

УДК 536.424

Член-корреспондент 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>, О. С. МАНТЫЦКАЯ<sup>1</sup>, Г. М. ЧОБОТ<sup>2</sup>

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь  
troyan@physics.by; bushinsky@physics.by; karpinsky@ifitp.bas-net.by; a.n.chobot@tut.by;  
tereshko@physics.by; mantytskaja@physics.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь  
g.m.chobot@tut.by

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0,22$ ). Обнаружена следующая последовательность кристаллоструктурных превращений в стехиометрических составах: ромбоэдрическая (пр. группа R3c) полярная фаза ( $x \leq 0,18$ ), орторомбическая (пр. группа Pnma) неполярная фаза ( $x > 0,19$ ). Полярная фаза является антиферромагнитной и проявляет метамагнетизм при  $x < 0,10$ . Полярная и неполярная фазы являются слабыми ферромагнетиками при комнатной температуре со спонтанной намагниченностью, близкой к 0,07 emu/g ( $x = 0,18$  и  $x = 0,22$ ). Понижение температуры ведет к переходу в состояние, близкое к антиферромагнитному.

*Ключевые слова:* мультиферроики, магнитные материалы, дифракция, фазовые переходы, намагниченность.

I. O. TROYANCHUK<sup>1</sup>, M. V. BUSHINSKY<sup>1</sup>, D. V. KARPINSKY<sup>1</sup>, A. N. CHOBOT<sup>1</sup>,  
N. V. TERESHKO<sup>1</sup>, O. S. MANTYTSKAYA<sup>1</sup>, G. M. CHOBOT<sup>2</sup>

## CRYSTAL STRUCTURE AND WEAK FERROMAGNETISM OF $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ MULTIFERROICS

<sup>1</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
troyan@physics.by; bushinsky@physics.by; karpinsky@ifitp.bas-net.by; a.n.chobot@tut.by; tereshko@physics.by;  
mantytskaja@physics.by

<sup>2</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus  
g.m.chobot@tut.by

The crystal structure and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.22$ ) have been studied. It was shown that the rhombohedral (R3c) polar phase at  $x > 0.18$  transforms into the nonpolar orthorhombic phase (Pnma). The polar phase is antiferromagnetic and metamagnetic at  $x < 0.1$ . The polar and nonpolar phases are weak ferromagnets with remnant magnetization around 0.07 emu/g ( $x = 0.18$  and  $x = 0.22$ ). Decreasing the temperature leads to the state close to antiferromagnetic.

*Keywords:* multiferroics, magnetic materials, diffraction, phase transitions, magnetization.

**Введение.** Мультиферроики на основе  $\text{BiFeO}_3$  являются редкими материалами, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно больших, чем 300 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 применений. В работах [1; 3] показано, что магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков усиливаются вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость. В исходном соединении  $\text{BiFeO}_3$  обнаружено, что вследствие конкуренции между магнитоэлектрическим эффектом и магнитным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория реализуется несоразмерная цикло-

идально-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 12–20 Тл [5; 6]. При метамагнитном переходе наблюдался скачок намагниченности величиной около 0,25 emu/g, что означает, что индуцированная магнитным полем фаза является слабоферромагнитной. Для практических применений желательно получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния. При замещении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на редкоземельные ионы 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  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [10]. Период модуляции увеличивается с ростом содержания титана [10]. В этой системе при  $x = 0,3$  существует морфотропная фазовая граница, вблизи которой полярная ромбоэдрическая фаза переходит в полярную тетрагональную.

Цель работы – установление закономерностей реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$ .

**Материалы и методы исследования.** Образцы составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0,22$ ) 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 RETSCH (PM-100). Синтез проведен на воздухе при температуре, которая постепенно увеличивалась от 910 °C ( $x = 0,05$ ) до 990 °C ( $x = 0,22$ ). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение длительного периода времени – около 20 ч. Существенных потерь висмута не наблюдалось. Исходный  $\text{BiFeO}_3$  был получен методом кратковременного синтеза при 870 °C в течение 10 мин с последующей закалкой на воздухе. Рентгеноструктурные исследования были проведены при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Нейтронографические исследования проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 в Центре нейтронных исследований BENSC (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической и магнитной структур было выполнено с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные измерения в полях до 14 Тл проведены на универсальной измерительной системе фирмы Cryogenic Ltd.

**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  $x = 0,19$  содержал как ромбоэдрическую фазу R3c, так и орторомбическую Pnma, что характерно для фазового перехода первого рода. На рис. 1 представлены рентгенограммы составов  $x = 0,18$  и  $x = 0,20$ . Наблюдалось хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. Дифракционные пики не уширены, что характерно для структурно однофазных образцов.

Нейтронографические дифракционные измерения в зависимости от температуры были проведены для образца  $x = 0,12$  (рис. 2). При повышении температуры от 400 до 500 °C был обнаружен кристаллоструктурный переход из полярной ромбоэдрической фазы R3c в неполярную орторомбическую Pnma. Это согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований при комнатной температуре.

Рассчитанные параметры кристаллической и магнитной структур состава  $x = 0,12$  при комнатной температуре и при 500 °C приведены в таблице. Замещение висмута на кальций и железа на марганец 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. 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 (шахмат-

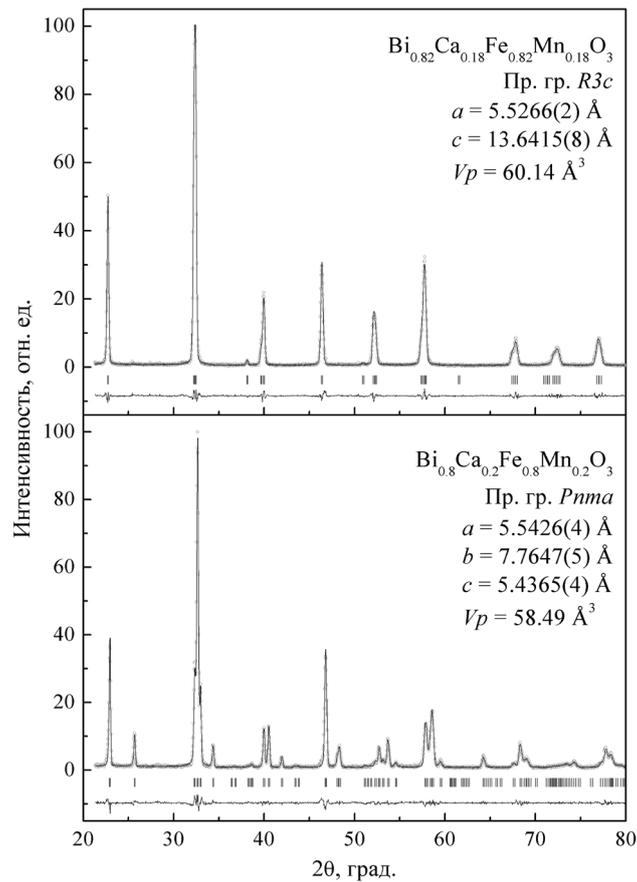


Рис. 1. Рентгенограммы составов  $\text{Bi}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$ , полученные при комнатной температуре (экспериментальные данные – кружки, рассчитанные – сплошная линия).  
Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая и орторомбическая фазы)

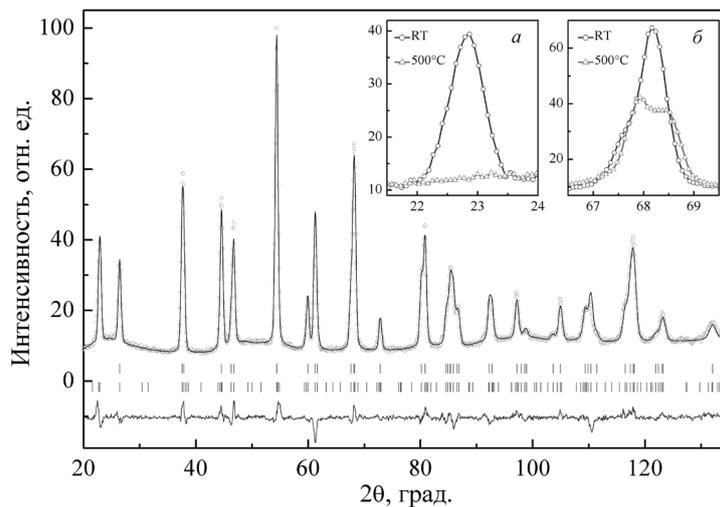


Рис. 2. Нейтронограмма состава  $\text{Bi}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_3$ , полученная при комнатной температуре (экспериментальные данные – кружки, рассчитанные – сплошная линия).  
Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая и магнитная фазы). На вставках показано изменение характерных рефлексов (магнитных (а) и кристаллоструктурных (б)) при изменении температуры

ный порядок типа магнитного упорядочения). Магнитный момент при комнатной температуре равен  $2,9 \mu_B$ . Температура Нееля находится вблизи  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об ослаблении величины магнитных взаимодействий при замещении железа на марганец. Сверхобменные взаимодействия между ионами  $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$  должны быть антиферромагнитными [11]. Однако знак обменного взаимодействия  $\text{Fe}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$  может быть положительным либо отрицательным в зависимости от локальных структурных параметров [11]. Поэтому магнитный порядок может быть неоднородным вследствие флуктуаций кристаллической структуры в твердом растворе.

**Рассчитанные из нейтронографических измерений структурные параметры кристаллической и магнитной структур состава  $x = 0,12$**

Температура	Комнатная	$500 \text{ }^\circ\text{C}$
Пространственная группа	R3c	Pnma
<i>Параметры элементарной ячейки</i>		
$a, \text{ \AA}$	5,5482(1)	5,5921(4)
$b, \text{ \AA}$	5,5482(1)	7,8711(5)
$c, \text{ \AA}$	13,729(4)	5,5216(4)
<i>Координаты атомов</i>		
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)
<i>Длины связей</i>		
Fe/Mn – O(1), $\text{ \AA}$	2,074(5)	2,006(2)
Fe/Mn – O(2), $\text{ \AA}$	–	2,008(7)
Fe/Mn – O(2), $\text{ \AA}$	–	2,022(7)
<i>Углы связей</i>		
Fe/Mn – O(1) – Fe/Mn, град.	156,3(3)	157,7(1)
Fe/Mn – O(2) – Fe/Mn, град.	–	154,3(3)
<i>Магнитный момент</i>		
$\mu_z, \mu_B$	$\pm 2,89(2)$	–
<i>Факторы достоверности</i>		
$R_p$ (%) / $R_{wp}$ (%)	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

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности для составов  $x = 0,05$ ;  $0,17$  и  $0,20$ . Из рисунка видно, что состав  $x = 0,05$  в отсутствие поля является полностью антиферромагнитным, т. е. отсутствует спонтанная намагниченность ионов. Однако в интервале полей  $5\text{--}10 \text{ Тл}$  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 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  $x = 0,1$ . 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

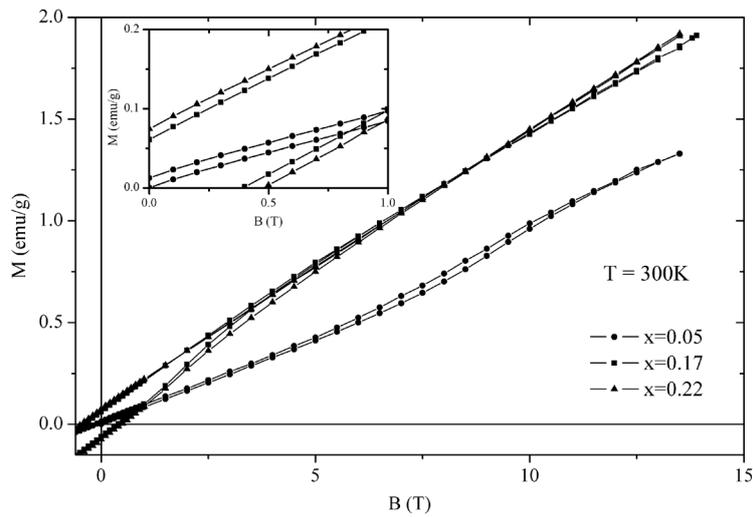


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,05; 0,17; 0,22$ ) при комнатной температуре. На вставке показано изменение намагниченности в слабых полях

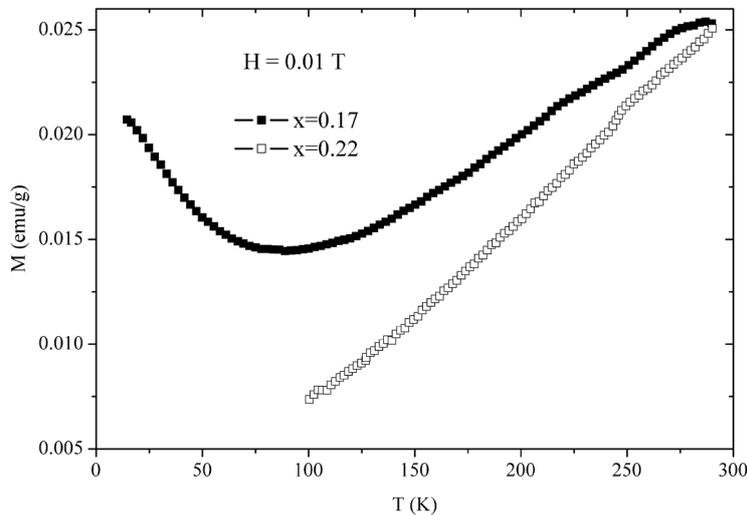


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,17$  и  $0,22$ ), измеренные в поле  $0,01$  Тл

ромбоэдрическом составе  $x = 0,17$  (рис. 3). Переход в неполярную орторомбическую фазу не меняет поведения спонтанной намагниченности и магнитного гистерезиса (рис. 3). Обе пространственные группы R3c и Pnma разрешают слабый ферромагнетизм. 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 фаз. Это означает, что слабоферромагнитное состояние связано с константами магнитной анизотропии, которые резко меняются при понижении температуры. Подобный переход антиферромагнетик–слабый ферромагнетик наблюдался в ортоферритах [11]. По-видимому, вследствие этого перехода спонтанная намагниченность значительно меньше  $0,25$  emu/g, что ожидалось для слабоферромагнитного состояния.

**Заключение.** Проведено исследование кристаллической и магнитной структур мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . Определены температурные и концентрационные границы появления полярной ромбоэдрической (R3c) и неполярной орторомбической (Pnma) фаз. Показано, что эти

твердые растворы при  $x \geq 0,1$  являются слабоферромагнитными и претерпевают переход в состояние близкое к антиферромагнитному при понижении температуры. Переход из полярного в неполярное состояние слабо влияет на спонтанную намагниченность.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Т15Д-004).

### Список использованной литературы

1. *Catalan, G.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
2. *Fiebig, M.* Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – P. 123–155.
3. Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  perovskites / I. O. Troyanchuk [et. al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 054109–054115.
4. *Sosnowska, I.* Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – Vol. 15. – P. 4835–4846.
5. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках / А. М. Кадомцева [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. – Т. 79, вып. 11. – С. 705–716.
6. *Tokunaga, M.* High-field study of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  / M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2010. – Vol. 200. – P. 012206–012212.
7. *Wojdel, J. C.* Ab Initio Indications for Giant Magnetoelectric Effects Driven by Structural Softness / J. C. Wojdel, J. Iniguez // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105, N 3. – P. 037208–037212.
8. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  / И. О. Троянчук [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89, вып. 4. – С. 204–208.
9. Structural transformations and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  (Ln = La, Nd, Eu) multiferroics / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2009. – Vol. 246. – P. 1901–1907.
10. Change in periodicity of the incommensurate magnetic order towards commensurate order in bismuth ferrite lead titanate / T. Stevenson [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – Vol. 322, N 22. – P. L64–L67.
11. *Гуденаф, Д.* Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. – М., 1968.

Поступило 25.01.2016