

**АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ /
ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 332—341.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202307.547

УДК 621.315:538.911

**Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ —
 $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы**

© 2023 г. М. В. Силибин¹, П. А. Скляр², В. Д. Живулько³, С. И. Латушко^{1,3},
Д. В. Желудкевич^{1,3}, Д. В. Карпинский^{1,3}✉

¹ *Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

³ *Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: dmitry.karpinsky@gmail.com

Аннотация. Сложные оксиды переходных металлов характеризуются тесной взаимосвязью между типом кристаллической структуры, электрическими и магнитными свойствами, что обуславливает их практическую значимость. В твердых растворах на основе феррита висмута присутствует одновременно дипольный электрический и магнитный порядок, что расширяет возможности их практического использования в качестве датчиков внешних воздействий, при этом структурное состояние таких составов в значительной степени обуславливает их восприимчивость к внешним полям. Твердые растворы $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) с составами в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб» обладают метастабильной структурой, что делает их перспективными функциональными материалами. На основании данных, полученных методами дифракции рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследована кристаллическая структура и морфология твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Установлено, что химическое замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению величины ромбоэдрических искажений, при этом происходит уменьшение параметров элементарной ячейки для всех замещенных составов. Твердые растворы с $x \geq 0,25$ характеризуются однофазным структурным состоянием с кубической элементарной ячейкой, средний размер кристаллитов уменьшается с увеличением концентрации ионов–заместителей. Результаты структурных исследований, проведенных методом спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на присутствие ромбоэдрических искажений в структуре всех исследуемых составов. Полученные результаты структурных исследований позволили определить последовательность изменения фазового состояния и параметров кристаллической структуры составов в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб», определены концентрационные интервалы, соответствующие однофазному и двухфазному структурному состоянию составов; с использованием структурных данных, полученных локальными и микроскопическими методами исследования, уточнена область концентрационной стабильности полярной ромбоэдрической фазы.

Ключевые слова: феррит висмута, мультиферроики, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФ (23–19–00347), эксперименты, проведенные методами электронной микроскопии, выполнены при поддержке БРФФИ (Ф23КИ–005).

Для цитирования: Силибин М.В., Скляр П.А., Живулько В.Д., Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Карпинский Д.В. Кристаллическая структура твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(4): 332–341. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.547>

Crystal structure of solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ in the region of morphotropic phase boundary

M. V. Silibin¹, P. A. Sklyar², V. D. Zvivulko³, S. I. Latushko^{1,3},
D. V. Zheludkevich^{1,3}, D. V. Karpinsky^{1,3}✉

¹ *National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”,
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

✉ *Corresponding author: dmitry.karpinsky@gmail.com*

Abstract. Solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) with the compositions in the vicinity of the morphotropic phase boundary “rhombohedral–cubic” were synthesized by the Solid–state reaction method. The crystal structure and morphology of the ceramics $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ were studied based on the data obtained by X–ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, as well as energy–dispersive X–ray spectroscopy methods. It was determined that the chemical substitution of barium ions with strontium ions leads to a decrease in the magnitude of rhombohedral distortions, while the unit cell parameters decrease in the whole substitution concentration range. The solid solutions with $x \geq 0.25$ are characterized by a single–phase structural state with a cubic unit cell; the average crystallite size decreases with increase of the dopant ions. The results of the structural studies carried out using Raman spectroscopy indicate the presence of rhombohedral distortions in the structure of all studied compounds, which is caused by the presence of nanosized clusters with rhombohedral symmetry. The obtained results made it possible to determine the sequence of the changes occurred in the phase state and the unit cell parameters in the region of the morphotropic phase boundary “rhombohedral–pseudocubic”; the concentration intervals corresponding to the single–phase and two–phase structural states of the compounds were determined. The region of concentration stability of the polar rhombohedral phase was clarified using the structural data obtained by local and microscopic research methods.

Keywords: bismuth ferrite, multiferroics, X–ray diffraction, electron microscopy, structural phase transitions, morphotropic phase boundary

Acknowledgments: The work was carried out with support of the Russian Science Foundation (grant No. 23–19–00347); the electron microscopic experiments were conducted with support from the Belarus Republican Foundation for Fundamental Research.

For citation: Silibin M.V., Sklyar P.A., Zvivulko V.D., Latushko S.I., Zheludkevich D.V., Karpinsky D.V. Crystal structure of solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ in the region of morphotropic phase boundary. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 332–341. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.547>

Введение

В последнее десятилетие мультиферроики вызывают повышенный интерес исследователей, занимающихся разработкой новых функциональных материалов. Известно, что мультиферроики характеризуются возможностью управления их свойствами за счет наличия тесной взаимосвязи между электрической и магнитной подсистемами, что позволяет создавать новые материалы, перспективные для практического использования [1—4]. В частности, мультиферроики применяют в производстве элементов памяти, в устройствах на основе ферромагнитного резонанса и актуаторах, а также в качестве рабочего тела датчиков внешних воздействий — давления, электрического и магнитного полей. При этом выбор материалов с несколькими типами ферроупорядочения ограничен, что связано с невозможностью одновременного существования сильного дипольного и магнитного упорядочения в оксидных материалах [2, 5, 6]. Таким образом, поиск и разработка новых функциональных материалов на основе сложных оксидов переходных металлов — это актуальная задача современного материаловедения.

Твердые растворы на основе феррита висмута BiFeO_3 являются наиболее известными и перспективными однофазными мультиферроиками, что обусловлено высокими температурами переходов в магнитоупорядоченное и сегнетоэлектрическое состояния: температура Нееля $T_N \sim 650$ К, температура Кюри $T_C \sim 1100$ К [2, 7]. Известно, что химическое замещение ионов висмута и железа позволяет модифицировать кристаллическую структуру составов на основе BiFeO_3 и таким образом контролируемо изменять их физические свойства: намагниченность, удельное сопротивление, электромеханические и магнитоэлектрические параметры [8—12].

Величина магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках на основе феррита висмута является невысокой (~ 10 — 100 мВ/(см/Э)) относительно значений магнитоэлектрического коэффициента, наблюдаемого в композитах [13—16]. При этом известно, что формирование твердых растворов на основе феррита висмута с составами вблизи морфотропных фазовых границ способствует улучшению их функциональных свойств [9, 17, 18]. Так, замещение в исходном феррите висмута ионов висмута ионами бария и стронция, а ионов железа ионами титана является эффективным способом формирования электро- и магнитоэлектрической компоненты в однофазных мультиферроиках [19—21]. Свойства таких твердых растворов во многом определяются явлением перколяции, предполагающим аномальное изменение электрических и магнитных свойств

составов вблизи границы взаимопроникновения фаз. Известно, что граница перколяции в значительной степени зависит от размера зерен твердых растворов, при этом существует относительно небольшое число работ, посвященных анализу влияния структурного состояния на улучшение физико-химических параметров твердых растворов на основе феррита висмута.

Имеющиеся литературные данные о структурных фазовых переходах в системах BiFeO_3 — $\text{Ba}(\text{Sr})\text{TiO}_3$ зачастую содержат противоречивые сведения об области концентрационной стабильности сосуществующих фаз, также отсутствуют убедительные экспериментальные данные о соотношении магнитоактивной и сегнетоэлектрической подсистем в таких твердых растворах, условиях формирования метастабильного структурного состояния составов в области морфотропной фазовой границы. Ниже рассмотрены результаты исследований структурного фазового перехода «ромбоэдр—куб» в системе твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,3\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Полученные данные позволяют расширить представления о структуре твердых растворов на основе феррита висмута и будут способствовать разработке и получению новых функциональных материалов с магнитоэлектрическим взаимодействием.

Образцы и методы исследования

Керамические образцы системы $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) синтезировали методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали высокочистые оксиды и карбонаты BaCO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 . Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивали в течение 60 мин. в среде этилового спирта в планетарной мельнице RETSCH 200 PM. Полученные порошки были одноосно спрессованы под давлением 0,1 ГПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1—2 мм. После промежуточного измельчения и прессования образцы синтезировали в течение 10 ч при температуре 1000—1050 °С с постепенным повышением температуры с увеличением концентрации ионов-заместителей. Далее образцы закаляли от температуры синтеза до комнатной температуры со скоростью охлаждения ~ 100 — 200 К/с.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования образцов проводили с использованием дифрактометра Adani PowDiX 600 (излучение CuK_α , длина волны $\lambda = 0,15406$ нм) при комнатной температуре. Для отсеечения K_β -компоненты рентгеновского излучения использовали графитовый монохроматор, съемку спектров выполняли в геометрии Брегга—Брентано. Рентгеновские дифрактограммы снимали в интервале углов 2θ

от 20° до 60° с шагом сканирования $0,02^\circ$. Анализ данных, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, проводили методом Ритвельда (полнопрофильный анализ). Уточнение спектров осуществляли с помощью программного комплекса FullProf.

Морфологию кристаллитов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Evo 10, анализ элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием EDS-приставки Oxford Instruments. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Confotec MR350 (SOL Instruments, Беларусь), с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что все исследованные твердые растворы характеризуются отсутствием примесных фаз с точностью до погрешности метода исследования ($\sim 1\%$ (мол.)). Уточнение дифракционных данных методом Ритвельда позволило определить характер изменения кристаллической структуры в зависимости от концентрации ионов-заместителей. В частности, установлена последовательность изменения структурных параметров и объемных долей структурных фаз. Результаты рентгеноструктурных исследований

твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,65}\text{Ba}_{0,35}\text{Fe}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($x = 0$) указывают на наличие двух фаз — полярной ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) и кубической ($Pm\bar{3}m$). Причем кубическая фаза является доминирующей, объемная доля ромбоэдрической фазы составляет $\sim 10\%$ (об.). Твердый раствор $\text{Bi}_{0,65}\text{Ba}_{0,2975}\text{Sr}_{0,0525}\text{Fe}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($x = 0,15$) также характеризуется двухфазным структурным состоянием, при этом объемная доля ромбоэдрической фазы снижается до $\sim 5\%$ (об.). Смешанное структурное состояние состава, в котором присутствуют фазы с близкими значениями параметров элементарных ячеек, приводит к уширению дифракционных линий (см. рис. 1), что затрудняет точный расчет структурных параметров для этих фаз. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Sr обуславливает структурный переход в однофазное состояние с кубической решеткой, о чем свидетельствует эволюция характерных рефлексов, связанных с искажением кислородных октаэдров в плоскости ab ромбоэдрической решетки (см. рис. 1). На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $0 \leq x \leq 1$. Анализ дифрактограмм показал, что во всех исследуемых твердых растворах протекают небольшие структурные изменения, при этом в составе с $x = 1$ все еще наблюдается незначительная асимметрия профиля рефлексов, что может свидетельствовать о неоднородном структурном состоянии составов на локальном уровне. Установлено, что твердый раствор с этим

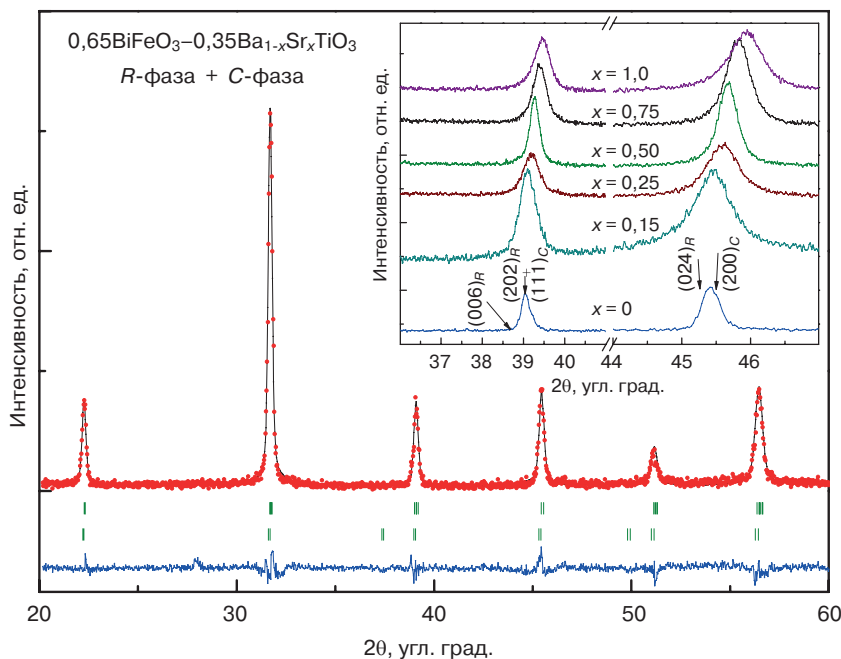


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма твердого раствора состава $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{BaTiO}_3$ ($x = 0$), полученная при комнатной температуре и уточненная в двухфазной модели (пространственная группа $R3c$ и $Pm\bar{3}m$).

Вставка — рентгеновские дифрактограммы, на которых показаны рефлексы, характерные для кубической (C) и ромбоэдрической (R) фаз составов $0,65\text{BiFeO}_3$ — $0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$

Fig. 1. Room-temperature X-ray diffraction pattern of 0.65BiFeO_3 — 0.35BaTiO_3 solid solution composition ($x = 0$) refined in the two-phase model (space groups $R3c$ and $Pm\bar{3}m$). Inset: X-ray diffraction patterns showing reflections typical of (C) cubic and (R) rhombohedral phases with compositions 0.65BiFeO_3 — $0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ where $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0

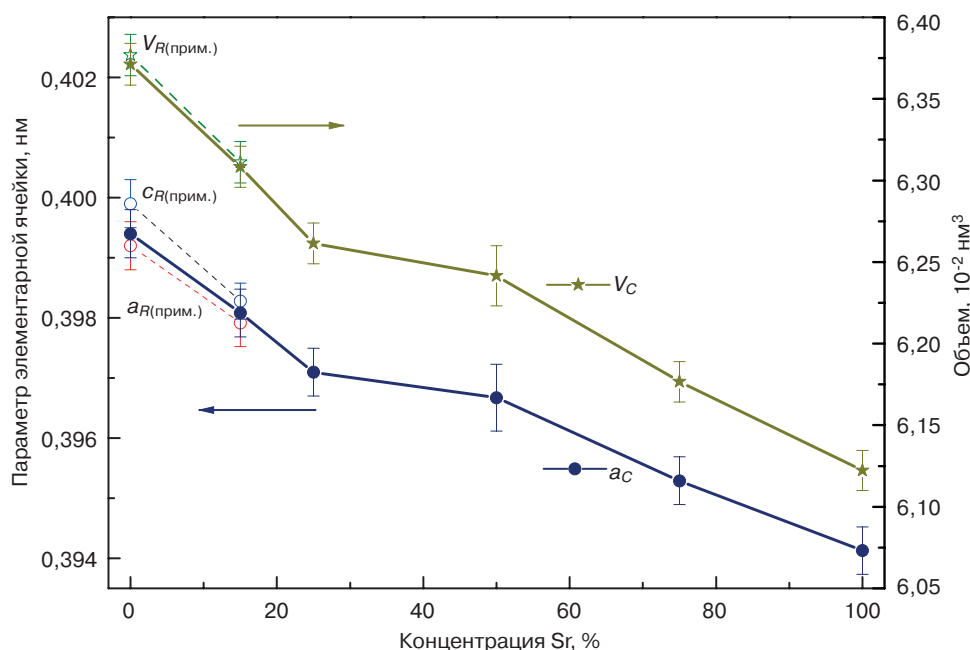


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки для составов $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Fig. 2. Unit cell parameters for $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ compounds

составом является однофазным с кубической элементарной ячейкой. Концентрационный фазовый переход в кубическую структуру сопровождается уменьшением структурных параметров и, следовательно, объема элементарной ячейки: с $V \sim 63,71 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ и $63,73 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ (значения приведены для кубической и ромбоэдрической фаз соответственно) для состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{BaTiO}_3$ до $61,22 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ для состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{SrTiO}_3$. Уменьшение параметров решетки связано с замещением ионов Ba с большим радиусом ($r(\text{Ba}_{\text{VI}}^{2+}) = 0,135 \text{ nm}$) на ионы Sr с меньшим ионным радиусом ($r(\text{Sr}_{\text{VI}}^{2+}) = 0,118 \text{ nm}$). Следует отметить, что ионы железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} имеют схожие значения ионных радиусов в октаэдрическом окружении ($r(\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,0645 \text{ nm}$, $r(\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}) = 0,0605 \text{ nm}$), а ионный радиус ионов Bi^{3+} составляет $0,117 \text{ nm}$ для координационного числа $\text{CN} = 12$, характерного для ромбоэдрической ячейки.

Изменение структурных параметров (рис. 2) указывает на монотонное уменьшение параметра элементарной ячейки, при этом для исходного состава $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{BaTiO}_3$ объем элементарной ячейки для ромбоэдрической фазы (в приведенном виде) больше, чем объем элементарной ячейки доминирующей кубической фазы, что согласуется с общей тенденцией уменьшения структурных параметров при химическом замещении ионами стронция. Аномалия в характере изменения параметра элементарной ячейки, наблюдаемая для состава с $x = 0,5$, вероятно, связана с формированием кислородных вакансий в процессе охлаждения образца после синтеза, что согласуется с данными энергодисперсионного анализа. Замещение ионов бария

ионами стронция приводит к общему уменьшению объема элементарной ячейки на $\sim 3,7 \%$ (разность ионных радиусов ионов бария и стронция составляет $\sim 14 \%$), что с учетом выбранной схемы замещения $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ свидетельствует о том, что размерный эффект имеет практически линейный характер влияния на параметры кристаллической структуры.

Морфология кристаллитов и химический состав твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Морфологию кристаллитов твердых растворов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 3 показаны СЭМ-изображения для составов $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Микроструктура твердых растворов практически не изменяется с увеличением концентрации ионов стронция. Исследуемые составы характеризуются наличием агломерированных частиц размером от единиц до десятков микрометров, состоящих из кристаллитов округлой формы и имеющих линейные размеры от $\sim 0,2$ до $\sim 2 \text{ мкм}$. Увеличение концентрации ионов Sr приводит к монотонному уменьшению среднего размера кристаллитов от $\sim 0,9 \text{ мкм}$ (для состава с $x = 0,25$) до $\sim 0,63 \text{ мкм}$ (для состава с $x = 1$). При этом составы с $x < 0,5$ характеризуются практически неизменным средним размером кристаллитов, для составов с большей концентрацией ионов стронция наблюдается значительное уменьшение среднего размера кристаллитов. Форма кристаллитов практически не зависит от химического состава и структурного состояния образцов, что не позволяет идентифицировать кристаллиты с фазами с разным типом искажений элементарной ячейки.

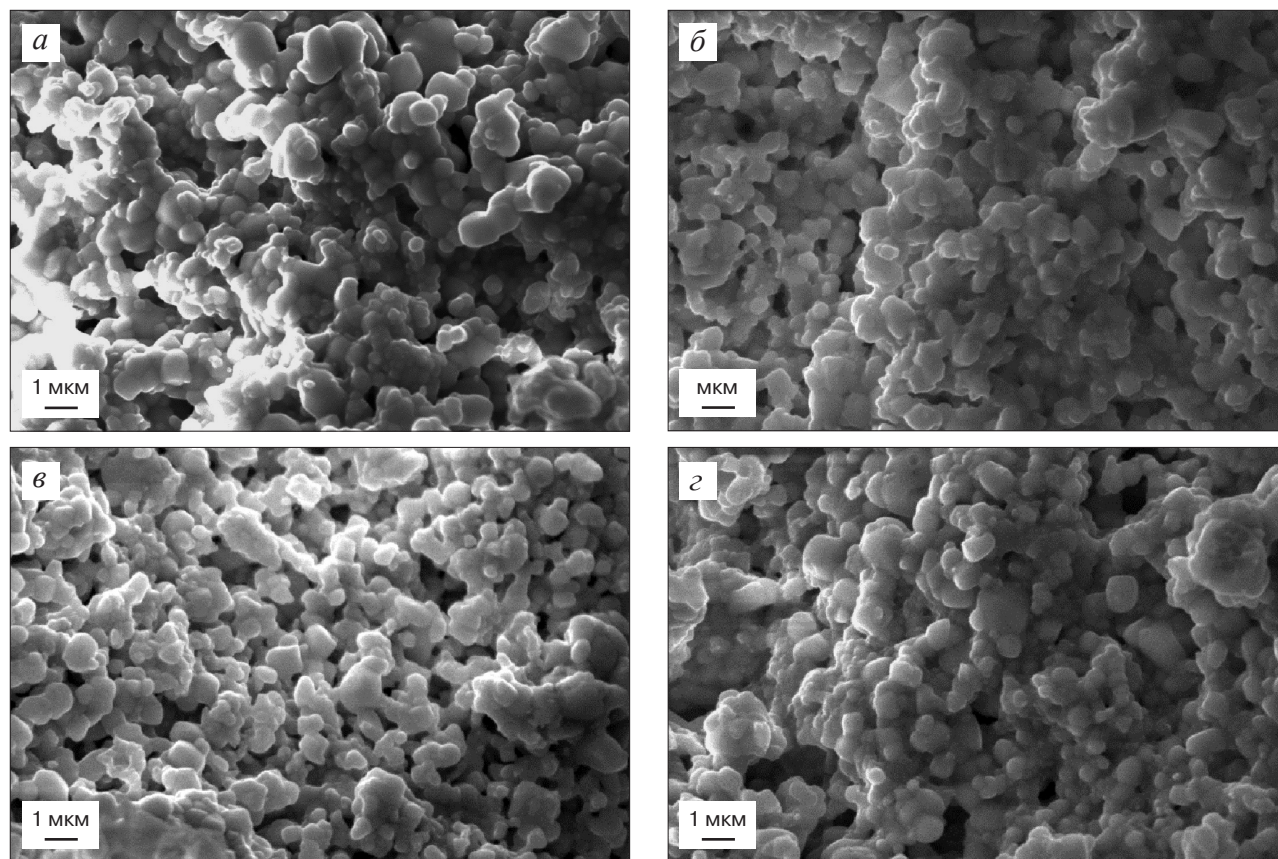


Рис. 3. СЭМ-изображения твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:

а — с концентрацией $x = 0,25$; б — $0,5$; в — $0,75$; г — 1

Fig. 3. SEM images of $0.65\text{BiFeO}_3\text{—}0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (a) $x = 0.25$; (б) 0.5 ; (в) 0.75 ; (г) 1.0

Неравномерное уменьшение среднего размера зерна с концентрацией ионов стронция согласуется с уширением дифракционных рефлексов, наблюдаемых на дифрактограммах твердых растворов для составов с $x > 0,5$ (см. рис. 1).

Элементный анализ образцов системы твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ $x = 0\div 1$, выполненный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, свидетельствует об отсутствии примесных фаз, при этом наблюдается изменение химического состава образцов в соответствии с предложенной схемой замещения. Наличие незначительной части элементов С и Al связано с особенностями проведения эксперимента (крепление образцов осуществлялось на алюминиевом держателе с использованием карбоновой ленты). Соотношение основных химических элементов подтверждает номинальные химические формулы, соответствующие системе $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (количественные данные об элементном составе твердых растворов приведены на вставках рис. 4). Результаты элементного анализа свидетельствуют о высокой химической однородности твердых растворов. Разница в содержании химических элементов состава с $x = 0$, являющегося двухфазным, согласно рентгеноструктурным данным, не превышает 2 % в разных точках исследу-

дованной поверхности, что не позволяет идентифицировать кристаллиты с различным структурным состоянием. Номинальное содержание ионов кислорода несколько выше стехиометрического, что, вероятно, обусловлено наноразмерным характером частиц и их окислением на воздухе. Таким образом, на основании данных энергодисперсионного анализа для указанных четырех составов (x) были рассчитаны химические формулы, представленные ниже.

x	$0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
0,17	$\text{Bi}_{0,579}\text{Ba}_{0,230}\text{Sr}_{0,062}\text{Fe}_{0,579}\text{Ti}_{0,335}\text{O}_3$
0,39	$\text{Bi}_{0,584}\text{Ba}_{0,175}\text{Sr}_{0,136}\text{Fe}_{0,614}\text{Ti}_{0,355}\text{O}_3$
0,67	$\text{Bi}_{0,546}\text{Ba}_{0,071}\text{Sr}_{0,235}\text{Fe}_{0,518}\text{Ti}_{0,339}\text{O}_3$
0,86	$\text{Bi}_{0,617}\text{Sr}_{0,301}\text{Fe}_{0,671}\text{Ti}_{0,350}\text{O}_3$

Полученные формулы свидетельствуют о номинальном сверхстехиометрическом содержании анионов кислорода, что обусловлено дефицитом катионов в А- и В-подрешетках перовскита и согласуется с имеющимися в литературе данными о химическом составе твердых растворов $\text{BiFeO}_3\text{—}\text{BaTiO}_3$ [22, 23].

Исследование твердых растворов $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Данные о кристаллической

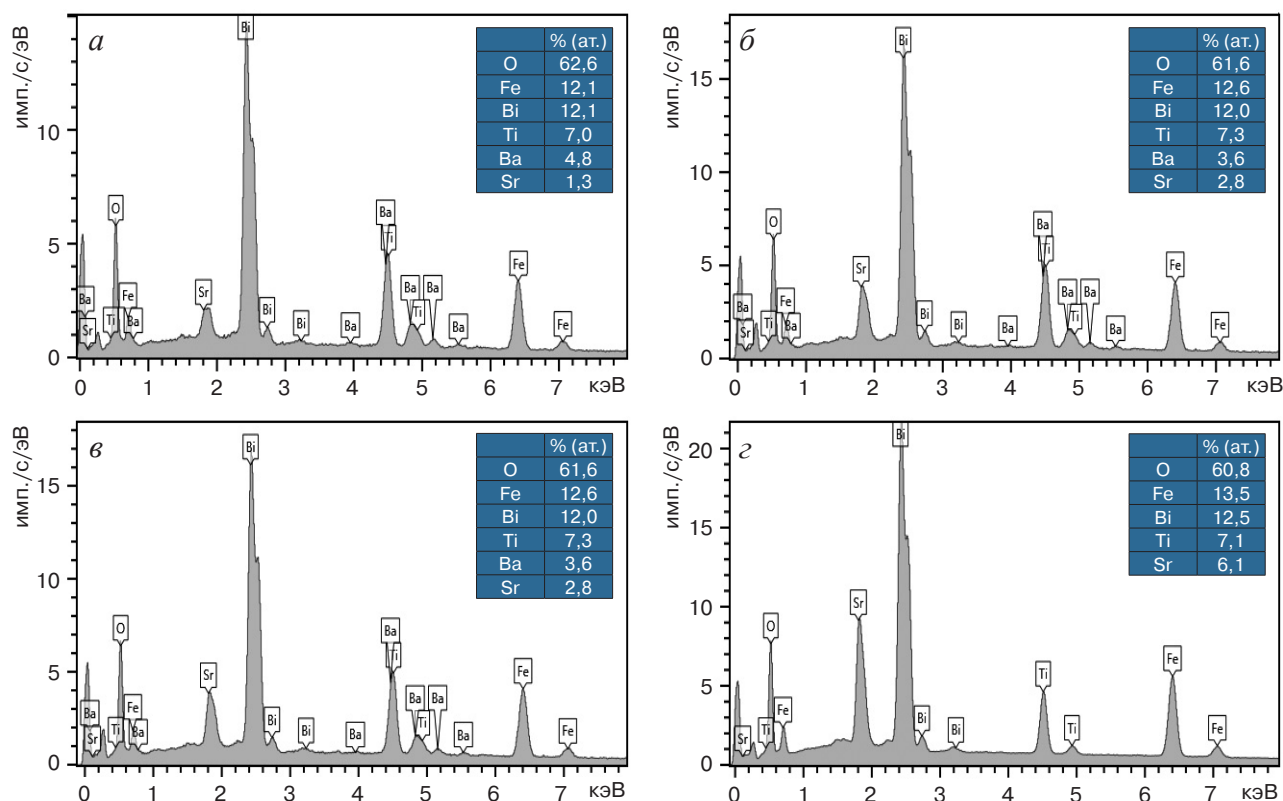


Рис. 4. Спектры, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии, твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:

$a \rightarrow x = 0,25$; б — 0,5; в — 0,75; г — 1.

Вставки — элементный состав исследованных образцов

Fig. 4. Energy dispersion X-ray spectra of $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (a) $x = 0.25$; (б) 0.5; (в) 0.75; (г) 1.0.

Insets show elemental compositions of specimens

структуре твердых растворов разного состава, полученные методом дифракции рентгеновского излучения, были дополнены результатами исследований методом спектроскопии комбинаци-

онного рассеяния. Результаты рамановской спектроскопии позволили получить дополнительную информацию о структуре составов на локальном (наноразмерном) уровне, что дало возможность оце-

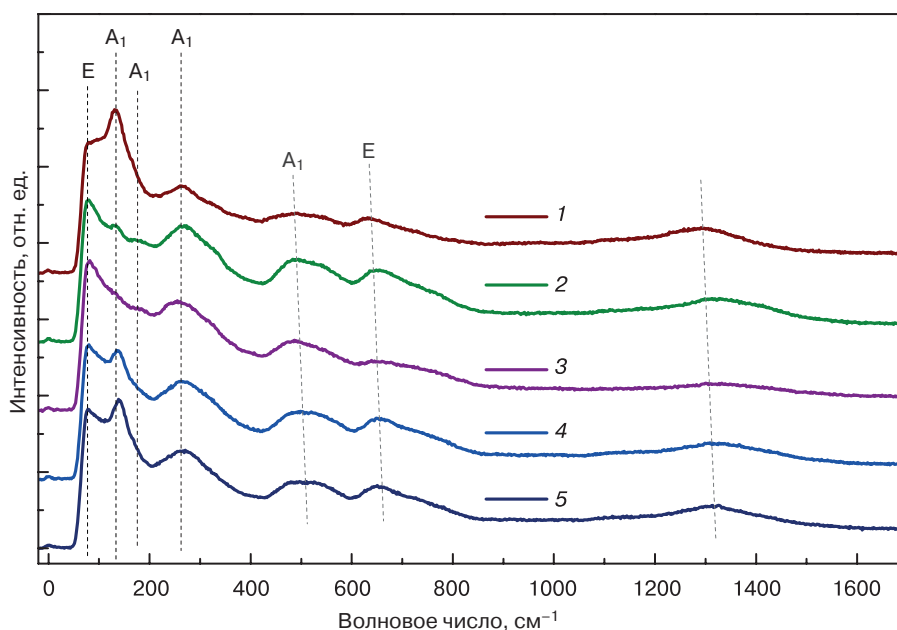


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния для твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:

1 — $x=0$; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 0,75; 5 — 1

Fig. 5. Raman spectra of $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions: (1) $x = 0$; (2) 0.25; (3) 0.5; (4) 0.75; (5) 1.0

нить степень и характер структурных искажений кислородных октаэдров, длин и углов химических связей $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ и $\text{Fe}(\text{Ti})\text{—O}$.

Известно, что в спектрах комбинационного рассеяния твердых растворов с кубической структурой перовскита отсутствуют активные рамановские моды первого порядка. Полученные данные свидетельствуют о наличии в спектрах активных рамановских мод, а также диффузных линий, вероятно, обусловленных комбинационным рассеянием второго и более высоких порядков (рис. 5). Присутствие в спектрах узких рамановских мод указывает на наличие локальных искажений структуры твердых растворов, что может быть связано с формированием наноразмерных кластеров с симметрией ниже, чем кубическая.

Следует отметить, что исходный состав BiFeO_3 с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки характеризуется наличием характерных активных рамановских мод $E(1\text{TO})$, $E(2\text{TO})$, $A_1(1\text{TO})$ и $A_1(2\text{TO})$, расположенных на частотах 77, 136, 142 и 170 см^{-1} соответственно, что обусловлено колебаниями ионов висмута в кислородном кубооктаэдре [24, 25]. Наличие в спектрах комбинационного рассеяния рамановских мод $E(1\text{TO})$ и $A_1(1\text{TO})$, характерных для ромбоэдрической структуры твердых растворов на основе BiFeO_3 , свидетельствует о сохранении ромбоэдрических искажений во всех исследуемых составах. Спектры комбинационного рассеяния твердых растворов всех исследованных составов имели выраженные активные рамановские моды на частотах 78 и 140 см^{-1} , при этом интенсивность первой моды увеличивается, а интенсивность второй уменьшается при повышении концентрации ионов стронция. Перераспределение интенсивностей указанных мод обусловлено уменьшением как степени ромбоэдрических искажений, так и объема элементарной ячейки обеих структурных фаз. Уменьшение интенсивности моды $E(1)$ на 78 см^{-1} связано с уменьшением амплитуды колебаний ионов $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ в плоскости $a\text{—}b$ ромбоэдрической ячейки, а изменение интенсивности моды $A(1)$ на 140 см^{-1} — с колебаниями $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ вдоль c -оси ромбоэдрической ячейки [26], при этом наблюдается увеличение частоты всех активных мод, что обусловлено уменьшением структурных параметров.

Наличие диффузных линий на частотах 275, 510, 650 и 1320 см^{-1} может быть связано или с двухфоновыми процессами рассеяния, или с колебательными модами растяжения—сжатия анионов кислорода.

Увеличение концентрации ионов стронция в целом не приводит к значительным изменениям основных линий на спектрах комбинационного рассеяния, что свидетельствует о сохранении основного структурного состояния твердых растворов

рассмотренных составов. При этом при увеличении концентрации ионов стронция наблюдается смещение линии $A(1\text{TO})$ в сторону больших частот, что говорит об изменении характера связи $\text{Bi}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{—O}$ ввиду замещения ионов бария более легкими ионами стронция. Следует отметить, что неравномерное уширение дифракционных линий, наблюдаемое на полученных рентгеновских дифрактограммах, согласуется со структурной моделью, предполагающей существование в матрице с параэлектрической кубической структурой наноразмерных кластеров с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки.

Заключение

Методом твердофазных реакций получены твердые растворы системы $0,65\text{BiFeO}_3\text{—}0,35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x=0, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1, что соответствует области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр—куб». Кристаллическая структура и морфология полученных твердых растворов изучены с использованием микроскопических и локальных методов исследования. Установлено, что замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению величины ромбоэдрических искажений, что сопровождается уменьшением структурных параметров. Показано, что твердые растворы с $x = 0$ и 0,15 характеризуются двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярная ромбоэдрическая и кубическая структуры, а с $x \geq 0,25$ являются однофазными с кубической структурой перовскита. При увеличении концентрации ионов стронция до $x = 0,5$ происходит лишь незначительное уменьшение среднего размера кристаллитов, для составов с большей концентрацией ионов стронция уменьшение среднего размера кристаллитов происходит значительно быстрее, что связано с меньшей химической активностью ионов стронция по сравнению с ионами висмута и бария, а также с увеличением количества кислородных вакансий в твердых растворах с $x > 0,5$, что замедляет рост кристаллитов в процессе синтеза.

С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния определено наличие локальных искажений, характерных для составов с ромбоэдрической структурой во всех исследуемых составах. Структурные данные, полученные методами дифракции рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на формирование в составах неоднородного структурного состояния, при котором в основной матрице с параэлектрической кубической структурой присутствуют полярноактивные наноразмерные кластеры с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки.

Библиографический список / References

1. Banoth P., Narsaiah B.P., De Los Santos Valadares L., Kargin J., Kollu P. Single-phase BiFeO₃ and BiFeO₃-Fe₂O₃ nanocomposite photocatalysts for photodegradation of organic dye pollutants. *Nanoscale Advances*. 2023; 5(9): 2646—2656. <https://doi.org/10.1039/d2na00881e>
2. Catalan G., Scott J.F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 2009; 21(24): 2463—2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
3. Banoth P., Sohan A., Kandula C., Kollu P. Structural, dielectric, magnetic, and ferroelectric properties of bismuth ferrite (BiFeO₃) synthesized by a solvothermal process using hexamethylenetetramine (HMTA) as precipitating agent. *Ceramics International*. 2022; 48(22): 32817—32826. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4084619>
4. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics–Uspekhi*. 2012; 55(6): 557. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
5. Chu Y.H., Martin L.W., Holcomb M.B., Ramesh R. Controlling magnetism with multiferroics. *Materials Today*. 2007; 10(10): 16—23. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70241-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70241-9)
6. Sando D., Barthélémy A., Bibes M. BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2014; 26(47): 473201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201>
7. Fischer P., Polomska M., Sosnowska I., Szymanski M. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980; 13(10): 1931. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/10/012>
8. Phong P.T., Salazar-Kuri U., Van H.T., Khien N.V., Dang N.V., Tho P.T. Influence of isothermal structural transition on the magnetic properties of Cr doped Bi_{0.86}Nd_{0.14}FeO₃ multiferroics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 823: 153887. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153887>
9. Tho P.T., Clements E.M., Kim D.H., Tran N., Osofsky M.S., Phan M.-H., Phan T.L., Lee B.W. Crystal structure and magnetic properties of Ti-doped Bi_{0.84}La_{0.16}FeO₃ at morphotropic phase boundary. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 741: 59—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.140>
10. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Tovar M., Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Shur V.Ya., Kholkin A.L. Temperature and composition-induced structural transitions in Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014; 97(8): 2631—2638. <https://doi.org/10.1111/jace.12978>
11. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Willinger M., Salak A.N., Kholkin A.L. Phase coexistence in Bi_{1-x}(Pr)_xFeO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*. 2014; 49(20): 6937—6943. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8398-6>
12. Khomchenko V.A., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Das S., Amaral V.S., Tovar M., Sikolenko V., Paixão J.A. Structural transitions and unusual magnetic behavior in Mn-doped Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites. *Journal of Applied Physics*. 2012; 112(8): 084102. <https://doi.org/10.1063/1.4759435>
13. Kitagawa Y., Hiraoka Y., Honda T., Ishikura T., Nakamura H., Kimura T. Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature Materials*. 2010; 9(10): 797—802. <https://doi.org/10.1038/nmat2826>
14. Singh A., Pandey V., Kotnala R.K., Pandey D. Direct evidence for multiferroic magnetoelectric coupling in 0.9BiFeO₃-0.1BaTiO₃. *Physical Review Letters*. 2008; 101(24): 247602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.247602>
15. López I., Castaldini A., Cavallini A., Nogales E., Méndez B., Piqueras J. β-Ga₂O₃ nanowires for an ultraviolet light selective frequency photodetector. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014; 47(41): 415101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/41/415101>
16. Li Y., Sun N., Liu J., Hao X., Du J., Yang H., Li X., Cao M. Multifunctional BiFeO₃ composites: absorption attenuation dominated effective electromagnetic interference shielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations. *Composites Science and Technology*. 2018; 159: 240—250. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.02.014>
17. Ca N.X., Lee M.Y., Nguyen H., Ba D.N., Tho P.T., Dang N.V., Tran N., Lee B.W., Ha L.T., Hue L.T., Chu X. Peculiar magnetism of Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ ceramics at the morphotropic phase boundary. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 869: 159331. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159331>
18. Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Trukhanov A.V., Willinger M., Khomchenko V.A., Kholkin A.L., Sikolenko V., Maniecki T., Maniukiewicz W., Dubkov S.V., Silibin M.V. Structure and piezoelectric properties of Sm-doped BiFeO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Materials Research Bulletin*. 2019; 112: 420—425. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.002>
19. Pakalniškis A., Lukowiak A., Niaura G., Gluchowski P., Karpinsky D.V., Alikin D.O., Abramov A.S., Zhaludkevich A., Silibin M.V., Kholkin A.L., Skaudžius R., Strek W., Kareiv A. Nanoscale ferroelectricity in pseudocubic sol-gel derived barium titanate-bismuth ferrite (BaTiO₃-BiFeO₃) solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 830: 154632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154632>
20. Reetu R., Agarwal A., Sanghi S., Ashima A. Rietveld analysis, dielectric and magnetic properties of Sr and Ti codoped BiFeO₃ multiferroic. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(7): 073909. <https://doi.org/10.1063/1.3646557>
21. Liu H., Yang X. Structural, dielectric, and magnetic properties of BiFeO₃-SrTiO₃ solid solution ceramics. *Ferroelectrics*. 2016; 500(1): 310—317. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1230445>
22. Tang L., Zhou X., Habib M., Zou J., Yuan X., Zhang Y., Zhang D. Phase structure and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Ceramics International*. 2023; 49(24): 31965—31974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.160>
23. Kim S., Khanal G.P., Nam H.-W., Fujii I., Ueno S., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Wada S. Structural and electrical characteristics of potential candidate lead-free BiFeO₃-BaTiO₃. *Journal of Applied Physics*. 2017; 122(16): 164105. <https://doi.org/10.1063/1.4999375>
24. Hlinka J., Pokorný J., Karimi S., Reaney I.M. Angular dispersion of oblique phonon modes in from micro-Raman scattering. *Physical Review B*. 2011; 83(2): 020101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.020101>
25. Wang Y., Nan C.-W. Site modification in BiFeO₃ thin films studied by Raman spectroscopy and piezoelectric force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2008; 103(11): 114104. <https://doi.org/10.1063/1.2938080>
26. Hermet P., Goffinet M., Kreisel J., Ghosez P. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B*. 2007; 75(22): 220102(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.220102>

Информация об авторах / Information about the authors

Силибин Максим Викторович — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Скляр Полнина Алексеевна — магистрант кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Живулько Вадим Дмитриевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией оптической спектроскопии полупроводников, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0646-4936>; e-mail: zhivulko@physics.by

Латушко Сергей Игоревич — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Желудкевич Дмитрий Викторович — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Карпинский Дмитрий Владимирович — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией оксидных материалов, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Maxim V. Silibin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Polina A. Sklyar — Master of Science, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology "MISIS", 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Vadim D. Zvivulko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Optical Spectroscopy of Semiconductors, Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0646-4936>; e-mail: zhivulko@physics.by

Sergey I. Latushko — Junior Researcher, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Dmitry V. Zheludkevich — Junior Researcher, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Dmitry V. Karpinsky — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head Laboratory of Oxide Materials, National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2023; поступила после доработки 05.12.2023; принята к публикации 15.12.2023
Received 27 October 2023; Revised 5 December 2023; Accepted 15 December 2023

* * *