

05,06,11

## Фазовые превращения в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

© И.О. Троянчук<sup>1</sup>, М.В. Бушинский<sup>1</sup>, Д.В. Карпинский<sup>1</sup>, А.Н. Чобот<sup>1</sup>, Н.В. Терешко<sup>1</sup>, А. Franz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Helmholtz Center Berlin,  
Berlin, Germany

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2016 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.22$ ). Обнаружено кристаллоструктурное превращение в стехиометрических составах из ромбоэдрической (пространственная группа  $R3c$ ) полярной фазы ( $x \leq 0.18$ ) в орторомбическую (пространственная группа  $Pnma$ ) неполярную фазу ( $x \geq 0.20$ ) через двухфазное структурное состояние. Полярная фаза является антиферромагнитной при  $x < 0.10$  и проявляет метамагнитное поведение. Полярная ( $x \geq 0.10$ ) и неполярная фазы являются слабыми ферромагнетиками при комнатной температуре со спонтанной намагниченностью, близкой к  $0.07 \text{ emu/g}$  ( $x = 0.18$  и  $0.22$ ). Понижение температуры ведет к переходу в состояние, близкое к антиферромагнитному.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т15Д-004), а также 7-й рамочной программы ЕС (грант NMI3-II № 283883).

### 1. Введение

Мультиферроики на основе  $\text{BiFeO}_3$  являются редкими материалами, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно больших  $300 \text{ K}$  [1,2].  $\text{BiFeO}_3$  обладает очень большой спонтанной поляризацией и значительным магнитоэлектрическим эффектом [1,2]. Это делает материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  привлекательными для практических приложений. В работах [1,3] показано, что магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков усиливаются вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость. Для исходного соединения  $\text{BiFeO}_3$  обнаружено, что вследствие конкуренции между магнитоэлектрическим эффектом и магнитным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория в нем реализуется несоразмерная циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура, которая ведет к отсутствию спонтанной намагниченности и линейного магнитоэлектрического эффекта [4–7]. Этот тип магнитной структуры в незамещенном  $\text{BiFeO}_3$  разрушается в большом магнитном поле  $12\text{--}20 \text{ T}$  [5,6]. При метамагнитном переходе наблюдался скачок намагниченности величиной около  $0.25 \text{ emu/g}$ . Это означает, что индуцированная магнитным полем фаза является слабоферромагнитной. Для практических приложений желательно получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния. При замещении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  редкоземельными ионами наблюдалось значительное снижение критического поля, приводящего к переходу в слабоферромагнитное состояние. Однако однородное слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической фазы не

реализуется [3,8,9]. В результате нейтронографических исследований установлено, что циклоидально модулированная антиферромагнитная структура сохраняется во всем структурном интервале существования полярной ромбоэдрической фазы в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [10]. Период модуляции увеличивается с ростом содержания титана [10]. В этой системе вблизи  $x = 0.3$  существует морфотропная фазовая граница, где полярная ромбоэдрическая фаза переходит в полярную тетрагональную. Циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура не разрушается также и в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [11]. Однако в системах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [12] и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  [13] в пределах концентрационного интервала существования полярной фазы обнаружено почти однородное слабоферромагнитное состояние. Целью настоящей работы является установление закономерностей реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$ .

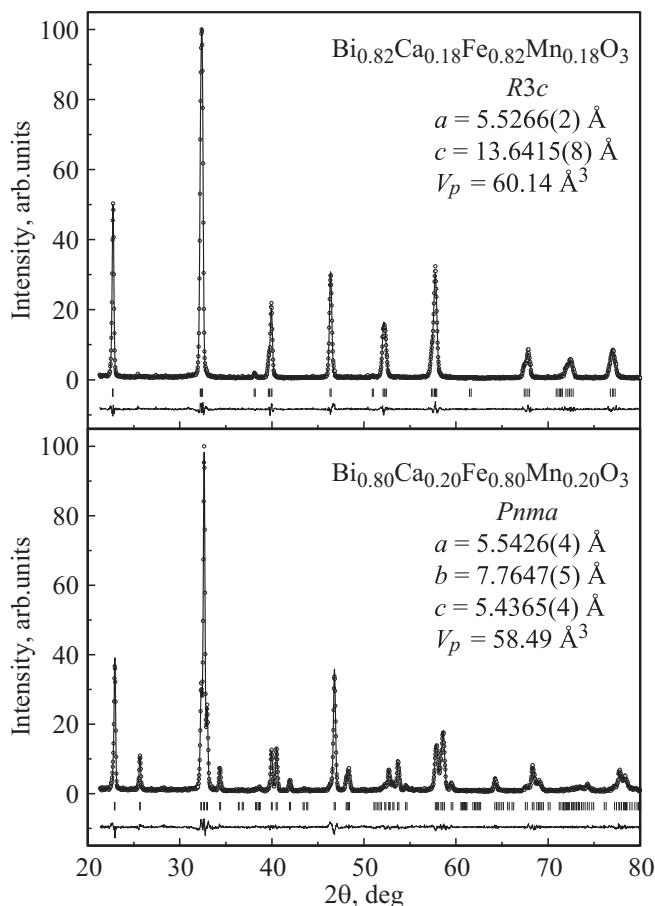
### 2. Эксперимент

Образцы состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.22$ ) были получены методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии. Исходные реагенты высокой чистоты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были взяты в стехиометрическом соотношении и смешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы „RETSCHE“ (PM-100). Синтез проведен на воздухе при температуре, которая постепенно увеличивалась от  $910^\circ\text{C}$  ( $x = 0.05$ ) до  $990^\circ\text{C}$  ( $x = 0.22$ ). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение длительного периода времени (около  $20 \text{ h}$ ). Существенных потерь висмута не наблюдалось. Исходный  $\text{BiFeO}_3$  был получен методом

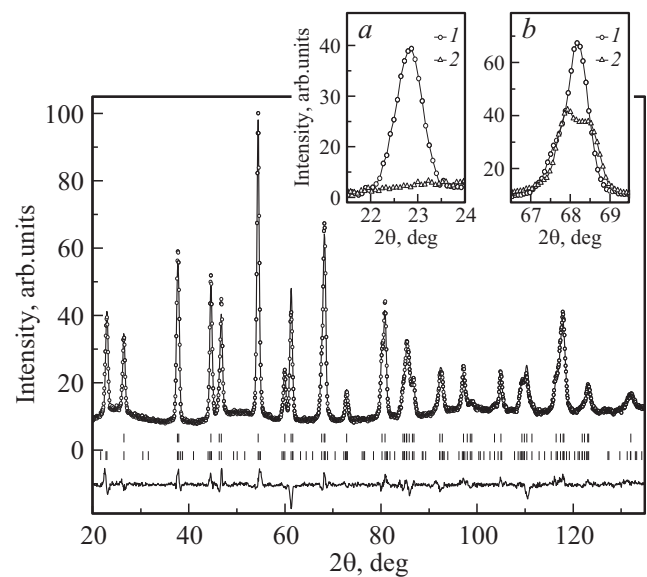
кратковременного синтеза при  $870^\circ\text{C}$  в течение 10 min с последующей закалкой на воздухе. Рентгеноструктурные исследования были выполнены при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Нейтронографические исследования проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 в Центре нейтронных исследований BENSC (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической и магнитной структур было осуществлено с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные измерения в полях до 14 Т проведены на универсальной измерительной системе фирмы „Cryogenic Ltd“.

### 3. Результаты и их обсуждение

Согласно рентгенографическим исследованиям, дифракционные пики рентгеновских спектров образцов серии твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  могут быть проиндексированы в пространственной ромбоэдрической полярной группе  $R3c$  ( $x \leq 0.18$ ) и в неполярной орторомбической группе  $Pnma$  ( $x \geq 0.20$ ). Состав с



**Рис. 1.** Рентгенограммы составов  $\text{Bi}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$ , полученные при комнатной температуре (экспериментальные данные — точки, расчетные — сплошная линия). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами.



**Рис. 2.** Нейтронограмма состава  $\text{Bi}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_3$ , полученная при комнатной температуре (экспериментальные данные — точки, расчетные — сплошная линия). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая и магнитная фазы). На вставках показано изменение характерных рефлексов — магнитных (a) и кристаллоструктурных (b) — при изменении температуры: 1 — комнатная температура, 2 —  $500^\circ\text{C}$ .

$x = 0.19$  содержал как ромбоэдрическую фазу  $R3c$ , так и орторомбическую  $Pnma$ , что характерно для фазового перехода первого рода. На рис. 1 представлены рентгенограммы составов с  $x = 0.18$  и  $0.20$ . Наблюдалось хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. Дифракционные пики не уширены, что характерно для структурно-однофазных образцов.

Нейтронографические порошковые дифракционные измерения в зависимости от температуры были проведены для образца с  $x = 0.12$  (рис. 2). При повышении температуры от  $400$  до  $500^\circ\text{C}$  был обнаружен кристаллоструктурный переход из полярной ромбоэдрической фазы  $R3c$  в неполярную орторомбическую  $Pnma$ . При температурах  $20$  и  $300^\circ\text{C}$  образец содержал только полярную ромбоэдрическую фазу, что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований при комнатной температуре. При  $400^\circ\text{C}$  образец содержал 30% орторомбической фазы, а при  $500^\circ\text{C}$  состоял полностью из орторомбической фазы.

Рассчитанные параметры кристаллической и магнитной структур состава с  $x = 0.12$  при комнатной температуре и при  $500^\circ\text{C}$  приведены в таблице. Замещение висмута кальцием и железа марганцем ведет к существенному уменьшению объема элементарной ячейки и уменьшению величины ромбоэдрических искажений по сравнению с исходным  $\text{BiFeO}_3$  [1]. Это свидетельствует об уменьшении спонтанной поляризации при увеличении содержания кальция и марганца.

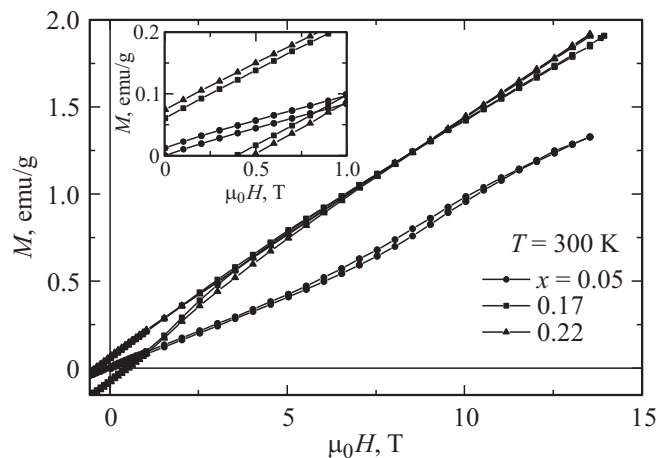
Рассчитанные из нейтронографических измерений структурные параметры кристаллической и магнитной структур состава с  $x = 0.12$

Пространственная группа	$T = 20^\circ\text{C}$		$T = 500^\circ\text{C}$
	$R3c$		$Pnma$
Параметры элементарной ячейки			
$a, \text{Å}$	5.5482(1)		5.5921(4)
$b, \text{Å}$	5.5482(1)		7.8711(5)
$c, \text{Å}$	13.729(4)		5.5216(4)
Координаты атомов			
Bi/Ca	0, 0, 0		0.5278(1), 0.25, 0.0064(1)
Fe/Mn	0, 0, 0.2220(4)		0, 0, 0
O(1)	0.4444(5), 0.0153(6), 0.9565(3)		-0.0125(2), 0.25, -0.0690(2)
O(2)	-		0.2883(1), 0.0410(8), 0.2089(1)
Длины связей			
Fe/Mn–O(1), Å	2.074(5)		2.006(2)
Fe/Mn–O(2), Å	-		2.008(7)
Fe/MnOO(2), Å	-		2.022(7)
Углы связей			
Fe/Mn–O(1)–Fe/Mn, deg	156.3(3)		157.7(1)
Fe/Mn–O(2)–Fe/Mn, deg	-		154.3(3)
Магнитный момент			
$\mu_z, \mu_B$	$\pm 2.89(2)$		-
Факторы достоверности			
$R_p, \%/R_{wp}, \%$	3.77/5.00		4.25/5.69
$R_{Bragg}, \%$	6.44		10.7
Магнитный R-фактор	3.54		-
$\chi^2$	3.15		4.17

Рассчитанное содержание анионов кислорода соответствует стехиометрическому составу. Это означает, что марганец замещает трехвалентное железо, находясь в окислительном состоянии 4+. Рассчитанная магнитная структура является антиферромагнитной структурой G-типа (шахматный порядок типа магнитного упорядочения). Магнитный момент при комнатной температуре равен  $2.9 \mu_B$ . Температура Нееля находится вблизи  $300^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об ослаблении величины магнитных взаимодействий при замещении железа марганцем. Сверхобменные взаимодействия между ионами  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  или  $Mn^{4+}-Mn^{4+}$  должны быть антиферромагнитными [14]. Однако знак обменного взаимодействия  $Fe^{3+}-Mn^{4+}$  может быть положительным либо отрицательным в зависимости от локальных структурных параметров [14]. Поэтому магнитный порядок может быть неоднородным вследствие локальных флуктуаций параметров кристаллической структуры в твердом растворе.

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности для составов с  $x = 0.05, 0.17$  и  $0.20$ . Из рисунка видно, что состав с  $x = 0.05$  в отсутствие поля является практически полностью антиферромагнитным, т.е. отсутствует спонтанная намагниченность ионов. Однако

в интервале полей 5–10 Т наблюдается размытый по полю магнитный переход в состояние с большей намагниченностью. Увеличение магнитного момента при переходе близко к  $0.2 \text{ emu/g}$ , что коррелирует с данными



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности составов  $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$  ( $x = 0.05, 0.17, 0.22$ ) при комнатной температуре. На вставке показано изменение намагниченности в слабых полях.

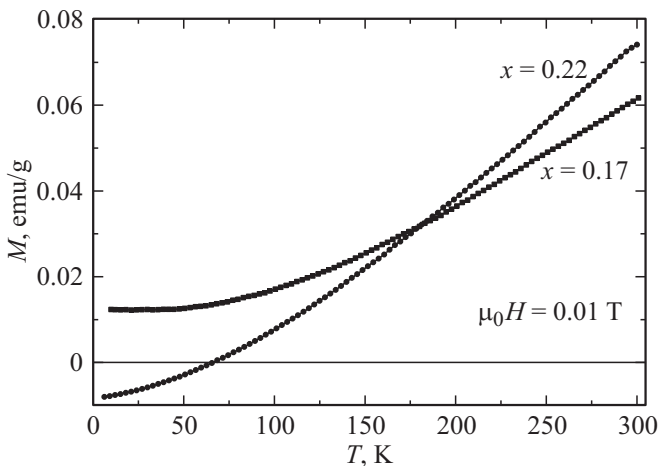


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.17$  и  $0.22$ ).

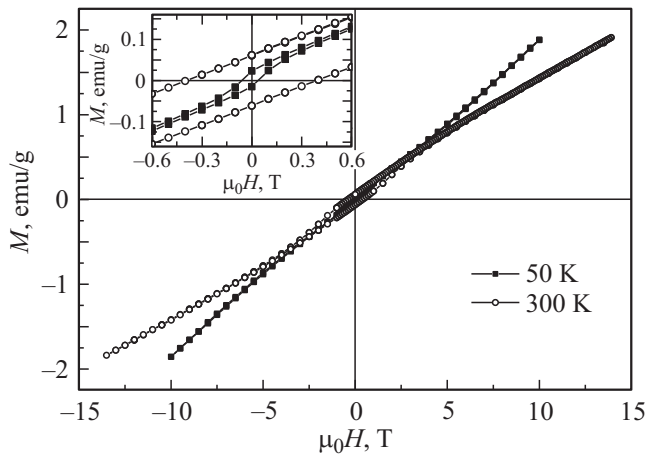


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности состава  $\text{Bi}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_3$  при 300 и 50 К. На вставке показано изменение намагниченности в слабых полях.

по измерению намагниченности  $\text{BiFeO}_3$  в импульсных магнитных полях [5,6]. Данный переход связан с разрушением циклоидальной магнитной структуры и образованием однородной слабоферромагнитной структуры с небольшим скосом магнитных подрешеток [5,6]. Этот магнитный переход исчезает в составе с  $x = 0.1$ . В этом составе появляется остаточная намагниченность (приблизительно  $0.025 \text{ emu/g}$ ), что обусловлено разрушением магнитной циклоиды в отсутствие внешнего магнитного поля. Магнитный гистерезис в высоких магнитных полях может быть обусловлен гигантской магнитной анизотропией, возникающей вследствие конкуренции взаимодействий на локальном уровне. С возрастанием содержания кальция и марганца спонтанный магнитный момент возрастает и достигает значения  $0.07 \text{ emu/g}$  в полярном ромбоэдрическом составе с  $x = 0.17$  (рис. 3). Переход в неполярную орторомбическую фазу не меняет поведения спонтанной намагниченности и магнитного

гистерезиса (рис. 3). Обе пространственные группы ( $R3c$  и  $Pnma$ ) разрешают появление слабоферромагнетизма. Однако предполагается, что магнитоэлектрические взаимодействия в сегнетоэлектрической фазе должны быть велики [1]. Поэтому можно сделать вывод, что магнитоэлектрические взаимодействия слабо влияют на спонтанную намагниченность вблизи морфотропной фазовой границы ( $x = 0.19$ ).

Спонтанная намагниченность аномально увеличивается с ростом температуры (рис. 4) как для ромбоэдрической, так и для орторомбической фазы. Это означает, что слабоферромагнитное состояние связано с константами магнитной анизотропии, которые резко меняются при понижении температуры. Подобный переход антиферромагнетик–слабый ферромагнетик наблюдался в ортоферритах [14]. По-видимому, вследствие этого перехода спонтанная намагниченность значительно меньше  $0.25 \text{ emu/g}$ , что ожидалось для однородного слабоферромагнитного состояния.

Резкое изменение магнитной анизотропии при понижении температуры ведет к сильному изменению параметров петли магнитного гистерезиса. При низких температурах гистерезис в больших полях практически отсутствует, тогда как коэрцитивная сила становится небольшой (рис. 5).

## 4. Заключение

С использованием метода нейтронографии определены кристаллическая и магнитная структуры мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . Установлены температурные и концентрационные границы существования полярной ромбоэдрической ( $R3c$ ) и неполярной орторомбической ( $Pnma$ ) фаз. В составе с  $x = 0.19$  реализуется двухфазное состояние ( $R3c + Pnma$ ). Показано, что твердые растворы при  $x \geq 0.1$  являются слабоферромагнитными и претерпевают переход в состояние более близкое к антиферромагнитному при понижении температуры. Переход из полярного в неполярное состояние слабо влияет на спонтанную намагниченность.

## Список литературы

- [1] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [2] M. Fiebig. *J. Phys. D* **38**, 123 (2005).
- [3] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, В.А. Хомченко, Г.Н. Казачей, Ж.П. Араujo, М. Товар, В. Сиколенко, В. Ефимов, А.Л. Холкин. *Phys. Rev. B* **83**, 054 109 (2011).
- [4] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [5] А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 705 (2004).
- [6] M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa. *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012 206 (2010).
- [7] J.C. Wojdel, J. Iniguez. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037 208 (2010).

- [8] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко. Письма в ЖЭТФ **89**, 204 (2009).
- [9] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, D.V. Karpinsky, O.S. Mantytyskaya, V.V. Fedotova, O.I. Prochnenko. Phys. Status Solidi B **246**, 1901 (2009).
- [10] T. Stevenson, T.P. Comyn, A. Daoud-Aladine, A.J. Bell. J. Magn. Magn. Mater. **322**, L64 (2010).
- [11] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, I.O. Troyanchuk. Appl. Phys. A **74**, s1040 (2002).
- [12] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, J.V. Vidal, N.A. Sobolev, A.L. Kholkin. Solid State Commun. **151**, 536 (2011).
- [13] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, М.И. Ковецкая, Е.А. Ефимова, В.В. Еременко. ЖЭТФ **140**, 1173 (2011).
- [14] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 311 с.