),  $0.01$  (2),  $0.02$  (3),  $0.03$  (4) and  $0.04$  (5).

железа представляет собой сумму вкладов магнитной восприимчивости мономеров, димеров и тримеров с антиферро- и ферромагнитным типом взаимодействия:

$$\chi_{\text{расч}}^{\text{пара}}(\text{Fe}) = a_{\text{Fe(III)}}^{\text{мон}} \chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{мон}} + a_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(ф)}} \chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(ф)}} + a_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(а)}} \chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(а)}} + a_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(ф)}} \chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(ф)}} + a_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(а)}} \chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(а)}} \quad (1-2).$$

Здесь  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{мон}}$ ,  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(ф)}}$ ,  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(а)}}$ ,  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{тетр(а)}}$ ,  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(ф)}}$ ,  $a_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(а)}}$  — доли мономеров, димеров, и тримеров из атомов железа (III) с ферро — и антиферромагнитным типом взаимодействия,  $\chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{мон}}$ ,  $\chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(ф)}}$  и  $\chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{дим(а)}}$ ,  $\chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(ф)}}$  и  $\chi_{\text{Fe(III)}}^{\text{трим(а)}}$  — магнитная восприимчивость мономеров, димеров и тримеров с ферро-и антиферромагнитным обменом. В формуле (1) независимыми параметрами являются доли кластеров с ферро- и антиферромагнитным типом взаимодействия, а также неявно входящие в формулу параметры ферро — и антиферромагнитного обмена между атомами железа (III) в димерах и тримерах. Формулы для расчета магнитной восприимчивости димеров и тримеров по модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека [24] и согласования рассчитанных и экспериментальных значений магнитной восприимчивости твердых растворов приведены в работах [18,19].

Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  получено при значениях параметра антиферромагнитного обмена в димерах  $J_{\text{дим}} = -52 \text{ см}^{-1}$  и в тримерах  $J_{\text{трим}} = -41 \text{ см}^{-1}$ ; ферромагнитного —  $J_{\text{дим}} = 57 \text{ см}^{-1}$  и в тримерах  $J_{\text{трим}} = 47 \text{ см}^{-1}$ , сопоставление экспериментальных и теоретических значений магнитной восприимчивости твердых растворов приведено в Табл. S2, Рис. S3. Величины параметров обменного антиферромагнитного взаимодействия между атомами железа (III) в кластерах в  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$  меньше, чем для барий- и стронцийсодержащих твердых растворов со слоистой перовскитоподобной

структурой [14,16], что подтверждает вывод о влиянии характера связи Fe-O и геометрических искажений структуры на интенсивность обменных взаимодействий. Более того, железосодержащие кластеры в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-8}$  представлены лишь димерами и тримерами, в отличие от барий — и стронцийсодержащих твердых растворов. Таким образом, увеличение доли мономеров Fe (III) и снижение нуклеарности кластеров в кальцийсодержащих твердых растворах свидетельствует о влиянии атомов второй координационной сферы на степень агрегации парамагнитных атомов железа (III) в слоистых перовскитоподобных структурах.

#### 4. Заключение

Природа атомов второй координационной сферы в твердых растворах со слоистой перовскитоподобной структурой оказывает косвенное влияние на эффекты ближнего порядка: на интенсивность межатомных взаимодействий в пределах железосодержащих кластеров и степень агрегации парамагнитных атомов. Уменьшение ковалентности связи Fe (III)-O в ряду твердых растворов, содержащих атомы Ba-Sr-Ca, приводит к ослаблению антиферромагнитных взаимодействий и снижению степени кластеризации атомов железа. Для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{CaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-8}$  установлено присутствие железосодержащих кластеров, рассчитаны распределение и параметры обменного взаимодействия в димерах и тримерах с антиферро- и ферромагнитным типом обмена в зависимости от содержания железа.

#### Дополнительный материал/Supplementary Material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com))./The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com)).

Благодарность/Acknowledgements. Авторы благодарны сотрудникам лаборатории магнетохимии Института химии СПбГУ (рук. д. х. н., проф. Чежина Н. В.) за предоставленную возможность проведения измерений магнитной восприимчивости образцов  $\text{Bi}_2\text{MnNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_9$  (M — Ba, Sr, Ca) методом Фарадея./The authors are grateful to the staff of the Laboratory of Magnetochemistry of the Institute of Chemistry, St. Petersburg State University (Prof. Chezhina N. V.) for the opportunity to make measurements of the magnetic susceptibility of  $\text{Bi}_2\text{MnNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_9$  (M — Ba, Sr, Ca) using the Faraday method.

#### Литература/References

- G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya. Soviet Physics Solid State. 3, 651 (1961). (in Russian) [Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская. Физика твердого тела. 3, 651 (1961).]
- H. Yan, H. Zhang, R. Uvic et al. Adv. Mater. 17, 1261 (2005). [Crossref](#)
- V. A. Isupov. Ferroelectrics. 189, 211 (1996). [Crossref](#)
- K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H.-C. Loye. Sol. St. Ion. 82, 215 (1995). [Crossref](#)
- B. J. Kennedy, Q. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota, K. Kato. J. Sol. St. Chem. 181, 1377 (2008). [Crossref](#)
- Ismunandar, B. J. Kennedy, B. J. Kennedy, Gunawan, Marsongkohadi. J. Sol. St. Chem. 126, 135 (1996). [Crossref](#)
- T.-C. Chen, C.-L. Thio, S. B. Desu. J. Mater. Res. 12, 2628 (1997). [Crossref](#)
- H. Chung, C. Yang, Y. Chung. Key Eng. Mater. 336–338, 188 (2007). [Crossref](#)
- M. Adamczyk, Z. Ujma, M. Pawetczyk. J. Mater. Sci. 41, 5317 (2006). [Crossref](#)
- S. M. Blake, M. J. Falconer, M. McCreedy. J. Mater. Chem. 7 (8), 1609 (1997). [Crossref](#)
- S. Huang, C. Feng, L. Chen, X. Wen. Sol. St. Comm. 133, 375 (2005). [Crossref](#)
- H. X. Yan, H. T. Zhang, R. Uvic. Adv. Mater. 17, 1261 (2005). [Crossref](#)
- M. Afqir, A. Tachafine, D. Fasquelle, M. Elaammani, J.-C. Carru, A. Zegzouti, M. Daoud. Appl. Phys. A. 124, 83 (2018). [Crossref](#)
- Z. Chen, L. Sheng, X. Li, P. Zheng, W. Bai, L. Li, J. Cui. Ceram. Intern. 45, 6004 (2018). [Crossref](#)
- Y. Shi, Y. Pu, Q. Zhang, J. Li. Ceram. Intern. 44, S61 (2018). [Crossref](#)
- X. Xing, F. Cao, Z. Peng, Y. Xiang. Ceram. Intern. 44, 17326 (2018). [Crossref](#)
- N. A. Zhuk, V. P. Lutoev, V. A. Belyy et al. Phys. B: Cond. Mater. 552, 142 (2019). [Crossref](#)
- N. A. Zhuk, N. V. Chezhina, V. A. Belyy et al. J. Magn. Magn. Mater. 469, 574 (2019). [Crossref](#)
- N. A. Zhuk, L. S. Feltsinger, N. V. Chezhina et al. Letters on Materials. 8, 282 (2018). [Crossref](#)
- N. A. Zhuk, N. V. Chezhina, V. A. Belyy et al. J. Magn. Magn. Mater. 451, 96 (2018). [Crossref](#)
- N. A. Zhuk, N. V. Chezhina, V. A. Belyy et al. Letters on Materials. 7, 402 (2017). [Crossref](#)
- L. G. Akselrud, Y. N. Gryn, P. Zavalij Yu. Thes. Rep. XII Eur. Crystallogr. Meet. Moscow (1989) p. 155.
- R. D. Shannon. Acta Crystallogr. A. 32, 751 (1976). [Crossref](#)
- Yu. V. Rakitin. Introduction to magnetochemistry. The method of static magnetic susceptibility in chemistry. Moscow, Nauka (1980) 302 p. (in Russian) [Ю. В. РАКИТИН. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. Москва, Наука (1980) 302 с.]
- D. B. Goodenough. Magnetism and the Chemical Bond. Moscow, Metallurgiya (1968) 328 p. (in Russian) [Д. Б. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Москва, Металлургия (1968) 328 с.]
- N. V. Chezhina, A. V. Fedorova. Russ. J. Gen. Chem. 84, 2382 (2014). [Crossref](#)