

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ**

**Латушко С.И.<sup>1,2</sup>, Желудкевич Д.В.<sup>1,2</sup>, Силибин М.В.<sup>2</sup>, Поддубная Н.Н.<sup>3</sup>,  
Латушко Т.В.<sup>4</sup>, Карпинский Д.В.<sup>1,2,\*</sup>**

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ», Зеленоград, Россия

<sup>3</sup> Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

<sup>4</sup> Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

\* e-mail: karpinsky@physics.by

**Аннотация**

Твердые растворы  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с химическим составом соответствующим морфотропной фазовой границе «ромбоэдр-орторомб» ( $y = 0.1, 0.12$  и  $0 \leq x \leq 0.1$ ) синтезированы методом твердофазных реакций. Анализ кристаллической структуры керамических составов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , проведенный на основании данных рентгеновской дифракции, позволил сделать вывод о сосуществовании доминирующей ромбоэдрической фазы и антиполярной орторомбической фазы в области концентраций  $0 \leq x \leq 0.1$ , при этом объемная доля ромбоэдрической фазы уменьшается с увеличением концентрации ионов Ti. Согласно данным рентгеновской дифракции структурное состояние твердых растворов  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  является однофазным ромбоэдрическим, при этом локальные структурные исследования, проведенные методом спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на наличие областей с антиполярным орторомбическим типом искажения кристаллической структуры при  $x \leq 0.06$ . Увеличение концентрации ионов Ti более 6 % приводит к стабилизации однофазного ромбоэдрического состояния. Исследования намагниченности указывают на отсутствие прямой взаимосвязи между величиной остаточной намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в области морфотропной фазовой границы и типом симметрии структурных фаз.

**Введение**

В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают мультиферроики на основе  $\text{BiFeO}_3$ , характеризующиеся наличием ряда структурных фазовых переходов, происходящих при внешних воздействиях, а также при химическом замещении в А- и В- подрешетках структуры перовскита. Известно, что химическое замещение ионов Bi и/или Fe в  $\text{BiFeO}_3$  позволяет существенно изменить структурное состояние составов, а также управлять их физико-химическими параметрами и свойствами. Таким образом, для мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$  характерна сложная взаимосвязь между кристаллической структурой, электрической и магнитной подсистемами, что обуславливает сложность фазовых диаграмм таких систем. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено существенное улучшение физико-химических параметров твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$  с химическим составом в области структурных фазовых переходов, при этом структура и свойства твердых растворов составов на основе  $\text{BiFeO}_3$  в значительной степени зависят от метода и условий синтеза, что заметно усложняет исследование таких систем. В данной работе приведены результаты исследований структурных и магнитных свойств системы с двойным замещением  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с химическим составом, соответствующим морфотропной фазовой границе «ромбоэдр-орторомб».

**Экспериментальная часть**

Твердые растворы  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $y = 0.1, 0.12$ ;  $0 \leq x \leq 0.1$  получали методом твердофазных реакций с использованием оксидов высокой чистоты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ( $\geq 99,0$  %, Alfa Aesar). Кристаллическую структуру образцов анализировали с использованием данных порошковой рентгеновской дифракции на установке Bruker D8. Спектры комбинационного рассеяния получали с помощью

микрорамановского спектрометра XploRa-Plus (длина волны возбуждения  $\lambda = 532$  нм). Измерения намагниченности проводились на системе измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тесла в диапазоне температур 5 – 300 К.

### Результаты и обсуждение

#### Исследования кристаллической структуры

Известно, что химическое замещение ионов Bi ионами Sm в  $\text{BiFeO}_3$  приводит к структурному переходу из ромбоэдрической фазы в антиполярную орторомбическую фазу, и далее из антиполярной орторомбической в неполярную орторомбическую фазу. Диапазон концентраций, характерный для однофазного антиполярного орторомбического состояния в твердых растворах  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_3$   $0.12 < y < 0.14$  и является наиболее узким диапазоном среди других систем  $\text{BiFeO}_3$  с замещением редкоземельными ионами. Ромбоэдрическая и антиполярная орторомбическая фазы сосуществуют в диапазоне концентраций  $0.10 < y \leq 0.12$ . Химическое замещение ионов Fe ионами Ti в указанных составах приводит к стабилизации ромбоэдрической фазы. На рисунке 1 представлена уточненная дифрактограмма твердого раствора  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$ , а также составов замещенных ионами титана, полученные с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Полученные данные указывают наличие двухфазного структурного состояния в области концентраций  $x \leq 0.02$ . При этом локальные структурные исследования составов  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , проведенные методом Рамановской спектроскопии, указывают на наличие областей с антиполярным орторомбическим типом искажения кристаллической структуры при  $x \leq 0.08$ .

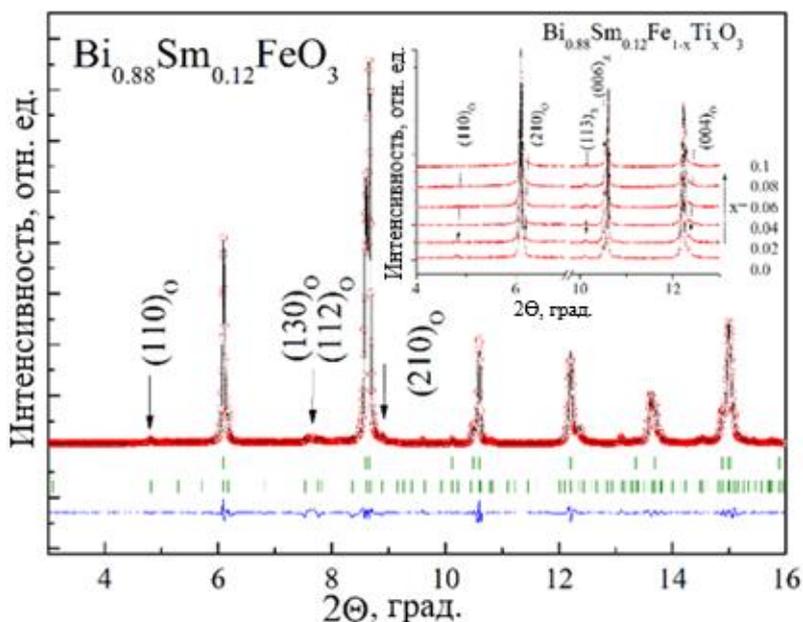


Рисунок 1 – Данные рентгеновской дифракции твердого раствора  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$ , уточненные с использованием двухфазной модели (верхний ряд делений – фаза  $R3c$  (R), второй ряд – фаза  $Pbam$  (O)). На вставке показаны концентрационные изменения рефлексов, относящиеся к ромбоэдрической и антиполярной орторомбической фазам составов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .

#### Исследования магнитных свойств

Анализ петель намагниченности, полученных при комнатной температуре для твердых растворов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x \leq 0.4$ , указывает на наличие метамагнитного перехода, индуцированного сильными магнитными полями, наличие метамагнитного перехода подтверждается несоответствием в положительной части кривых  $M(H)$ , полученных в ходе первого и последующих циклов (рисунок 2). Твердые растворы  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x \geq 0.6$  характеризуются полным разрушением модулированной магнитной структуры, что сопровождается увеличением величины остаточной намагниченности, а также увеличением величины намагниченности в поле  $H = 14$  Т.

Следует отметить, что величины остаточной намагниченности составов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  не зависят от типа структурных искажений ромбоэдрической либо орторомбической фаз. Твердые растворы со смешанным структурным состоянием ( $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x \leq 0.08$ ) характеризуются значительной модификацией магнитного состояния при увеличении концентрации ионов титана, в то время как магнитное состояние однофазных ромбоэдрических составов ( $x \geq 0.08$ ) не показывает заметных изменений намагниченности.

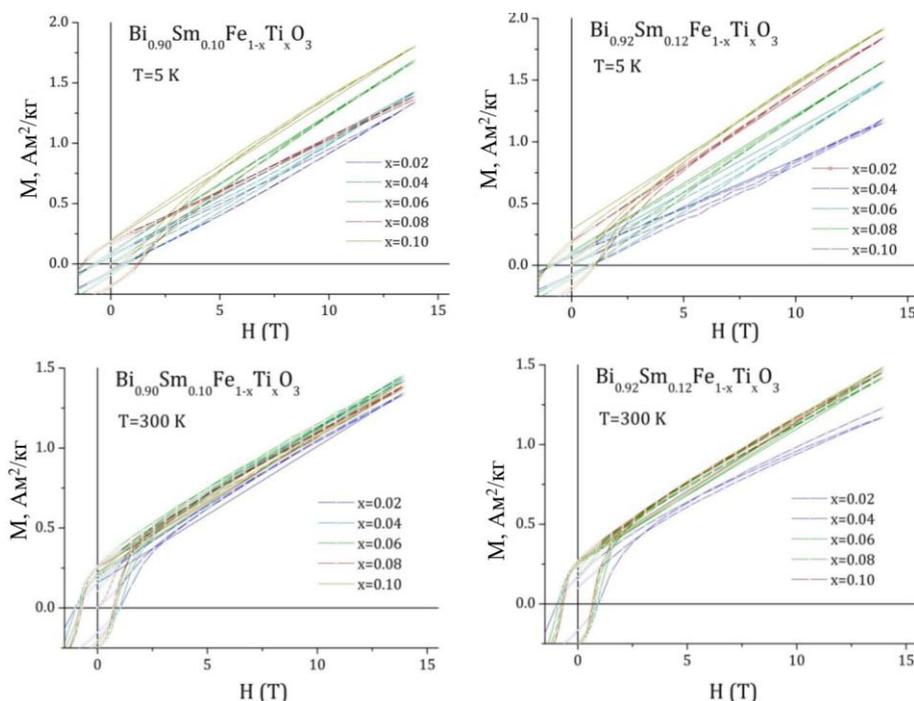


Рисунок 2 – Изотермические зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , полученные при 5 К и комнатной температурах.

Анализ данных намагниченности твердых растворов  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  подтверждает отсутствие прямой корреляции между остаточной намагниченностью составов и их структурным состоянием, а также типом структурных искажений. Несмотря на схожесть магнитных данных, полученных для составов обеих систем, имеется различие, которое выражается главным образом в меньшем значении остаточной намагниченности составов  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , по сравнению с намагниченностью составов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , что наблюдается при измерениях намагниченности при низкой ( $T = 5 \text{ K}$ ) и комнатной температурах (рисунок 2).

### Заключение

Анализ кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Sm}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  согласно рентгеноструктурным данным выявил сосуществование ромбоэдрической (пр. гр.  $R3c$ ) и антиполярной орторомбической фаз (пр. гр.  $Pbam$ ) в составах  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 0.8$ . В составах  $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  наблюдается смешанное структурное состояние в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.06$  и однофазная ромбоэдрическая структура при  $0.06 < x \leq 0.1$ . Измерения намагниченности при комнатной температуре демонстрируют постепенное увеличение остаточной намагниченности с увеличением содержания Ti в составах обеих систем до максимального значения  $M_R \sim 0.28 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  для составов с  $x = 0.06$ , за которым следует снижение намагниченности при дальнейшем замещении титаном. Снижение температуры приводит к уменьшению остаточной намагниченности.

**Исследования выполнены при поддержке БРФФИ (№ Ф24В-004).**

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

# **МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

**Материалы международной  
научно-практической конференции**

(Витебск, Беларусь, 24-27 сентября 2024 года)

Минск  
«ИВЦ Минфина»  
2024