УДК 538.913

СТРУКТУРА И ЭПР НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ KNb_{1-x}Fe_xO₃

И.С. Головина¹, В.Е. Родионов¹, С.А. Хайнаков², В.В. Литвиненко³

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины 03028, Киев, 28, пр.Науки, 41 ²Университет Овиедо 33006 Овиедо, Испания ³Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины 61002, Харьков, ул. Чернышевского, 28, а/я 8812 *E-mail: rodionov@isp.kiev.ua* Received April 20, 2013, accepted May 16, 2013

Методами ренгеновского дифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса исследованы соединения системы $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ (при 0,01 < x < 0,8), синтезированные по методу окисления металла в среде расплавленных нитратов с добавлением КОН. Установлены область гомогенности и предел растворимости железа. По данным РДА, в составах с x>0,2 наряду с твердым раствором образуется примесная фаза α -Fe₂O₃. В спектрах ЭПР уже при x=0,05 регистрируется сигнал ферромагнитного поглощения при g=2,004, который предположительно также относится к α -Fe₂O₃. В составах с x=0,1 и выше возникает еще один сигнал ферромагнитной природы при g ≈15, возможно относящийся к образованию кластеров α -Fe.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ниобат калия, нанопорошки, фазовый состав, электронный парамагнитный резонанс

СТРУКТУРА ТА ЕПР НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ KNb_{1-X}Fe_XO₃

І.С. Головіна¹, В.Є. Родіонов¹, С.А. Хайнаков², В.В. Литвиненко³

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

03028, Київ, 28, пр.Науки, 41

²Університет Овієдо, 33006 Овієдо. Іспания

³Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України

61002, Харків, вул. Чернишевського, 28, а/с 8812

Методами рентгенівського дифракційного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та електронного парамагнітного резонансу досліджено сполуки системи $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ (при 0,01 < x < 0,8), синтезовані за методом окислення металів в середовищі розплавлених нітритів з додаванням КОН. Встановлені область гомогенності та границі розчинності заліза. За даними РДА, в сполуках з x>0,2 разом з твердим розчином утворюється домішкова фаза α -Fe₂O₃. В спектрах ЕПР вже при x=0,05 реєструється сигнал феромагнітного поглинання при g=2,004, який можливо також зумовлений наявністю α -Fe₂O₃. В сполуках з x=0,1 та вище виникає ще один сигнал феромагнітної природи при $g \approx 15,$ який можливо зумовлений утворенням кластерів α -Fe.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ніобат калію, нанопорошки, фазовий склад, електронний парамагнітний резонанс

THE STRUCTURE AND EPR OF THE LOWSIZE POWDERS KNb_{1-X}Fe_XO₃

I.S. Golovina¹, V.E. Rodionov¹, S.A. Khaynakov², V.V. Lytvynenko³

¹V.E. Lashkaryov Institute of semiconductor physics NAS of Ukraine

03028, Kyiv, 28, np.Nauky, 41

²University of Oviedo

33006 Oviedo, Spain

³Institute of electrophysics and radiation technologies NAS of Ukraine

61002, Kharkiv, Chernyshevskiy str. 28, p.o. box 8812

The compounds of $\text{KNb}_{1-x}\text{Fe}_xO_3$ system (at 0.01 < x < 0.8), synthesized by a technique of oxidation of metal in molten potassium nitrate with the addition of potassium hydroxide, have been investigated by means of XRD, SEM and EPR methods. Homogeneity range and solubility limit of iron have been established. The XRD data showed that in the compositions with x>0.2, in addition to the solid solution, an impurity phase α -Fe₂O₃ is emerged. In the EPR spectra even at x=0.05, a ferromagnetic resonance signal at g=2.004 is registered, which presumably also corresponds to α -Fe₂O₃ phase. In the compositions with x=0.1 and above, another ferromagnetic signal at g ≈15 arises, which may corresponds to the formation of α -Fe clusters.

KEY WORDS: potassium niobate, nanopowders, phase composition, electron paramagnetic resonance

В настоящее время ведутся интенсивные исследования материалов, которые могут заменить свинецсодержащие соединения. Особое внимание среди таких материалов уделяется ниобату калия (KNbO₃). Ниобат калия является сегнетоэлектриком с точкой Кюри $T_c=425^{\circ}C$, претерпевающим еще два структурных перехода: из тетрагональной в орторомбическую при 225^oC и из орторомбической в ромбоэдрическую при $-10^{\circ}C$ [1]. Благодаря высоким электрооптическим и нелинейным оптическим коэффициентам, а также хорошим пьезоэлектрическим параметрам, ниобат калия уже нашел применение в оптоэлектронике и электронной технике [2-6]. Улучшению некоторых важных характеристик способствовало легирование. Так, авторами работ © Golovina I.S., Rodionov V.E., Haynakov S.A., Lytvynenko V.V., 2013 [7,8] получено увеличение параметров фоторефракции при добавлении в монокристаллы ниобата калия марганца и/или кобальта. А при легировании кристаллов одновременно Mn и Rb, а также Fe и Rb достигнуто уменьшение времени оптического отклика в 3-10 раз [9]. Для улучшения пьезоэлектрических параметров керамические образцы KNbO₃ легировались лантаном, железом, марганцем [10-14].

Однако приобретение новых свойств материала возможно также с помощью уменьшения размера кристаллитов до (суб)микро- и наноуровня. В этом случае проявляются эффекты, связанные с влиянием поверхности. Недавно нами были получены наноразмерные порошки ниобата калия, синтезированные методом окисления металла в среде расплавленных нитратов с добавлением КОН. Обнаружены размерные эффекты, состоящие в смещении температур фазовых переходов, а также в уширении температурных интервалов переходов [15]. От дополнительного легирования низкоразмерного сегнетоэлектрика магнитной примесью можно ожидать получение новых эффектов и свойств этого материала.

В настоящей работе исследованы порошки ниобата калия, легированного железом по указанной выше методике синтеза. Поскольку эта технология впервые использована для данного материала, необходимо было установить область гомогенности, т.е. предел растворимости железа. Целью работы являлось определение структурных характеристик, параметров решетки и среднего размера частиц исследуемых порошков, установление концентрации легирующего компонента, при котором система становится двухфазной, и исследование влияния содержания железа на типы магнитных дефектов, образующихся в материале. Для достижения поставленной цели использовались методы рентгеновского дифракционного анализа (РДА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

МАТЕРИАЛ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Для синтеза твердых растворов $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ за основу брали метод окисления металла в среде расплавленных нитратов с добавлением гидроксида калия, по которому был синтезирован и чистый ниобат калия [15]. Соотношение реагентов составляло Nb:KOH:KNO₃=1:1,2:10. Легирующую добавку вводили в виде кристаллогидрата FeCl₃·6H₂O. Массы исходных реагентов были такие: m_{Nb} =1 г, m_{KOH} =0,72 г, m_{KNO3} =10,86 г. Для атомных соотношений Fe:Nb=0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 массы кристаллогидрата были, соответственно 0,29 г, 0,58 г, 1,16 г, 1,75 и 2,33 г. Синтез образцов проводили в алундових тиглях в вертикальной трубчатой электропечи в атмосфере воздуха. Навеску порошка металла перемешивали с нитратом калия и кристаллическим гидроксидом калия в ступе. Потом переносили в тигель и добавляли хлорид железа. Далее проводили окисление металла при температуре 920 К на протяжении 1,5 часов. Полученный расплав охлаждали до комнатной температуры с последующей размывкой и декантацией. Полученную суспензию центрифугировали для отделения порошка, промывали дистилированной водой, этанолом и затем сушили на воздухе при температуре 370 К.

Строго говоря, при замещении атомов Nb на Fe в структуре перовскита образуется соединение состава $KNb_{1-x}Fe_xO_{3-x}$ с вакансиями по кислороду, поскольку степень окисления железа (+3) меньше, чем ниобия (+5). Однако часто индекс x при кислороде опускается и поэтому далее по тексту твердый раствор записывается как $KNb_{1-x}Fe_xO_3$.

Состав продукта устанавливался с помощью рентгеновского дифракционного анализа (РДА) на дифрактометре ДРОН-3М в Си_{Ка} излучении. Исследование морфологии (формы и размера частиц) порошка проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Radiopan SE/X 2544 в 3-см диапазоне длин волн при температурах 290 и 77 К. Использовалась 100-кГц модуляция магнитного поля. Измерения при T=77 К проводились в кварцевом дьюаре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃

На рис.1 представлены дифрактограммы порошков $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ с x=0.2, 0.4, 0.6 и 0.8, полученные при комнатной температуре. Структура всех образцов $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ при T=290 К индицируется в ромбоэдрической сингонии, в отличие от чистого $KNbO_3$, имеющего орторомбическую симметрию при данной температуре. По данным РДА, начиная с соотношения Fe/Nb=0,2 и выше система становится двухфазной – это насыщенный раствор железа в $KNbO_3$ и α -Fe₂O₃ (гематит, JCPDS 086-0550).

Из рентгенограмм определен параметр ячейки *a*, значение которого увеличивается при введении 20 ат.%. железа в матрицу ниобата калия от 4,02 Å до 4,07 Å. Дальнейшее увеличение концентрации железа не меняет значение *a*. Угол наклона элементарной ячейки α от содержания Fe в порошках KNb_{1-x}Fe_xO₃ меняется незначительно, от 89,7 градусов в чистом ниобате калия до 86,5 градусов в твердых растворах KNb_{1-x}Fe_xO₃ при всех значениях х. Следовательно, изменение объема элементарной ячейки от содержания Fe в порошках KNb_{1-x}Fe в порошках KN

Размеры кристаллитов оценивались из рентгенограмм по формуле Дебая-Шеррера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\Theta},\tag{1}$$

где λ =0,1542 нм – длина волны рентгеновского излучения, В – полуширина дифракционного максимума в

радианах, О - угол, который соответствует положению дифракционной линии на рентгенограмме. Проведенные расчеты показали, что средний размер кристаллитов составляет 500-600 нм во всех исследуемых составах порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃.



Рис.1. Дифрактограммы порошков твердых растворов KNb_{1-x}Fe_xO₃ атомное отношение Fe/Nb: 0,2 (AN16); 0,4 (AN15); 0,6 (AN14); и 0,8 (AN13)



10 мкм

a)

Рис.2. Микроструктура порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃

б)

a – x=0,2; б – x=0,6

Поскольку по данным РДА установлено, что при содержании железа выше 20 ат.% образуется примесная фаза α -Fe₂O₃, на рис.2 для сравнения представлены изображения микроструктур порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃ двух составов, с x=0,2 и 0,6. Как видно на рис.2, в порошках обоих составов присутствуют четко ограненные частицы твердого раствора KNb_{1-x}Fe_xO₃, имеющие преимущественно кубическую форму, а также мелкодисперсная примесная фаза α -Fe₂O₃, покрывающая поверхность многих частиц даже в порошке с x=0,2. В порошке с x=0,6 примесная фаза образуется в большем объеме, и на его изображении хорошо видны частицы лепестковой (чешуйчатой) формы, характерной для структуры α -Fe₂O₃, покрывающие практически все частицы твердого раствора. По приведенным изображениям виден сильный разброс по размерам частиц твердого раствора, особенно в порошке с х=0,2. Средний размер частиц, оцененный по данным СЭМ, составляет 600 нм.

Спектры ЭПР порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃

Спектры ЭПР порошков KNb_{1-x}Fe_xO₃ с x=0,1; 0,2; 0,4; и 0,6, записанные при комнатной температуре на воздухе, представлены на рис.3. Все спектры регистрировались в идентичных условиях, т.е. при одинаковой падающей мощности, модуляции и усилении, на частоте 9124 МГц. Спектры нормированы по массе порошков.

Как видно из рис.3, во всех спектрах присутствуют два четко выраженных сигнала, в сильном (H_{res} =3240 Э) и слабом (H_{res} =440 Э) магнитном поле (обозначим эти сигналы, соответственно, буквами *A* и *B*), между которыми присутствуют широкие несимметричные линии, представляющие собой, скорее всего, перекрытие нескольких широких сигналов (обозначим эту группу сигналов буквой *C*). Все сигналы изотропны, т.е. не имеют угловой зависимости. Факторы спектроскопического расщепления сигналов *A* и *B* составляют около g=2,01 и g=15, соответственно. Нельзя утверждать, что эти значения g-факторов точные, поскольку видно, что сигнал *A* перекрывается с группой сигналов *C*, а сигнал *B* не полностью прописывается из-за низкого значения H_{res} и большой ширины линии. С учетом этой неточности, оценочное значение ширины сигнала *A* составляет 200 Э, а ширина сигнала *B* составляет примерно 400-440 Э. Отметим, что хотя пиковая интенсивность сигнала *B* больше в образце с x=0,4, чем в образце с x=0,6, необходимо учесть, что ширина сигнала меньше, поэтому интегральная интенсивность существенно не меняется.



Отдельно на рис.4 представлен спектр ЭПР порошка $KNb_{1-x}Fe_xO_3$ с x=0,05. Этот спектр отличается от остальных тем, что в нем присутствует только один сигнал при g=2,004. Его ширина $\Delta H=196$ Э. Мы полагаем, что этот сигнал идентичен сигналу *A* на рис.3, т.е. они имеют одинаковый источник. Поскольку легирование проводилось довольно большими концентрациями железа, вполне вероятно, что зарегистрированные сигналы имеют не парамагнитную, а ферромагнитную природу. В пользу этого предположения говорит относительно большая ширина линий, а более основательным подтверждением являются температурные измерения.



x=0,1, Т=290 и 77 К. Частота v=9114 МНг.

порошков, спектры которых качественно различны, а именно порошки с x=0,05 и 0,1, и представили их спектры, записанные при температурах 290 и 77 К, попарно для удобства сравнения (рис.4,5). Репером служил сигнал ЭПР (указан стрелкой на рис.5) от ионов Fe³⁺, присутствующих в стекле ампулы, в которую помещался исследуемый порошок. Это обычный сигнал ЭПР от парамагнитной примеси и, закону Кюри согласно (парамагнитная ~ его интегральная восприимчивость 1/T) χ интенсивность увеличивается почти в 4 раза при понижении температуры от комнатной до азотной. Иным образом ведут себя сигналы А, В и С. При понижении температуры их пиковая интенсивность существенно уменьшается, ширина увеличивается, а резонансное поле магнитное смещается в низкополевую область. Такое поведение характерно для сигналов ферро- и суперпарамагнитной природы

Мы выбрали два наиболее характерных состава



Анализ этих работ позволяет сделать вывод о том, что сигнал A может соответствовать фазе α -Fe₂O₃, а сигнал C, скорее всего, соответствует магнитным кластерам, образованным ионами Fe³⁺, между которыми существует сильное обменное взаимодействие, аналогично тому, как это происходит в наноразмерных порошках KTaO₃ [22]. Вклад атомов кислорода в это взаимодействие нужно устанавливать отдельно. Относительно сигнал B мы предполагаем, что он соответствует фазе α -Fe. В пользу этого предположения можно привести работу [23], в которой авторы исследовали сигнал Φ MP фазы α -Fe, образующейся после отжигов аморфного сплава Fe₉₀Zr₇B₃. Этот сигнал имеет характеристики, близкие к характеристикам сигнал B. Необходимо отметить, что сигнал B имеет форму линии производной резонансного поглощения и не является отражением процессов начального намагничивания, которые иногда наблюдаются в спектрах Φ MP магнитных соединений (так называемые пики DARMA [24]).

выводы

В настоящей работе исследованы порошки смешанных соединений $KNb_{1-x}Fe_xO_3$. Интервал концентраций железа составлял от 5 ат.% до 80 ат.%. По данным РДА установлено, что легирование железом приводит к увеличению объема решетки $KNbO_3$ в орторомбической фазе (при T=290 K). Средний размер зерен в исследуемых порошках составляет 550 нм. Обнаружено, что при содержании железа 20 ат.% и выше система становится двухфазной и наряду с твердым раствором образуется примесная фаза α -Fe₂O₃. По данным ЭПР установлено наличие трех сигналов ферромагнитного поглощения, причем один из этих сигналов обнаруживается уже при 5 ат.% Fe, что свидетельствует об образовании примесной фазы α -Fe₂O₃ при намного меньшей концентрации железа, чем установлено по данным РДА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 286с.; Matthias B.T., Remeika J.P., // Phys. Rev. 1951. Vol.82. P.727.
- 2. Gunter P. Holography, Coherent Light Amplification, and Optical Phase Conjugation with Photorefractive Materials // Phys. Rep. 1982. Vol.93. P.199.
- 3. Chun M.K., Goldberg L., Weller J.F. Second harmonic generation at 421 nm using injection locked GaAlAs laser array and KNbO₃ // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. Iss.13. P.1170.
- Goldberg L., Busse L., Mehusy D. Blue light generation by frequency doubling of AlGaAs broad area amplifier emission // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol.60. – Iss. 9. – P.1037.
- Cho Y., Oota N., Odagawa H., Yamanouchi K. Quantitative study on the nonlinear piezoelectric effect in KNbO₃ single crystals for a highly efficient surface acoustic wave elastic convolver // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol.87. – P.3457.
- 6. Nagata H., Matsumoto K., Hirosue T., Hiruma Y., Takenaka T. Fabrication and Electrical Properties of Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. Vol.46. P.7084-7088.
- Za M., Gunter P. Nonreciprocal optical transmission through photorefractive KNbO₃:Mn // Opt. Lett. 1085. Vol.10. –P.184-186.
- 8. Ding Y., Zhang Z.G., Eichler H.J., Shen D.Z., Ma X.Y., Chen J.Y. Mirrorless self-pumped phase conjugation in KNbO₃:Mn and KNbO₃:Co // Opt. Lett. 1995. Vol.20. P.686.
- Zhang Z., Ding Y., Eichler H.J., Fu P., Zhou G., Yang J.. Shen D., Ma X., Chen J. Improvement of the Two-Beam Response Time in Photorefractive Double-Doping KNbO₃ // Chinese Physics Letters. – 1997. – Vol.14. – P.103.
- Kakimoto K.I, Masuda I., Ohsato H. Solid-Solution Structure and Piezoelectric Property of KNbO₃ Ceramics Doped with Small Amounts of Elements // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol.43. – P.6706-6710.
- 11. Masuda I., Kakimoto K.I., Ohsato H. Ferroelectric Property and Crystal Structure of KNbO₃ Based Ceramics // Journal of Electroceramics. 2004. Vol.13. P.555-559.
- Matsumoto K., Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. Electric-field-induced strain in Mn-doped KNbO₃ ferroelectric ceramics // Ceramics International. – 2008. – Vol.34. – P.787–791.
- Nagata H., Hirosue T., Hikita K., Hiruma Y., Takenaka T. Evaluation of Piezoelectric Properties for KNbO₃-Based Ceramics // Ferroelectrics. – 2009. – Vol.381. – P.191-195.
- 14. Nagata H., Yawata N., Sato S., Takenaka T. Fabrication and Electrical Properties of Mn-Doped KNbO₃ Ceramics Synthesized from KHCO₃ as a Starting Material // Japanese Journal of Applied Physics. 2012. Vol.51. P.09LD05.
- Golovina I.S., Bryksa V.P., Strelchuk V.V., Geifman I.N., Andriiko A.A. Size effects in the temperatures of phase transitions in KNbO₃ nanopowder // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol.113. – P.144103.
- Raikhler Yu.L., Stepanov V.I. Intrinsic magnetic resonance in superparamagnetic systems // Phys. Rev. 1995. Vol.B 51. -P.16428.
- Pietrzak J., Klimaszewski B. Ferromagnetic Resonance in Thermally Processed α-Fe₂O₃ // Phys. Status Solidi. -1969. Vol.B 34. – P.315–318.
- Mukherjee S., Pal A.K., Bhattacharya S., Chattopadhyay S. Field-induced spin-flop transitions of interacting nanosized α-Fe₂O₃ particles dispersed in a silica glass matrix // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P.055204.
- Hseih C.T, Huang W.L, Lue J.T, The change from paramagnetic resonance to ferromagnetic resonance for iron nanoparticles made by the sol-gel method // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2002. – Vol.63. – P.733–741.
- Jahagirdar A.A., Dhananjay N., Monika D.L., Kesavulu C.R., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana B.M., Shivakumara C., Rao J.L., Chakradhar R.P.S. Structural, EPR, optical and magnetic properties of α-Fe₂O₃ nanoparticles // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – Vol.104. – P.512–518.
- 21. Can M.M., Coşkun M., Fırat T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃)

and hematite (α-Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol.542. – P.241–247.

- 22. Golovina I.S., Shanina B.D., Kolesnik S.P., Geifman I.N., Andriiko A.A. Magnetic defects in KTaO₃ and KTaO₃:Fe nanopowders // Phys. Stat. Sol. B. 2012. Vol.249. P.2263-2271.
- 23. Folly W.S.D., Caffarena V.R., Sommer R.L., Capitaneo J.L., Guimaraes A.P. Magnetic properties of Fe₉₀Zr₇B₃ ribbons studied by FMR and magnetization // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol.320. P.e358–e361.
- 24. Rivoire M., Suran G. Magnetization of thin films with in-plane uniaxial anisotropy studied by microwave absorption // J. Appl. Phys. 1995. Vol.78. P.1899-1905.