

05

Магнитные взаимодействия в структуре фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

© С.Г. Ястребов, Н.А. Ломанова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2021 г.

В окончательной редакции 27 октября 2021 г.

Принята к публикации 28 октября 2021 г.

Анализируются зависимости от температуры FC и ZFC намагниченности мультиферроика $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ со структурой четырехслойной фазы Ауривиллиуса. Ход зависимостей и осцилляции их производных по температуре от FC и ZFC могут отражать влияние на магнитные свойства зерен порошка этого материала. Отсутствие выраженного температурного порога на зависимостях FC(ZFC) можно связать с преимущественным влиянием на характер намагничивания образца спинового кантирования, вызванного взаимодействием Дзялошинского–Мория.

Ключевые слова: фазы Ауривиллиуса, перовскиты, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51931.228

1. Введение

Мультиферроики $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ со структурой фаз Ауривиллиуса являются перспективными для устройств магнитной памяти (FeRAM), как материалы для спинтроники и фотовольтаики [1–4].

В общем случае, кристаллическая структура фаз Ауривиллиуса представляет собой чередование висмут-кислородных слоев $F = \{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ с перовскитоподобными блоками $P = \{(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})\}^{2-}$, состоящими из различного числа слоев m на основе мультиферроика BiFeO_3 . Соответственно, элементарная ячейка $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ содержит $m = 4$ слоя в перовскитоподобном блоке (рис. 1).

В работах [3–5] установлено, что распределение ионов Fe/Ti в структуре фаз Ауривиллиуса с $m \leq 5$ является упорядоченным и катионы железа заселяют, преимущественно, позиции $B(1)$ во внутренних слоях перовскитоподобного, а катионы титана — позиции $B(2)$ на внешних его слоях (рис. 1). Характер этого распределения влияет на устойчивость материалов на их основе и коррелирует с изменением их функциональных, в том числе магнитных, характеристик [2–4,6–8]. Магнитное поведение фаз Ауривиллиуса на сегодняшний день является предметом дискуссий, поскольку несмотря на накопленный экспериментальный опыт (см., например, обзор [1] и ссылки в нем), нет единой трактовки наблюдаемого магнитного отклика. Поэтому изучение локального взаимодействия магнитных катионов в таких структурах является актуальной задачей.

Экспериментальные результаты, приведенные в работах [4,9–11], выявляют трудности синтеза материалов на основе соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m > 5$, независимо от выбранной технологии. Формирование в них примесных фаз на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12]

затрудняет трактовку магнитного отклика. Поэтому с фундаментальной точки зрения четырехслойное соединение $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ является удобным модельным объектом для уточнения особенностей намагниченности фаз Ауривиллиуса, поскольку в материалах на его основе выход целевого продукта максимален.

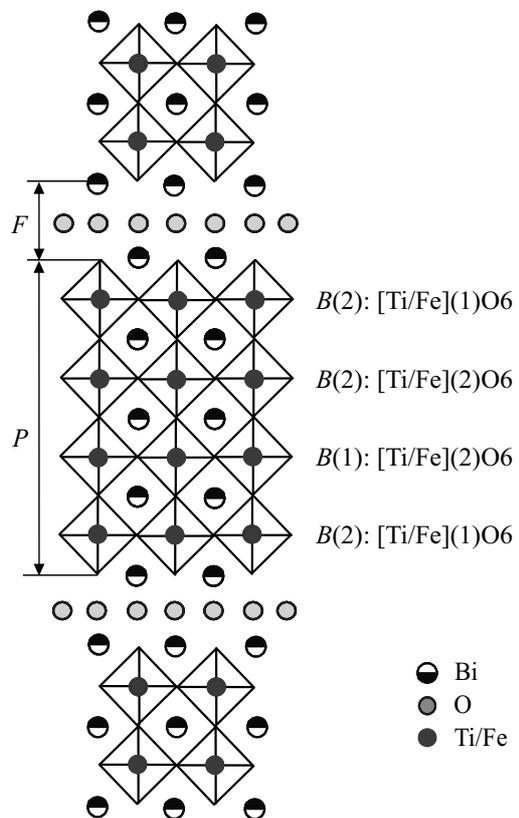


Рис. 1. Схема расположения слоев в структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

Как показано в [4,5], соединение $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ парамагнитно при комнатной температуре и для него характерно ближнее магнитное упорядочение. В работе [7] магнитное поведение $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ описывается как близкодействующее (локализованное) антиферромагнитное взаимодействие. Как отмечают многие исследования (см., например, обзор [1] и ссылки в нем), для технических применений перспективны материалы, в которых может быть достигнут магнитный порядок выше комнатной температуры. При этом высказывается предположение, что фаза Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ с $m = 4$ к таким материалам не относится. Теоретических моделей намагниченности $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ сравнительно немного. Основные представлены в работах [7,8] и описывают особенности связей ионов Fe^{3+} в структуре с соседними атомами, вносящими вклад в магнетизм.

В настоящей работе впервые выполнен анализ экспериментальной зависимости намагниченности $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ от температуры в сравнении с теоретическими данными и обсуждена ее природа.

2. Методика эксперимента

Материал синтезирован методом твердофазных химических реакций. Исходными реагентами для синтеза были оксиды висмута, железа (III) и титана (IV), взятые в стехиометрии соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. Подробно технология описана в [9]. Для измерения намагниченности был использован образец в виде поликристаллического порошка.

Фазовый состав определялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Использовалось $\text{CuK}\alpha$ излучение длиной волны $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Уточнение рентгеновской

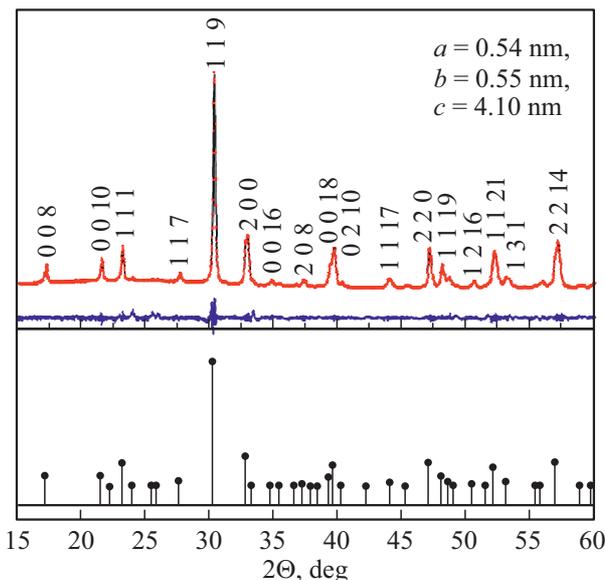


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. Верхняя панель — экспериментальные данные, нижняя — справочные данные по положению пиков (JCPDS Card No. 01-089-8545), пространственная группа $A21am$.

дифрактограммы методом фундаментальных параметров показало хорошее соответствие профиля линии экспериментальным данным. Параметры ромбической элементарной ячейки согласуются с известными данными и приведены на рис. 2.

Элементный состав определялся методом энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX). Данные рентгенофазового и элементного анализа показали, что полученный материал однофазен и состав целевого продукта соответствует стехиометрическому.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре PPMS Quantum Design в диапазоне температур 5–300 К. Температурные зависимости удельной намагниченности M в режимах zero field cooling (ZFC) и field cooling (FC) определялись при внешнем поле $H = 500 \text{ Oe}$.

3. Экспериментальные результаты

Результаты магнитного эксперимента полученного материала представлены на рис. 3, 4. Для интерпретации магнитных взаимодействий в структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ мы используем следующий ход рассуждений. Для количественного описания магнитных характеристик используется модель неупорядоченного квазидвумерного магнетика Гейзенберга при слабом взаимодействии между катионами соседних слоев: в случае $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ его элементарная ячейка содержит четыре перовскитоподобных слоя (рис. 1). При этом, реализуется случай разбавленного магнетика поскольку катионы железа, участвующие в антиферромагнитном взаимодействии, замещаются катионами титана, что приводит к их ферромагнетизму.

В самом деле, в случае, если ближайшими соседями ионов железа являются сами ионы железа Fe^{3+} (с электронной конфигурацией d^5), взаимодействующие друг с другом через анион кислорода, то в результате проявляется т.н. сверхобменное взаимодействие между ними согласно правилу Гуденаф–Канамори [13,14], что приводит к образованию антиферромагнитной связи. Катионы титана немагнитны и поэтому в случае их соседства с Fe^{3+} сверхобменное взаимодействие нарушается, а сам катион железа становится ферромагнитным. Поскольку в идеальном случае каждый из четырех слоев в перовскитоподобном блоке может быть описан простой кубической решеткой с четырьмя слоями вдоль оси c , каждая позиция магнитного катиона в ней заполняется с вероятностью x . В работе [7] предполагается, что ионы Fe^{3+} заселяют свои позиции случайным образом, тогда как в работах [4,5] определено, что в структуре соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ они локализованы упорядоченно и преимущественно во внутренних позициях перовскитоподобного блока (рис. 1)

Условия перколяции на примере кубической ячейки рассмотрены в работах [7,8], в которых показано, что критическая концентрация магнитных катионов для ее реализации должна быть $x_c \approx 0.312$. Согласно структурным особенностям $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, порог перколяции

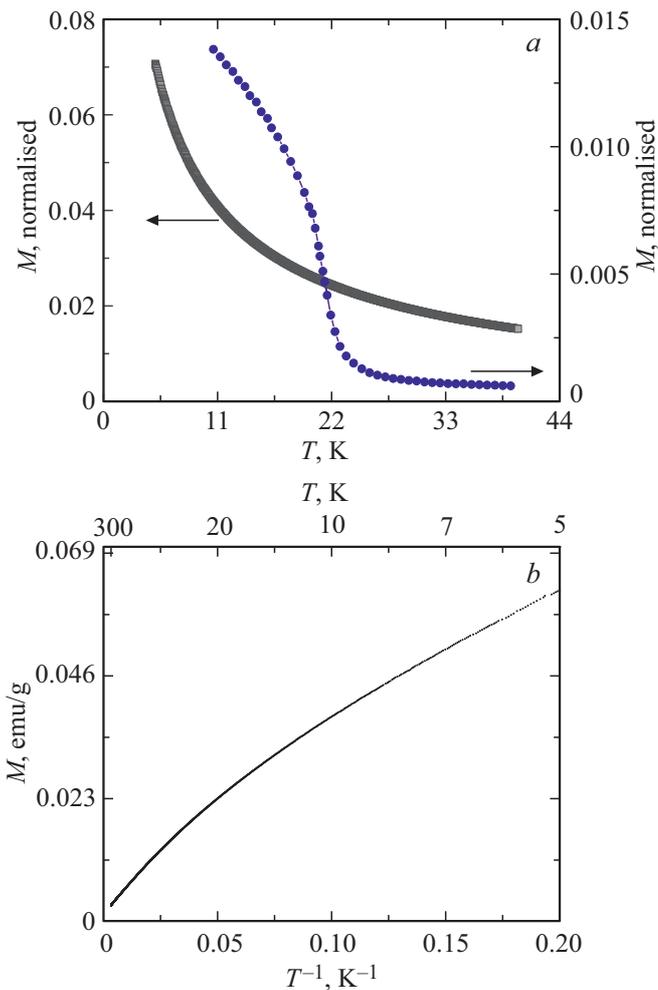


Рис. 3. (а) Зависимости намагниченности FC/ZFC (совпадают) от температуры (5–300 К), нормированные на площадь под соответствующей кривой, в области 4.2–40 К. Квадратики — эксперимент настоящей работы, кружки — расчетные данные работы [7] для системы: $8n \times n \times n$ элементарных ячеек с $n = 4$. (б) Экспериментальные зависимости FC/ZFC (совпадают) от обратной температуры.

для него составляет только $x = 0.25$. Поэтому авторы работы [7] исследуют магнетизм локализованных состояний, считая перколяцию невозможной из-за разницы теоретического и экспериментального значения x . В рамках сделанных допущений авторы также количественно оценили температурный ход зависимости намагниченности и температуру перехода в немагнитное состояние — приблизительно равна $T \sim 22$ К. Зависимость намагниченности от температуры, полученная в нашей работе, как видно из рис. 3, а, однако, значительно отличается от теоретических предсказаний работы [7]. В частности, на экспериментальной зависимости не заметно резкого падения намагниченности при $T \sim 22$ К. Отличия эксперимента и теоретического расчета, скорее всего, проявляются вследствие вклада в ход зависимости других эффектов, отличных от рассмотренных в работе [7]. В самом деле, согласно литературным

источникам [15–17], их можно объяснить несколькими механизмами, такими как спиновое кантирование, вызванное взаимодействием Дзялошинского–Мория (ДМ), обменной ферромагнитной связью между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и с обогащенными Fe нанодоменами, а также не исключается роль обменного взаимодействия между F-центрами [15–17]. Поскольку в рассматриваемом материале $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} [5], наблюдаемые эффекты могут быть связаны, в основном, со спиновым кантированием, вызванным взаимодействием ДМ.

Остановимся на механизмах намагниченности подробнее. Для этого обратимся к рис. 3, б, на котором представлена зависимость намагниченности M , построенная от обратной температуры для исключения вклада парамагнетизма. Парамагнитный отклик материала, как известно, описывается формализмом Ланжевена и, в случае его проявления, кривая $M(1/T)$ имела бы вид логистической зависимости. Однако, полученная экспериментальная зависимость таким образом не описывается. Обратим также внимание, что температурные зависимости намагниченности, измеренные как в случае наличия внешнего магнитного поля (FC), так и в его отсутствии (ZFC), совпадают. Это может быть связано с проявлением спонтанной намагниченности, которой не может противодействовать магнитное поле 500 Ое.

Из рис. 3 видно, что представленная на нем зависимость — наложение осциллирующей и монотонно падающей с ростом температуры функций, слабый ферромагнетизм сохраняется, вопреки предсказаниям теоретической работы [7], до комнатной температуры. При этом аналогичные зависимости FC и ZFC зависят монотонно от обратной температуры (см. рис. 3).

На рис. 4, а представлена первая производная намагниченности по обратной температуре m' . Заметим, что при дифференцировании для сглаживания шума, присущего экспериментальной установке, выполнялось сглаживание экспериментальных точек методом Савитски–Голай [15] с помощью полинома второй степени по окну с десятью опорными точками, при этом степень полинома и количество точек подбирались эмпирически.

Осцилляции можно было бы связать с вкладом в намагниченность магнонов, подвергшихся геометрическому конфейнменту подходящими для этого гранулами порошка рассматриваемого материала, проявляющими ферромагнитные свойства. Такая локализация могла бы привести к осцилляциям на зависимости $m'(1/T)$, что и наблюдается в эксперименте. При этом возбуждение магнонов могло бы происходить по механизму их взаимодействия с фононами решетки материала. Такому взаимодействию посвящена работа [19].

Проверим эту гипотезу. Известно, что дисперсионное уравнение для магнонов имеет вид

$$\varepsilon = Ak^2, \quad (1)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор магнона, и λ — его длина волны, A — константа.

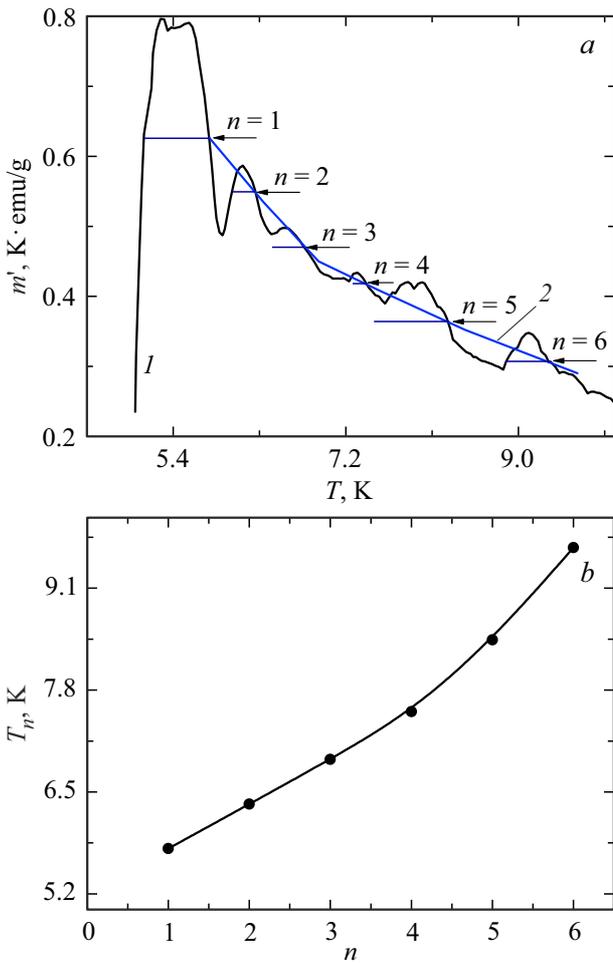


Рис. 4. (а) Зависимость от температуры первой производной m' от $M(T^{-1})$, представленной на рис. 3, b , в области проявления особенностей — кривая 1. Полочки на рисунке — среднее геометрическое значение между соседними точками максимумов и минимумов. Кривая 2 — результат геометрического сглаживания максимальных и минимальных значений осцилляций. Стрелками показаны точки пересечения сглаженной и несглаженной зависимостей. (б) Энергии для точек пересечения рис. 4, a , отмеченных стрелками, в зависимости от их порядкового номера. Сплошная кривая — параболическая аппроксимация.

В случае простейшей модели локализации магнона на ветке перколяционного кластера длиной L на ней может уложиться полуцелое число длин волн, т.е.

$$L = n \frac{\lambda}{2}, \tag{2}$$

$$k_n = n \frac{\pi}{L}, \tag{3}$$

$$\varepsilon = Ak_n^2. \tag{4}$$

Из уравнения (4) следует, что в случае конфайнмента спектр магнонов квантуется. Если предположить, что генерация магнонов связана с температурой решетки и происходит вследствие связи магнонов с фононами,

то на зависимости намагниченности от температуры присутствовали бы пики для температур, равных разрешенным энергиям магнона. Заметим также, что при малых значениях k зависимость (4) близка к линейной.

Для проверки гипотезы влияния на намагниченность квантования магнного спектра рассмотрим следующий подход. Как отмечалось выше, зависимость производной от температуры представляет собой монотонно убывающую с ростом температуры функцию, на которую наложены осцилляции. Т.е. процедура дифференцирования позволила выявить скрытую закономерность зависимости намагниченности от температуры.

Для уточнения значений температуры, при которых на осциллирующем скрытом вкладе в намагниченность наблюдаются экстремумы, на зависимости рис. 4 необходимо выделить монотонно меняющийся с ростом температуры тренд. С этой целью был применен геометрический фильтр, подобный примененному ранее в работе [20] для исследования интерференционной картины в тонких пленках. Его суть состоит в том, что на интервале между последовательно следующими друг за другом минимумами и максимумами осциллирующей интерференционной функции, ее значение заменялось средним геометрическим от максимума и минимума, соответственно. В этом случае отрезок прямой между средними геометрическими значениями, следующими друг за другом, представляет собой нулевой уровень отсчета осцилляций. Результат выполнения этой процедуры для нашего случая показан на рис. 4, a . Стрелками и полочками отмечены значения средних геометрических, для удобства через отмеченные значения с помощью аппроксимации полиномом через них проведена линия искомого тренда.

Общеизвестно, что если при переходе через точку экстремума первая производная меняет знак с плюса на минус, то этот экстремум является максимумом осциллирующей функции намагниченности. Заметим, что из рис. 4, a видно, что критерию смены знака при переходе от соседних точек максимума к точке минимума, взяв за начало отсчета кривую тренда, соответствуют все выделенные стрелочками точки. Проведенная через эти точки кривая, как показано на рис. 4, a , выявляет общий монотонный тренд m' поведения неосциллирующего вклада в намагниченность.

На следующем этапе в зависимости от целого числа n (с увеличением n возрастает энергия), построена зависимость, представленная на рис. 4, b . Эта зависимость, в случае конфайнмента магнонов, являлась бы аналогом дисперсии магнонов. Однако такой дисперсионной зависимости нулевому значению волнового вектора соответствовала бы нулевая энергия, в соответствии с выражением (4). Поскольку нулевое значение энергии не достигается на рис. 4, b , то можно было бы сделать вывод о том, что осцилляции рис. 4, a не связаны с конфайнментом магнонов. Однако, как оказалось, сравнительно недавно похожую зависимость наблюдали в работе [21].

Заметим, что к осцилляциям намагниченности может привести взаимодействие ферромагнитных зерен исследуемого порошка $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, поскольку порошок исследуемого материала содержит зерна, взаимодействующие между собой. Это взаимодействие подавляется температурой. В первую очередь подавляются наиболее слабо связанные зерна. Подобной моделью в работе [22] объясняются осцилляции намагниченности ферромагнитного графита.

4. Заключение

В работе рассмотрены особенности магнитных взаимодействий в структуре поликристаллического материала на основе четырехслойного перовскитоподобного соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ типа фазы Ауривиллиуса. Показано, что ход зависимостей намагниченности для двух режимов измерения, FC и ZFC, значительно отличается от теоретических предсказаний. В отличие от теории, на экспериментальных данных в диапазоне температур 5–40 К отсутствует резкий температурный переход в немагнитное состояние при 22 К. Поэтому при конструировании материалов на основе фаз Ауривиллиуса, в которых может быть достигнут магнитный порядок выше комнатной температуры, необходимо учитывать роль различных эффектов, связанных, в первую очередь, со спиновым кантированием, вызванным взаимодействием Дзялошинского–Мория.

На производных экспериментальных FC и ZFC зависимостях намагниченности этого материала от температуры проявляется ряд особенностей, которые могут характеризовать влияние на них специфики намагниченности зерен поликристаллического материала на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

Благодарности

Авторы благодарят М.П. Волкова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за магнитометрию полученного материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Sun, X. Yin. *Crystals* **11**, 1, 23 (2021).
- [2] Y. Huang, G. Wang, S. Sun, J. Wang, R. Peng, Y. Lin, X. Zhai, Z. Fu, Y. Lu. *Sci. Rep.* **5**, 15261 (2015).
- [3] T. Pikula, J. Dzik, P. Guzdek, V.I. Mitsiuk, Z. Surowiec, R. Panek, E. Jartych. *Ceram. Int.* **43**, 14, 11442 (2017).
- [4] E. Jartych, T. Pikula, M. Mazurek, A. Lisinska Czekaaj, D. Czekaaj, K. Gaska, J. Przewoznik, C. Kapusta, Z. Surowiec. *J. Magn. Magn. Mater.* **342**, 27 (2013).
- [5] N.A. Lomanova, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov. *J. Alloys Compd.* **528**, 103 (2012).
- [6] N.A. Lomanova, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *Mater. Sci. Eng. B.* **214**, 51 (2016).
- [7] A.Ya. Birenbaum, A. Scaramucci, C. Ederer. *Phys. Rev. B.* **95**, 104419 (2017).
- [8] A.Y. Birenbaum, C. Ederer. *Phys. Rev. B.* **90**, 214109 (2014).
- [9] Н.А. Ломанова, М.И. Морозов, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров. *Неорганические материалы* **42**, 2, 189 (2006). [N.A. Lomanova, M.I. Morozov, V.L. Ugol'kov, V.V. Gusarov. *Inorgan. Mater* **42**, 2, 189(2006)].
- [10] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, А.В. Осипов, В.Л. Уголков, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, В.В. Гусаров. *Журн. неорганической химии* **66**, 5, 658(2021). [N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, A.V. Osipov, V.L. Ugol'kov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, **66**, 5, 755 (2021)].
- [11] X. Li, Z. Ju, F. Li, Y. Huang, Y. Xie, Z. Fu, R.J. Knize, Y. Lu. *J. Mater. Chem. A.* **2**, 13366 (2014).
- [12] O.V. Proskurina, R.S. Abiev, D.P. Danilovich, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.N. Nevedomsky, V.V. Gusarov. *Chem. Eng. Proc. — Proc. Intensif.* **143**, 107598 (2019).
- [13] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience. N. Y. (1963).
- [14] J. Kanamori. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 2–3, 87 (1959). doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7 P
- [15] H.Y. Zhao, H. Kimura, Z.X. Cheng, M. Osada, J.L. Wang, X.L. Wang, S.X. Dou, Y. Liu, J.D. Yu, T. Matsumoto, T. Tohei, N. Shibata, Y. Ikuhara. *Sci. Rep.* **4**, 5255 (2014).
- [16] H. Sun, X.M. Lu, J. Su, T.T. Xu, C.C. Ju, F.Z. Huang, J.S. Zhu. *J. Phys. D* **45**, 385001 (2012).
- [17] H. Sun, Yu. Wu, T. Yao, Yu. Lu, H. Shen, F. Huang, X. Chen. *J. Alloys Compd.* **765**, 27 (2018).
- [18] W.H. Press, S.A. Teukolsky. *Comp. Phys.* **4**, 669 (1990).
- [19] M. Matsuda, R.S. Fishman, T. Hong, C.H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, T. Ito. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067205 (2012).
- [20] R. Swanepoel. *J. Phys. E Sci. Instrum.* **16**, 12, 1214 (1983).
- [21] V. Sluka, T. Schneider, R.A. Gallardo, A. Kákay, M. Weigand, T. Warnatz, R. Mattheis, A. Roldán-Molina, P. Landeros, V. Tiberkevich, A. Slavin, G. Schütz, A. Erbe, A. Deac, J. Lindner, J. Raabe, J. Fassbender, S. Wintz. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 328 (2019).
- [22] S. Sergeenkov, N.S. Souza, C. Speglich, V.A.G. Rivera, C.A. Cardoso, H. Pardo, A.W. Mombro, F.M. Araujo-Moreira. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 495303 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская