



## Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu **SK-BY-RD-19-0008**

**Nové materiály pre mikroelektroniku šetrné k životnému prostrediu založené na komplexných oxidoch obsahujúcich bizmut s perovskitovou štruktúrou syntetizované pri vysokom tlaku**

Zodpovedný riešiteľ **doc. RNDr. Erik Čižmár, PhD.**

Príjemca **Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach - Prírodovedecká fakulta**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav fyzikálnych vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Bielorusko

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

-

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

- E.L. Fertman, A.V. Fedorchenko, E. Čižmár, S. Vorobiov, A. Feher, Y.V. Radyush, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhovich, A. Stanulis, A.R. Barron, D.D. Khalyavin, A.N. Salak, Magnetic diagram of the high-pressure stabilized multiferroic perovskites of the BiFe<sub>1-y</sub>ScyO<sub>3</sub> series, Crystals 10 (2020) 950,
- A.N. Salak, J.P.V. Cardoso, J.M. Vieira, V.V. Shvartsman, D.D. Khalyavin, E.L. Fertman, A.V. Fedorchenko, A.V. Pushkarev, Y.V. Radyush, N.M. Olekhovich, R. Tarasenko, A. Feher, E. Čižmár, Magnetic Behaviour of Perovskite Compositions Derived from BiFeO<sub>3</sub>, Magnetochemistry 7 (2021) 151,
- A.N. Salak, V.V. Shvartsman, J.P. Cardoso, A.V. Pushkarev, Y.V. Radyush, N.M. Olekhovich, D.D. Khalyavin, J.M. Vieira, E. Čižmár, A. Feher, The orthorhombic-tetragonal morphotropic phase boundary in high-pressure synthesized BiMg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>–BiZn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite solid solutions, J. Phys. Chem. Solids 161 (2022) 110392,
- V. Tkáč, E. Tothová, K. Tibenská, A. Orendáčová, M. Orendáč, R. Tarasenko, Magnetocaloric properties of Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> prepared by a simple and fast method, Ceram. Int. 47 (2021) 24421,
- W. Jabeur, R. Msalmi, M. Korb, M. Holub, E. Mosconi, E. Čižmár, A. Tozri, N.A. Althubiti, H. Naili, Optical and magnetic characterization of one-dimensional Cu(II)-based perovskite: a high UV–Vis–NIR absorber, J. Mater. Chem. C 9 (2021) 17158,
- D. Kamenskyi, V. Tkáč, E. Čižmár, V. Khrustalyov, K. Kutko, Magnetic anisotropy in

## Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky štúdia nových tuhých roztokov na báze komplexných oxidov BiMg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> a BiFeO<sub>3</sub> s perovskitovou štruktúrou získané počas riešenia projektu prinášajú dôležité poznatky potrebné pri ladení vlastností multiferoických a piezoelektrických keramik. Využitie vysokotlakej syntézy prináša možnosť stabilizácie štruktúrnych fáz, ktoré môžu mať vysokú elektrickú polarizáciu alebo je v nich indukovaný nevykompenzovaný feromagnetický moment, oproti pôvodnému antiferomagnetickému BiFeO<sub>3</sub>, ktorý je možné prakticky využiť pre magnetoelektrickú detekciu v senzoch. Nemagnetické keramiky typu Bi(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> sú potenciálnou ekologickou bezolovnatou náhradou za v súčasnosti využívané piezoelektriká na báze PbZrO<sub>3</sub> a PbTiO<sub>3</sub>.

## Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt BIOXPER bol venovaný príprave a štúdiu nových tuhých roztokov (TR) na báze komplexných oxidov BiMg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> a BiFeO<sub>3</sub> s perovskitovou štruktúrou, v ktorých môže dochádzať ku koexistencii rôznych štruktúrnych fáz. V projekte bolo detailne študované správanie sa parametrov elementárnej perovskitovej bunky v oblasti koexistencie fáz aj v závislosti od stupňa substitúcie Mg, Fe, alebo Bi, čo môže následne viesť k vzniku zaujímavých piezoelektrických a pri zloženiach obsahujúcich ión Fe<sup>3+</sup> aj feroelektrických vlastností. Bieloruský tím zo SPMRC sa venoval ladeniu podmienok vysokotlakej syntézy TR a samotnej príprave študovaných TR a ich štruktúrnej charakterizácii. Slovenský tím z UPJŠ sa venoval štúdiu magnetických a elektrických vlastností pripravených TR a ďalších multifunkčných materiálov.

V rámci riešenia projektu boli vysokotlakou syntézou pripravené nové keramické TR typu BiFe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a Bi(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> v celom koncentračnom rozsahu x a pre potreby magnetického štúdia aj materiály typu BiFe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a BiFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Symetria kryštálovej mriežky perovskitov vytvorených pri vysokom tlaku závisí od zloženia a možná koexistencia rôznych perovskitových fáz predstavuje tzv. morfotropnú fázovú hranicu (MFH). V Bi(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> je MFH limitovaná na len úzky rozsah okolo x = 0,75 a tepelným spracovaním vďaka ireverzibilnej transformácii štruktúry sa posúva k x = 0,6. V prípade Fe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> je MFH prítomná v oveľa väčšom substitučnom rozsahu 0,30 ≤ x ≤ 0,9. Následne štúdium TR Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> kde bol bizmut substituovaný lantánom ukázalo, že substitúcia La za Bi posúva MFH k vyšším koncentráciám x.

Podrobne sme skúmali magnetické vlastnosti TR BiFe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a BiFe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a následne bol zostrojený ich doteraz najkomplexnejší magnetický fázový diagram. V oboch TR bol pre x ≤ 0,3 pozorovaný reverzibilný fázový prechod z nesúmerateľnej cykloidálnej magnetickej štruktúry ako v BiFeO<sub>3</sub> na kolineárne antiferomagnetické usporiadanie typu G. Navyše bola pozorovaná nová magnetická transformácia nad teplotou 300 K, ktorá pravdepodobne súvisí so zmenami v cykloidálnej magnetickej štruktúre. V TR typu Bi(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> bolo uskutočnené aj štúdium lokálnej piezoelektrickej odozvy v blízkosti MFH. Zaujímavosťou je najnižšia hodnota piezoelektrickej odozvy práve pre x = 0,75, keďže v iných keramických piezoelektrikách je táto odozva silnejšia v oblasti MFH. Tento efekt je pravdepodobne dôsledkom malých rozmerov feroelektrických domén pre x = 0,75 a nameraný koeficient je výsledkom príspevku susedných domén s opačnou polarizáciou. Vo vybraných vzorkách zo syntetizovanej série TR Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> pre x = 0,6 a Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> pre x = 0,75 s rôznym podielom substituovaného lantánu boli uskutočnené aj merania dielektrickej odozvy. Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>(Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> vykazujú vlastnosti relaxorového feroelektrika. So zvyšovaním y príspevok relaxačnej zložky rýchlo klesá, z čoho sa dá usúdiť, že relaxačná zložka charakteristík dielektrickej odozvy tohto systému súvisí s tetragonálnou fázou, ktorej podiel klesá so zvyšovaním y. TR Bi<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>1-x</sub>(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> v oblasti MFH sú skôr charakterizované prítomnosťou Maxwellovho-Wagnerovho efektu spojeného s akumuláciou náboja na rozhraní fáz na základe rozdielu v relaxačných časoch nosičov náboja v nich. Boli získané aj nové poznatky pre vytvorenie multifunkčných materiálov v kombinácii s TR perovskitov pre získanie materiálov so zvýšeným magnetokalorickým javom kontrolovaným pomocou piezoelektrického javu alebo

pre vytvorenie magnetoelektrickej odozvy v organických feroelektrikách.

Ciele projektu v oblasti syntézy, štruktúrnej analýzy perovskitov, ich stability pri tepelnom spracovaní boli splnené a následne bol študovaný vplyv existencie morfotropickej fázovej hranice a konverzného polymorfizmu na ich magnetické, piezoelektrické a dielektrické vlastnosti.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

The BIOXPER project was dedicated to the preparation and study of new solid solutions (SS) based on complex oxides  $\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{BiFeO}_3$  with a perovskite structure, in which the coexistence of different structural phases can occur. In the project, the behavior of the parameters of the elementary perovskite cell in the area of the phase coexistence was studied in detail depending on the degree of Mg, Fe, or Bi substitution, which can subsequently lead to the emergence of interesting piezoelectric and, in compositions containing the  $\text{Fe}^{3+}$  ion, ferroelectric properties. The Belarusian team from SPMRC devoted itself to tuning the conditions of high-pressure synthesis of SS and the actual preparation of the studied SS and their structural characterization. The Slovak team from UPJŠ studied the magnetic and electrical properties of prepared SS and other multifunctional materials.

As part of the project solution, new ceramic SS of the type  $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$  and  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  were prepared by the high-pressure synthesis in the entire concentration range  $x$ , and for the needs of magnetic studies also materials of the type  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  and  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . The symmetry of the crystal lattice of perovskites formed at high pressure depends on the composition, and the possible coexistence of different perovskite phases represents the so-called morphotropic phase boundary (MPB). In  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , the MPB is limited to only a narrow range around  $x = 0.75$ , and it shifts to  $x = 0.6$  by heat treatment due to an irreversible transformation of the structure. In the case of  $\text{Fe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$ , MPB is present in a much larger substitution range of  $0.30 \leq x \leq 0.9$ . Subsequently, the study of  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  where bismuth was substituted with lanthanum showed that the substitution of La for Bi shifts the MPB to higher concentrations of  $x$ .

We investigated in detail the magnetic properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  and  $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$ , and subsequently, their most complex magnetic phase diagram was constructed. In both types of SS, a reversible phase transition from an incommensurable cycloidal magnetic structure as in  $\text{BiFeO}_3$  to a G-type collinear antiferromagnetic arrangement was observed for  $x \leq 0.3$ . In addition, a new magnetic transformation was observed above the temperature of 300 K, which is probably related to changes in the cycloidal magnetic structure. In  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , a study of the local piezoelectric response near the MPB was also carried out. The lowest value of the piezoelectric response is interesting for  $x = 0.75$  since in other ceramic piezoelectrics this response is stronger in the MPB region. This effect is probably a consequence of the small dimensions of the ferroelectric domains for  $x = 0.75$ , and the measured coefficient is the result of the contribution of neighboring domains with opposite polarization. In selected samples from the synthesized series  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$  for  $x = 0.6$  and  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  for  $x = 0.75$  with different proportion of substituted lanthanum dielectric response measurements were also performed.  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  exhibits the properties of a relaxor ferroelectric. As  $y$  increases, the contribution of the relaxation component decreases rapidly, from which it can be concluded that the relaxation component of the dielectric response characteristics of this system is related to the tetragonal phase, the proportion of which decreases with increasing  $y$ . On the other hand,  $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_3$  in the MPB region are rather characterized by the presence of the Maxwell-Wagner effect associated with charge accumulation at the interface of the phases based on the difference in the relaxation times of the charge carriers in them. New knowledge was also obtained for the creation of multifunctional materials in combination with perovskite SS to obtain materials with an increased magnetocaloric effect controlled by the piezoelectric effect or for the creation of a magnetoelectric response in organic ferroelectrics.

The goals of the project in the field of synthesis, structural analysis of perovskites, and their stability during heat treatment were met, and subsequently, the influence of the existence of a morphotropic phase boundary and conversion polymorphism on their magnetic,

piezoelectric and dielectric properties was studied.