

Химическая однородность твердых растворов феррита висмута в области морфотропной фазовой границы

А.Н. Чобот¹, С.И. Латушко^{1*}, Д.В. Желудкевич¹, Д.В. Карпинский¹, Г.М. Чобот²
А. Pakalniškis³, Д.О. Аликин⁴, В.В. Сиколенко⁵, Б.Н. Савенко⁵

¹ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072 Минск, Беларусь
e-mail: latushkasi@gmail.com

²Белорусский аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь

³Институт химии Вильнюсского университета, 03225 Вильнюс, Литва

⁴Уральский Государственный Федеральный Университет, 620075 Екатеринбург, Россия

⁵Объединенный институт ядерных исследований, 141908 Дубна, Россия

Сложные оксиды переходных металлов с составами в области фазовых границ являются модельными объектами исследования ввиду значительной чувствительности таких материалов к внешним условиям. Наиболее интересными объектами являются сегнетоэлектрики, а также мультиферроики, т.е. материалы, одновременно обладающие электрической поляризацией и активной магнитной подсистемой. В состав наиболее известных пьезоэлектрических материалов (PZT, PMN-BT), как правило, входит свинец, являющийся высокотоксичным материалом. В то же время получение и исследование экологически чистых составов – наиболее актуальная проблема материаловедения [1]. Методом золь-гель синтеза авторами исследования получены мультиферроики на основе феррита висмута (BiFeO_3) с замещением ионами самария. Для определения влияния ионов-заместителей на структурное состояние составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, а также уровень химической однородности составов в области морфотропной фазовой границы проведено исследование полученных составов методами рентгеноструктурного анализа (XRD) и энергодисперсионной электронной спектроскопии (EDS).

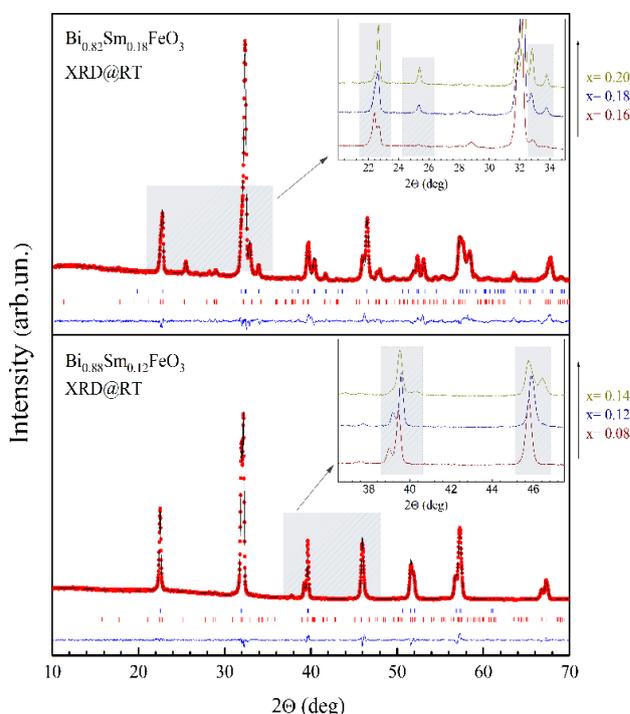


Рисунок 1. Рентгенограммы соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.12$ и $x = 0.18$), уточненные с использованием двухфазных моделей. На вставках показана эволюция выбранных дифракционных пиков исследуемых соединений.

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ с содержанием самария 8 мол. %, хорошо согласуются с однофазной ромбоэдрической структурой (пространственная группа $R3c$), характерной для незамещенного соединения BiFeO_3 [2]. Увеличение концентрации ионов Sm до 12 мол. % приводит к образованию антиполярной орторомбической фазы типа PbZrO_3 (пр. гр. Pbam) [3], при этом доля орторомбической фазы относительно невелика (~8%) по сравнению с доминирующей ромбоэдрической фазой в соединении $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (Рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания ионов-заместителей приводит к увеличению интенсивности рефлексов, приписываемых антиполярной орторомбической фазе. В то же время интенсивность рефлексов ромбоэдрической фазы уменьшается, подтверждая уменьшение объемной доли R-фазы до ~20 % в составе с $x = 14\%$. Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к полному

исчезновению полярной ромбоэдрической фазы и образованию новой неполярной орторомбической фазы, которая описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ [4].

Методом энергодисперсионной электронной спектроскопии было исследовано распределение химических элементов для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в зависимости от содержания ионов-заместителей ($x = 0.12, 0.16$ и 0.20) (Рис. 2) в области морфотропной фазовой границы. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии значительной неоднородности распределения ионов в зернах составов. Распределение химических элементов внутри зерен исследуемых составов однородно как для двухфазных соединений, так и для однофазных. Анализ данных энергодисперсионной электронной спектроскопии позволил определить разность в распределении элементов в зависимости от содержания ионов-заместителей.

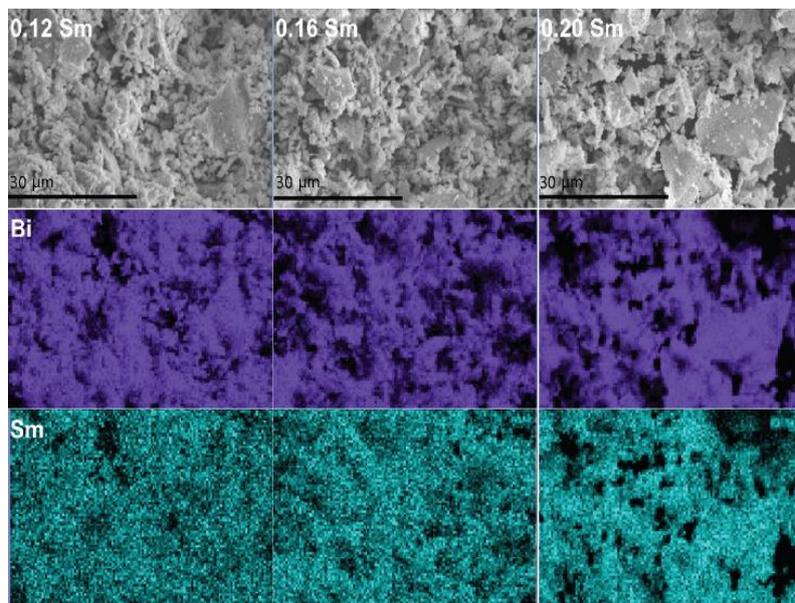


Рисунок 2. Изображения поверхности кристаллитов, полученные с использованием метода электронной микроскопии, а также EDS спектроскопии составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.12, 0.16$ и 0.20).

Для состава с содержанием ионов Sm 12% разница в соотношении Sm/Fe составляет около 1.8% (по сравнению с теоретическим значением), что подтверждает однородное распределение элементов и соответствует практически однофазному структурному состоянию. В составе с $x = 0.16$ указанная разница составляет около 5.5%. Таким образом, средняя погрешность составляет менее 1%, что подтверждает высокую однородность соединения. Указанное распределение в химических элементах соответствует двухфазному структурному состоянию.

Соотношение содержания ионов Sm/Fe для состава с $x = 0.2$ составляет около 8.1%, что дает около 1.6% средней погрешности химического состава и обеспечивает вариации в кристаллической структуре.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что двухфазное структурное состояние, наблюдаемое для составов в области морфотропной фазовой границы ромбоэдр-орторомб, является термодинамически стабильным и не связано с химической неоднородностью образцов.

Работа выполнена при поддержке БРФИИ (№ Т20Р-121) и РФФИ (№ 20-52-00023).

1. D. Damjanovic, *Transducer Appl.*, Springer US, 59 (2008).
2. T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1993 (2014).
3. D. Arnold, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **62**, 62 (2015).
4. I.O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, O.S. Mantyskaya, N. V. Tereshko, V.N. Shut, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4502 (2011).