

Во второй год выполнения проекта планируется получить следующие результаты:

1. Создание лаборатории высокотемпературного твердофазного синтеза для получения сложных оксиды ряда $Ba_2V^VVO_6$, где катионы V^V и V^IV -позиций будут заполнены ионами из группы магнитных и немагнитных переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Ti, Nb.

В связи с этим, будет необходимо подключить купленную на средства проекта РФФ в первом году муфельную печь, отладить режимы работы.

Для проведения предварительного смешивания будут настроен вытяжной шкаф, купленный в первом году выполнения проекта и освоена методика механохимии при работе с шаровой мельницей.

Часть образцов будет синтезирована в Институте Технологий, Канпур, Индия процесс спекания керамики во вспышке при наложении электрического поля для синтеза двойных перовскитов.

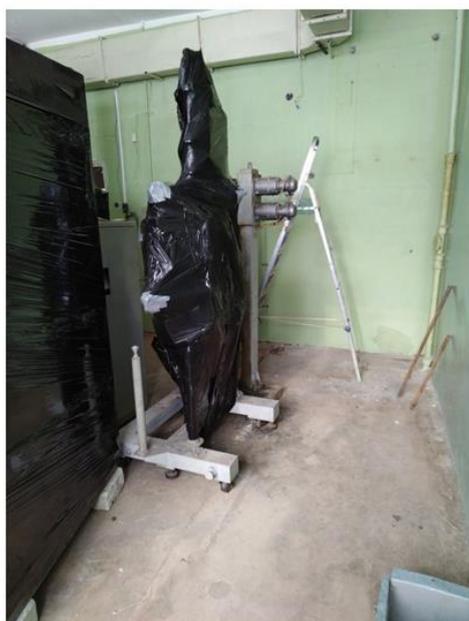


Рисунок 1. Фотографии комнаты 515 до и после ремонта, проведенного в 2023 году.

Купленную в 2022 году по гранту РФФ 22-42-02014 муфельную печь установили в ком 515, предварительно сделали ремонт в комнате, которого не было более 50 лет. Была смонтирована вытяжка, настроен вытяжной шкаф, купленный в первом году выполнения проекта, освоена методика механохимии при работе с шаровой мельницей. Фотографии комнаты после ремонта и расположения муфельной печи, вытяжного шкафа, мельницы приложены (см. рис. 1).

Были синтезированы образцы Ba_2MnTiO_6 в купленной в первый год по проекту муфельной печи. Образцы полученных соединений представлены на рисунке, совместно с дифрактограммой (см. рис. 2).

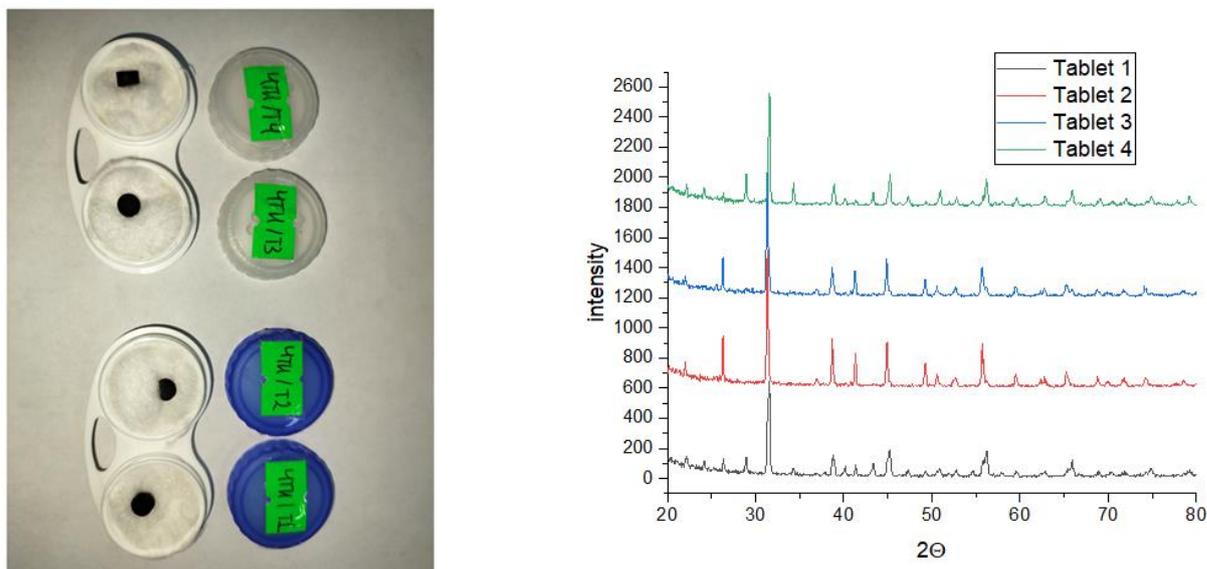


Рисунок. 2. образцы и дифрактограмма

2. Построение оборудования и освоение методики спекания керамики во вспышке при наложении электрического поля или с помощью гидравлического пресса. Будет отработана методика импульсного спекания с помощью электрического поля на термоэлектрические характеристики двойных перовскитов, что будет первым исследованием в мире в своем роде.

В группе начата работа в этом направлении. Участники проекта Еремина Р.М. и Фазлижанов И.И. командированы в институт технологий г. Канпур Индия с 7 декабря по 21 декабря для передачи опыта по синтезу керамики импульсного спекания с помощью электрического поля. Даты поездки были заданы принимающей стороной. Собран прототип установки синтеза и спекания керамики при высоких температурах и при наложении электрического поля. Рабочее состояние установки показано на рисунке 3 слева, а полученные образцы на рисунке 3 справа. Для изучения термоэлектрических свойств керамики, синтезированной в Институте Технологий, Канпур, Индия была

построена установка по схеме, представленной на рисунке 4, и рабочий вид установки показан на рисунке 5.

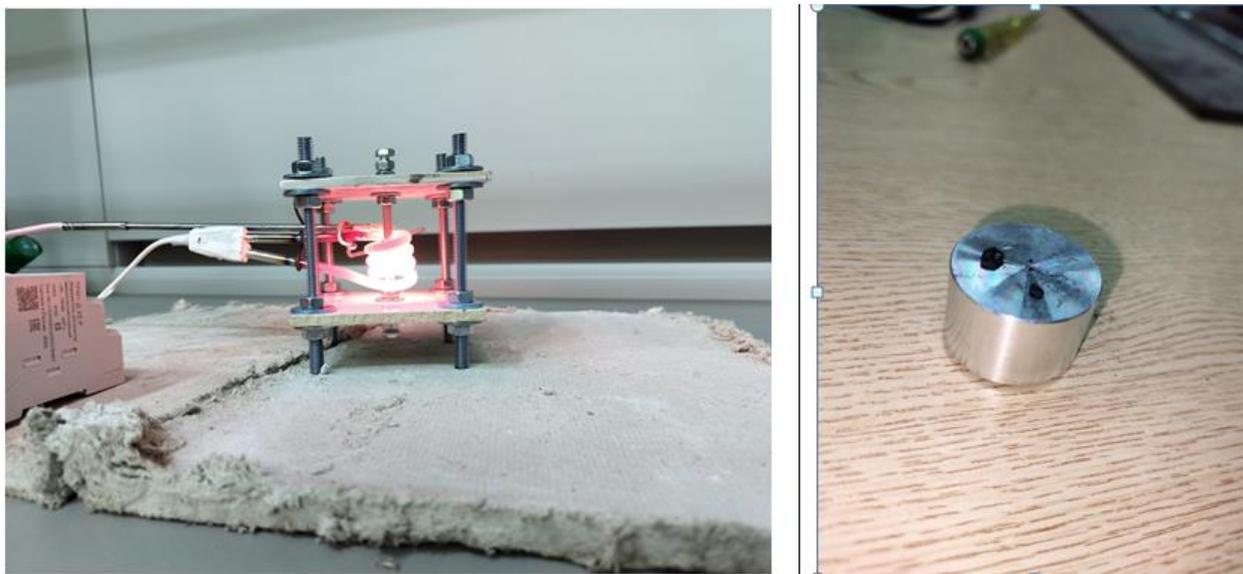


Рисунок. 3 прототип установки для синтеза керамических материалов под действием внешнего электрического поля и полученные образцы

В рамках проведённых исследований была измерена температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ при контакте с медью в температурном диапазоне от 30 до 350 градусов Цельсия. Исследования проводились на серии образцов $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с различной концентрацией x (0, 0.1, 0.3, 0.5).

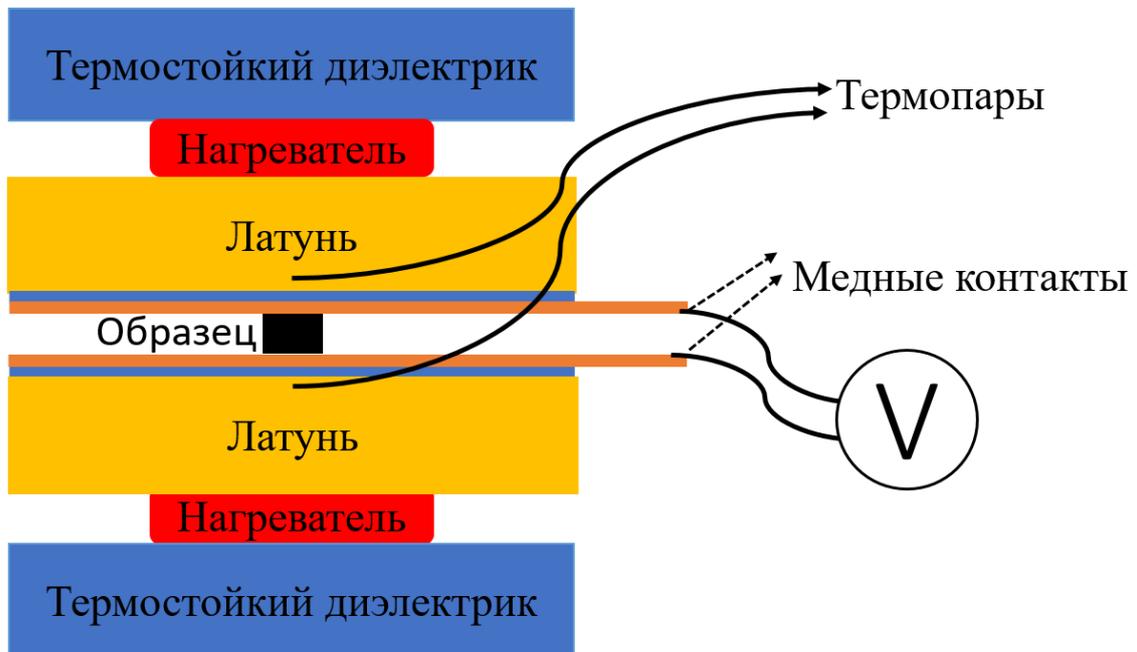


Рисунок 4. Схематический чертёж экспериментальной установки для измерения коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 300 – 650 К.



Рисунок 5. Экспериментальная установка для измерения коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 300 – 650 К.

Помимо коэффициента Зеебека измерялось сопротивление всех образцов. Полученные результаты представлены на рисунках 6 и 7.

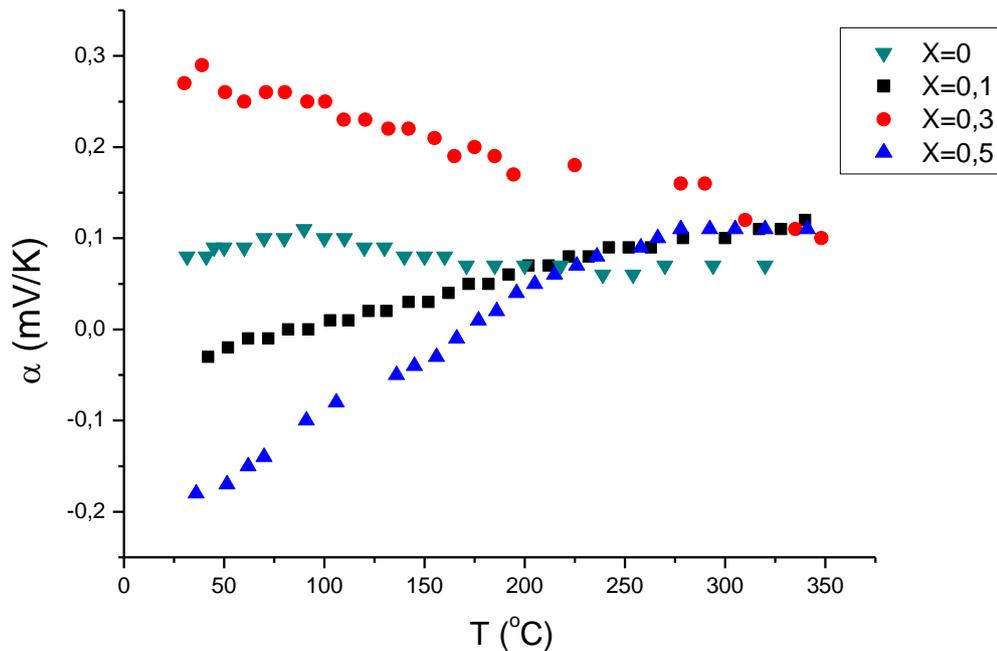


Рисунок 6. Зависимость коэффициента Зеебека от температуры серии образцов BSFC.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для серии образцов BSFC. Для образца $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с концентрацией $x=0$ в диапазоне температур 30 – 350 °C коэффициент Зеебека имеет слабую зависимость от температуры и меняется от 0,1 до $0,07 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$.

Для образца $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с концентрацией $x=0,1$ коэффициент Зеебека меняется линейно от -0,3 до $0,12 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$ с переходом через $0 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$ в районе 85 °C. Коэффициент Зеебека образца $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с концентрацией $x=0,5$ меняется от -0,18 до $0,11 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$ м через $0 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$ около 170 °C. В диапазоне от ~30 до ~270 °C коэффициент Зеебека линейно возрастает, а затем с повышением температуры выходит на постоянное значение $0,11 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$. Поведение коэффициента Зеебека образца $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с концентрацией $x=0,3$ отличается от всей серии образцов. С повышением температуры от 30 до 350 °C коэффициент Зеебека линейно падает от 0,29 до $0,1 \frac{\text{mV}}{\text{K}}$.

На рисунке 7 представлена зависимость удельного электрического сопротивления серии образцов $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ в диапазоне 30 – 350 °C. С повышением температуры сопротивление образцов экспоненциально падает. Образец $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ с концентрацией $x=0,3$ в этом эксперименте также отличается от всей серии образцов.

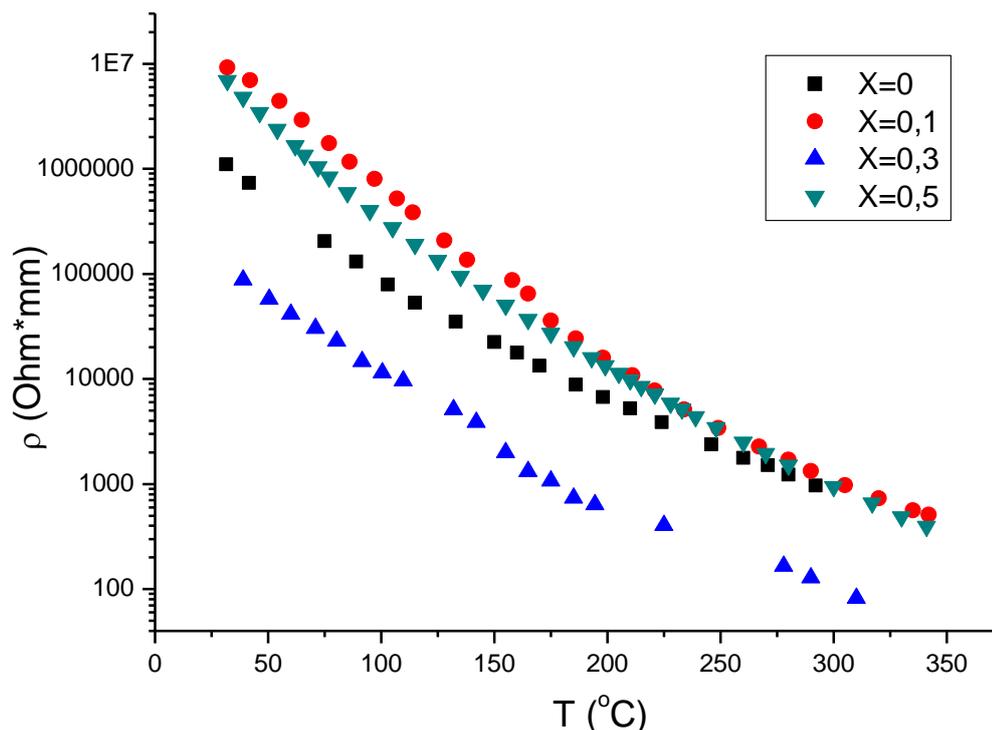


Рисунок 7. Зависимость сопротивлений серии образцов $Ba_{2-x}Sr_xFeCoO_6$ от температуры

3. Получение однофазных спрессованных образцов $Ba_2B''O_6$ в виде таблеток при $P=200$ бар, где катионы B' и B'' -позиций будут заполнены ионами из группы магнитных и немагнитных переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Ti, Nb, используя для контроля энерго дисперсионного анализа, рентген флуоресцентного анализ, дифрактометр Shimadzu XRD-7000 S с шагом 0.03° в интервале $10^\circ - (100 - 120)^\circ$ с выдержкой 2-3 сек в точке.

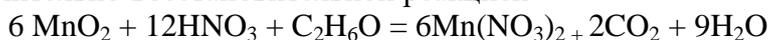
1. Синтез двойного перовскита Ba_2MnTiO_6

Двойной перовскит состава Ba_2MnTiO_6 был получен методом пиролиза нитратно-органических композиций с последующим отжигом полученной реакционной смеси на воздухе при $1200^\circ C$.

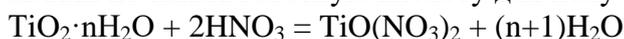
В качестве исходных реагентов были использованы стехиометрические количества $Ba(NO_3)_2$ (нитрата бария), MnO_2 (оксида марганца IV), $Ti(OC_4H_9)_4$ (тетрабутоксититана) и $C_3H_6O(COONH_4)_2$ (двузамещенного цитрата аммония) квалификации не ниже «хч».

Тетрабутоксититан $Ti(OC_4H_9)_4$ (плотность $0,900 \text{ г/см}^3$) объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ взвешивали в закрытом бюксе. В соответствии с полученной навеской рассчитывали количество остальных реагентов – $Ba(NO_3)_2$ и MnO_2 .

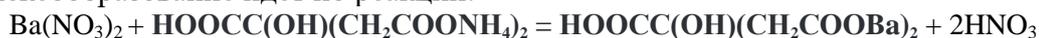
Оксид марганца IV (MnO_2) переводили в нитрат марганца II в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией



Тетрабутоксититан $Ti(OC_4H_9)_4$ смешивали с 20 мл этанола для проведения реакции гидролиза, сопровождающейся выпадением гидратированного диоксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ и добавляли по каплям азотную кислоту для получения нитрата титанила по реакции



Нитрат бария растворяли в дистиллированной воде при слабом нагревании. В полученный раствор добавляли 1/3 двузамещенного цитрата аммония. Комплексообразование идет по реакции:



Полученные растворы смешивали и добавляли оставшееся количество двузамещенного цитрата аммония. Реакционную смесь нагревали (300°C) в течение 15 мин, и далее выпаривали (200°C) до образования возгорания реакционной массы. Полученный тонкодисперсный порошок прокаливали 8 ч при 950°C и далее проводили ряд последовательных отжигов с интервалом 50°C в течение 8 часов. Конечная температура синтеза составила 1200°C. Для исследования проводимости и диэлектрических свойств образец был таблетирован и отожжен при 1200°C в течение 8 ч.

Состав полученных образцов (порошкообразного и таблетированного) контролировали при помощи автодифрактометра Shimadzu XRD-7000 S с шагом 0.03° в интервале 10°–(100 -100)° с выдержкой 2-3 сек в точке. Для идентификации возможных примесных фаз использовали “Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2” (ICDD, USA, Release 2005). Обработка рентгенограмм осуществлялась по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF-2018 (рис. 8).

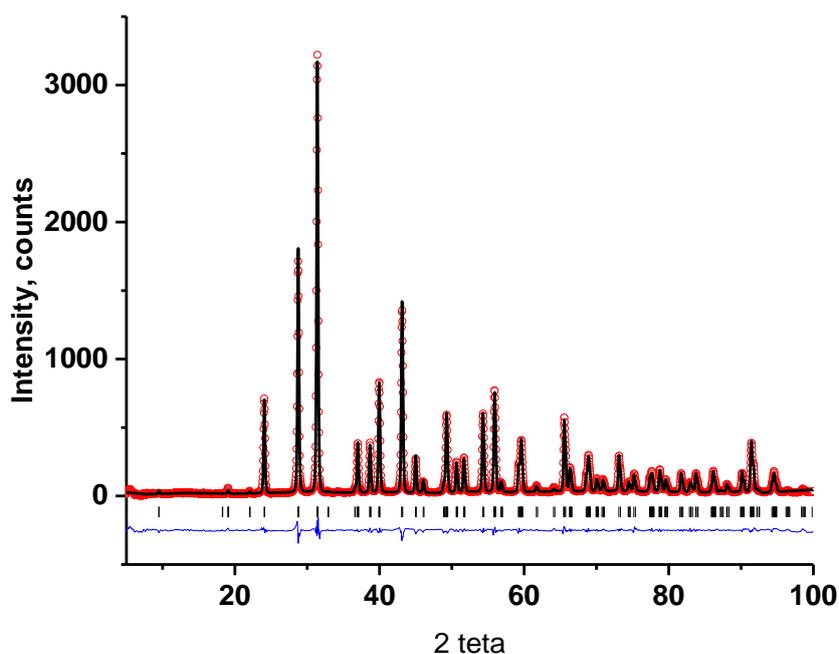


Рисунок 8. Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы полученного двойного перовскита состава $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$.

Согласно данным рентгенографии, полученные продукты однофазные, не содержат посторонних примесей и непрореагировавших оксидов. Фаза $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ описывается в рамках гексагональной сингонии, пр. гр. $R\text{-}\bar{3}m$, параметры решетки $a = b = 5.6903(1)$, $c = 27.9136(8)$.

Кристаллохимические характеристики $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ приведены в табл. 1

Таблица 1.

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Ba(1)	6c	0	0	0.2854(8)	0.689(4)	1.0

Ba(2)	6c	0	0	0.1290(4)	0.423 (6)	1.0
Mn/Ti(1)	3b	0	0	0.5	0.722(3)	0.5/0.5
Mn/Ti(2)	6c	0	0	0.4085(8)	0.666(8)	0.5/0.5
Mn/Ti(3)	3a	0	0	0	1.033(10)	0.5/0.5
O(1)	18h	0.1490(2)	0.8591(5)	0.4565(8)	1.300(4)	1.0
O(2)	18h	0.1674(3)	0.8325(6)	0.6265(6)	0.865(12)	1.0
Selected bond lengths (Å)						
Mn/Ti(1) — O(1) x 12		1.9651(1)				
Mn/Ti(2) — O(1) x 6		2.0118(10)				
Mn/Ti(2) — O(2) x 6		1.8576(8)				
Mn/Ti(3) — O(2) x 12		2.1061(9)				
Lattice constants: $a = 5.6916(1)$ Å ; $c = 27.9384(8)$ Å						
R-factors: $R_{wp} = 8.8\%$, $R_{exp} = 9.5\%$, $R_B = 5.42$, $R_f = 3.24$ and $\chi^2 = 1.31$;						

В работе [1] показано, что все кислородные позиции в элементарной ячейке двойного перовскита Sr_2MnTiO_6 полностью заселены. С учетом этих данных формулу полученного двойного перовскита можно представить как $Ba_2MnTiO_{6.0}$. Полученные кристаллохимические параметры соответствуют литературным данным, приведенным в работах [1,2].

Структура полученного оксида представлена на рис. 9. (визуализация в программе DIAMOND 2 параметров расчета в программной среде Fullprof 2018).

3. Синтез двойного перовскита Ba_2FeNbO_6

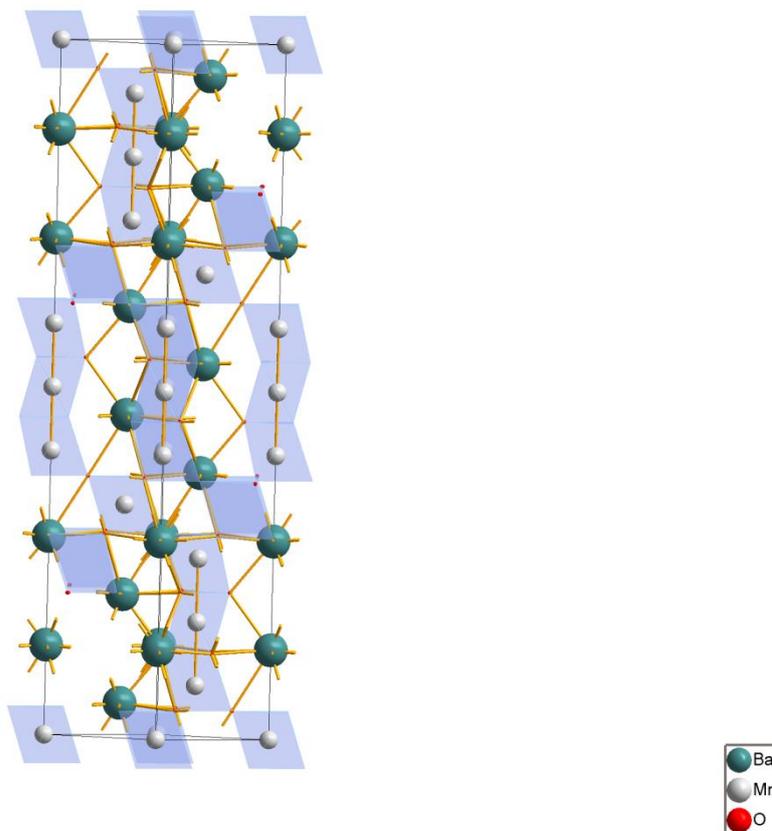
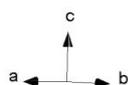


Рис. 9. Структура гексагонального двойного перовскита Ba_2MnTiO_6

Образец состава Ba_2FeNbO_6 был синтезирован методом пиролиза нитратно-органических композиций с последующим отжигом полученной реакционной смеси на воздухе при

1100°C-1250°C. В качестве исходных реагентов использовали Ba(NO₃)₂ (нитрат бария), Nb₂O₅ (оксид ниобия V), Fe (железо карбонильное). Многоатомный спирт ксилит использовали для частичного растворения оксида ниобия и в качестве органического топлива для перевода процесса в режим “Solution combustion”. Нитрат бария растворяли в дистиллированной воде и добавляли в раствор стехиометрическое количество ксилита для перевода нитрата бария в состояние комплексного соединения во избежание выпадения нерастворимых солей бария при смешивании с раствором других реагентов. Железо (Fe) растворяли в разбавленной (1:1) азотной кислоте при слабом нагреве. Оба раствора смешивали и добавляли гидроксид аммония (NH₄OH) до нейтрализации кислоты и достижения значения pH = 12,5. Раствор оставляли на сутки, добавляли ксилит в избытке (2:1) по отношению к стехиометрическому и далее реакцию смесь нагревали при 460°C. Раствор выпаривали при этой температуре до момента возгорания и образования черного нанодисперсного порошка. Порошок прокаливали при 950°C в течение 6-8 ч до удаления углерода, затем прессовали в таблетки и последовательно с промежуточными измельчениями и перепрессовкой отжигали при 1000°C , 1050°C, 1100°C, 1200°C в течение 8 часов.

На рис. 10 представлена теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы двойного перовскита Ba₂FeNbO₆.

Обработка дифрактограммы образца произведена в программной среде FULLPROF 2018 в кубической сингонии на основе пространственной группы Fm-3m. Дифрактограмма показана на рис. 10, кристаллографические характеристики приведены в таблице 4.

Таблица 4. Кристаллохимические параметры двойного перовскита Ba₂FeNbO₆

Atom	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	0.378(3)	1
Fe1	4a	0	0	0	0.648(3)	0.60(9)
Fe2	4b	0.5	0.5	0.5	0.340(7)	0.40(9)
Nb1	4a	0	0	0	0.383(12)	0.40(9)
Nb2	4b	0.5	0.5	0.5	0.456(9)	0.60(9)
O1	4e	0.2479(8)	0	0.2511(4)	1.038(12)	0.829(6)
Lattice constants: $a = b = c = 8.1177(1) \text{ \AA}$						
R-factors: $R_{wp} = 17.8$, $R_{exp} = 10.24$, $R_B = 5.28$, $R_f = 5.62$ and $\chi^2 = 3.02$						

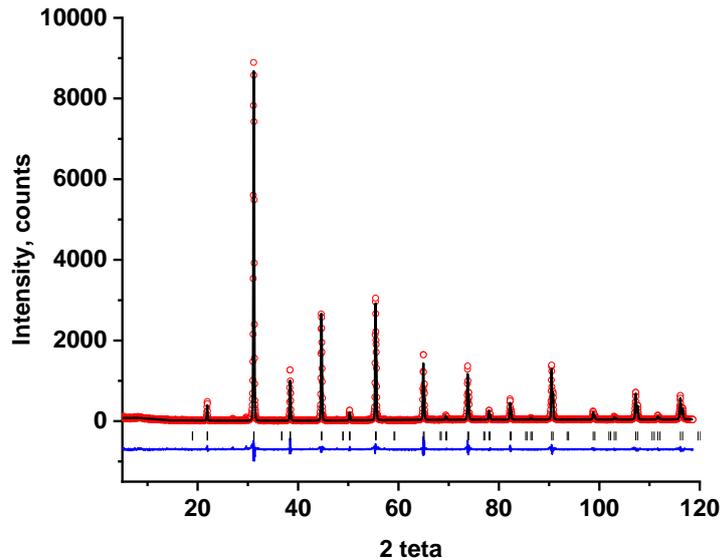


Рис. 10. Теоретическая. Экспериментальная и разностная дифрактограммы двойного перовскита Ba_2FeNbO_6

Заселенность позиций 4a и 4b атомами железа и ниобия не предполагает послойного упорядочения в октаэдрах BO_6 ; можно сказать, что элементы распределены статистически, хотя присутствует некоторая неравномерность. Позиции 4a обогащены ниобием, а позиции 4b – железом. Заселенности позиций 4e атомами кислорода (0.829) свидетельствуют о наличии кислородной нестехиометрии, что может быть связано с присутствием Fe в разновалентном состоянии.

Синтез двойного перовскита Ba_2CoNbO_6

Образец состава Ba_2CoNbO_6 был синтезирован методом пиролиза нитратно-органических композиций с последующим отжигом полученной реакционной смеси на воздухе при 1100°C - 1250°C . В качестве исходных реагентов использовали $Ba(NO_3)_2$ (нитрат бария), Nb_2O_5 (оксид ниобия V), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (нитрат кобальта (II)). Многоатомный спирт ксилит использовали для частичного растворения оксида ниобия и в качестве органического топлива для перевода процесса в режим “Solution combustion”. Нитрат бария растворяли в дистиллированной воде и добавляли в раствор стехиометрическое количество ксилита для перевода нитрата бария в состояние комплексного соединения во избежание выпадения нерастворимых солей бария при смешивании с раствором других реагентов. Нитрат кобальта II растворяли в дистиллированной воде. Оба раствора смешивали и добавляли гидроксид аммония (NH_4OH) до нейтрализации кислоты и достижения значения $pH = 12,5$. Раствор оставляли на сутки, добавляли ксилит в избытке

Atom	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Occupancy
Ba	8c	0.4978(2)	0.5011(3)	0.2529(4)	0.378(3)	1
Co	4a	0.5	0.5	0	0.648(3)	1
Nb	4a	0	0.5	0	0.383(12)	1
O1	4e	0.2479(8)	0.2544(3)	0.0021(4)	1.038(12)	1
O2		0.2329(5)	0.7444(6)	0.026(2)	0.959(12)	1
O3		0.4900(6)	0.0016(5)	0.2352(8)	0.7470(10)	1

Lattice constants: $a = 5.7623(2)$ $b = 5.7587(2)$ $c = 8.1758(1)$ Å
R-factors: $R_{wp} = 15.8$, $R_{exp} = 12.24$, $R_B = 6.28$, $R_f = 5.59$ and $\chi^2 = 4.09$

Таблица 5. Кристаллохимические параметры двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$

(2:1) по отношению к стехиометрическому и далее реакцию смесь нагревали при 460°C . Раствор выпаривали при этой температуре до момента возгорания и образования черного нанодисперсного порошка. Порошок прокаливали при 950°C в течение 6-8 ч до удаления углерода, затем прессовали в таблетки и последовательно с промежуточными измельчениями и перепрессовкой отжигали при 1000°C , 1050°C , 1100°C , 1200°C в течение 8 часов.

На рис. 11 представлены теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$.

Обработка дифрактограммы образца произведена в программной среде FULLPROF 2018 в моноклинной сингонии на основе пространственной группы $\text{P}2_1/\text{n}$ (14)

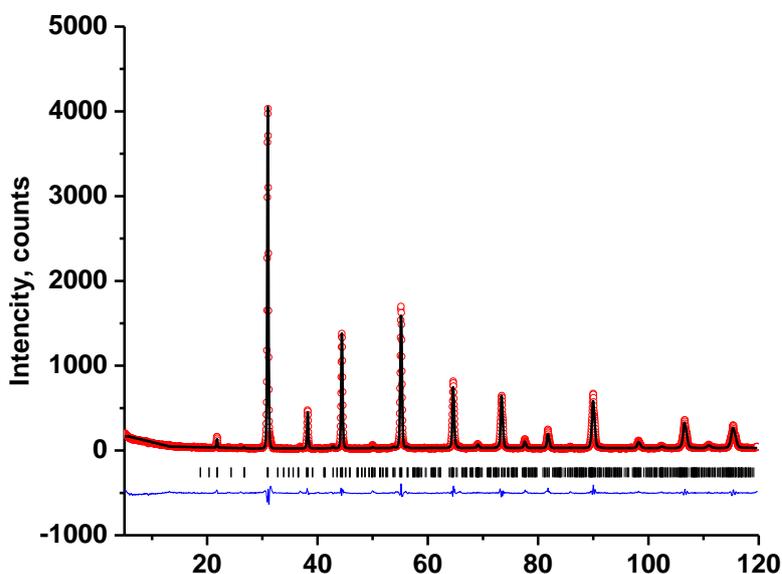


Рис. 11. Теоретическая. Экспериментальная и разностная дифрактограммы двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$

4. Синтез сложного оксида $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{CuO}_9$ ($\text{BaNb}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}\text{O}_3$)

Рис. 12. Дифрактограмма образца $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{CuO}_9$ после отжига при 1250°C . Стрелками показаны примесные фазы.

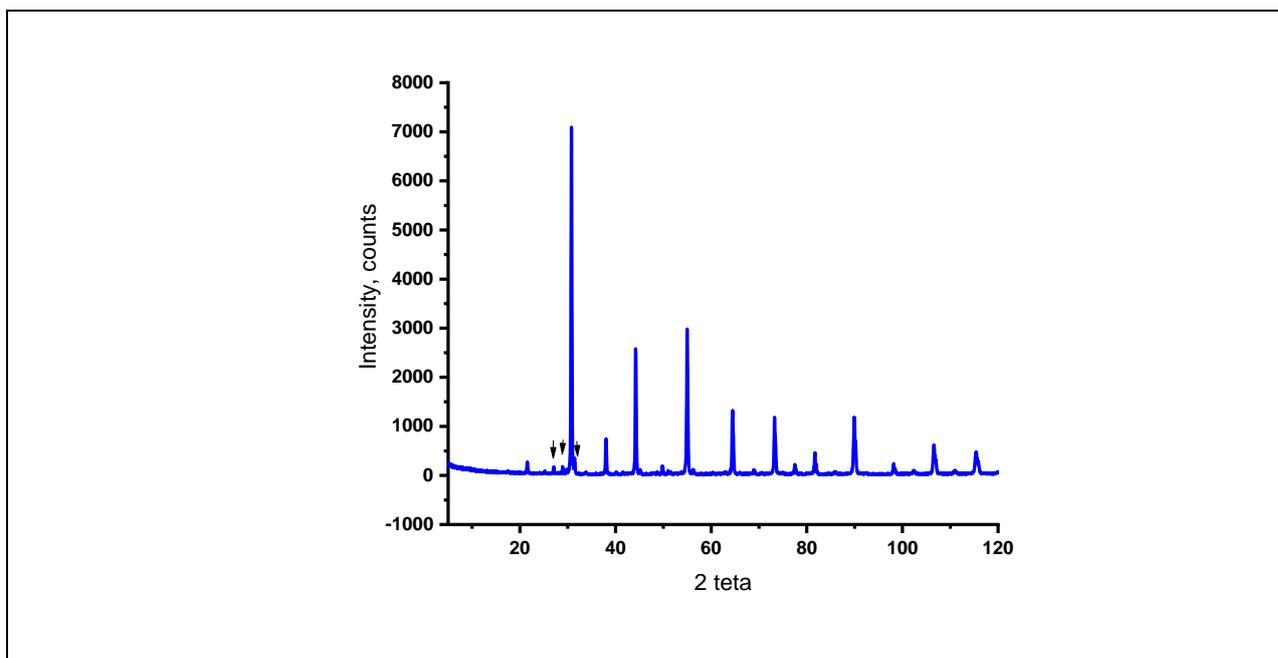


Рис. 12. Дифрактограмма образца $Ba_3Nb_2CuO_9$ после отжига при $1250^\circ C$. Стрелками показаны примесные фазы.

В процессе выполнения работ по проекту был проведен синтез сложного оксида $Ba_3Nb_2CuO_9$ ($BaNb_{1.33}Cu_{0.67}O_3$). Это индивидуальное соединение, которое должно быть стехиометрично по кислороду. Образование твердых растворов $Ba_2Nb_{2-x}M_xO_6$ ($M=d$ -элемент) невозможно, поскольку стабильное пятивалентное состояние Nb не дает возможности свободных вариаций степени замещения x . Суммарная степень окисления ниобия и d -элемента должна равняться +8, следовательно, введение в состав оксида двухзарядного иона Cu должно приводить именно к этому составу.

Процесс синтеза проводили с ксилитом по аналогии с методиками, описанными выше. В качестве исходных реагентов использовали $Ba(NO_3)_2$ (нитрат бария), Nb_2O_5 (оксид ниобия V), CuO (оксид меди II). Последний растворяли в разбавленной азотной кислоте, смешивали с раствором нитрата бария с ксилитом, добавляли оксид ниобия, доводили раствор до $pH = 12,5$, оставляли на сутки для растворения оксида ниобия, затем добавляли оставшийся ксилит и выпаривали реакционную смесь до воспламенения раствора. Полученный мелкодисперсный порошок прокаливали при $950^\circ C$ до удаления углерода. Далее проводили ряд последовательных отжигов таблетированного образца при нагреве с интервалом $50^\circ C$. Заключительная температура отжига – $1250^\circ C$, время отжига – 8 час.

На рисунке 12 приведена дифрактограмма образца номинального состава $Ba_3Nb_2CuO_9$. Из рисунка видно, что процесс синтеза сопровождается образованием двойного перовскита. Однако, образец содержит неиндексированные примеси (указано стрелками на рисунке). Тем не менее, наблюдается процесс образования двойного перовскита при указанных температурах. Для завершения синтеза требуется провести отжиг при более высоких температурах ($1300^\circ C$ и, возможно, выше.).

5. Синтез сложного оксида Ba_2MoNiO_6

Двойные перовскиты на основе молибдена, в которых Mo эквивалентно замещен d -элементом могут быть образованы при наличии в структуре двухзарядного заместителя. Поскольку Mo стабильно имеет валентность VI, то замещающий элемент для соблюдения

принципа электронейтральности должен быть двухвалентным. В частности, для этой цели может быть использован Ni.

Синтез оксида состава Ba_2MoNiO_6 проводили с использованием следующих исходных реагентов: $Ba(NO_3)_2$ (нитрат бария); NiO (оксид никеля II); Парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$.

Нитрат бария предварительно переводили в комплексную соль, смешивая его раствор в дистиллированной воде со стехиометрическим количеством двузамещенного цитрата аммония во избежание образования нерастворимого молибдата бария при непосредственном смешивании растворов нитрата бария и парамолибдата аммония. Оксид никеля переводили в нитрат при слабом нагреве в растворе азотной кислоты. Парамолибдат аммония растворяли в воде. Все полученные растворы смешивали, добавляли 2-кратный избыток двузамещенного цитрата аммония. Реакционную смесь выпаривали при $460^\circ C$ до возгорания. Полученный мелкодисперсный порошок прокаливали при $960^\circ C$ до удаления углерода, затем прессовали в таблетки и проводили ряд последовательных отжигов с интервалом $50^\circ C$. Заключительная температура обработки – $1225^\circ C$, время – 8 час.

В процессе синтеза образуется двойной перовскит, однако, после отжига при заключительной температуре, образец содержит примеси. Возможно, необходимо дальнейшее повышение температуры.

Рис. 13. Дифрактограмма образца Ba_2MoNiO_6 после отжига при $1225^\circ C$.

5. Будут построены фазовые диаграммы магнитное поле, температура магнитного фазового перехода для новых соединений двойных перовскитов $Ba_2B'B''O_6$, где катионы B' и B''-позиций будут заполнены ионами из группы магнитных и немагнитных переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Ti, Nb на основании измерений и анализа температурных зависимостей намагниченности, теплоемкости, сопротивления, спектров магнитного резонанса, проведенных расчетов из первых принципов, получены схемы обменных связей, определена природа магнитного упорядочения, тип носителей и рассчитаны плотности состояний в среде Wien2k.

5.1.1. Температурная зависимость намагниченности образца Ba_2CoNbO_6

Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита Ba_2CoNbO_6 (M-T кривая) была измерена в магнитных полях $H=100; 1000$ Э в двух режимах: в режиме охлаждения в нулевом поле, режиме охлаждения в поле (рисунок 13) в интервале температур 5-300 К.

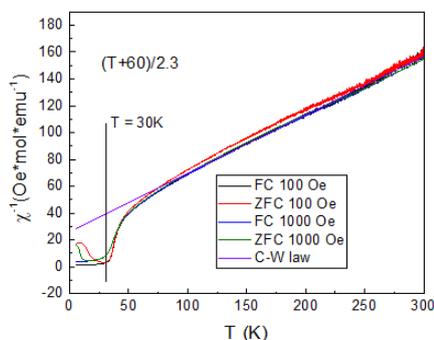


Рисунок 13 - Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца двойного перовскита Ba_2CoNbO_6 , измеренная в магнитном поле $H=100, 1000$ Э в двух режимах: режиме охлаждения в

нулевом поле (режим ZFC, сплошная черная кривая) и в режиме охлаждения в поле (режим FC, сплошная красная кривая)

Данные измерения позволяют определить температуру магнитных переходов, по особенностям на кривых намагниченности, измеренных в различных режимах FC и ZFC. Для исследуемого образца температура расхождения FC и ZFC кривых составила $T_{split}=33$ К (при $H=100$ Э) и $T_{split}=26$ К (при $H=1000$ Э). При дальнейшем понижении температуры наблюдается антиферромагнитное упорядочение при $T_{split}=29$ К (при $H=100$ Э) и $T_{split}=16$ К (при $H=1000$ Э).

5.1.2. Зависимости намагниченности от магнитного поля образца Ba_2CoNbO_6

Исследование намагниченности образца Ba_2CoNbO_6 как функции магнитного поля (M-H кривые) было проведено при температурах $T=5K; 10K; 30K; 50K; 150; 300K$ в интервале от $-9T; +9T$.

На рисунке 14 приведены измерения в диапазоне магнитных полей от -9 Тл до $+9$ Тл, на кривых наблюдается при $T=50; 150; 300$ К характерная для парамагнетиков зависимость, при температурах $T=5K; 10K; 30K$ проявляется гистерезис. При температуре $T=30$ К ниже T_{split} появляется гистерезис, величина коэрцитивного поля 28 Э. Петля гистерезиса становится обратимой в полях выше 1000 Э, но наблюдается парамагнитный вклад. С понижением температуры величина коэрцитивного поля при температурах $T=5; 10$ К ниже T_{split2} уменьшается и составляет 160 Э и 190 Э соответственно.

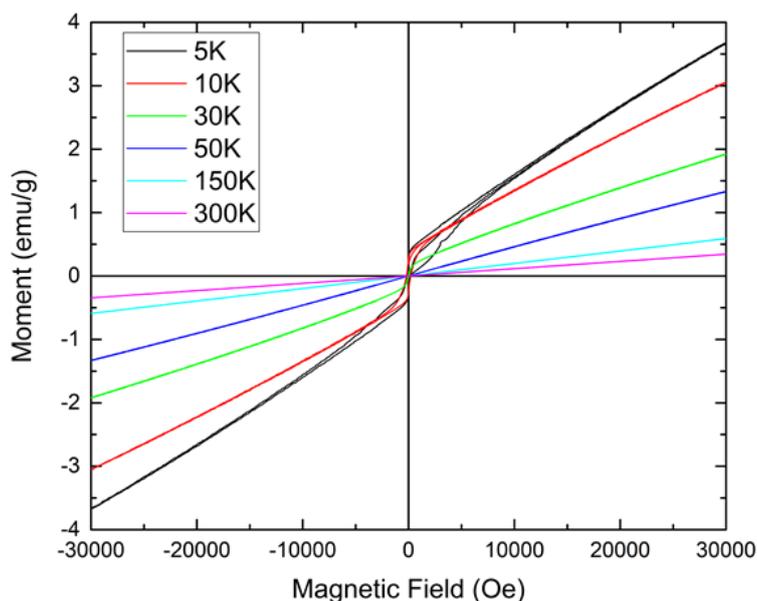


Рисунок 14 – Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля образца двойного перовскита Sr_2CoNbO_6 как функция внешнего магнитного поля при различных температурах $T=5K; 10K; 20K; 50K$, измеренные в интервале от $-0,3T; +0,3T$ с небольшой скоростью протяжки. На вкладке к рисунку полевые зависимости в увеличенном масштабе в интервале $-100Э; +100Э$

5.1.3 Температурная зависимость теплоемкости образца Ba_2CoNbO_6

Теплоемкость C_p образца Ba_2CoNbO_6 как функция температуры была измерена в нулевом внешнем магнитном поле и в поле $9T$ методом двух τ (опция теплоемкость установки PPMS-9).

На графике приведенной зависимости теплоемкости C_p/T от температуры, полученным из данных представленных на рисунке 15, видна особенность в интервале температуры $5-25$ К.

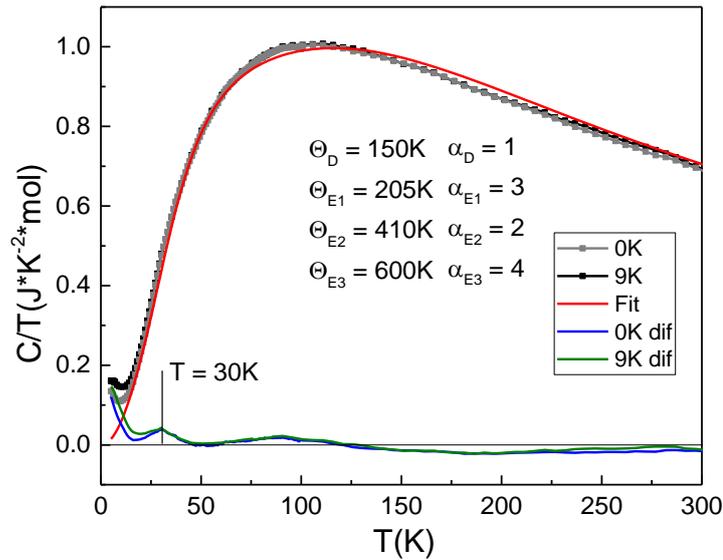


Рисунок 15 – Температурная зависимость теплоемкости в представлении C_p/T образца Ba_2CoNbO_6 в интервале температур 5-300K

В интервале температур 25-200 К (рисунок 15) влияние магнитного поля на теплоемкость образца не проявляется. При низких температурах в интервале 5-25К наблюдается расхождение кривых теплоемкости, обусловленное влиянием внешнего магнитного поля. Температурная зависимость теплоемкости при высоких температурах описывается суммой вкладов Дебая и Эйнштейна. Из аппроксимации температурных зависимостей теплоемкости были получены температуры Дебая 150 К, и температуры Эйнштейна 205К, 410К, 600К.

5.1.4 Температурная зависимость сопротивления образца Ba_2CoNbO_6

Температурная зависимость сопротивления образца Ba_2CoNbO_6 как функция температуры была исследована 4-х контактным методом с помощью опции измерения сопротивления PPMS-9. Контакты (алюминиевые) подводились методом ультразвуковой сварки. Максимальное измеряемое сопротивление с помощью опции PPMS-9 составляет 10 МОм, минимальное измеряемое сопротивление – мкОм. При комнатной температуре сопротивление образца Ba_2CoNbO_6 превышало максимальное измеряемое сопротивление в 10 МОм. При измерении температурной зависимости во всем интервале 5-300К сопротивление образца превышало значение в 10 МОм.

5.1.5 Температурная зависимость спектров ЭПР в керамике Ba_2CoNbO_6

Проведены измерения спектров ЭПР на спектрометре Bruker EMX plus в диапазоне от 4.2 до 300К. Вид спектров ЭПР показан на рисунке 16. Температурные зависимости параметров ширины линии, эффективных g- факторов представлены на рисунке 17.

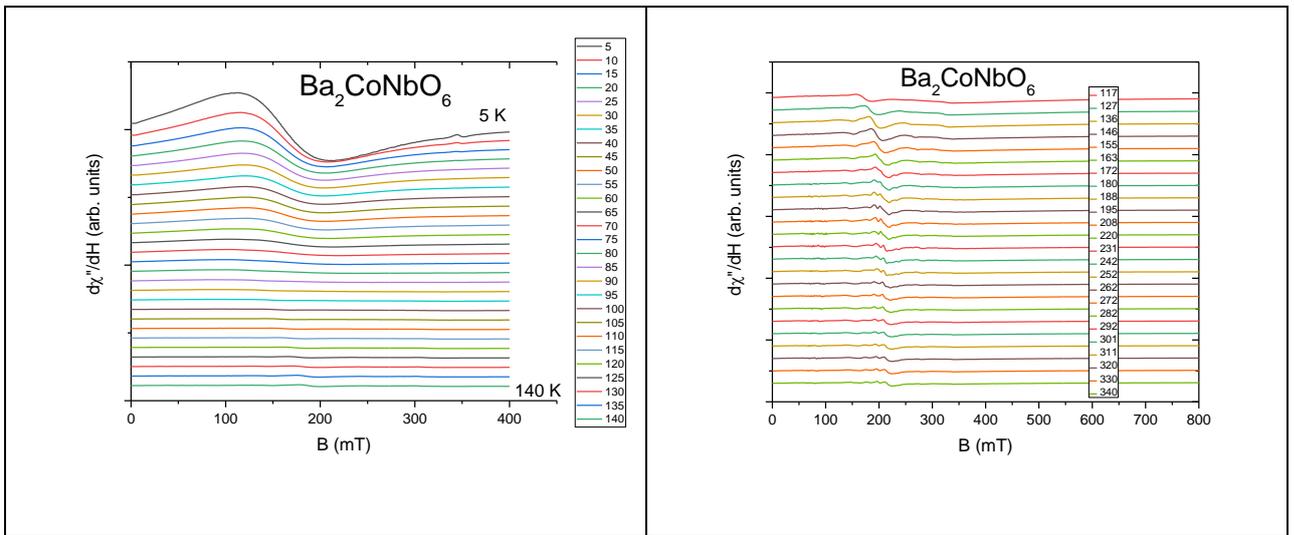


Рисунок 16 – Температурная зависимость спектров ЭПР образца $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ в интервале температур 5-300К.

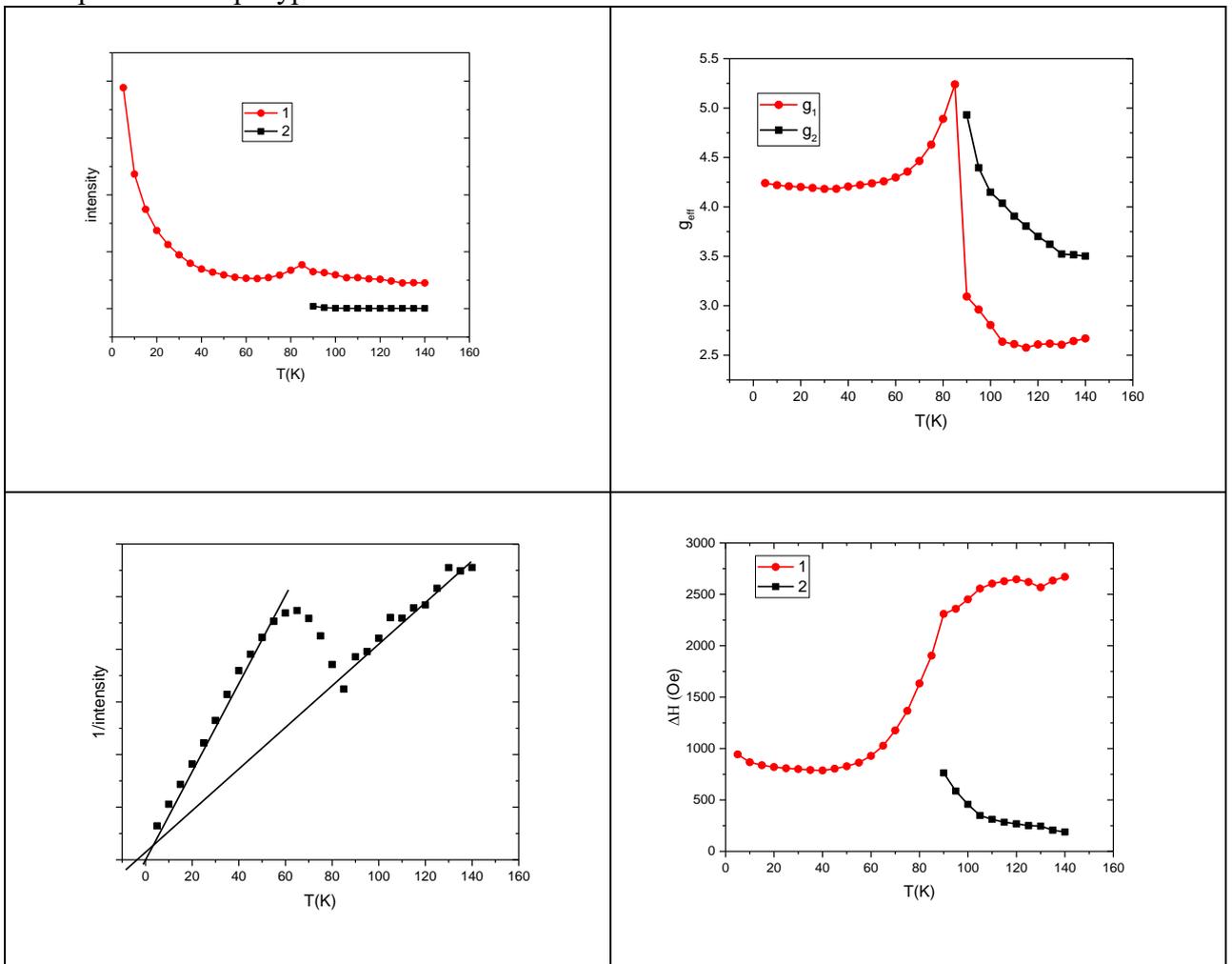


Рисунок 17. Температурные зависимости параметров спектров ЭПР образца $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ в интервале температур 5-150К.

5.2.1 Температурная зависимость намагниченности образца $Ba_{2-x}Sr_xFeCoO_6$

Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита $Ba_{2-x}Sr_xFeCoO_6$ ($x=0$) (М-Т кривая) была измерена в магнитных полях $H=100;10000$ Э в двух режимах: в режиме охлаждения в нулевом поле, режиме охлаждения в поле (рисунок 18 соответственно) в интервале температур 5-300 К. Из кривых намагниченности видно, что при температуре в 300 К кривые намагниченности все еще расходятся и необходимо проводить исследования при высоких температурах.

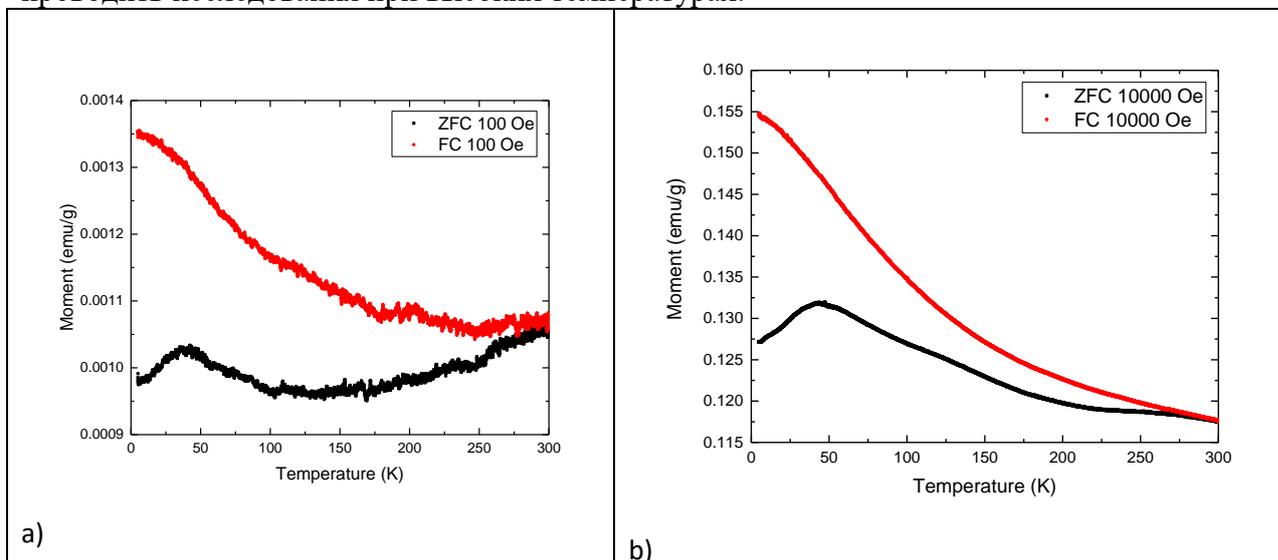


Рисунок 18 - Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита Sr_2FeCoO_6 , измеренная в магнитном поле а) $H=100$ Э и б) $H=10000$ Э в двух режимах: режиме охлаждения в нулевом поле (режим ZFC, сплошная черная кривая) и в режиме охлаждения в поле (режим FC, сплошная красная кривая)

Проведены исследование намагниченности образца Sr_2FeCoO_6 как функции магнитного поля (М-Н кривые) было проведено при температурах $T=300$ К в интервале от $-9T;+9T$. На графике наблюдается характерная для парамагнетиков линейная зависимость в полях выше 4000Э. В небольших полях ($H<4$ кЭ) проявляется гистерезис с величиной коэрцитивного поля 480 Э.

5.2.2 Температурная зависимость сопротивления образца $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0$)

Температурная зависимость сопротивления образца Sr_2FeCoO_6 как функция температуры была исследована 4-х контактным методом с помощью опции измерения сопротивления PPMS-9. Контакты (алюминиевые) подводились методом ультразвуковой сварки. Максимальное измеряемое сопротивление с помощью опции PPMS-9 составляет 10 МОм, минимальное измеряемое сопротивление – мкОм. При комнатной температуре сопротивление образца Sr_2FeCoO_6 превышало максимальное измеряемое сопротивление в 10 МОм. При измерении температурной зависимости во всем интервале 5-300К сопротивление образца превышало значение в 10 МОм.

5.3.1 Температурная зависимость намагниченности образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$)

Температурная зависимость намагниченности образцов двойного перовскита $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$) (M-T кривая) была измерена в магнитных полях $H=100;1000$ Э в двух режимах: в режиме охлаждения в нулевом поле, режиме охлаждения в поле для концентрации $x=0.1;0.3;0.5$ (рисунок 19, соответственно) в интервале температур 5-300 К.

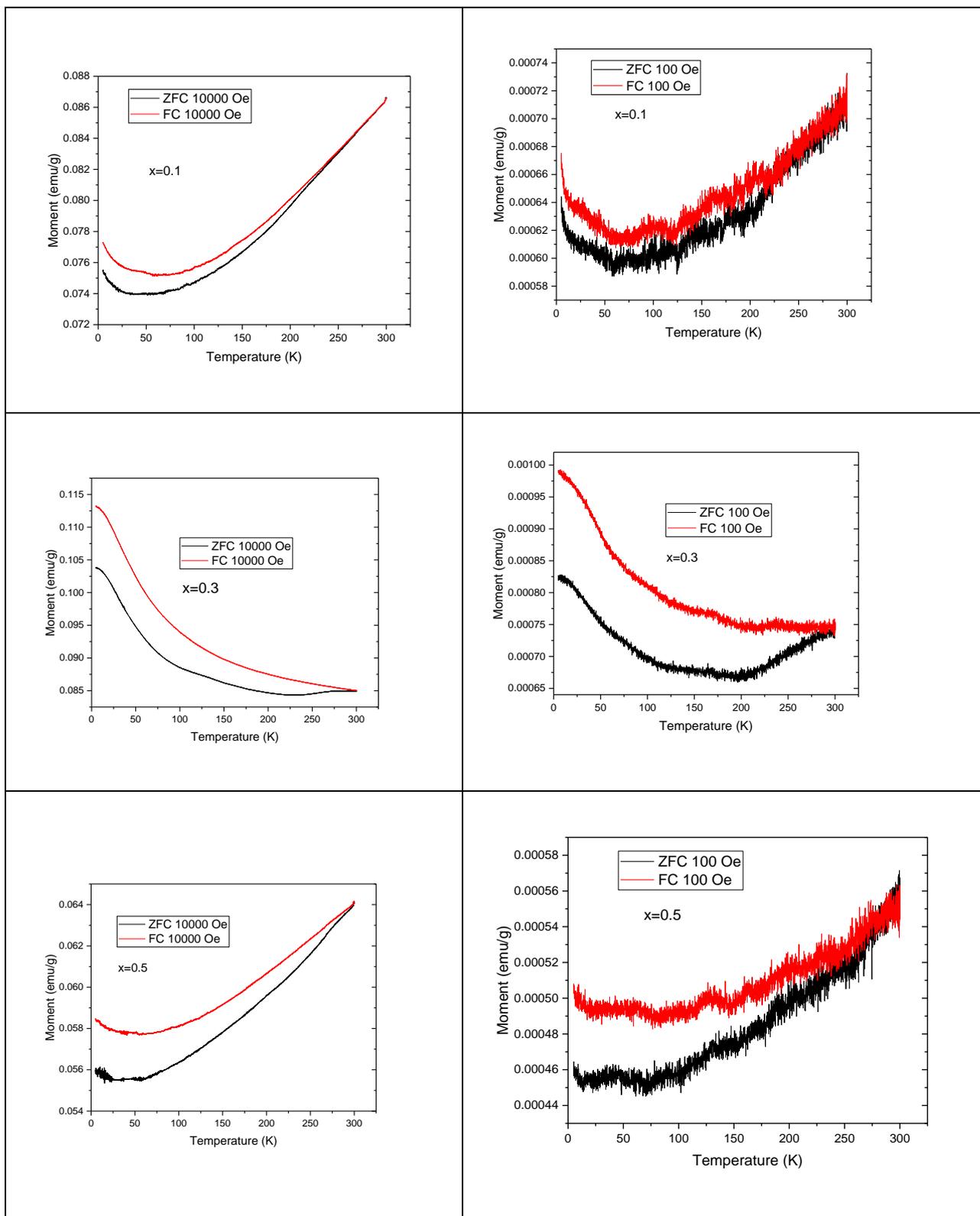


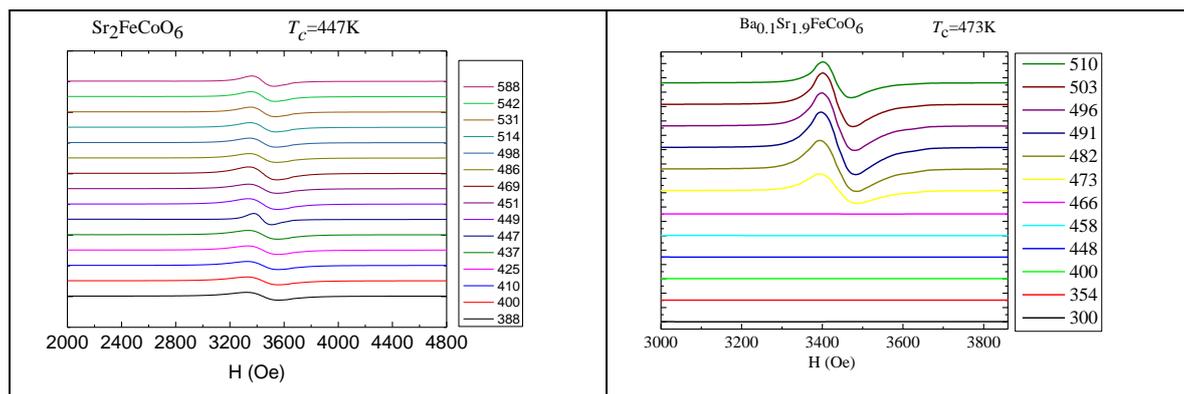
Рисунок 19. – Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1; 0.3; 0.5$), измеренная в магнитном поле $H=10000$ Э (слева) и $H=100$ Э (справа) в двух режимах: режиме охлаждения в нулевом поле (режим ZFC, сплошная черная кривая) и в режиме охлаждения в поле (режим FC, сплошная красная кривая)

Исследование намагниченности образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1; 0.3; 0.5$) как функции магнитного поля (М-Н кривые) было проведено при температурах $T=300K$ в интервале от $-9T; +9T$. В диапазоне магнитных полей от -9 Тл до $+9$ Тл, на графике наблюдается характерная для парамагнетиков зависимость в интервале от 3 Т до 9 Т. Для образца с концентрацией $x=0.1$ в диапазоне магнитных полей от -3 Тл до $+3$ Тл на зависимости наблюдается гистерезис с величиной коэрцитивной силы 77 Э. Для образца с концентрацией $x=0.3$ в диапазоне магнитных полей от -3 Тл до $+3$ Тл на зависимости наблюдается гистерезис с величиной коэрцитивной силы 325 Э. Для образца с концентрацией $x=0.5$ в диапазоне магнитных полей от -3 Тл до $+3$ Тл на зависимости наблюдается гистерезис с величиной коэрцитивной силы 169 Э.

5.4.1 Температурная зависимость сопротивления образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$)

Температурная зависимость сопротивления образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$) как функция температуры была исследована 4-х контактным методом с помощью опции измерения сопротивления PPMS-9. Контакты (алюминиевые) подводились методом ультразвуковой сварки. Максимальное измеряемое сопротивление с помощью опции PPMS-9 составляет 10 МОм, минимальное измеряемое сопротивление – мкОм. При комнатной температуре сопротивление образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$) превышало максимальное измеряемое сопротивление в 10 МОм. При измерении температурной зависимости во всем интервале $5-300K$ сопротивление образца превышало значение в 10 МОм.

5.5.1. Температурная зависимость спектров ЭПР в керамике образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ ($x=0.1-0.5$)



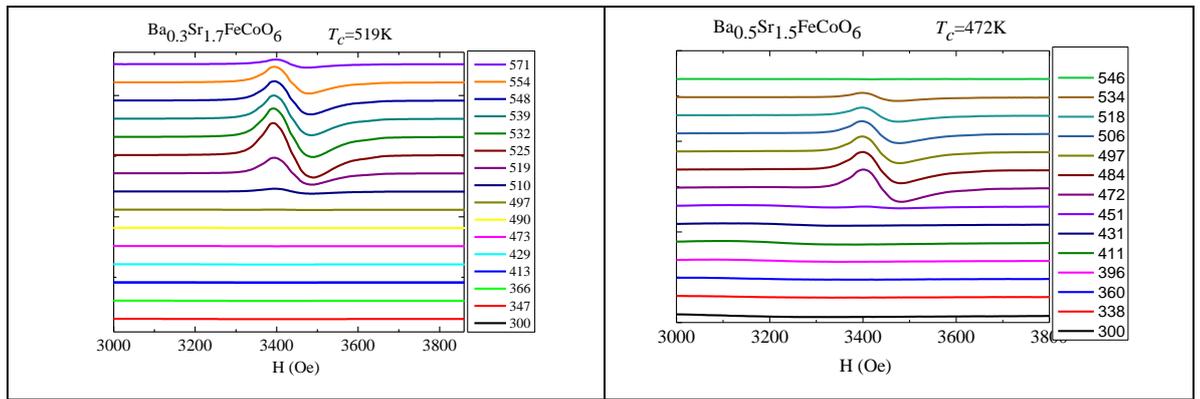


Рисунок 20. Температурная зависимость спектров ЭПР образца $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ в интервале температур 5-300К.

5.6.1 Температурная зависимость намагниченности образца Ba_2MnTiO_6

Температурная зависимость намагниченности образцов двойного перовскита Ba_2MnTiO_6 (М-Т кривая) была измерена в магнитных полях $H=100;1000$ Э (рисунок 21 и рисунок 22, соответственно) в двух режимах: в режиме охлаждения в нулевом поле, режиме охлаждения в поле для концентрации в интервале температур 5-300 К.

Для исследуемого образца Ba_2MnTiO_6 температура расхождения FC и ZFC кривых составила $T_{split}=75$ К (при $H=100$ Э, рисунок 21). С понижением температуры проявляется особенность в поведении намагниченности при температурах ниже 50К.

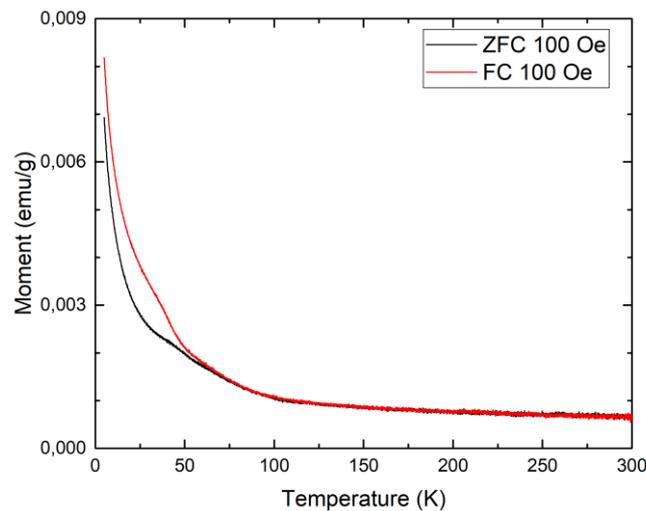


Рисунок 21 - Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита Ba_2MnTiO_6 , измеренная в магнитном поле $H=100$ Э в двух режимах: режиме охлаждения в нулевом поле (режим ZFC, сплошная черная кривая) и в режиме охлаждения в поле (режим FC, сплошная красная кривая)

С увеличением внешнего магнитного поля температура расхождения FC и ZFC кривых также уменьшается и составляет $T_{split}=60$ К (при $H=1000$ Э, рисунок 21).

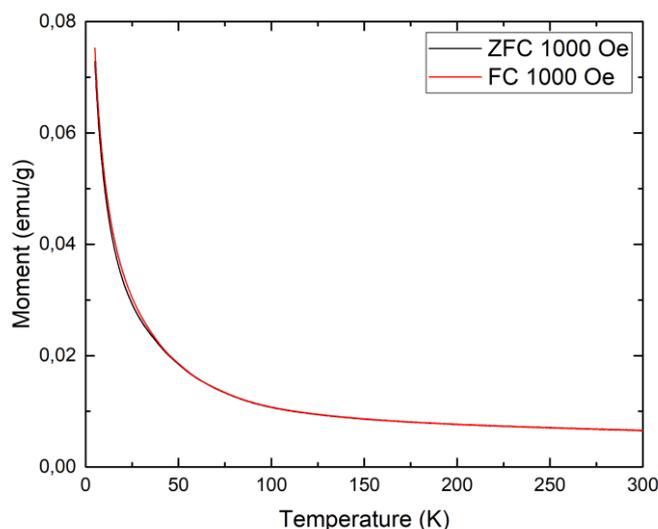


Рисунок 22 - Температурная зависимость намагниченности образца двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$, измеренная в магнитном поле $H=1000$ Э в двух режимах: режиме охлаждения в нулевом поле (режим ZFC, сплошная черная кривая) и в режиме охлаждения в поле (режим FC, сплошная красная кривая)

5.6.2 Полевые зависимости намагниченности образца $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$

Исследование намагниченности образца $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ как функции магнитного поля (M-H кривые) было проведено при температурах $T=300\text{K}$ в интервале от $-9\text{T}; +9\text{T}$. На рисунке 23 приведена полевая зависимость намагниченности в диапазоне магнитных полей от -3 Тл до $+3$ Тл, на графике наблюдается характерная для парамагнетиков зависимость при комнатной температуре $T=300\text{K}$, а при $T=30\text{K}$ парамагнитная зависимость наблюдается в полях выше 10 кЭ. Для полевой зависимости намагниченности при температуре $T=5\text{K}$ наблюдается ферримагнетизм. В небольших полях ($H < 4$ кЭ) проявляется гистерезис с величиной коэрцитивного поля 37 Э (при $T=30\text{K}$) и 27 Э (при $T=5\text{K}$), с повышением температуры величина коэрцитивного поля уменьшается и не превышает $5-7$ Э при $T=50\text{K}$.

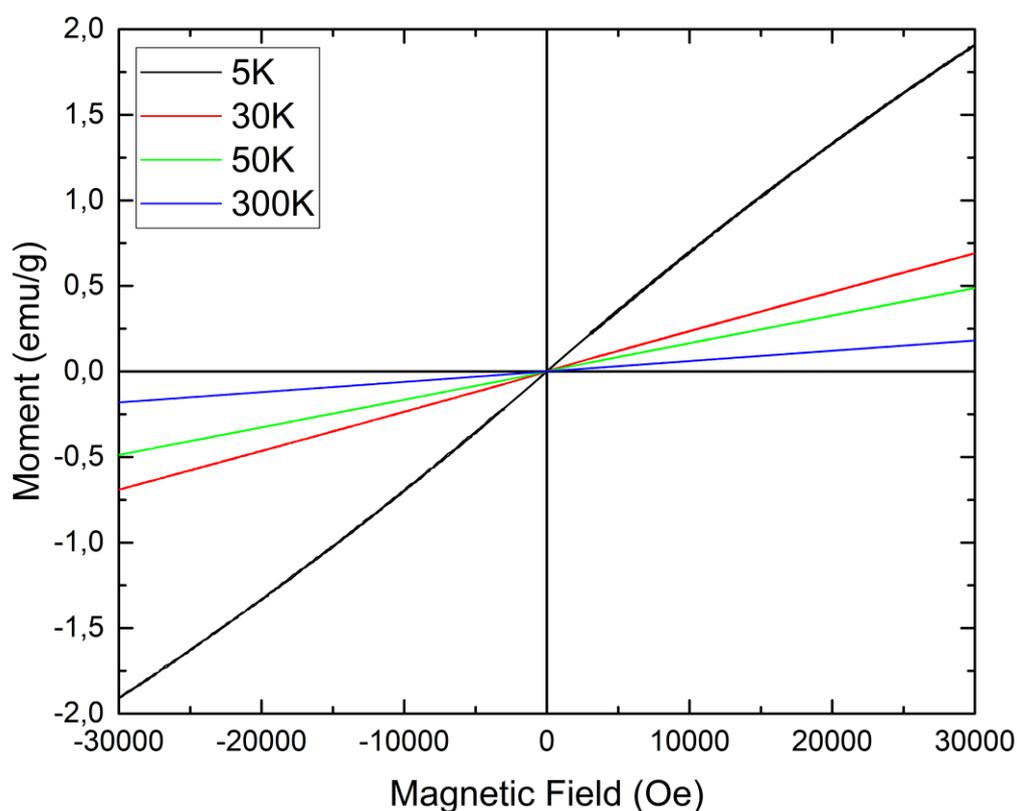


Рисунок 23 – Полевые зависимости намагниченности образца двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ как функция внешнего магнитного поля при различных температурах $T=5\text{K};30;50;300\text{ K}$ в интервале от $-3\text{T};+3\text{T}$

5.6.3 Температурная зависимость сопротивления $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$

Температурная зависимость сопротивления образца $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ как функция температуры была исследована 4-х контактным методом с помощью опции измерения сопротивления PPMS-9. Контакты (алюминиевые) подводились методом ультразвуковой сварки. Максимальное измеряемое сопротивление с помощью опции PPMS-9 составляет 10 МОм, минимальное измеряемое сопротивление – мкОм. При комнатной температуре сопротивление образцов $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$ превышало максимальное измеряемое сопротивление в 10 МОм. При измерении температурной зависимости во всем интервале 5-300К сопротивление образца превышало значение в 10 МОм.

5.6.4 Температурная зависимость сопротивления $\text{Ba}_2\text{MnTiO}_6$

Температурные зависимости спектров ЭПР и параметры аппроксимации представлены на рисунке 24.

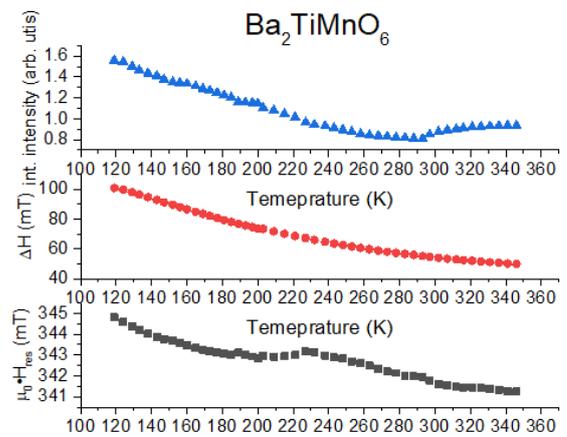
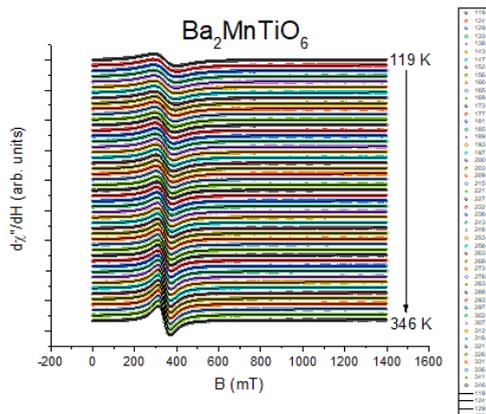
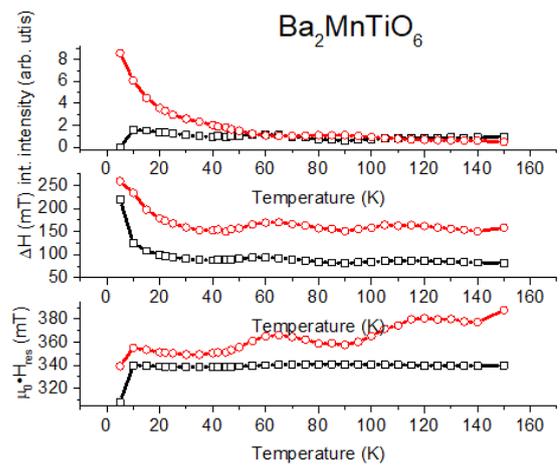
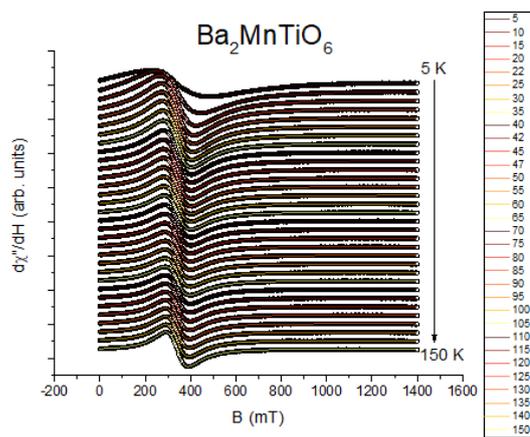


Рисунок 24. Температурная зависимость спектров ЭПР и параметры их аппроксимации образца $\text{Ba}_2\text{TiMnO}_6$ в интервале температур 5-300К.

6 Сканирующая электронная микроскопия $\text{Ba}_2\text{NbFeO}_6$

СЭМ изображение $\text{Ba}_2\text{FeNbO}_6$ представлено на рисунке 25.

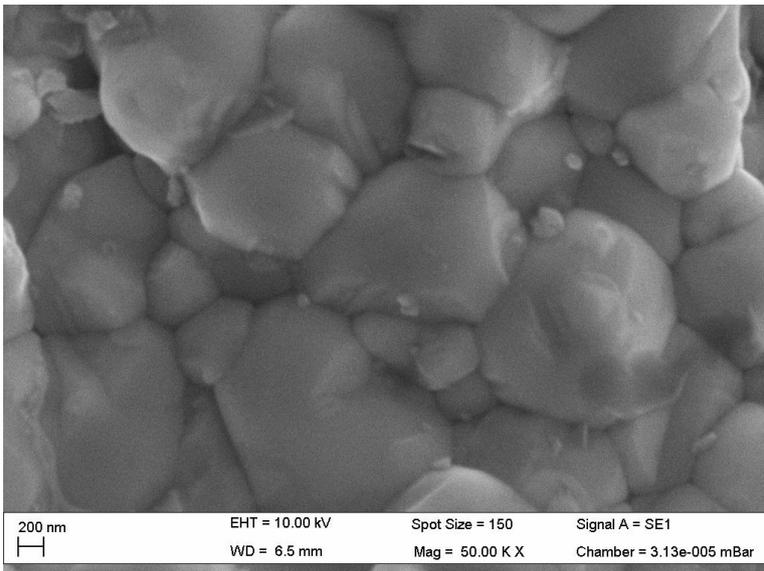


Рисунок 25. СЭМ изображение Ba₂FeNbO₆