

Оптические свойства керамики BiFeO_3 в диапазоне частот 0.3–30 THz

© Г.А. Командин, В.И. Торгашев*, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

* Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

** Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
(Технический университет),
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2009 г.)

Измерены инфракрасные спектры отражения и пропускания керамических образцов BiFeO_3 в диапазоне частот $5\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и интервале температур $10\text{--}500\text{ К}$ с использованием техники субмиллиметровой спектроскопии на основе ламп обратной волны и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Впервые методом инфракрасной спектроскопии в области $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы новые резонансные моды (вероятно, магнитной природы), собственные частоты которых уменьшаются с ростом температуры, и обнаружено дополнительное поглощение ($30\text{--}60\text{ см}^{-1}$) с довольно большим диэлектрическим вкладом. Показано, что соответствующие ему осцилляторы взаимодействуют как с наиболее низкочастотной фононной модой, так и с магнитной подсистемой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 09-02-00574-а.

1. Введение

Мультиферроиками называют вещества, в которых сосуществуют несколько параметров порядка (ПП) [1]. Наибольший интерес, в частности технический, представляют мультиферроики с ПП сегнетоэлектрической и магнитной природы [2]. К настоящему времени в этом классе синтезированы соединения, принадлежащие к нескольким структурным типам, но среди них главенствующее место занимают материалы с перовскитоподобной структурой. Из последних наиболее полно изучен BiFeO_3 , который функционально является сегнетоэлектриком, ферроэластиком и обладает слабым ферромагнетизмом, сосуществующим со спиральным антиферромагнитным порядком [3,4]. При комнатной температуре BiFeO_3 ромбоэдрически (пространственная группа $R3c$) искажен за счет сегнетоэлектрического ПП ротационно-полярной природы ($T_c \sim 1100\text{ К}$) [4], а магнитная структура ниже $T_N \sim 640\text{ К}$ описывается G -типом геликоидального упорядочения спинов ионов Fe^{3+} [5], что открывает возможности применения материала при нормальных условиях. Более того, на его основе могут быть изготовлены разнообразные твердые растворы [6], а это еще больше расширяет прикладную значимость данных соединений.

Важные сведения о природе и механизмах фазовых переходов могут дать динамические измерения оптических свойств. Отметим, в частности, недавние исследования [7,8], в которых утверждается, что в BiFeO_3 как при высоких, так и при низких температурах имеют место не одиночные переходы, а целые цепочки фазовых переходов разной природы. Кроме того, в теоретической

работе [9] показано, что связь между структурным и магнитным ПП в BiFeO_3 должна приводить к визуализации в его динамическом отклике особых квазичастиц, названных „электромагнонами“. Возможно, именно такие возбуждения были зафиксированы на низких частотах в экспериментах по неупругому рассеянию света [10,11]. С другой стороны, экспериментальные исследования BiFeO_3 методами ИК-спектроскопии не обнаружили каких-либо резонансов в частотной области ниже 2 THz [12,13].

В настоящей работе приводится экспериментальное доказательство того, что в BiFeO_3 (изготовленном в керамическом дизайне) в отличие от работ [12,13] в области частот ниже фононных резонансов (наиболее низкочастотный фонон имеет собственную частоту вблизи 2 THz) дополнительные особенности в ИК-спектральном отклике имеют место. Так, во-первых, в области $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы резонансные моды (вероятно, магнитной природы), собственные частоты которых уменьшаются с ростом температуры по мере приближения к температуре Нееля и, во-вторых, обнаружено дополнительное поглощение ($30\text{--}60\text{ см}^{-1}$) со значительным диэлектрическим вкладом. Показано, что соответствующие ему осцилляторы взаимодействуют как с наиболее низкочастотной фононной модой, так и с магнитной подсистемой.

2. Аттестация образца и детали эксперимента

Синтез чистых образцов BiFeO_3 — довольно непростая задача, поскольку необходимо учитывать как ки-

нетические, так и термодинамические свойства протекающих реакций. Кроме того, известно, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ монофазный состав BiFeO_3 можно синтезировать в очень узком концентрационном окне, поскольку на T - x -фазовой диаграмме значительные области занимают фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (sillenite phase) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (mullite phase) [14,15]. Высокая летучесть Bi_2O_3 приводит к формированию фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с низким содержанием висмута, тогда как незначительный избыток Bi_2O_3 в реагентах с необходимостью компенсирует потери Bi_2O_3 и приводит к формированию фазы состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ с высоким содержанием висмута. Дифференциальный термический анализ и исследования кинетики показывают, что реакция в эквимолярной смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ сложная: реакция неполная ниже 675°C , но BiFeO_3 разлагается на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ медленно при температурах выше 675°C и быстро выше 830°C [16,17]. Чтобы не допустить формирования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, прибегают к твердотельным реакциям с большим избытком Bi_2O_3 [18,19]. Но и в этом случае присутствуют примесные фазы, в частности антиферромагнитный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (с орторомбической структурой и $T_N = 260\text{ K}$ [20]) и парамагнитный $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, который трудно отделить от BiFeO_3 даже посредством выщелачивания в разбавленной азотной кислоте [18]. В последнее время для синтеза высококачественных монофазных керамик BiFeO_3 разработана новая перспективная методика (rapid liquid-phase sintering technique) [21].

Наши керамические образцы BiFeO_3 , представляющие собой цилиндрические таблетки диаметром 12 mm и высотой 1–2 mm, были синтезированы методом твердофазных реакций ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) при $860\text{--}910^\circ\text{C}$. Проведенный на дифрактометре ДРОН-4 рентгенографический анализ образцов показал, что они помимо чистой фазы BiFeO_3 содержат примесь парамагнитной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (до $\sim 3\text{ wt.}\%$). Определенные при этом для BiFeO_3 размеры ромбоэдрической (псевдокубической) элементарной ячейки $a = 3.963(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 89.43(4)^\circ$ хорошо согласуются с соответствующими литературными данными [14].

Для спектральных исследований из этих таблеток были изготовлены плоскопараллельные образцы диаметром 12 mm и толщиной 1.019, 0.474 и 0.201 mm. Такой набор толщин позволил оптимизировать качество спектров пропускания в разных спектральных диапазонах. Спектры отражения получены с отполированной грани образца толщиной 1.019 mm. Спектры пропускания измерялись на всех образцах. Исследования спектров отражения в ИК-диапазоне (1–30 THz) проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v. Для измерений на частотах ниже 1 THz использовался спектрометр „Эпсилон“ на основе ламп обратной волны (ЛОВ) [22]. В последнем случае спектральное разрешение было не хуже 0.05 cm^{-1} , динамический диапазон — не менее 10^4 . В области 1 THz спектры отражения, полученные указанными выше методами, частично перекрывались, что

позволило нормализовать их к одинаковой интенсивности. Эта нормализация позволяла анализировать спектральные данные с максимальной степенью достоверности.

При исследованиях в области низких температур экспериментальный образец помещался в гелиевый оптический криостат проточного типа с термостабилизацией $\pm 0.1\text{ K}$.

3. Экспериментальные результаты и их моделирование

На рис. 1 в качестве примеров приведены спектры пропускания (слева) и отражения (справа), измеренные при температурах 50 и 295 K. Точками показаны экспериментальные результаты. Частотные диапазоны, перекрываемые ЛОВ-спектрометром „Эпсилон“ и Фурье-спектрометром Bruker IFS-113v, обозначены как SBMM и FTIR соответственно.

Обработка экспериментальных данных выполнялась в несколько этапов. На первом этапе были подобраны осцилляторные параметры тринадцати фононов, дозванных ромбоэдрической симметрией решетки для про-

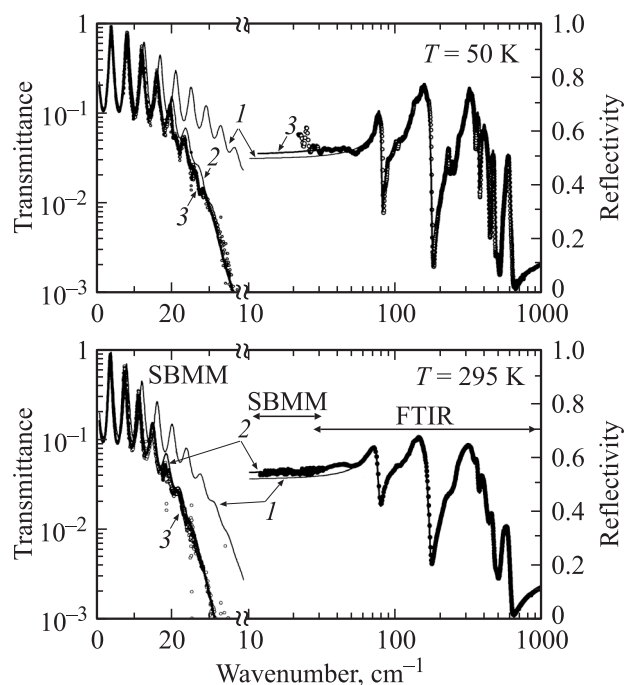


Рис. 1. Спектры отражения ($20\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, Фурье-спектрометр) и пропускания ($10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$, ЛОВ-спектрометр) плоскопараллельных керамических образцов BiFeO_3 толщиной 1.019 и 0.201 mm соответственно, измеренные при температурах 50 и 295 K. Осцилляции на низких частотах связаны с интерференцией излучения внутри образцов. Точки — эксперимент, линии — расчет: 1 — по трехпараметрической модели с учетом взаимодействия осцилляторов согласно (2), 2 — с учетом вклада дополнительного поглощения в области $30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, 3 — с учетом вклада мод магнонных резонансов (3).

цесса первого порядка [12]. При расчетах дисперсионных зависимостей была использована модель аддитивных осцилляторов с затуханием

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $\Delta\varepsilon_j$ — диэлектрический вклад в статическую проницаемость, ν_j — собственная частота осциллятора (частота поперечного оптического фонона), γ_j — затухание j -го осциллятора.

Отметим, однако, что в спектрах наблюдаются три глубоких провала между широкими полосами остаточных лучей (рис. 1). В этом случае (1) плохо описывает вид спектрального отклика, и здесь была использована модель взаимодействующих осцилляторов [23]

$$\varepsilon(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\nu_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\nu_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu + i\nu\nu_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\nu_2)(\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где $j = 1, 2$; $s_j = \Delta\varepsilon_j \nu_j^2$ — сила j -го осциллятора, ν_j — его собственная частота, α — действительная, а δ — мнимая константа связи.

При подгонке спектров моделями (1) и (2) наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и расчетных спектров на частотах выше 60 cm^{-1} . С другой стороны, ниже 60 cm^{-1} эксперимент уже не совпадает с модельным расчетом (линии 1 на рис. 1 в обсуждаемом частотном диапазоне). Несовпадение становится еще большим при учете данных пропускания в SBMM-диапазоне частот.

Собственно спектр пропускания трех пластинок разной толщины приведен на рис. 2. Образец толщиной $d = 1.019 \text{ mm}$ полностью поглощает падающее излучение на частотах выше 18 cm^{-1} . На двух более тонких образцах помимо обычной интерференции в прозрачном веществе наблюдаются узкие особенности на частотах 17.7 , 18.8 и 22.95 cm^{-1} . Они сильно искажают простую картину интерференции (пунктирные линии). Мы считаем, что эти резонансы обусловлены магнитными модами, основываясь на данных комбинационного рассеяния [10,11]. Для их учета принята модель дисперсии невзаимодействующих квазичастиц

$$\mu(\nu) = 1 + \Delta\mu_j \nu_j^2 / (\nu_j^2 - \nu^2 + i\gamma_j \nu), \quad (3)$$

где ν — частота излучения, ν_j — резонансная частота, γ_j — ширина линии, $\Delta\mu_j$ — вклад моды в статическую магнитную проницаемость.

По спектрам пропускания в области прозрачности (ниже частот фононных резонансов) можно непосредственно определить значения действительных частей коэффициента преломления n' , диэлектрической проницаемости ε' и диэлектрического вклада $\Delta\varepsilon$. Причем эти значения не зависят от точности определения суммарно-

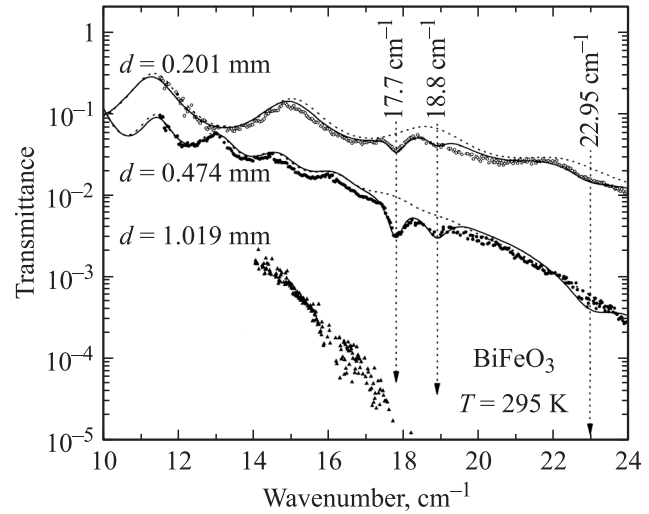


Рис. 2. Спектры пропускания (диапазон частот $10\text{--}24 \text{ cm}^{-1}$, ЛОВ-спектрометр) плоскопараллельных керамических образцов BiFeO_3 толщиной 1.019 , 0.474 и 0.201 mm , измеренные при температуре 295 K . Осцилляции обусловлены интерференцией излучения внутри образцов. Точки — эксперимент, линии — расчет: пунктирная — без учета резонансных особенностей, сплошная — с учетом вклада мод магнитных резонансов согласно (3).

го диэлектрического вклада, полученного из дисперсионного анализа фононных резонансов. Эта процедура была выполнена и с учетом модельного фононного спектра. Спектр пропускания приведен на рис. 1 (см. левые части рисунков) в виде линий, обозначенных цифрой 1. Очевидно, что экспериментальный и модельный спектры пропускания не совпадают. Это обстоятельство вынуждает ввести в рассмотрение дополнительные моды, частоты которых лежат ниже 60 cm^{-1} . (Напомним, что собственно и из подгонки спектров отражения видно, что следовало бы сделать этот шаг, чтобы аппроксимировать спектральный отклик в диапазоне $30\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$). Обозначим их как DP (дополнительное ИК-поглощение в области частот ниже фононных резонансов). Подстановка в модельный спектр лоренциана типа (1) не позволила правильно подобрать дисперсию одновременно и в спектрах пропускания, и в спектрах отражения. Неприемлемым оказалось и применение модели релаксатора из-за последующего сильного искажения спектра на высоких частотах. Удовлетворительное же описание экспериментальных данных одновременно и в SBMM- и в FTIR-диапазонах частот было достигнуто только после добавления мод DP в виде связанных осцилляторов наряду с фононами. Эта модель дала качественное совпадение расчетного и экспериментального спектров отражения (соответствующий модельный спектр показан линией 2 на рис. 1). Наконец, с учетом магнитных резонансов было достигнуто практически полное совпадение модельного и экспериментального спектрального отклика во всем исследованном диапазоне частот

Таблица 1. Параметры мод дипольных резонансов керамики BiFeO₃ при температурах 50 и 295 К (в скобках); $\epsilon_\infty = 5.1 \pm 0.1$

Мода	$\Delta\epsilon$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	α, cm^{-2}	δ, cm^{-2}
DP ₁	1.19 (2.5)	32.9 (39.4)	23.9 (28.3)		
DP ₂	2.90 (2.94)	47.2 (47.2)	16.3 (17.4)	0 (0)	-3.8 (2.38)
E	5.03 (7.09)	76.2 (72.3)	6.0 (10.6)		
E	4.63 (6.11)	104.9 (102.12)	32.0 (44.5)	0 (0)	14.1 (17.6)
A ₁	5.98 (5.29)	131.4 (131.4)	12.5 (29.3)		
A ₁	3.86 (4.17)	145.6 (141.0)	18.1 (36.1)		
A ₁	1.13 (1.39)	223.9 (217.0)	11.9 (46.2)	0 (0)	32.5 (60.7)
E	3.03 (3.26)	273.8 (272.0)	30.1 (42.9)		
E	2.79 (3.02)	296.7 (297.6)	25.32 (59.5)		
E	0.21 (0.22)	355.3 (325.6)	18.9 (24.4)		
E	0.86 (0.46)	372.7 (377.3)	28.0 (35.4)	0 (0)	19.2 (15.9)
E	0.19 (0.26)	443.2 (439.6)	14.9 (40.7)		
A ₁	0.03 (0.029)	486.0 (490.0)	19.0 (24.7)		
E	0.37 (0.36)	540.3 (536.6)	29.2 (44.5)		
E	0.103 (0.069)	558.6 (564.1)	24.7 (39.8)		

(окончательный модельный спектр показан линией 3 на рис. 1). Хорошее совпадение экспериментальных и модельных спектров (одновременно как пропускания, так и отражения) свидетельствует об адекватном описании магнитных и электрических возбуждений, возникающих в феррите висмута под действием высокочастотного электромагнитного излучения, и правильности предложенного подхода. Отмеченное в работе [12] искажение спектра, возникающее вследствие пористости образца, в нашем случае, по всей видимости, затрагивает самый высокочастотный максимум в спектре отражения и не искажает спектр на низких частотах.

Дисперсионные параметры полярных мод, полученные нами с применением аппроксимаций (1) и (2), сведены в табл. 1. Параметры магнонных мод, рассчитанные согласно (3), приведены в табл. 2. В табл. 3 также даны рассчитанные непосредственно по спектрам пропускания в SBMM-области значения действительных частей коэффициента преломления n' и диэлектрической проницаемости ϵ' для всего исследованного диапазона температур. Они не зависят от точности определения суммарного диэлектрического вклада, полученного из дисперсионного анализа фоновых резонансов, поскольку для их определения использовалась интерференция в образце в области прозрачности, т.е. ниже частот фоновых резонансов (левая часть рис. 1). Наличие в коэффициенте преломления $n' = (\mu' \cdot \epsilon')^{1/2}$ магнитного множителя не приводит к существенным погрешностям в определении ϵ' , так как суммарный магнитный вклад магнонных мод не превышает 0.002 (ср. столбцы 3 и 4 табл. 3).

На рис. 3 показаны спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ (левая ось) и комплексной магнитной восприимчивости $\mu'(\nu)$ и $\mu''(\nu)$ (правая ось), рассчитанные согласно упомянутым выше моделям дисперсионного анализа. По аналогии с рис. 1 здесь линия 1 отражает только

Таблица 2. Осцилляторные параметры магнонов в керамике BiFeO₃ при $T = 50$ и 295 К (в скобках)

Мода	$\Delta\mu$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}
1	0.00194 (0.0017)	20.51 (17.74)	1.03 (0.56)
2	0.00072 (0.00078)	22.09 (18.8)	0.65 (0.76)
3	0.00108 (0.0011)	27.39 (22.95)	1.24 (1.62)
4	0.00174 (-)	24.50 (-)	1.64 (-)

Таблица 3. Температурные изменения действительных частей диэлектрической проницаемости и показателя преломления в диапазоне частот 5–10 cm^{-1} (в скобках указан разброс данных при усреднении по величинам из пяти интерференционных максимумов для образцов двух толщин: 0.201 и 0.474 mm)

T, K	$n(\pm 0.1)$	$\epsilon'(\pm 1)$	n^2/μ
12	6.03	36.43	36.34
50	6.07	36.81	36.74
100	6.12	37.46	37.39
150	6.19	38.29	38.22
200	6.28	39.45	39.33
250	6.48	41.4	41.89
295	6.43	41.1	41.26

вклад тринадцати мод поляризации с учетом их взаимодействия. Учет дополнительного поглощения ниже 60 cm^{-1} дает линию 2. Поведение спиновых резонансных возбуждений (магнонов) согласно (3) описывает кривая 3.

Процедура, описанная выше, была применена к спектрам, записанным во всем исследованном интервале температур: 10–500 К. Были рассчитаны осцилляторные параметры резонансов и построены их температурные зависимости. На рис. 4 мы приводим результат, отража-

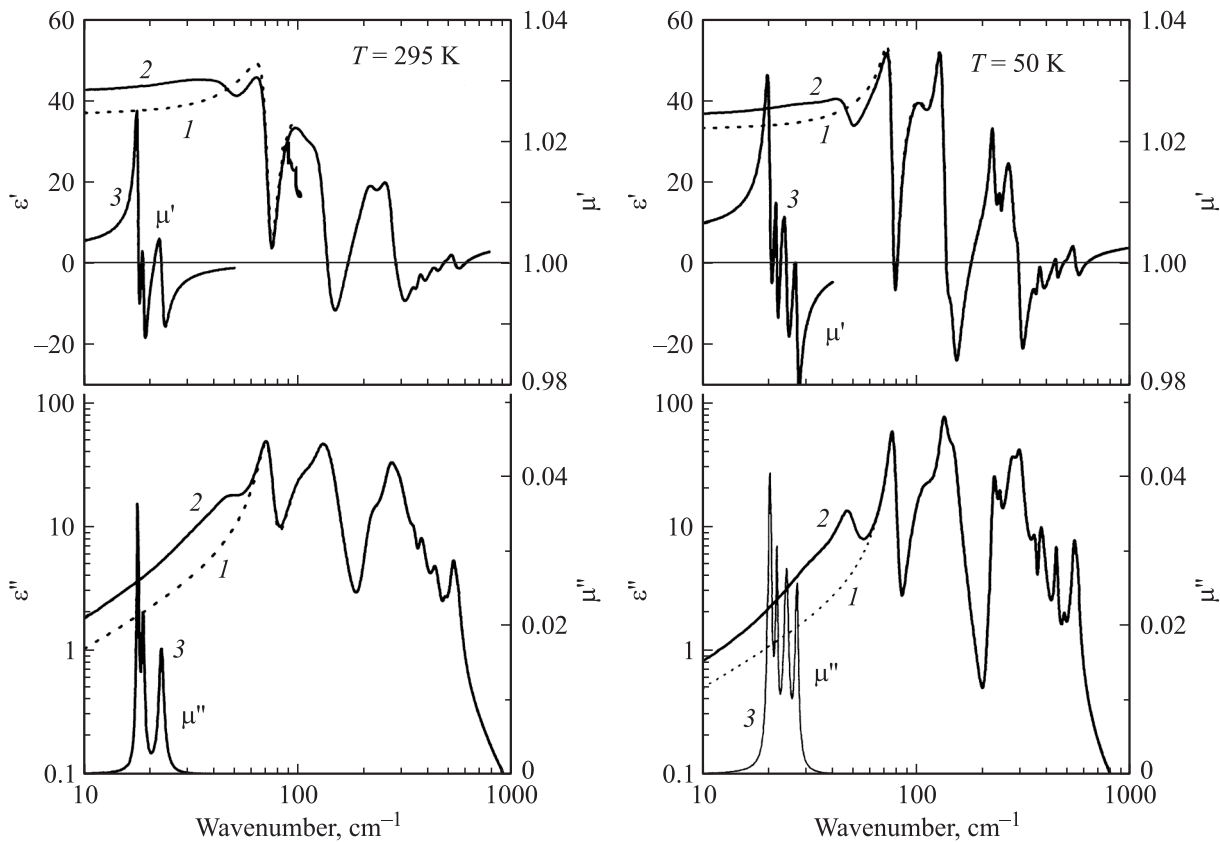


Рис. 3. Дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (1, 2) и магнитной восприимчивости (3) керамического образца BiFeO_3 толщиной 0.201 мм, рассчитанные из спектров рис. 1. Линия 1 — расчет по трехпараметрической модели с учетом взаимодействия осцилляторов (2), 2 — с учетом вклада дополнительного поглощения в области $30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, 3 — моды магнанных резонансов согласно (3).

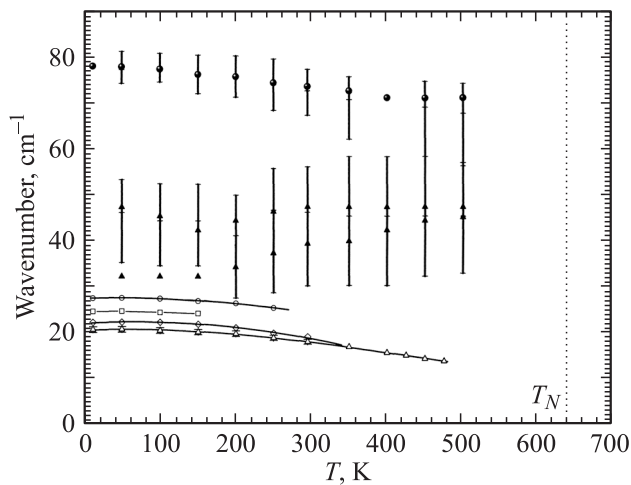


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости наблюдаемых низкочастотных магнитных и дипольных возбуждений в керамическом образце BiFeO_3 . Светлые символы — моды магнанных резонансов, темные кружки — наиболее низкочастотный фон, темные треугольники — резонансные частоты модельных связанных осцилляторов, описывающих моды ДР. Вертикальные линии соответствуют величинам затухания фонной моды и мод ДР, поперечные черточки на линиях затухания показывают границы затухания и максимумы контуров.

ющий поведение частот лишь тех мод, которые ранее не рассматривались в работах по ИК-спектроскопии BiFeO_3 [12,13].

4. Обсуждение

Колесательные спектры BiFeO_3 (BFO) в достаточной степени охарактеризованы [12,13,24–34], за исключением некоторых нюансов, остающихся открытыми. Например, считается, что наиболее низкочастотная фонная мода вблизи 75 cm^{-1} имеет E -симметрию. Эта мода определяет температурную зависимость диэлектрической проницаемости [12,13] и, возможно, является „осколком“ полярной моды с симметрией F_{1u} , которая должна быть „мягкой модой“ (сегнетоэлектрическим ПП) в высокосимметричной пражазе с идеальной кубической решеткой перовскита. Но верно ли последнее утверждение, до сих пор экспериментально не установлено. Действительно, поскольку структурный ПП определяется двумя механизмами искажения решетки — вращением сопряженных вершинами октаэдров и сдвигом катионов (схематически этот ПП демонстрирует рис. 5), с симметрией точки зрения мода F_{1u} не обязана быть строго „мягкой“ (что и демонстрирует

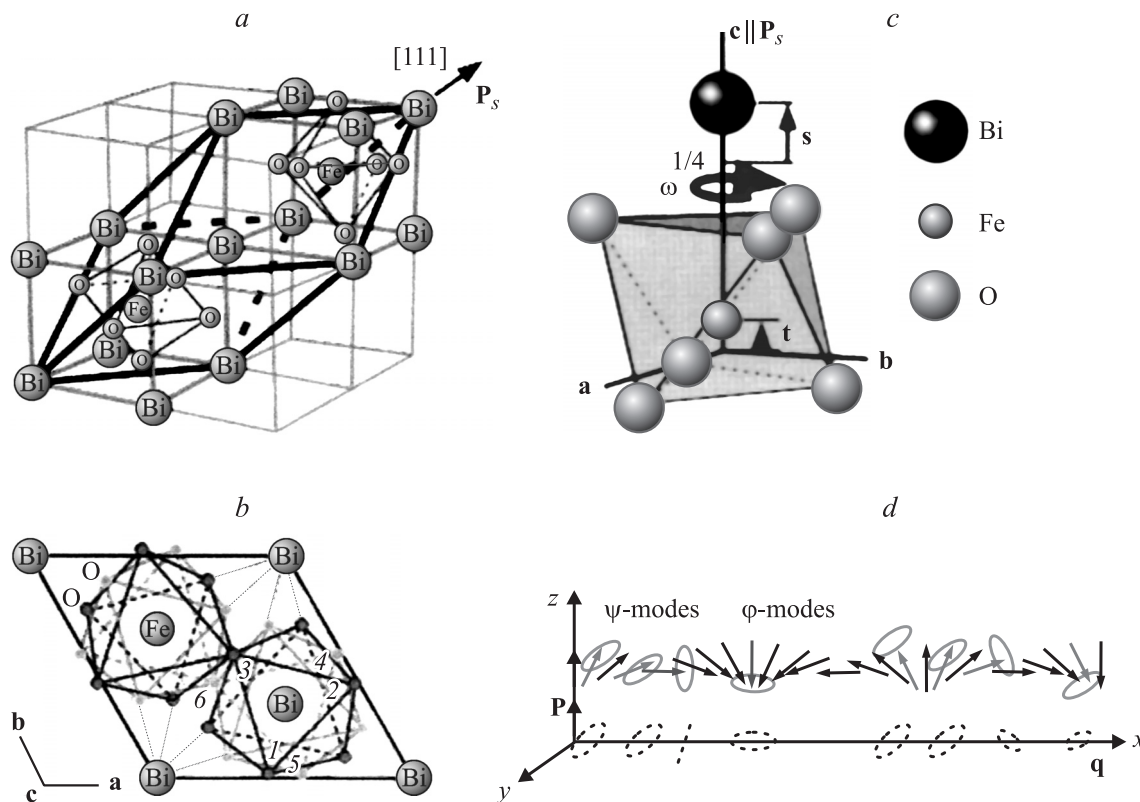


Рис. 5. Структура (*a*, *b*) и схематический вид параметров порядка (*c*, *d*) BiFeO_3 . *a* — связь между ромбоэдрически искаженной и кубической ячейками. *b* — проекция структуры вдоль полярного направления $[111]$ с демонстрацией сопряженных вершинами и антифазно повернутых октаэдров FeO_6 в фазе $R3c$. *c* — поляризация \mathbf{P} , которая является сегнетоэлектрическим ПП, направлена вдоль одной из четырех пространственных диагоналей кубической ячейки, $\mathbf{P}_s \parallel [111]$. Для сегнетоэлектрического ПП приводным механизмом является стереохимически активный катион Bi^{3+} . Все ионные подрешетки смещаются друг относительно друга вдоль полярного направления $[111]$, а кислородные октаэдры при этом вращаются вокруг той же самой оси $[111]$ в противофазе (по часовой стрелке и против часовой стрелки для сопряженных вершинами октаэдров). *d* — несоразмерный антиферромагнитный порядок, где спиновая волна имеет спиральную циклоидальную структуру с периодом 62 нм, устанавливается ниже температуры Нееля $T_N \sim 640$ К. Антиферромагнитный ПП представляет собой зигзагообразно расположенную намагниченность \mathbf{L} , которая определяется как векторная разность ближайших соседних спинов ионов Fe^{3+} вдоль направления $[111]$. Вектор \mathbf{L} лежит в плоскости, перпендикулярной $[111]$ (базисная плоскость), и параллелен одной из трех плоскостей зеркального отражения, которые в свою очередь перпендикулярны базисной плоскости. Дополнительной особенностью магнитного ПП является то, что ближайшие соседние спины не строго антипараллельны. Реально они слегка скошены. Наклонное положение порождает слабую намагниченность \mathbf{M} , которая лежит в базисной плоскости и перпендикулярна \mathbf{L} . Результатом являются два типа магнонов: ψ - и ϕ -моды [9].

рис. 4, небольшое смягчение моды вблизи 75 cm^{-1} в большом температурном интервале ~ 500 К можно отнести к ее ангармонизму), так как при высоких температурах должны осуществиться одновременно (или последовательно) конденсации двух ПП. Антифазное вращение октаэдров определяется трехкомпонентным ПП из R -точки зоны Бриллюэна кубической решетки (неприводимое представление τ_8 , волновой вектор $\mathbf{k}_{13} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ в номенклатуре Ковалева [35]). Конденсация трех равных между собой компонент только этого ПП должна была бы дать centrosymmetric фазу симметрии $R\bar{3}c - D_{3d}^6$ с удвоенным объемом примитивной ячейки, как показано на рис. 5, *a*, *b*. Подключение дополнительного полярного ПП, имеющего такие же трансформационные свойства, как и смещения ионов

Bi^{3+} и Fe^{3+} в моде поляризации F_{1u} вдоль направления $[111]$ (смещения s и t на рис. 5, *c*), окончательно задает структурное искажение $R3c - C_{3v}^6$, наблюдающееся в ВФО. Сегнетоэлектрический ПП, определяемый модой F_{1u} , тоже трехкомпонентный, поэтому ротационно-полярный ПП, рассматриваемый как прямая сумма $\tau_8 \otimes F_{1u}$, в совокупности допускает 26 разных фаз и может привести к сложной последовательности фазовых переходов с близкими значениями энергий. Эта ситуация разбиралась в работе [36]. В частности, одним из ее результатов был вывод о том, что в фазу $R3c - C_{3v}^6$ можно „попасть“ по нескольким термодинамическим путям, часть из которых в зависимости от условий на термостате, по-видимому, реализуется экспериментально собственно в BiFeO_3 [34,37,38]. Пример

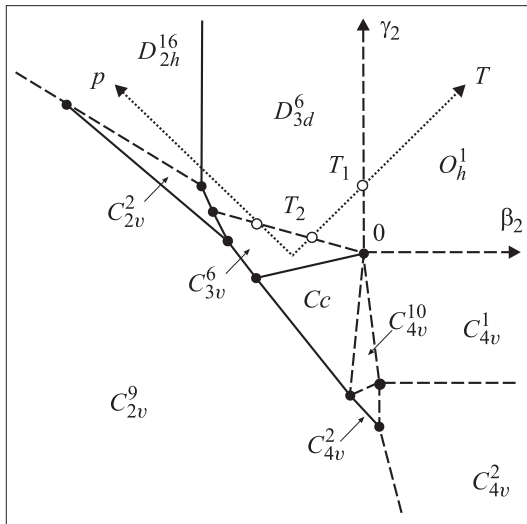


Рис. 6. Допустимый вариант фазовой диаграммы для ротационно-полярного ПП в сечении $\beta_2-\gamma_2$ квадратичных коэффициентов термодинамического потенциала, определенного в [36]. Неполярная фаза перовскита $Pnma-D_{2h}^{16}$ наблюдалась выше 10 ГПа [38]. Штриховые линии соответствуют фазовым переходам второго рода, сплошные — первого рода. Пунктирные линии — термодинамические пути ($T-p$ -плоскость). Темные кружки — мультифазные точки, светлые — точки фазовых переходов при реализации смены фазовых состояний вдоль термодинамического пути. Выбор конкретных групп симметрии сопряжен с выбором численных значений констант в потенциале Ландау из работы [36].

одной из возможных фазовых диаграмм демонстрирует рис. 6. Отметим, что неполярная фаза орторомбического перовскита $Pnma-D_{2h}^{16}$ недавно наблюдалась выше 10 ГПа [38].

Для наших целей анализа фоновых спектров важен генезис фоновых мод по мере искажения структуры. В простейшем варианте цепочки фазовых переходов $O_h^1 \leftrightarrow D_{3d}^6 \leftrightarrow C_{3v}^6$ участвуют обе „мягкие моды“ в равной степени (их dv/dT примерно одинаковы), что и отображено соответствующей „привязкой“ $T-p$ -плоскости на рис. 6. Тогда $F_{1u}-\Lambda_3-\tau_8(F_{2u})$ -фононная ветвь, непосредственно определяющая неустойчивость кубической решетки, должна смягчаться как целое. В результате двух фазовых переходов $O_h^1 \leftrightarrow D_{3d}^6 \leftrightarrow C_{3v}^6$, низкочастотный спектр фазы C_{3v}^6 в первую очередь должен быть сформирован четырьмя модами $2A_1 + 2E$ (см. корреляционную диаграмму неприводимых представлений на рис. 7). Одна пара $A_1 + E$ происходит от мягкого полярного фонона центра зоны Бриллюэна кубической прототипа (она должна быть очень интенсивной в ИК-спектре), а вторая пара фононов $A_1 + E$ ведет свое происхождение от ротационной моды $\tau_8(F_{2u})$, и ее дипольная сила в фазе C_{3v}^6 , вероятно, меньше относительно первой. В этом плане приведенные в табл. 1 наиболее низкочастотные моды $2E + 2A_1$ следует рассматривать как моды, определяющие основное структурное искажение решетки в сегнетоэлектрической фазе. Отметим, однако, что конденсат ПП в фазе C_{3v}^6 задают только $2A_1$ -моды

$C_{3v}^6 \Leftarrow D_{3d}^6 \Leftarrow O_h^1 \Rightarrow D_{3d}^6 \Rightarrow C_{3v}^6$						
$R3c-C_{3v}^6$	$R\bar{3}c-D_{3d}^6$	$Pm\bar{3}m-O_h^1$	$Pm3m-O_h^1$	$Pm\bar{3}m-O_h^1$	$R\bar{3}c-D_{3d}^6$	$R3c-C_{3v}^6$
$\mathbf{k}_7 = 0$	$\mathbf{k}_7 = 0$	$\mathbf{k}_{12} = 0$	$\mathbf{k}_9 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$\mathbf{k}_{13} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$\mathbf{k}_7 = 0$	$\mathbf{k}_7 = 0$
A_1	A_{1g}	$0\tau_1-(A_{1g})-[\Gamma_1]$		$0\tau_1-(A_{1g})-[\Gamma_1]$	A_{1u}	A_2
A_2	A_{1u}	$0\tau_2-(A_{1u})-[\Gamma_1']$		$0\tau_2-(A_{1u})-[\Gamma_1']$	A_{1g}	A_1
A_2	A_{2g}	$0\tau_3-(A_{2g})-[\Gamma_2]$		$0\tau_3-(A_{2g})-[\Gamma_2]$	A_{2u}	A_1
A_1	A_{2u}	$0\tau_4-(A_{2u})-[\Gamma_2']$		$1\tau_4-(A_{2u})-[\Gamma_2']$	$1A_{2g}$	$1A_2$
E	E_g	$0\tau_5-(E_g)-[\Gamma_{12}]$		$0\tau_5-(E_g)-[\Gamma_{12}]$	E_u	E
E	E_u	$0\tau_6-(E_u)-[\Gamma_{12}']$		$1\tau_6-(E_u)-[\Gamma_{12}']$	$1E_g$	$1E$
$A_1 + E$	$A_{1g} + E_g$	$0\tau_7-(F_{2g})-[\Gamma_{25}']$		$1\tau_7-(F_{2g})-[\Gamma_{25}']$	$A_{1u} + 1E_u$	$1A_2 + 1E$
$1A_2 + 1E$	$1A_{1u} + 1E_u$	$1\tau_8-(F_{2u})-[\Gamma_{25}]$		$1\tau_8-(F_{2u})-[\Gamma_{25}]$	$1A_{1g} + 1E_g$	$1A_1 + 1E$
$A_2 + E$	$A_{2g} + E_g$	$0\tau_9-(F_{1g})-[\Gamma_{15}']$		$0\tau_9-(F_{1g})-[\Gamma_{15}']$	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + E$
$4A_1 + 4E$	$4A_{2u} + 4E_u$	$4\tau_{10}-(F_{1u})-[\Gamma_{15}]$		$2\tau_{10}-(F_{1u})-[\Gamma_{15}]$	$2A_{2g} + 2E_g$	$2A_2 + 2E$
Total in $R3c-C_{3v}^6$: $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(xx + yy; zz; T_z) + 5A_2(\text{silent}) + 9E(xx - yy, xy, xz, yz; T_x, T_y)$						

Рис. 7. Схема корреляций неприводимых представлений с участием структурных параметров порядка для цепочки фазовых переходов $O_h^1 \Rightarrow D_{3d}^6 \Rightarrow C_{3v}^6$. Цифры перед типами представлений задают число последних в колебательном представлении группы симметрии решетки.

(моды, восстанавливающие симметрию) и они должны быть наиболее температурно-зависимыми, тогда как дважды вырожденные моды $2E$ не обязаны быть „мягкими“ и их температурное поведение в сегнетоэлектрической фазе не может быть определено *a priori*.

Кроме рассматриваемых мягких мод низкочастотный спектр ВФО должен быть дополнен модами, ведущими свой генезис из акустических фононов R -точки. Из корреляций рис. 7 следует, что продольная акустическая ветвь кубической фазы $F_{1u}-\Lambda_1-\tau_{10}(F_{1u})$ генерирует в фазе C_{3v}^6 моду A_2 , которая неактивна в ИК-спектрах, а поперечная акустическая ветвь кубической фазы $F_{1u}-\Lambda_3-\tau_{10}(F_{1u})$ в фазе C_{3v}^6 в результате свертки зоны Бриллюэна активизирует оптический фонон симметрии E . По нашему мнению, ему может соответствовать мода DP_2 из табл. 1. Одинаковая симметрия трех мод типа E и двух мод типа A_1 , формирующих наиболее низкочастотную полосу остаточных лучей в спектре отражения ВФО (как с симметричной точки зрения, так и с точки зрения близости численных значений частот мод), может приводить к их взаимодействию и „перемешиванию“. Это допущение послужило обоснованием введенной нами модели связанных осцилляторов (2) для адекватного моделирования экспериментального спектра ВФО в области низкочастотного „провала“ (рис. 1 и табл. 1).

Второй нюанс, на который мы хотим обратить внимание, — это взаимодействие между фононами, формирующими низкочастотную и среднечастотную полосы остаточных лучей спектра отражения (табл. 1). Такая связь фононов наблюдалась в нескольких перовскитах и объяснялась взаимодействием мод Ласта [39] и Слэтера [40]. Первая мода представляет собой антифазное движение A -катионов относительно каркаса из жестких BO_6 -октаэдров. Считается, что в перовскитах ABO_3 с A -ионами малого радиуса эта мода имеет наименьшую частоту (в таких соединениях с низким фактором толерантности мода Ласта может быть рассмотрена как „внешняя“ мода по отношению к BO_6 -октаэдру как „жесткой молекуле“). Предполагая, что скелет O_6 -октаэдра является жесткой компонентой структуры, вторая мода соответствует взаимным осцилляциям B -жесткий O_6 . Такая мода Слэтера индуцирует сегнетоэлектрическую нестабильность в таких кристаллах, как KNbO_3 или BaTiO_3 , и обычно является наиболее низкочастотной. Фактор толерантности ВФО близок к 0.9, поэтому обе моды могут быть сильно смешаны, что и зафиксировано в нашем исследовании посредством их связи. Оставшаяся полярная степень свободы соответствует „изгибу“ O_6 -октаэдров и формирует наиболее высокочастотную полосу фононного спектра. Эта мода в случае ВФО, по-видимому, не определяет первостепенных структурных искажений при фазовых переходах, поскольку, как видно из рис. 1 и табл. 1, она достаточно обособлена на частотной шкале.

Давайте теперь обратимся к наиболее важной находке в нашем экспериментальном исследовании, т. е. к реги-

страции магнитных резонансов. Отметим, что недавно методом неупругого рассеяния света в ВФО обнаружены низкочастотные магноны, причем из-за электродипольного характера этих резонансных мод они были отнесены к „электромагнонам“ [10,11]. В этом отношении одной из узловых точек для понимания магнитоэлектрического взаимодействия в ВФО было бы обнаружение фононных мод, ответственных за электрическую активность магнонов.

Несоразмерный антиферромагнитный порядок (рис. 5, *d*), где спиновая волна имеет спиральную циклоидальную структуру с периодом 62 nm, устанавливается ниже температуры Нееля $T_N \sim 640$ К. Волновой вектор спиновой волны направлен вдоль $[10\bar{1}]$ и лежит в плоскости спинового вращения ($\bar{1}2\bar{1}$). Моды φ_n и ψ_n ставятся в соответствие спиновым возбуждениям „в плоскости циклоиды“ и „из плоскости циклоиды“ соответственно [9]. Мода φ представляет собой эллипс, вытянутый вдоль оси y , а ψ -моды — это эллипсы, вытянутые вдоль тангенциального вектора (рис. 5, *d*), который лежит в плоскости (xz) и перпендикулярен каждому спину. Ось x на рис. 5, *d* направлена вдоль волнового вектора \mathbf{q} циклоиды, а ось z направлена вдоль вектора \mathbf{P} спонтанной поляризации. В принципе поляризационными измерениями оба типа магнонов можно разделить, но в керамике это сделать невозможно и оба типа мод (φ_n и ψ_n) регистрируются в спектрах одновременно (рис. 2).

Рис. 4 демонстрирует температурную зависимость частот магнонов и наиболее низких по энергии фононов. В то время как все магноны по мере роста температуры смягчаются, моды DP , наоборот, увеличивают свою частоту. Данный факт наводит на мысль, что моды DP взаимодействуют со спиновыми возбуждениями, связанными с магнитной циклоидой. Низкочастотные моды в ВФО имеют большую диэлектрическую силу (табл. 1) и контролируют его диэлектрическую проницаемость. По мере приближения к $T_N \sim 640$ К частоты магнонов падают, и „область перекрытия“ плотности состояний магнонов („сверху“ по частоте) и низкочастотных фононов („снизу“ по частоте) уменьшается; следовательно, должно уменьшаться и их магнитоэлектрическое взаимодействие. Именно поэтому наблюдается рост частот мод DP .

Наконец, отметим, что моды DP немонотонно ведут себя в области низких температур. В частности, как видно из рис. 4, вблизи $T \sim 140$ К на графиках этих мод наблюдаются явные отклонения от монотонности. Связан ли данный факт с возможными низкотемпературными магнитными фазовыми переходами, на данном этапе мы не беремся судить.

5. Заключение

Методами SBMM- и FTIR-спектроскопии измерены спектры пропускания и отражения керамических образцов феррита висмута в диапазоне волновых чисел

(5–1000 cm^{-1}) в интервале температур от 10 до 500 К. По параметрам дисперсионных моделей, соответствующих магнитным и дипольным осцилляторам, построены дисперсионные зависимости комплексных диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости.

Зарегистрированы магنونные моды с частотами 20.5, 22, 24.5 и 27.5 cm^{-1} , уменьшающимися с ростом температуры, а сами моды последовательно исчезают по мере приближения к температуре магнитного фазового перехода $T_N \sim 640$ К.

В области 1–2 THz обнаружено дополнительное поглощение (моды DP), не наблюдавшееся ранее при спектроскопических исследованиях BiFeO_3 . Моды DP „разделяют“ магنونную и фононную области спектра. Их диэлектрический вклад довольно велик (составляет порядка 10% от суммарного вклада всех ИК-активных мод). Рост частот мод DP и „мягкое“ поведение магнов по мере приближения к T_N снизу свидетельствуют об ослаблении магнитоэлектрического взаимодействия. Скорее всего, выше T_N фононные и спиновые подсистемы изолированы друг от друга.

Авторы благодарят А.А. Мухина за полезные дискуссии.

Список литературы

[1] H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994); W. Erenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
 [2] M. Fiebig. *J. Phys. D* **38**, R 123 (2005).
 [3] S.M. Skinner. *IEEE Trans. Parts Mater. Packaging* **6**, 68 (1970).
 [4] F. Kubel, H. Schmid. *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
 [5] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
 [6] Y.N. Venevtsev, V.V. Gagulin, I.D. Zhitomirsky. *Ferroelectrics* **73**, 221 (1987).
 [7] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 014 110 (2008).
 [8] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 144 403 (2008).
 [9] R. de Sousa, J.E. Moore. *Phys. Rev. B* **77**, 012 406 (2008).
 [10] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037 601 (2008).
 [11] M.K. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 252 203 (2008).
 [12] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **75**, 024 403 (2007).
 [13] R.P.S.M. Lobo, R.L. Moreira, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **76**, 172 105 (2007).
 [14] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gashon. *J. Phase Equilibria Diffusion* **25**, 59 (2004).
 [15] S.M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *Chem. Mater.* **21**, 169 (2009).
 [16] С.А. Федулов, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, Е.П. Смажевская. *Кристаллография* **6**, 795 (1961).
 [17] J.L. Mukherjee, F.Y. Wang. *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 31 (1971).

[18] G.D. Achenbach, W.J. James, R. Gerson. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 437 (1967).
 [19] M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford. *Chem. Mater.* **19**, 5431 (2007).
 [20] N. Shamir, E. Gurewitz, H. Shaked. *Acta Cryst. A* **34**, 662 (1978).
 [21] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1731 (2004).
 [22] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. In: *Topics in applied physics. V. 74. Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids / Ed. G. Gruner. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg* (1998). P. 52.
 [23] A.S. Barker, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A 1732 (1964).
 [24] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier. *Phase Trans.* **79**, 1043 (2006); R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert. *Phys. Rev. B* **73**, 132 101 (2006).
 [25] M. Cazayous, D. Malka, D. Lebeugle, D. Colson. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071 910 (2007).
 [26] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 365 224 (2007).
 [27] D. Kothari, V.R. Reddy, V.G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, A.M. Awasthi. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 548 (2008).
 [28] D. Rout, K.-S. Moon, S.-J.L. Kang. *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 618 (2009).
 [29] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, J. Chen, X.R. Xing. *Physica B* **404**, 171 (2009).
 [30] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, Ph. Ghosez. *Phys. Rev. B* **75**, 220 102(R) (2007).
 [31] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava. *J. Appl. Phys.* **103**, 083 712 (2008); P. Hermet, M. Goffinet, Ph. Ghosez. *J. Appl. Phys.* **105**, 036 108 (2009); H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava. *J. Appl. Phys.* **105**, 036 109 (2009).
 [32] M. Goffinet, P. Hermet, D.I. Bilc, Ph. Ghosez. *Phys. Rev. B* **79**, 014 403 (2009).
 [33] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R.P.S.M. Lobo, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **79**, 180 411 (2009).
 [34] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027 602 (2009).
 [35] О.В. Ковалев. *Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев* (1961). 153 с.
 [36] В.И. Торгашев, В.Б. Широков, А.С. Прохоров, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **50**, 689 (2005).
 [37] S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *Adv. Mater.* **20**, 3692 (2008).
 [38] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **79**, 184 110 (2009).
 [39] J.T. Last. *Phys. Rev.* **105**, 1740 (1957).
 [40] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).