

05,07

Особенности структур и магнитные свойства нестехиометрических твердых растворов $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$

© Д.И. Рудский¹, И.А. Вербенко¹, А.О. Галатова¹, С.П. Кубрин¹, А.В. Новиковский¹,
А.В. Назаренко², Ю.В. Кабиров³, А.Р. Лебединская⁴, А.Г. Рудская³

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН), Ростов-на-Дону, Россия

³ ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Академия архитектуры и искусств Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: agrudskaya@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 7 августа 2025 г.

В окончательной редакции 7 августа 2025 г.

Принята к публикации 20 октября 2025 г.

Приведены результаты исследований структур и магнитных свойств составов системы твердых растворов $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30; 0.50$. Установлено, что при комнатной температуре в составах $x = 0.05$ и 0.10 существует ромбоэдрическая фаза $R3c$, в составах с $x = 0.15 - 0.30$ — кубическая фаза $Pm-3m$, и в составе с $x = 0.50$ — ромбоэдрическая фаза $R-3c$. С помощью метода γ -резонанса установлено, что во всех составах присутствуют ионы Fe^{3+} , чему соответствует нестехиометрия по ионам кислорода.

Ключевые слова: $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$, твердофазный синтез, рентгеновская дифракция, метод γ -резонанса, микроструктура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61969.224-25

Введение

Считается надежно установленным, что такие физические свойства, как перенос заряда, магнитные и сегнетоэлектрические свойства в кислородно-октаэдрических структурах определяются наличием в октаэдрическом кислородном окружении d-элементов. В то же время роль катионов, занимающих кубоктаэдрические позиции в кислородно-октаэдрических структурах, менее определена в проявляемых физических свойствах. Такие катионы, как правило, характеризуются s-состояниями ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Катионы с sp-состояниями (Pb, Bi) определяют sp-гибридизацию состояний в системах катион-кислород.

В работе [1] сегнетоэлектрические свойства свинец-содержащих оксидов со структурой первовскита объясняются образованием асимметричных электронных конфигураций, описываемых комбинацией s- и p-атомных состояний, характерных для атома Pb ($6s^2 6p^2$); отмечается, что аналогичные возможности имеются и у атомов Bi ($6s^2 6p^3$) и Tl ($6s^2 6p$).

В ионах Pb^{2+} и Bi^{3+} 6s-орбитали являются более стабильными, чем 6p-орбитали. Внешняя электронная орбиталь $6s^2$ имеет относительно большую радиальную протяженность, что делает ионный радиус большим, и

это уменьшает степень перекрытия 6p-орбиталей орбиталами ближайших соседних анионов. Такое уменьшение перекрытия приводит к снижению прочности связи $A-B$. Гибридизация 6s- и 6p-орбиталей, которая заключается в энергетическом расщеплении этих орбиталей, приводит к поляризации электронов внешних орбиталей, так что эффективный ионный радиус значительно меньше по одну сторону от катионов, чем по другую. Это позволяет формироваться гораздо более прочной связи на одной стороне катиона, и энергия, возникающая за счет этой связи, может быть больше энергии гибридизации. Именно по этой причине ионы Pb^{2+} и Bi^{3+} стабилизируются в большинстве кристаллов с асимметричной анионной координацией.

Инертная неподеленная электронная пара 6s у ионов Bi^{3+} (в частности, в BiFeO_3) является основной причиной возникновения сегнетоэлектрического. Таким образом, свойственна высокая поляризуемость. Наглядно появление поляризации можно представить как процесс упорядочения таких электронных пар в одном направлении. Наличие в таких структурах ряда магнитных ионов [2,3], таких как Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , может дополнительно приводить к существованию магнитных свойств. В таких случаях соединения и твердые растворы являются мультиферроиками.

Эффекты сочетания в структуре типа перовскита ABO_3 ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в позициях A и ионов Fe^{3+}/Fe^{4+} в позициях B можно обнаружить в составах твердых растворов $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ [4,5]. Формально баланс валентностей в $PbFeO_3$ требует либо четырехвалентности ионов железа Fe^{4+} [2,6,7], либо нестехиометрии по содержанию кислорода [8–11].

Рассмотрение анион-дефицитных перовскитов с кристаллографическим сдвигом плоскостей на вакансиях по кислороду показывает, что в случаях свинец-содержащих соединений (например, $Pb_2Fe_2O_5$) ионы Pb могут смещаться из центров кубоктаэдрических позиций структуры перовскита, приводя к сегнетоэлектрической спонтанной поляризации, которая взаимодействует с упорядочением магнитных моментов переходных катионов, таких как ионы Fe [12]. Такие материалы являются потенциальными мультиферроиками.

В настоящей работе приведены результаты исследований химического состава, микроструктур, структур и магнитных свойств твердых растворов $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$.

1. Эксперимент

1.1. Твердофазный синтез

Составы твердых растворов $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ с $0.05 \leq x \leq 0.30$ и шагом $\Delta x = 0.05$ и $x = 0.50$ приготавливались методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались оксиды Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и PbO с химической чистотой не менее 99.9 %. Перед приготовлением исследуемых образцов реагенты дополнительно проверялись методом рентгеноструктурного анализа. Синтез образцов системы $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа проводился обжигами при температурах $T_1 = 700^\circ\text{C}$ (3 h) и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (3 h).

1.2. Микроструктура

Исследования микроструктуры образцов системы $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ проведены методом сканирующей лазерной микроскопии на сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700 (фиолетовый, 408 nm). Изображения строятся методом конфокальной микроскопии. При этом происходит последовательная съемка изображений, находящихся в фокусе на разной глубине образца. Все, что находится выше или ниже фокуса, отсекается конфокальной щелью, оставляя четким только ту поверхность, которая находится на данной глубине. Сканирование происходит вглубь образца с шагом $0.2\ \mu\text{m}$, после чего все полученные изображения на разных глубинах „сшиваются“, образуя четкую двумерную картину. Измерения образцов проведены при увеличении $\times 1000$ и $\times 3000$.

1.3. Рентгеноспектральный анализ

Химический состав образцов проверялся на рентгенофлуоресцентном TXRF-спектрометре РФС-001 (Мо $K\alpha$ -излучение) с детектором Amptek с энергетическим разрешением приблизительно 180 eV. Регистрация и обработка спектров рентгеновской флуоресценции осуществлялась в программе UniverRS. Уточнение содержания $PbFeO_3$ для составов твердых растворов $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ проводилось по экспериментальным данным рентгеновской флуоресценции ионов Bi и Pb [13].

1.4. Рентгеноструктурный анализ

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (Си $K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с фокусировкой по Бреггу–Брентано (θ – 2θ). Регистрация дифракционных профилей проводилась в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02° и временем набора импульсов в каждой точке $\tau = 2$ с. Выбор данного интервала углов 2θ обусловлен тем, что в нем присутствуют наиболее интенсивные дифракционные максимумы. Расширение интервала в сторону углов $2\theta \geq 60^\circ$ приводит к возможности учета при уточнении слабых максимумов более высоких порядков отражений. Вместе с тем, при этом наблюдается сильное перекрытие этих максимумов, что, конечно, не улучшает результаты уточнения структурных параметров. Уточнение структурных параметров проводилось с помощью компьютерной программы PowderCell 2.4.

1.5. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры измерены с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице Cr. Модельная расшифровка осуществлялась в программе SpectrRelax [14]. Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

2. Результаты и обсуждение

Химический состав образцов, отожженных при $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$, показал (рис. 1), что они характеризуются соотношением содержания ионов Bi и Pb , которое было заложено в исходные смеси оксидов. На рис. 2 приведены фотографии микроструктур образцов составов $(1-x)BiFeO_3-xPbFeO_3$ после синтеза при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ ($x = 0.50$) и после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$). Микроструктура образцов на сколах представляет собой, в основном, смесь „наноразмерных“ кристаллитов ($0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$). В некоторых образцах есть крупные кристаллиты размером $4\text{--}5\ \mu\text{m}$. В составах с $x = 0.05, 0.30$ и 0.50 с повышением температуры отжига наблюдается

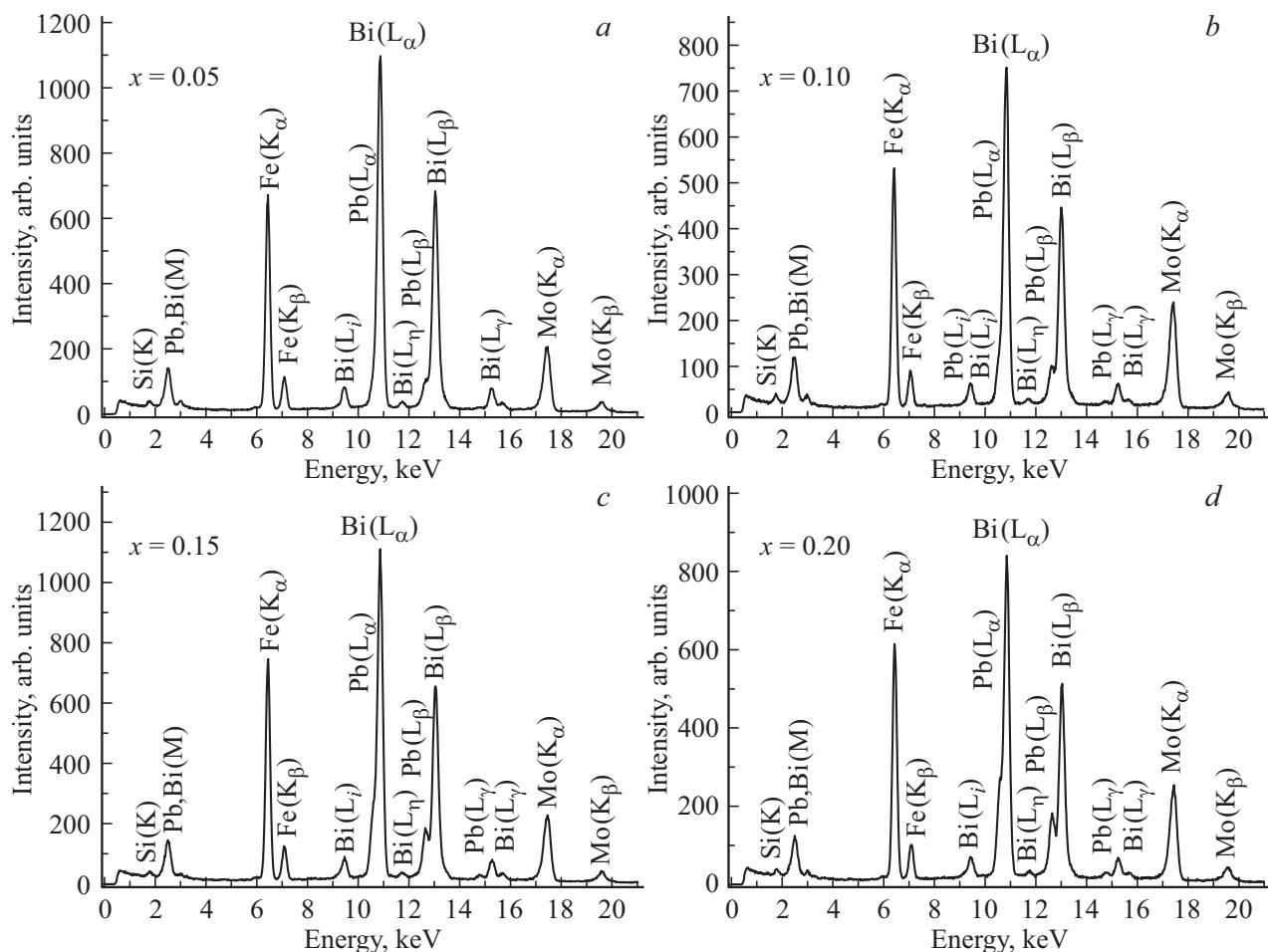


Рис. 1. Рентгенфлуоресцентные спектры составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, приготовленных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$: a) $x = 0.05$; b) $x = 0.10$; c) $x = 0.15$; d) $x = 0.20$; e) $x = 0.25$; f) $x = 0.30$; g) $x = 0.50$.

довольно заметное увеличение количества „крупных“ кристаллитов. Для других составов с $x = 0.10$ и 0.20 увеличение температуры отжига не приводит к заметным изменениям размеров кристаллитов.

Фрагменты рентгendifракционных профилей составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ представлены на рис. 3. На дифрактограммах присутствуют все брэгговские максимумы, характерные для структур типа перовскита. Помимо пиков, соответствующих основным фазам $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, на дифрактограммах имеются пики примесных фаз. В табл. 1 приведены концентрации перовскитовых (C_1) и примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (C_2), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (C_3) и Pb_2BiO_4 (C_4).

Обращает внимание то, что после повторного синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ в составах с $x = 0.05-0.20$ присутствуют примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в количестве от 2.4 ($x = 0.15$) до 25% ($x = 0.05, 0.10$ и 0.20). Состав с $x = 0.50$ характеризуется смесью фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($C = 5.2\%$), Pb_2FeO_4 ($C = 49.8\%$) и перовскитовой ромбоэдрической $R-3c$ фазой $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($C = 45\%$).

Таблица 1. Фазовый состав образцов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ при комнатной температуре после последовательного синтеза при $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$

| $T,^\circ\text{C}$ | x | $(1-x)\text{BFO}-x\text{PFO}$ $C_1, \%$ | $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $C_2, \%$ | $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ $C_3, \%$ | Pb_2BiO_4 $C_4, \%$ |
|--------------------|------|--|---|--|--|
| 700 | 0.05 | 60.0 | 27.2 | 12.8 | — |
| | 0.10 | 55.2 | 30.9 | 13.9 | — |
| | 0.15 | 76.1 | 17.3 | 6.6 | — |
| | 0.20 | 84.8 | 12.8 | 2.5 | — |
| | 0.25 | 100.0 | — | — | — |
| | 0.30 | 100.0 | — | — | — |
| | 0.50 | 43.6 | — | — | 56.4 |
| | 0.50 | 94.2 | 1.8 | 4.0 | — |
| 750 | 0.05 | 75.8 | 17.6 | 6.6 | — |
| | 0.10 | 97.6 | — | 2.4 | — |
| | 0.15 | 74.9 | 20.1 | 5.0 | — |
| | 0.20 | 100.0 | — | — | — |
| | 0.30 | 100.0 | — | — | — |
| | 0.50 | 45.0 | 5.2 | — | 49.8 |

Примечание. C_i ($i = 1, \dots, 4$) — концентрации фаз, определенных с точностью $\pm 0.5\%$.

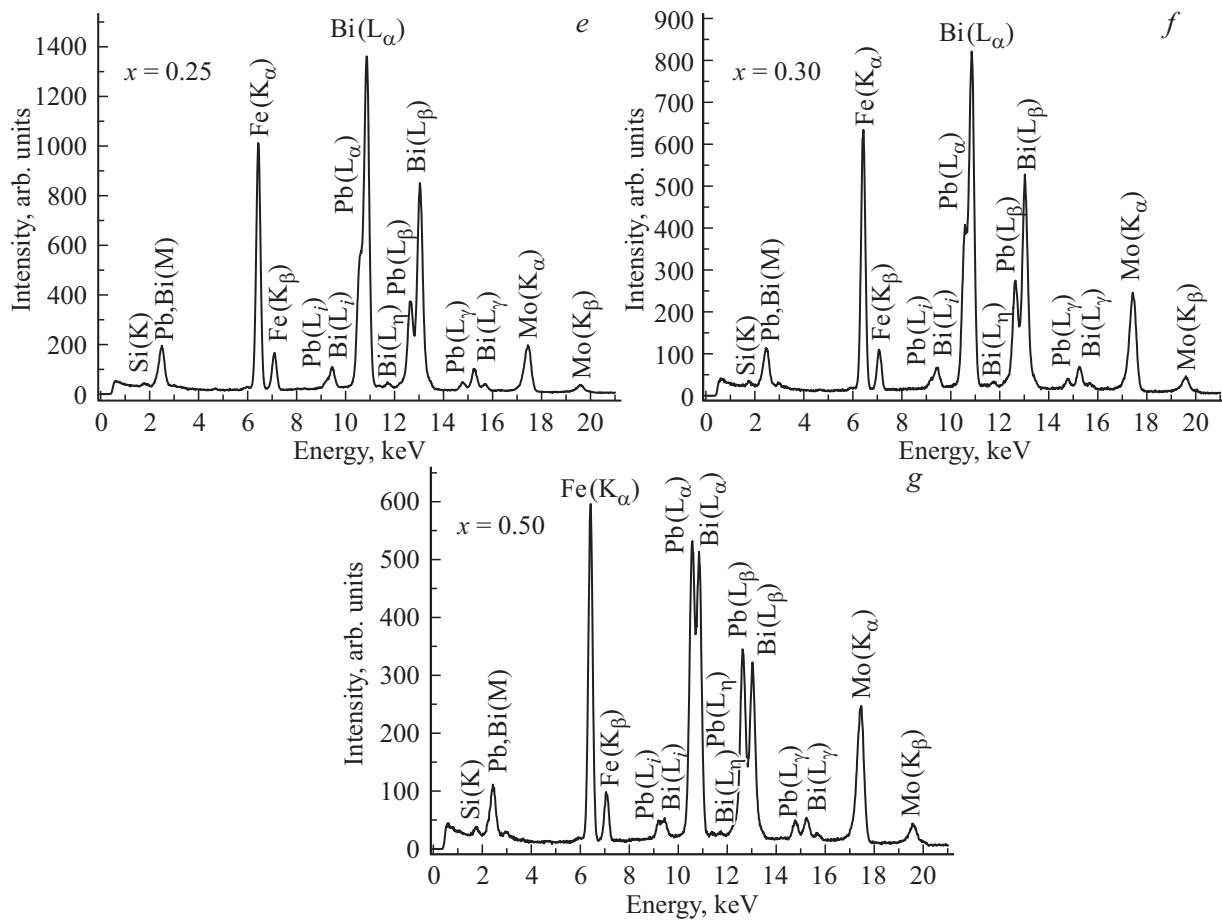


Рис. 1 (продолжение).

В табл. 2 приведены структурные параметры составов системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFeO}_3$ с $x = 0.10, 0.15$ и 0.50 после их синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ и результаты уточнения атомных параметров для этих составов: параметры элементарных ячеек (a_{H} , c_{H} и a_p), позиционные (x, y, z) и изотропные параметры фактора Дебая–Валлера (B), профильный фактор недостоверности структур (R_p), а также параметры, соответствующие параметрам ромбоэдрических (a_{R} , α_{R}) перовскитовых подъячеек, рассчитанных по формулам, приведенным в работе [15].

В пространственной группе $R\bar{3}c$ (№ 161) атомы типа A находятся в фиксированных положениях $A(\text{Bi}/\text{Pb}) = 6a (0; 0; 1)$. Для атомов типа B координата z является свободным (уточняемым) параметром: $B(\text{Fe}) = 6a (0; 0; z)$, и атомы кислорода занимают в ячейке позицию $18e (x; 0; 1/4)$. Атомные позиции для пространственной группы $R\bar{3}c$ (№ 167) следующие: $A(\text{Bi}/\text{Pb}) = 6a (0; 0; 1/4)$, $B(\text{Fe}) = 6b (0; 0; 0)$, $\text{O} = 18e (x; 0; 1/4)$. Атомные позиции для пространственной группы $Pm\bar{3}m$ (№ 221) следующие: $A(\text{Bi}/\text{Pb}) = 1a (0; 0; 0)$, $B(\text{Fe}) = 1b (0.5; 0.5; 0.5)$, $\text{O} = 3c (0; 0.5; 0.5)$.

На рис. 4 показаны зависимости объемов элементарных ячеек V_{ABO_3} , приходящихся на одну формульную единицу ABO_3 , и области существования при комнат-

ной температуре ромбоэдрических фаз $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}c$ и кубических фаз $Pm\bar{3}m$. На вставке рис. 4 показаны отношения параметров $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$, где a_{H} и c_{H} — параметры элементарных ячеек перовскитовой структуры в гексагональных установках. Параметры $a_{\text{H}} = \mathbf{a}_p + \mathbf{b}_p$ и $c_{\text{H}} = 2(\mathbf{a}_p + \mathbf{b}_p + \mathbf{c}_p)$, где \mathbf{a}_p , \mathbf{b}_p и \mathbf{c}_p — трансляции перовскитовой структуры. Можно видеть, что после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ составы с $x = 0.05$ и 0.10 характеризуются ромбоэдрической фазой $R\bar{3}c$ и уменьшением величины $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ с увеличением x за счет уменьшения периода c_{H} , что соответствует уменьшению спонтанной поляризации. Отметим, что область существования фазы $R\bar{3}c$ сужается после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ по сравнению с областью данной фазы после первоначального синтеза при $T_1 = 700^\circ\text{C}$. Составы с $x = 0.15\text{--}0.30$ характеризуются кубическими фазами $Pm\bar{3}m$. Состав с $x = 0.50$ характеризуется ромбоэдрической фазой $R\bar{3}c$ с отношением $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$, равным 2.46. Обращает на себя внимание отличие фазы $R\bar{3}c$ от фазы $R\bar{3}c$, состоящее в том, что в этой фазе перовскитовая ромбоэдрическая ячейка сжата по оси третьего порядка в отличие от растяжения ячейки вдоль полярной оси третьего порядка в фазе $R\bar{3}c$, которое связано с наличием сегнетоэлектрической спонтанной поляризации.

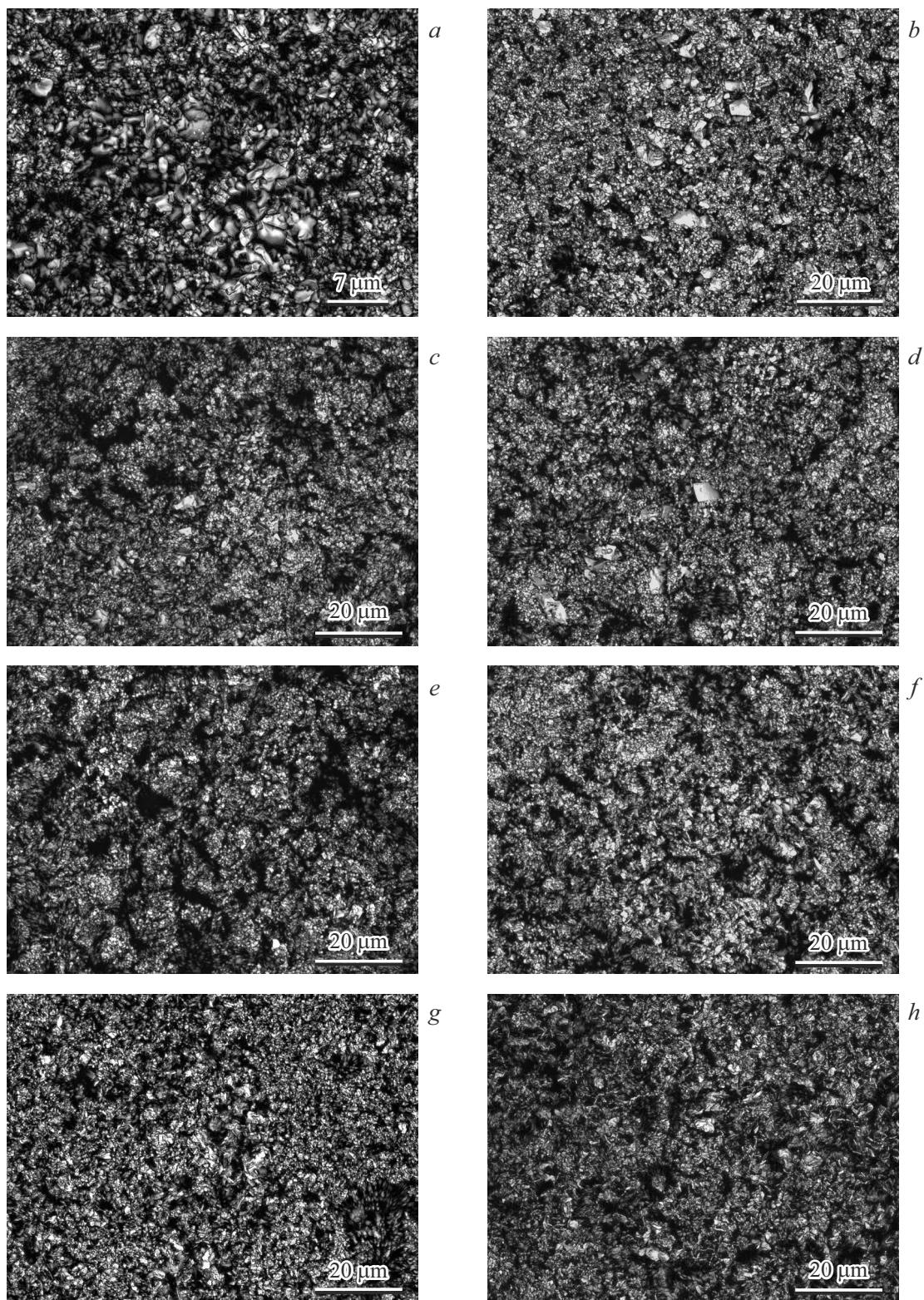


Рис. 2. Микроструктуры составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ после синтеза при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ ($x = 0.50$) и после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$. *a*) $x = 0.05$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *b*) $x = 0.10$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *c*) $x = 0.15$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *d*) $x = 0.20$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *e*) $x = 0.25$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *f*) $x = 0.30$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$), *g*) $x = 0.50$ ($T_1 = 700^\circ\text{C}$), *h*) $x = 0.50$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$).

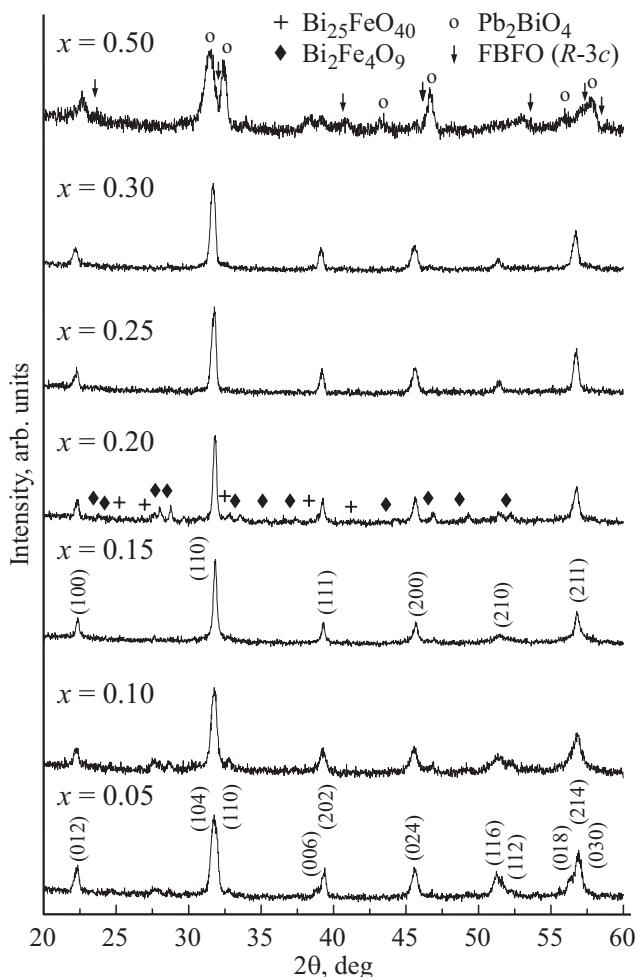


Рис. 3. Рентгенофракционные профили при комнатной температуре составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50$ после синтеза при $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Индексы Миллера приведены для ромбодиэдрической фазы $R-3c$ ($x = 0.05$) и кубической фазы $Pn-3m$ ($x = 0.20$). Символами (+), (\blacklozenge) и (°) обозначены рентгенофракционные отражения примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и Pb_2BiO_4 соответственно; символом (↓) обозначена первоскитовая ромбодиэдральная $R-3c$ фаза ($x = 0.50$).

Мёссбауэровские спектры образцов керамики твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированные при температурах $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$, представлены на рис. 5. Параметры компонент данных спектров приведены в виде графиков концентрационных зависимостей на рис. 6–8. На спектрах образцов с $x \leq 0.20$ наблюдается два парамагнитных дублета, с параметрами, близкими к наблюдаемым для соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [16], являющегося характерной примесью для твердых растворов на основе BiFeO_3 [17,18]. На рис. 9 представлена концентрационная зависимость суммарной площади дублетных компонент, соответствующих примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Видно, что площадь данных компонент, а, следовательно, и концентрация примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, линейно убывает с ростом x . При этом для

образцов с $T_2 = 750^\circ\text{C}$ концентрация примеси примерно в 2.5 раза ниже, чем для образцов с $T_1 = 700^\circ\text{C}$.

Спектр образца с $x \leq 0.05$, полученный при $T_1 = 700^\circ\text{C}$, помимо дублетов примесной фазы, содержит два зеемановских секстета. Изомерные сдвиги секстетов (0.39 mm/s) соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [19], характерным для соединений со структурой первоскита [20]. Секстет S1 обладает меньшим значением напряженности эффективного магнитного поля, чем S2. Кроме того, отношение величин квадрупольных смещений ε_{S2} к ε_{S1} примерно равно 2, что указывает на наличие пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), как в BiFeO_3 [21,22]. То есть, секстет с меньшим значением поля соответствует ионам Fe^{3+} , магнитные моменты которых ориентированы перпендикулярно оси симметрии третьего порядка, а секстет с большим значением поля — ионам Fe^{3+} с ориентацией моментов вдоль этой оси. При $x \geq 0.1$ на мёссбауэровских спектрах наблюдается еще один секстет S3, с изомерным сдвигом $\sim 0.31\text{--}0.35 \text{ mm/s}$ и значениями эффективных магнитных полей ниже, чем у S1 и S2. Изомерный сдвиг секстета S3 соответствует ионам Fe^{3+} с координационным числом 5. Таким образом, секстет S3 связан с образованием кислородных вакансий в результате зарядовой компенсации при замещении ионов Bi^{3+} на ионы Pb^{2+} , как и для других систем на основе BiFeO_3 с гетеровалентным замещением [23,24]. При этом уже при $x = 0.1$ происходит разрушение ПСМС и спектры имеют форму однородной спиновой структуры, что видно по изменению параметров S1 и S2. Итак, для $x \geq 0.1$

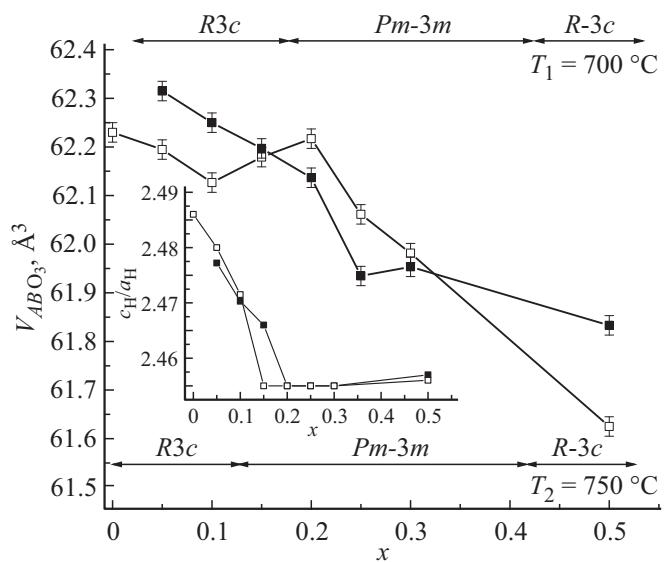


Рис. 4. Зависимости объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну формульную единицу ABO_3 , и области существования при комнатной температуре ромбодиэдрических фаз $R-3c$ и $R-3c$ и кубической фазы $Pm-3m$ для твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$. На вставке показано отношение параметров $\text{сн}/a_{\text{H}}$ (■ — $T_1 = 700^\circ\text{C}$; □ — $T_2 = 750^\circ\text{C}$).

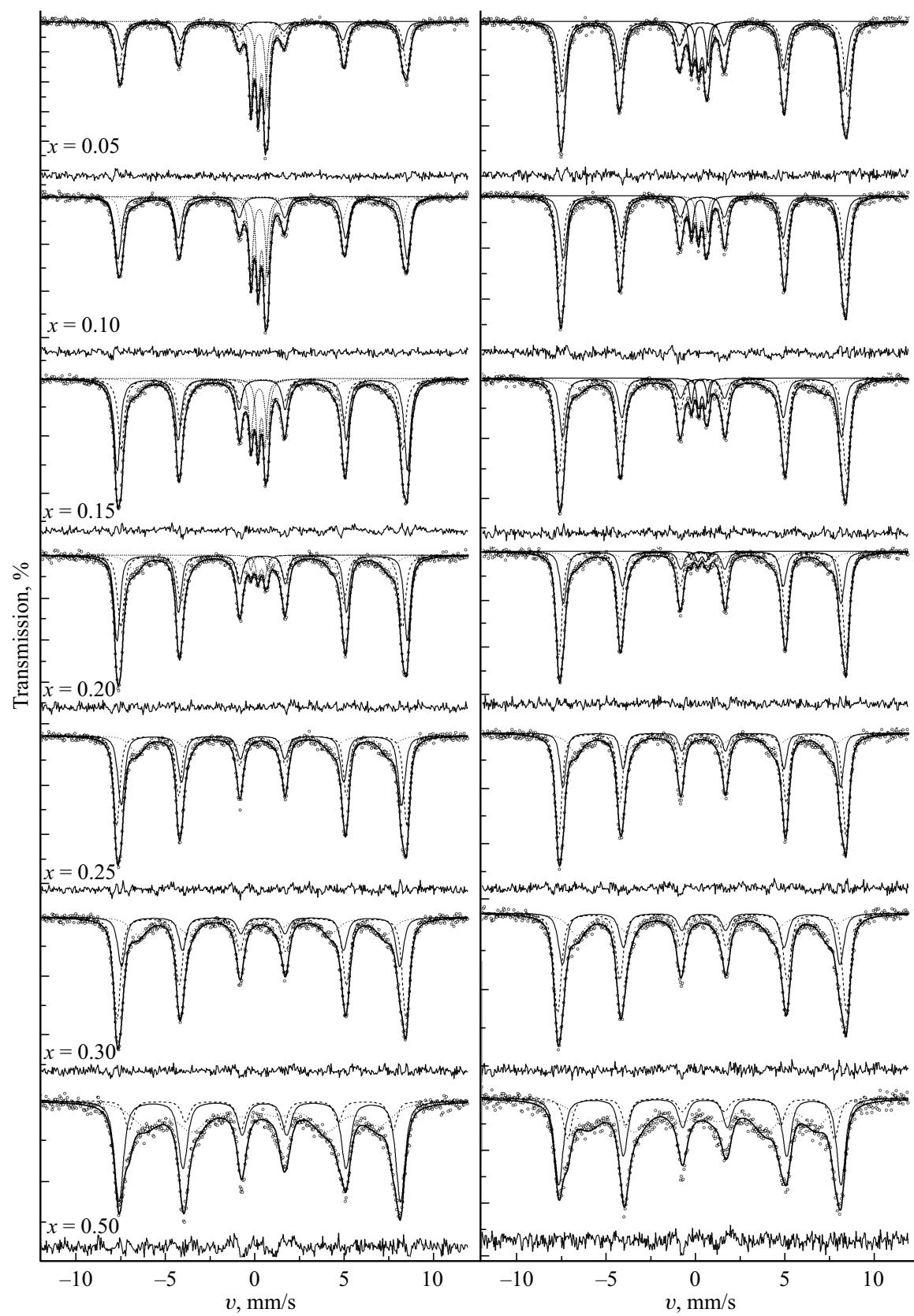


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированные при *a*) $T_1 = 700^\circ\text{C}$ и *b*) $T_2 = 750^\circ\text{C}$, измеренные при комнатной температуре.

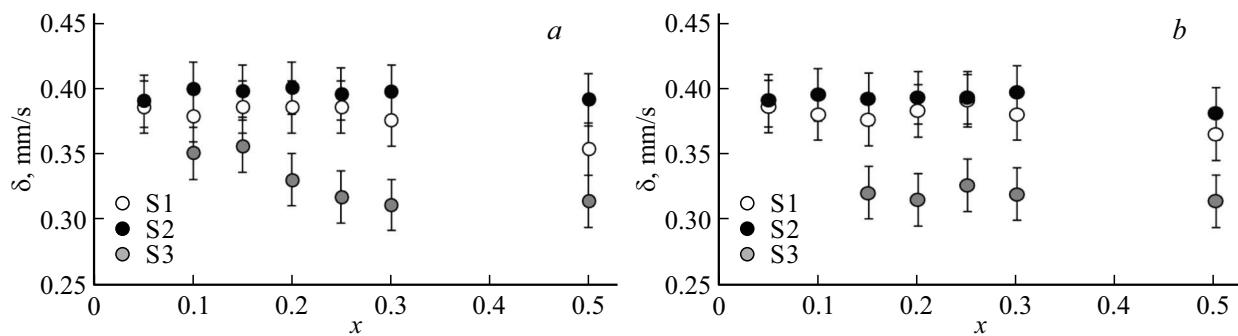


Рис. 6. Концентрационные зависимости величины изомерных сдвигов компонент мёссбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при a) $T_1 = 700^\circ\text{C}$ и b) $T_2 = 750^\circ\text{C}$.

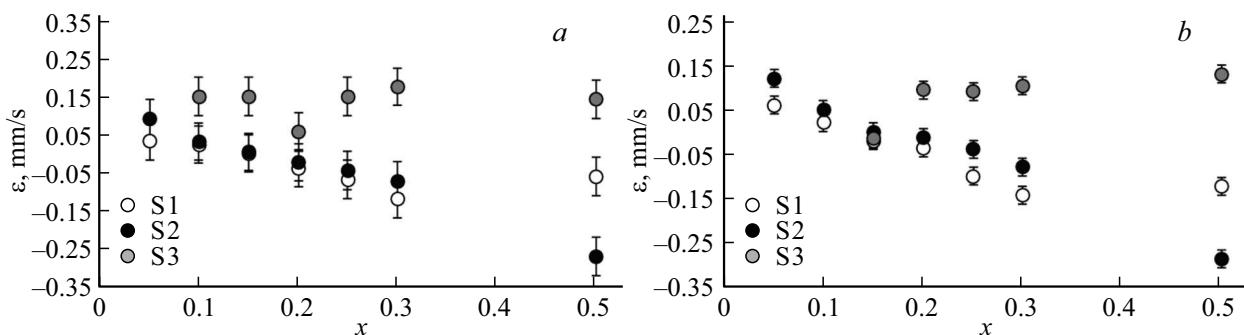


Рис. 7. Концентрационные зависимости величины квадрупольных смещений компонент мёссбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при a) $T_1 = 700^\circ\text{C}$ и b) $T_2 = 750^\circ\text{C}$.

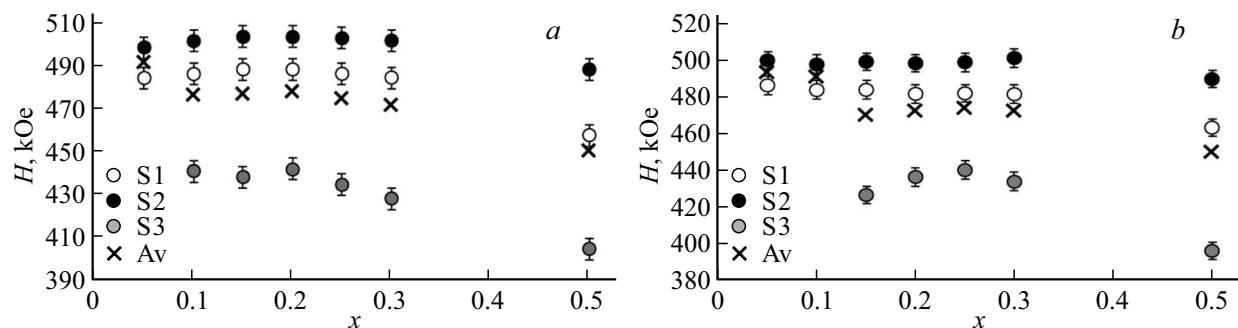


Рис. 8. Концентрационные зависимости величины напряженности эффективных магнитных полей на ядрах ^{57}Fe компонент мёссбауэровских спектров образцов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при a) $T_1 = 700^\circ\text{C}$ и b) $T_2 = 750^\circ\text{C}$.

системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ с $T_1 = 700^\circ\text{C}$ секстеты S1 и S2 соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэрическом кислородном окружении. Величина изомерного сдвига и магнитного поля секстета S2 меньше, чем у S1, и с ростом x значения этих параметры S1 убывают (рис. 6, a и 8, a). По-видимому, секстет S1 соответствует ионам Fe^{3+} в октаэдрах, которые непосредственно граничат с кислородными полиздрами, соответствующими секстету S3. Увеличение абсолютных значений квадрупольных смещений всех секстетов, а также уширение их линий свидетельствуют об увеличение степени симметрийных искажений ближайшего окружения ионов Fe^{3+} и возрастании кристаллографических неоднородностей.

Похожая картина наблюдается для спектров составов твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, полученных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Однако на спектре состава с $x = 0.1$ еще наблюдается ПСМС, разрушение которой происходит при $x = 0.15$. Секстет, соответствующий ионам Fe^{3+} с координационным числом 5, также проявляется при более высоком значении $x = 0.15$. В остальном поведение параметров мёссбауэровских спектров с ростом x (рис. 6, b и 8, b) повторяется.

Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe всех трех зеемановских секстетов слабо изменяются в концентрационном диапазоне $0.10 \leq x \leq 0.25$ для обеих систем с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$. При $x \geq 0.3$ значения напря-

Таблица 2. Структурные параметры $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ при комнатной температуре, для составов с $x = 0.10, 0.15$ и 0.50 , синтезированных при $T_2 = 750^\circ\text{C}$

| x | 0.10 | 0.15 | 0.50 |
|----------------------------------|------------------------|---------------|------------------------|
| Пространственная группа | $R3c$ | $Pm-3m$ | $R-3c$ |
| $a_h, c_h, \text{\AA}$ | 5.587(3); 13.807(4) | — | 5.506(3); 13.438(4) |
| $a_p, \text{\AA}$ | — | 3.963(3) | — |
| $a_R, \text{\AA}$ | 3.962(3) | — | 3.889(3) |
| α_R, deg | 89.66(2) | 90.00 | 90.14(2) |
| $V_{\text{ABO}_3}, \text{\AA}^3$ | 62.20(2) | 62.22(2) | 58.81(2) |
| c_h/a_h | 2.47(1) | 2.46(1) | 2.46(1) |
| $C_p, \%$ | 75.8(4) | 97.6(5) | 45.0(2) |
| Bi/Pb — $x; y; z$ | 0; 0; 1 | 0; 0; 0 | 0; 0; 0.25 |
| $B(\text{Bi/Pb}), \text{\AA}^2$ | 0.1 | 0.15 | 0.15 |
| Fe — $x; y; z$ | 0; 0; 0.25 | 0.5; 0.5; 0.5 | 0; 0; 0 |
| $B(\text{Fe}), \text{\AA}^2$ | 0.1 | 0.15 | 0.15 |
| O — $x; y; z$ | 0.475; 0.015; 0.955 | 0; 0.5; 0.5 | 0.446; 0; 0.25 |
| $B(\text{O}), \text{\AA}^2$ | 0.1 | 0.05 | 0.1 |
| $R_p, \%$ | 5.4 | 5.7 | 6.7 |
| $R_{wp}, \%$ | 6.8 | 7.3 | 8.4 |
| $R_{\text{exp}}, \%$ | 0.4 | 0.5 | 0.2 |
| $l_{\text{Bi/Pb-O}}, \text{\AA}$ | 2.287(3) | 2.807(3) | 2.458(3) |
| $l_{\text{Bi/Pb-O}}, \text{\AA}$ | 2.686(3) | — | 3.049(3) |
| $l_{\text{Bi/Pb-O}}, \text{\AA}$ | 3.040(3) | — | 2.762(3) |
| $l_{\text{Fe-O}}, \text{\AA}$ | 1.776(2) | 1.985(2) | 1.967(2) |
| $l_{\text{Fe-O}}, \text{\AA}$ | 2.355(2) | — | — |
| $l_{\text{O-O}}, \text{\AA}$ | 2.686(3) | 2.807(3) | 2.801(3) |
| $l_{\text{O-O}}, \text{\AA}$ | 2.827(3) | — | 2.762(3) |
| $l_{\text{O-O}}, \text{\AA}$ | 2.811(3) | — | 2.801(3) |
| $l_{\text{O-O}}, \text{\AA}$ | 2.936(3) | — | — |

Примечание. $l_{\text{A-O}}$, $l_{\text{B-O}}$, $l_{\text{O-O}}$ — длины межатомных связей.

женности магнитных полей начинают убывать. Средние значения сверхтонких полей при этом убывают, а значит, должны снижаться значения магнитных моментов ионов Fe^{3+} . Сверхтонкое эффективное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe связано с магнитным моментом иона Fe^{3+} (μ_{Fe}) следующим выражением [25]: $H_{\text{eff}} = -\alpha \cdot \mu_{\text{Fe}}$, где α — постоянная сверхтонкой связи. В работе [21] была проведена оценка величины $\alpha = -133.5 \text{ kOe}$. Используя данное значение α и приняв в качестве H_{eff} усредненные значения сверхтонких магнитных полей секстетов S1—S3, проведена оценка μ_{Fe} и построена её концентрационная зависимость (рис. 10). Характеры зависимостей образцов с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ примерно совпадают. В обоих случаях величины μ_{Fe} убывают до значения $\approx 3.55 \mu_B$, которое остается неизменным в диапазоне $0.15 \leq x \leq 0.25$, а с дальнейшим ростом x — убывает. При этом к значению $\mu_{\text{Fe}} \approx 3.55 \mu_B$ система с $T_1 = 700^\circ\text{C}$ приходит быстрее, вследствие более раннего проявления кислородного дефицита. Плато в области $0.15 \leq x \leq 0.25$, по-видимому, связано с частичной компенсацией μ_{Fe} вследствие структурных изменений.

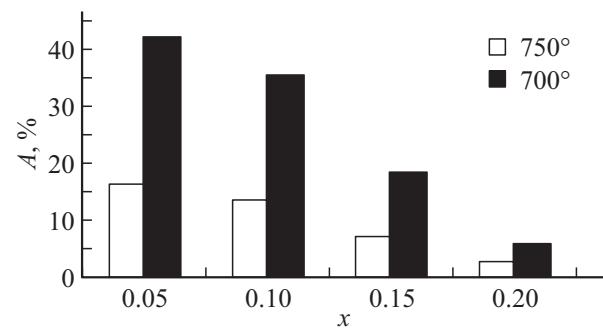


Рис. 9. Концентрационные зависимости суммарной площади дублетных компонент соответствующих примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в образцах твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ (черные столбцы) и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (белые столбцы).

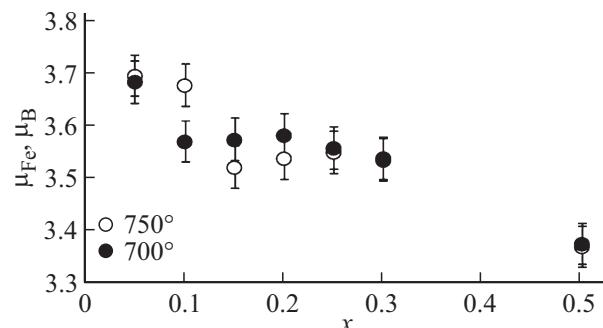


Рис. 10. Концентрационные зависимости магнитных моментов ионов Fe^{3+} в образцах твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$, синтезированных при $T_1 = 700^\circ\text{C}$ (черные кружки) и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ (белые кружки).

3. Заключение

Основной особенностью структур составов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ является то, что между фазами $R3c$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) и $R-3c$ ($x = 0.50$) при комнатной температуре наблюдается кубическая фаза $Pm-3m$ ($x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$). Наличие кубической фазы при комнатной температуре свидетельствует о том, что фазовые переходы в соответствующих составах происходит при более низких температурах.

Таким образом, мёссбауэровское исследование составов твердых растворов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFeO}_3$ с $T_1 = 700$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$ показало, что все ионы железа в исследуемых составах твердого раствора находятся в состоянии Fe^{3+} . В составах с $x = 0.10$ ($T_1 = 700^\circ\text{C}$) и $x = 0.15$ ($T_2 = 750^\circ\text{C}$) происходит разрушение пространственной спин-модулированной структуры. Повышение концентрации ионов Pb^{2+} приводит к возникновению кислородных вакансий при Fe^{3+} , а не к образованию смешанного валентного состояния $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}$. Дефицит кислорода приводит к уменьшению μ_{Fe} , что ослабляет магнитные свойства данной системы.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/Г30110/23-11-ИФ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.B. Goodenough, J.M. Longo. Group III, v. 4a. / Ed. K.-H. Hellwege. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1970). Pp. 207–262.
- [2] J.B. Goodenough, J. Zhou. Sci. Technol. Adv. Mater. **16**, 3, 036003 (2015).
- [3] R. Asih, M. Gufron, Darminto. AIP Conf. Proceed. **1554**, 1, 50 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4820281>
- [4] И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко. ФТТ **51**, 10, 1984 (2009). [I.O. Troyanchuk, O.S. Mantytskaya, A.N. Chobot, N.V. Tereshko. Phys. Solid State **51**, 10, 2105 (2009).]
- [5] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, D.V. Karpinsky, V. Sirenko, V. Sikolenko, V. Efimov. Eur. Phys. J. B **73**, 3, 375 (2010).
- [6] T. Tsuchiya, H. Saito, M. Yoshida, T. Katsumata, T. Ohba, Y. Inaguma, T. Tsurui, M. Shikano. MRS Online Proceed. Library **988**, 9880916 (2006). <https://doi.org/10.1557/PROC-988-0988-QQ09-16>
- [7] A. Erkisi, E.K. Yıldırım, G. Gökoğlu. Int. J. Mod. Phys. B **28**, 29, 1450205 (2014).
- [8] J. Hadermann, A.M. Abakumov, I.V. Nikolaev, E.V. Antipov, G. Van Tendeloo. Solid State Sci. **10**, 4, 382 (2008).
- [9] M. Wang, G. Tan. Mater. Res. Bull. **46**, 3, 438 (2011).
- [10] A.M. Abakumov, J. Hadermann, S. Bals, I.V. Nikolaev, E.V. Antipov, G. Van Tendeloo. Angew. Chemie Int. Ed. **45**, 40, 6697 (2006).
- [11] I.V. Nikolaev, H. D'Hondt, A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, D.V. Sheptyakov, V.Yu. Pomjakushin, K.V. Pokholok, D.S. Filimonov, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov. Phys. Rev. B **78**, 2, 024426 (2008).
- [12] A.M. Abakumov, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov. J. Am. Ceram. Soc. **91**, 6, 1807 (2008).
- [13] А.С. Голофастанова, Н.М. Новиковский, В.М. Разномазов, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.В. Махиборода. УПФ **4**, 1, 32 (2016).
- [14] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 1, 178 (2012).
- [15] K.A. Googlev, A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolskii, A.G. Rudskaya, S.I. Shevtsova. Physica Scripta **99**, 6, 0659a6 (2024).
- [16] G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, J.-M. Le Breton, H. Chiron, J. Juraszek, T.-J. Park, S.S. Wong. Current Appl. Phys. **15**, 3, 417 (2015).
- [17] В.М. Денисов, Н.В. Волков, Л.А. Иртюго, Г.С. Патрин, Л.Т. Денисова. ФТТ **54**, 6, 1234 (2012). [V.M. Denisov, N.V. Volkov, L.A. Irtyugo, G.S. Patrin, L.T. Denisova. Phys. Solid State **54**, 6, 1312 (2012).]
- [18] И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П. Кубрин, А.А. Амиров, А.А. Павленко, В.А. Алёшин, Л.А. Шилкина, О.Н. Рazuмовская, Л.А. Резниченко, И.А. Осипенко, Д.А. Сарычев, А.Б. Батдалов. Изв. РАН. Сер. Физ. **74**, 8, 1192 (2010). [I.A. Verbenko, Yu.M. Gufan, S.P. Kubrin, A.A. Amirov, A.A. Pavelko, V.A. Aleshin, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, I.A. Osipenko, D.A. Sarychev, A.B. Batdalov. Bull. RAS: Phys. **74**, 8, 1141 (2010).]
- [19] F. Menil. J. Phys. Chem. Solids **46**, 7, 763 (1985).
- [20] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, D.A. Sarychev, S.A. Prosandeev, M.A. Malitskaya. Phys. Rev. B **85**, 22, 224412 (2012).
- [21] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. ФТТ **51**, 3, 518 (2009). [V.S. Pokatilov, V.V. Pokatilov, A.S. Sigov. Phys. Solid State **51**, 3, 552 (2009).]
- [22] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, Т.В. Губайдуллина. Письма в ЖЭТФ **100**, 7, 518 (2014). [V.S. Rusakov, V.S. Pokatilov, A.S. Sigov, M.E. Matsnev, T.V. Gubaidulina. JETP Lett. **100**, 7, 463 (2014).]
- [23] А.Т. Козаков, А.Г. Kochur, В.И. Торгашев, А.А. Bush, В.Я. Шкуратов, С.П. Кубрин, А.В. Nikolskii, К.А. Googlev. J. Electron Spectrosc. & Related Phenomena **189**, 106 (2013).
- [24] А.Т. Козаков, А.Г. Kochur, В.И. Торгашев, К.А. Googlev, С.П. Кубрин, В.Г. Тротсенко, А.А. Bush, А.В. Nikolskii. J. Alloys. Compd. **664**, 392 (2016).
- [25] M.B. Stearns. Phys. Rev. B **4**, 11, 4081 (1971).

Редактор Е.В. Толстякова