

## Влияние состава на атомную структуру образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

© З.А. Самойленко,<sup>1</sup> Н.Н. Ивахненко,<sup>1,2</sup> Е.И. Пушенко,<sup>1</sup> В.Я. Сычева,<sup>1</sup> Н.А. Леденев,<sup>3</sup> А.В. Пашенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 83114 Донецк, Украина

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, 83050 Донецк, Украина

<sup>3</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 03028, Киев, Украина  
e-mail: yulduz19.77@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2020 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2020 г.

Принято к публикации 22 ноября 2020 г.

Проанализирована атомная структура в образцах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  от изменения концентрационного состава иттрия при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ . Образцы получены методом быстрого жидкого спекания с помощью обычной реакции в твердом состоянии. В результате рентгеноструктурных исследований образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  с увеличением  $x$  обнаружен концентрационный фазовый переход ромбоэдрической фазы в орторомбическую при  $x = 0.2$  и точке перегиба  $x = 0.15$ . Показано, что с увеличением содержания иттрия относительные диэлектрические постоянные и тангенсы диэлектрических потерь образцов постепенно уменьшались.

**Ключевые слова:** мультиферроики, феррит висмута, концентрационный фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50689.228-20

### Введение

Возрастание интереса в последние годы к мультиферроикам вызвано тем, что они обладают двумя или более типами упорядочения. Мультиферроики, обладающие одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, имеют возможность управления магнитными и электрическими свойствами. Среди перовскитов важное место занимает феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , который относится к высокотемпературным мультиферроикам [1,2]. Этот перовскит, в силу своих особенностей антиферромагнитного упорядочения спинов, обладает слабым ферромагнетизмом, а следовательно, слабым магнитоэлектрическим эффектом, что ограничивает его практическое использование. С целью уменьшения этого ограничения используют твердые растворы на основе феррита висмута [3,4]. Целью настоящей работы было исследование изменений в атомном порядке и диэлектрических параметров мультиферроика  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ .

### 1. Материал и методики эксперимента

Керамические образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  с  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$  были получены методом быстрого жидкого спекания (БЖС) [5]. Особенности получения феррита висмута методом БЖС опубликованы в [5,6]. Для дегидратации исходные порошки высокой чистоты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.5%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (> 99.5%) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (> 99.5%) прокаливались при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 4 h. Смесь исходных порошков в стехиометрическом соотношении измельчали

в агатовой ступке, просеивали через сито ( $40\ \mu\text{m}$ ) и прессовали в таблетки диаметром 5 mm под давлением  $P = 200\ \text{MPa}$ . Полученные прессовки спекали на воздухе при температуре  $t_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$  в течение 480 s в режиме быстрого нагрева и охлаждения. Нагрев проводили со скоростью  $100^\circ\text{C}/10\ \text{s}$  в температурном интервале от комнатной температуры до  $770^\circ\text{C}$  и со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  в интервале от 770 до  $850^\circ\text{C}$ . Охлаждали образцы от  $850^\circ\text{C}$  до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C}/10\ \text{s}$ . В настоящей работе использовали метод рентгеновской дифракции с помощью регистрации дифракционной картины на рентгеновскую пленку с последующим микрофотометрированием дебаеграмм, что увеличивало чувствительность анализа образцов с повышенной внутренней дефектностью кристаллографической многокомпонентной атомной структуры [7]. Измерения диэлектрических параметров  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ , а именно диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, были проведены при комнатной температуре в низкочастотном (НЧ) диапазоне от 1 до  $10^6\ \text{Hz}$  емкостным методом и в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне от 8 до 12 GHz методом составного диэлектрического резонатора [8].

### 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Исследование атомной структуры в образцах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$  проведено в результате анализа дифракционных картин (рис. 1–4). На приведенных картинах от образцов видно, что

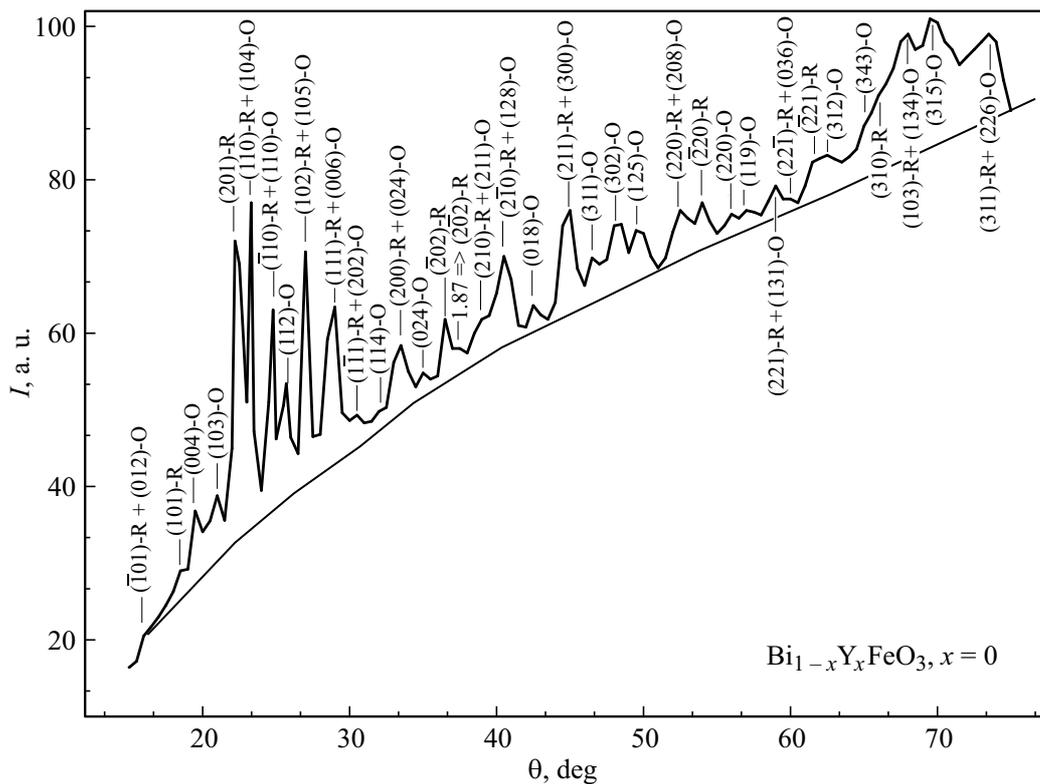


Рис. 1. Дифракционная картина от образца  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0$  ( $13\bar{1}$ ).

дифракционные картины представляют суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от атомных группировок с различным масштабом упорядочения, а именно присутствуют узкие дебаевские линии; широкие диффузные максимумы когерентного рассеяния [9] от плоскостей с намечающимся дальним порядком наноразмерного масштаба в расположении атомов; диффузные полосы, полученные в результате когерентного рассеяния от мелких группировок атомов аморфизированной кластеризованной структуры с дальним и наноразмерным атомным порядком, и фон, возникающий в результате некогерентного диффузного рассеяния рентгеновского излучения от разупорядоченно расположенных атомов, с ближним атомным порядком, свойственным конденсированному состоянию данного материала.

На рис. 1 представлена дифракционная картина от приготовленного по описанной методике (БЖС) образца  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0$ , форма записи которого целесообразна в данном случае, поскольку при известном составе  $\text{BiFeO}_3$  велика гибкость структуры этих материалов на внешнее воздействие, каким в нашем случае является способ приготовления.

Из рис. 1 видно, что самая яркая линия представляет собой суммарный максимум двух фаз (110)-R (R — ромбоэдрическая) и (104)-O (O — орторомбическая). Рядом с этой линией расположена интенсивная группа из трех линий (10)-R+(110)-O, (112)-O, (102)-R+(105)-O, что указывает на взаимодействие атомов в соседних кри-

сталлографических структурах, вызвавших локальную аморфизацию перечисленных групп плоскостей, и проявляется в форме диффузного гало у подошвы перечисленных дифракционных линий, а также и в других углах дифракционной картины, например,  $(2\bar{1}0)\text{-R}+(128)\text{-O}$ ,  $(103)\text{-R}+(134)\text{-O}$ ,  $(311)\text{-R}+(226)\text{-O}$ .

При введении в состав керамики иттрия в концентрации  $x = 0.1$  на дифракционной картине (рис. 2) основной интерференционный максимум также принадлежит двум фазам (110)-R и (104)-O.

При этом рядом с этим максимумом расположена группа из линий  $(\bar{1}10)\text{-R}+(110)\text{-O}$ , (112)-O,  $(102)\text{-R}+(105)\text{-O}$ ,  $(111)\text{-R}+(006)\text{-O}$ , основания которых перекрылись в виде гало, свидетельствующем об аморфизации в данной структурной группе плоскостей; подобная локальная аморфизация произошла и в большеугловой группе плоскостей, а именно  $(310)\text{-R}+(128)\text{-O}$ ,  $(103)\text{-R}+(134)\text{-O}$ ,  $(311)\text{-R}+(226)\text{-O}$ .

С увеличением концентрации иттрия до  $x = 0.15$  (рис. 3) в образце наблюдается смещение основного интерференционного максимума в сторону меньших углов, соответствующего фазе (201)-R, слившейся в единую группу с суммарным максимумом двух фаз —  $(\bar{1}10)\text{-R}+(110)\text{-O}$ . Смещение дебаевской линии в сторону меньших углов при уменьшении ионного радиуса у элемента замещения  $\text{Y}^{3+}$  вызвано увеличением растягивающих упругих напряжений в основной кристаллографической группе плоскостей, на что указывает и изменение

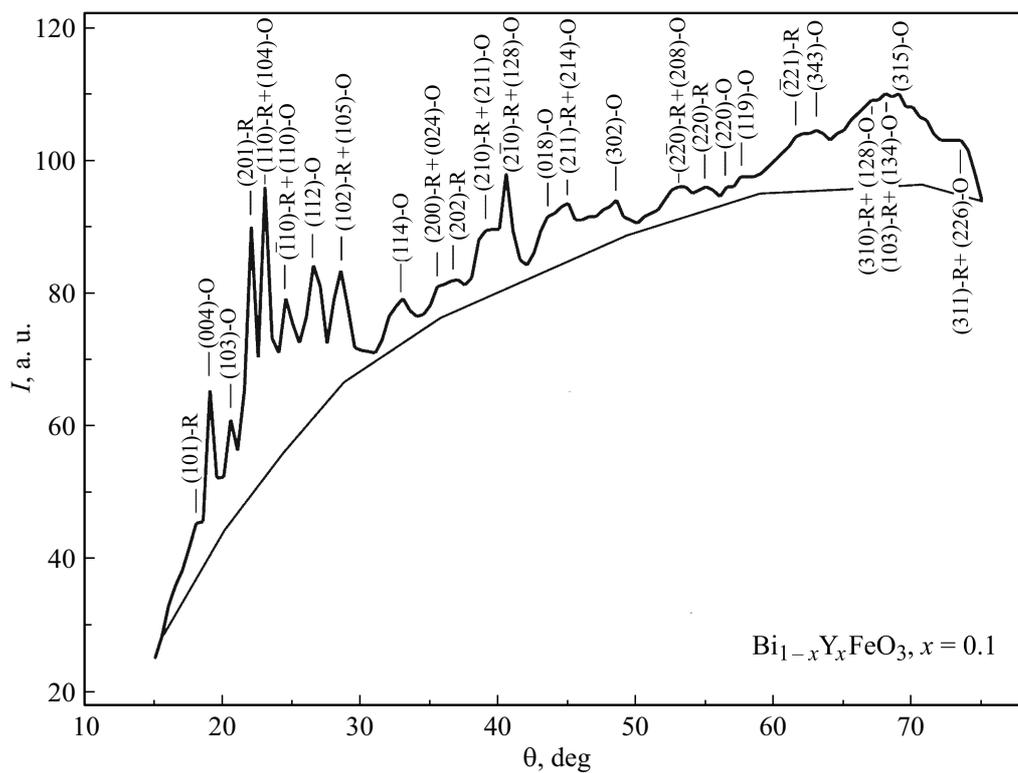


Рис. 2. Дифракционная картина от образца  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.1$ .

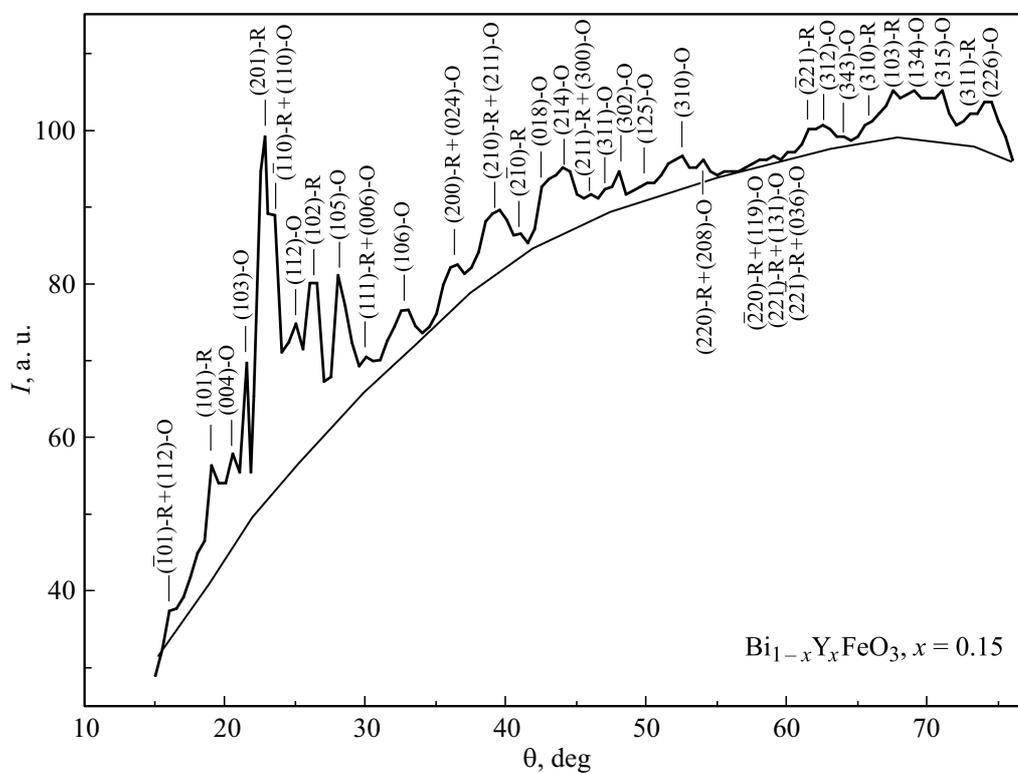


Рис. 3. Дифракционная картина от образца  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.15$ .

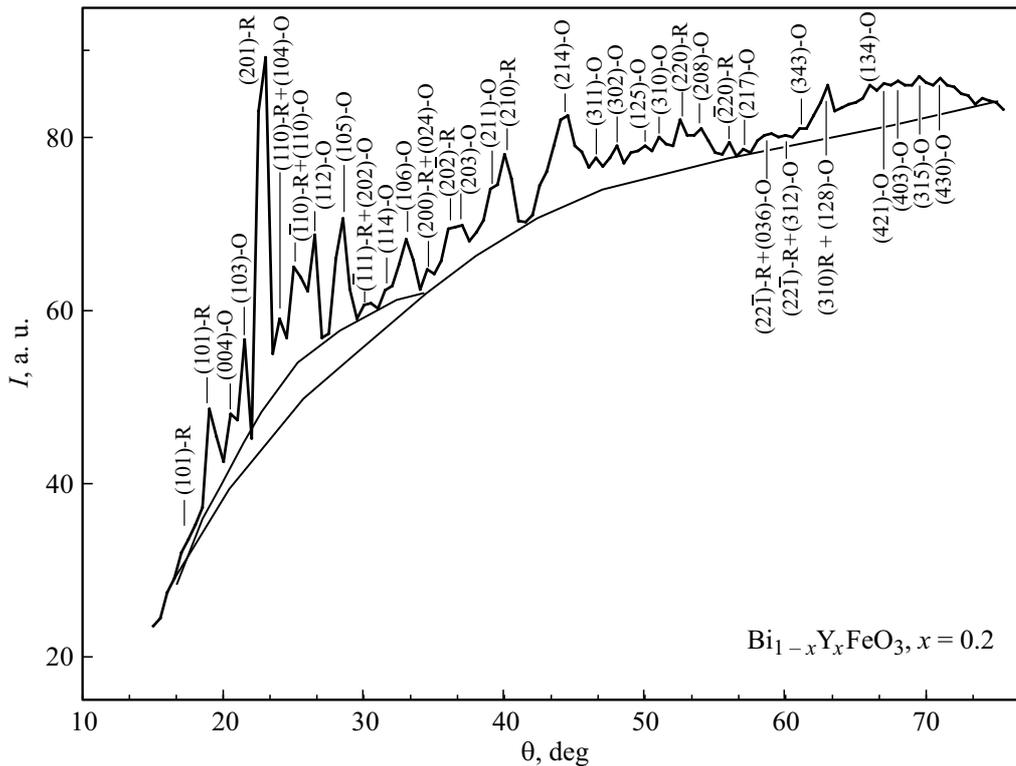


Рис. 4. Дифракционная картина от образца  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.2$ .

формы рядом расположенных линий дифракционного максимума на рис. 3 по сравнению с рис. 1 и 2. Происходит усиление фазового взаимодействия орторомбического и ромбоэдрического кристаллографического порядков, что сопровождается усилением локального беспорядка в виде аморфизации с проявлением диффузного рассеяния в форме гало (рис. 3 по сравнению с рис. 1).

Данная группа плоскостей (201)-R и  $(\bar{1}10)$ -R+(110)-O совместно с рядом расположенными (112)-O и (102)-R группами плоскостей сформировали аморфизацию описанных структурных групп, что проявляется в виде диффузных гало у оснований соответствующих линий.

При дальнейшем увеличении концентрации иттрия до  $x = 0.2$  в составе керамики (рис. 4) основной интерференционный максимум на дифракционной картине принадлежит ромбоэдрической фазе (201)-R.

Рядом расположены двухфазные отражения (110)-R+(104)-O и далее  $(\bar{1}10)$ -R+(110)-O и (112)-O, (105)-O, (106)-O, основания которых представляют гало, полученное в результате когерентного рассеяния рентгеновских лучей от низкоразмерных группировок атомов аморфизированной структуры, когда нарушен дальний атомный порядок во фрагментах кристаллизующихся плоскостей в процессе синтеза материала.

Для сравнения фазового состава изучаемых образцов мы провели двойную нормировку дифракционных отражений. При первой нормировке измеренные экспе-

риментальные интенсивности линий в виде ординат от максимума до линии фона выписывали в таблицу. Затем самую интенсивную линию ( $I_0$ ) принимали за 100, и находили первое нормировочное отношение  $N_1 = 100/I_0$ , на значение которого умножали весь столбик значений экспериментальных интенсивностей. Таким образом, уравнивали дифракционные отражения для каждого из экспериментальных образцов. Далее нормированные интенсивности расписывали в два новых столбца по фазовой принадлежности (R или O), при наложении отражений значение делилось поровну на две фазы. Разделенные по фазовой принадлежности интенсивности суммировали в каждом столбце, и записывали полученные суммы отдельно для каждой фазы. Находили общую сумму, которую принимали за 100% и затем вычисляли второй нормирующий множитель  $N_2$ , который позволяет оценить концентрацию каждой из присутствующих в образце фаз.

На рис. 5 показана зависимость изменений фазового состава исследованных образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ . Образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  имеют двухфазную структуру во всем интервале концентраций  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ .

При этом показано, что при  $x = 0-0.15$  концентрация орторомбической фазы чуть больше 50% и слабо увеличивается, а ромбоэдрической — чуть меньше 50% и слабо уменьшается в интервале  $x = 0-0.15$ ; а затем концентрация орторомбической фазы резко изменяются

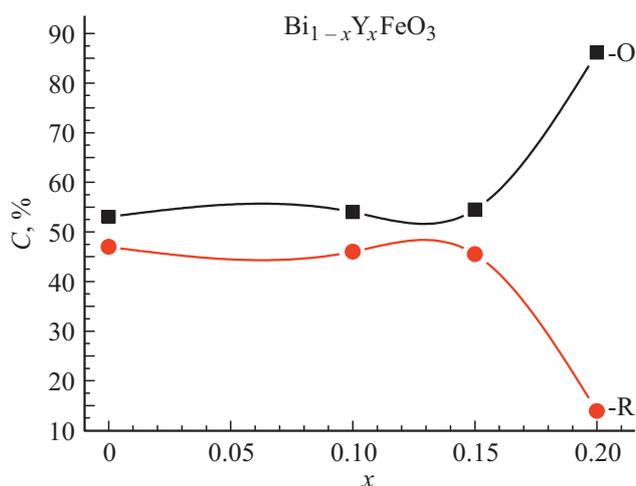


Рис. 5. Зависимость изменений фазового состава образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ .

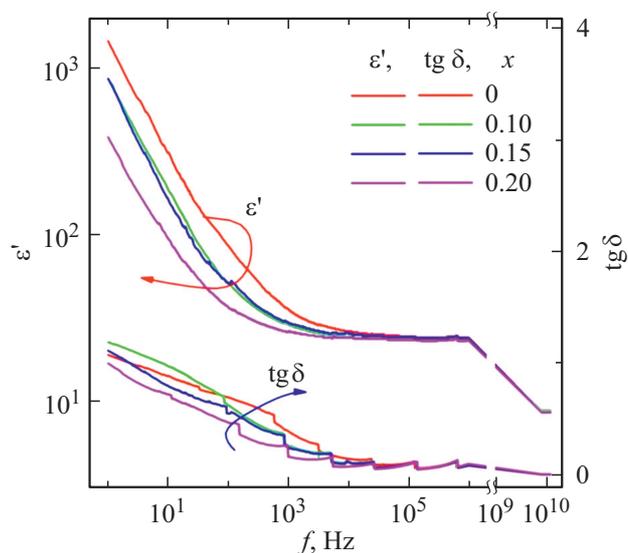


Рис. 6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta(f)$  керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ .

до 87% и до 13% для ромбоэдрической фазы. Этот результат указывает на выявленный концентрационный фазовый переход  $\text{R} \rightarrow \text{O}$  в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0.2$ . Выявленная нами закономерность согласуется с опубликованными результатами по изменению намагниченности подобных образцов, полученными в [10], в которой показано, что намагниченность насыщения с изменением концентрации иттрия имеет постепенно увеличивающиеся значения, (0.7468, 2.1108, 3.3276) emu/g для  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  и затем более крутая зависимость, соответствующая величине 6.2703 emu/g для  $x = 0.20$ .

Из результатов исследований диэлектрических параметров образцов (рис. 6) видно, что значение диэлектрической проницаемости керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$

изменяется от  $\epsilon' \sim 10^2$  в НЧ диапазоне до  $\epsilon' \sim 8.5$  в СВЧ диапазоне. На рис. 6 показано, что дисперсия диэлектрической проницаемости имеет релаксационный характер. Все исследованные составы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$  имеют высокие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon' \sim (3.8-15) \cdot 10^2$  на частоте 1 Hz, которые уменьшаются до  $\epsilon' \sim 23, 5$  с увеличением частоты до 1 МГц; тангенс угла диэлектрических потерь также уменьшается от значения  $\text{tg} \delta \sim 1.07$  на частоте 1 Hz до  $\text{tg} \delta \sim 0.08$  на частоте 1 МГц.

Высокие потери на низкой частоте  $\sim 1$  Hz свидетельствуют о наличии в исследуемом материале миграционной поляризации, что, согласно [11,12], проявляется как увеличение проводимости. В СВЧ диапазоне значение диэлектрической проницаемости уменьшается до  $\epsilon_\infty \sim 8.5$ , а тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается до  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  для всех исследуемых составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ , кроме образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{FeO}_3$ , для которого потери на порядок ниже —  $\text{tg} \delta \sim 4 \cdot 10^{-4}$ .

## Выводы

В результате исследования изменения концентрации иттрия в составе образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$  были установлены следующие закономерности.

1. При  $x = 0.15-0.2$  обнаружен концентрационный фазовый переход ромбоэдрической структуры в орторомбическую с резким изменением их концентраций от равновеликих, близких к 50%, до разновеликих (87% для орторомбической и 13% ромбоэдрической фаз).

2. Выявлена миграционная поляризация в образцах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  при  $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$  при относительно высоких потерях на низкой частоте  $\sim 1$  Hz.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Nature, **442**, 759 (2006).
- [2] А.Т. Козаков, К.А. Гуглев, В.В. Илясов, И.В. Ершов, А.В. Никольский, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин. ФТТ, **53** (1), 41 (2011).
- [3] А.А. Belik. J. Solid Stat. Chem., **195**, 32 (2012).
- [4] M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, M. Takano. J. Magn. Magn. Mater., **310**, 1177 (2007).
- [5] N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, V.A. Turchenko, V.Ya. Sycheva, A.V. Voznyak, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, I.V. Fesych, I.I. Makoed, A.T. Kozakov, G.G. Levchenko. Ceram. Int., **45** (12), 14873 (2019).
- [6] A.V. Pashchenko, N.A. Liedienov, Q. Li, et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2019. Vol. 483. P. 100–113.
- [7] З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко, Е.И. Шемченко, В.Н. Варюхин. ЖТФ, **90** (2), 318 (2020).

- [8] D.D. Tatarchuk. Proc. of the 35th Int. Sci. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2015). Kyiv, Ukraine, 231 (2015).
- [9] М.А. Кривоглаз. *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Наук. думка, Киев, 1984), 281 с.
- [10] B. Feng, H. Xue, Zh. Xiong. Chin. Sci. Bull., **55**, 452 (2010).
- [11] Y.V. Didenko. Proc. of the 34th Int. Sci. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2014). Kyiv, Ukraine, 73 (2014).
- [12] I.I. Makoed, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, A.A. Amirov, G.S. Rimskiy, K.I. Yanushkevich. J. Alloy. Compd., **155859**, 842 (2020).