Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 4, с. 204 – 208 © 2009 г. 25 февраля

Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе $BiFeO_3$

И. О. Троянчук[1], М. В. Бушинский, А. Н. Чобот, О. С. Мантыцкая, Н. В. Терешко

ГО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 19 декабря 2008 г.

Проведено исследование магнитных свойств твердых растворов $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ (Ln – редкоземельный ион); $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$ (A – щелочноземельный ион), и $BiFe_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ в магнитных полях до 14 Тл. Определены концентрационные интервалы существования сегнетоэлектрической фазы, описываемой пространственной группой *R3c*. Показано, что замещение ионов Bi^{3+} на редкоземельные ионы приводит к резкому уменьшению критических полей, индуцирующих метамагнитный переход из модулированного антиферромагнитного состояния в слабоферромагнитное, однако модулированная структура в концентрационных пределах *R3c* фазы в основном не разрушается. Замещение ионов висмута на щелочноземельные ионы ($x \sim 0.1$) ведет к полному разрушению модулированной структуры и реализации слабоферрромагнитного состояния в пределах *R3c* фазы. Однородное слабоферромагнитное состояние обнаружено в случае замещения ионов Fe^{3+} на ионы Ti^{4+} ($x = 0.1$) в сегнетоэлектрической *R3c* фазе.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.–y, 75.60.Ej

Материалы, которые одновременно проявляют магнитное и дипольное упорядочения, привлекают большое внимание вследствие возможных применений в технике и весьма интересных физических свойств [1, 2]. Среди мультиферроиков наиболее известным материалом является $BiFeO_3$, в котором происходит дипольное упорядочение вблизи 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при 640 К [3]. Кристаллическая структура $BiFeO_3$ описывается ромбоэдрической пространственной группой *R3c*, в которой центр инверсии отсутствует. Именно с этим материалом связываются, в первую очередь, перспективы практического применения. Однако магнитоэлектрические взаимодействия в объемных образцах чистого $BiFeO_3$ невелики. Это обусловлено тем, что основная антиферромагнитная структура *G*-типа модулирована циклоидой с большим периодом 620 Å [4]. В этой фазе линейный магнитоэлектрический эффект запрещен, однако разрешен квадратичный магнитоэлектрический эффект, который значительно меньше линейного по величине [5]. Для реализации линейного магнитоэлектрического взаимодействия необходимо разрушить несоразмерную магнитную структуру. Согласно литературным данным, это возможно сделать путем приложения больших по величине магнитных или электрических полей [5, 6], эпитаксиальных напряжений [7] и различных химических замещений [8 – 14]. Установлено, что в $BiFeO_3$ во внешнем магнитном поле 18 Тл при 5 К происходит метамагнитный переход из модулированного антиферромагнитного состояния в однородное слабоферромагнитное, в котором наблюдался линейный магнитоэлектрический эффект [2, 5]. Большие величины спонтанной поляризации и намагниченности были получены в эпитаксиальных пленках $BiFeO_3$, которые вследствие эпитаксиальных напряжений характеризовались не ромбоэдрической, а тетрагональной полярной пространственной группой *P4mm* [7] и однородной магнитной структурой *G*-типа. Однако дальнейшие исследования показали, что большая величина спонтанной намагниченности обусловлена сильно магнитной примесью со структурой шпинели γ-Fe_2O_3 [15], которая не всегда выявляется рентгенографическими исследованиями. В литературе имеется ряд публикаций, в которых сообщалось об обнаружении слабоферромагнитных свойств при частичном замещении ионов висмута редкоземельными ионами [12 – 14], щелочноземельными ионами [9 – 11], а также замещениями ионов железа на другие 3*d* или 4*d*-ионы [16, 17].

Однако анализ литературных данных показывает, что спонтанная намагниченность, выявленная в этих работах, может быть обусловлена наличием в образцах кристаллоструктурных фаз с другим типом симметрии, чем в $BiFeO_3$. В этих фазах причиной слабого ферромагнетизма может быть обычное взаимодействие типа Дзялошинского–Мория, ответственное за слабый ферромагнетизм ортоферритов. В спонтанную намагниченность также могут давать вклад примеси, не выявленные рентгенофазовым анализом. Например, для $BiFeO_3$, легированного щелочноземельными ионами, такими примеся-

[1] e-mail: troyan@physics.by

ми могут быть ферримагнитные гексаферриты типа $SrFe_{12}O_{19}$ с очень большой спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Кроме того, большинство исследований проведено в относительно небольших магнитных полях, что не позволило корректно оценить эволюцию магнитного состояния, так как метамагнитный переход в исходном $BiFeO_3$ происходит при 18 Тл ($T = 5$ K).

В настоящей работе представлены результаты магнитных исследований в больших постоянных магнитных полях нескольких серий твердых растворов на основе $BiFeO_3$. Показано, что эффективный метод реализации слабоферромагнитного состояния в сегнетоэлектрической $R3c$ фазе в отсутствие внешнего магнитного поля – это замещение ионов висмута на щелочноземельные ионы или ионов железа на ионы титана. В обоих случаях при 10%-ном замещении наблюдалось полное разрушение пространственно модулированной магнитной структуры, что приводило к появлению однородного слабоферромагнитного состояния за счет магнитоэлектрических взаимодействий. Замещение ионов висмута Bi^{3+} на щелочноземельные ионы A^{2+}, а ионов железа Fe^{3+} на ионы титана Ti^{4+} ведет к компенсации заряда путем образования нестехиометрии по кислороду.

Поликристаллические образцы серии твердых растворов $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd); $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) и $BiFe_{1-x}Ti_xO_3$ были получены из смеси простых оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении. Смешивание оксидов проводилось в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Условия синтеза на воздухе варьировались в широких пределах: $T = (800-1150)$ °C и длительность от 10 мин до 15 ч. Чем больше ионов висмута замещено редкоземельными или щелочноземельными элементами, тем выше температура синтеза. Увеличение температуры и времени синтеза способствовало химической однородности образцов. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М в Cu-K_α-излучении. Для магнитных измерений отбирались гомогенные образцы, не содержащие примесей. Измерения намагниченности в полях до 14 Тл проведены на универсальной установке для измерения физических свойств фирмы CRYOGENIC Ltd.

Результаты рентгенофазового анализа образцов системы $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd) в основном согласуются с данными работы [18]. Получены следующие значения концентрационной границы существования ромбоэдрической фазы с симметрией $R3c$: $x = 0.15$ (Ln = La); $x = 0.12$ (Ln = Nd), $x = 0.08$ (Ln = Eu, Gd). При больших концентрациях редкоземельных ионов образцы, кроме ромбоэдрической фазы $R3c$, содержали некоторое количество орторомбической кристаллоструктурной фазы с симметрией *Imma* (Ln = La, Nd) или *Pnma* (Ln = Eu, Gd). В случае твердых растворов $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ (Ln = Eu, Gd) кристаллоструктурная фаза, описываемая пространственной группой *Imma*, не образуется. Зависимости намагниченности от магнитного поля, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис.1. В полях, больших 12 Тл, для исходного $BiFeO_3$ на-

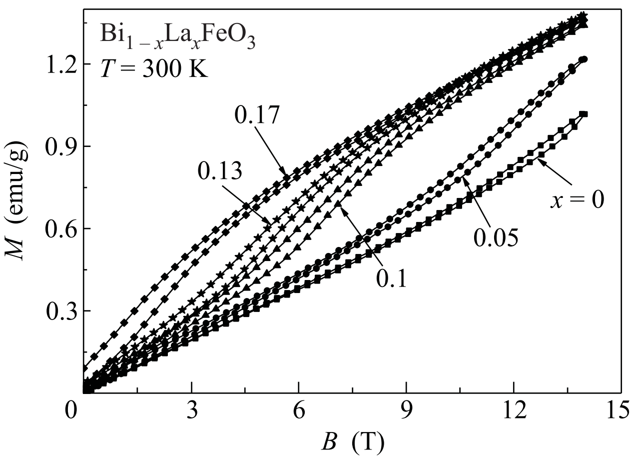

Рис.1. Зависимости намагниченности от магнитного поля составов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (кристаллоструктурная фаза $R3c$)

блюдалось аномальное поведение намагниченности. Магнитный гистерезис указывает на фазовый переход первого рода. Поле величиной в 14 Тл мало для завершения перехода. При замещении части ионов висмута ионами лантана величина критического поля, индуцирующего переход, постепенно уменьшается. Так, например, в составе $x = 0.13$ метамагнитный переход происходит в полях (2–8) Тл. Изменение удельной намагниченности в процессе фазового превращения составило около 0.3 Гс·см^3/г. В составе $x = 0.17$, в котором, кроме основной ромбоэдрической $R3c$ фазы, содержалось небольшое количество орторомбической *Imma* фазы, метамагнитное фазовое превращение происходит в интервале полей (0–4) Тл, причем наблюдалась небольшая остаточная намагниченность около 0.08 Гс·см^3/г. Остаточная намагниченность может быть обусловлена не $R3c$ фазой, а орторомбической – *Imma*. На рис.2 представлена петля гистерезиса состава $Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_3$, который содержал 90% основной *Imma* кристаллоструктурной фазы. Этот состав характеризуется спонтанной намагниченностью, несколько большей, чем 0.3 Гс·см^3/г, и коэрцитивной силой около 0.7 Тл. Поэтому мож-

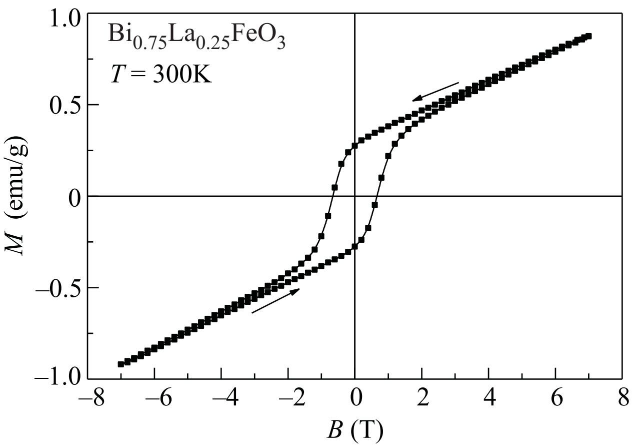

Рис.2. Петля магнитного гистерезиса состава $Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_3$ (кристаллоструктурная фаза *Imma*)

но предположить, что остаточная намагниченность состава $x = 0.17$ обусловлена в основном *Imma* фазой. Полученные нами результаты по исследованию магнитных свойств системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ в принципе согласуются с данными работы [19], где на основе измерений методом ЯМР было установлено, что в образце номинального состава $x = 0.2$ магнитные моменты ионов железа ориентированых по различным направлениям, то есть модулированная структура сохраняется. Следует отметить, что пространственная группа *Imma* является центросимметричной, следовательно, обычное дипольное упорядочение в этой фазе запрещено.

Результаты измерений намагниченности в зависимости от поля для образцов состава $Bi_{0.9}Eu_{0.1}FeO_3$ и $Bi_{0.8}Eu_{0.2}FeO_3$ приведены на рис.3. Первый из образцов кроме основной ромбоэдрической фазы, содержал небольшое количество орторомбической фазы *Pnma*, тогда как второй образец полностью состоял из фазы *Pnma*. Остаточная намагниченность первого образца 0.07 Гс·см^3/г, тогда как второго – 0.32 Гс·см^3/г. Нелинейный ход $M(H)$-зависимости для первого образца в интервале полей (4–8) Тл свидетельствует о том, что модулированная антиферромагнитная структура в отсутствие магнитного поля сохраняется, и остаточная намагниченность, в основном, обусловлена орторомбической *Pnma* фазой. Аналогичные результаты получены для образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.2$ гадолиниевой серии.

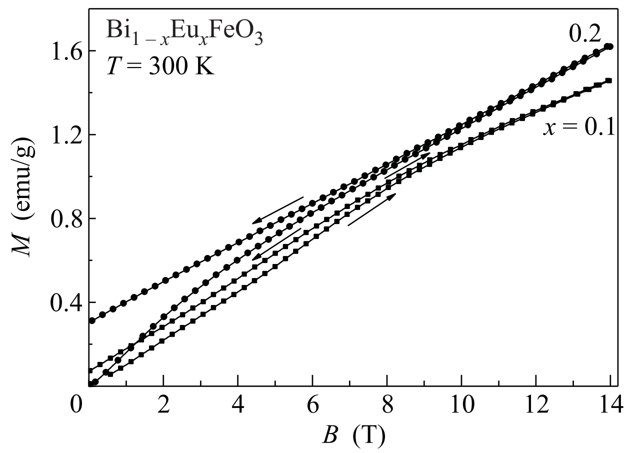

Рис.3. Зависимости намагниченности от магнитного поля составов $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ ($x = 0.1$ – пространственная группа *R3c*; $x = 0.2$ – пространственная группа *Pnma*)

В случае твердых растворов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ замещение ионов висмута ионами кальция также приводит к структурному превращению [20]. Полярная сегнетоэлектрическая фаза с симметрией *R3c* теряет устойчивость при уровне замещения с $x > 0.2$. Составы в интервале концентраций $0.25 \leq x \leq 0.4$ имеют структуру, близкую к кубической. Рентгенографические исследования выявили очень незначительное расщепление рефлексов, которое указывает на тетрагональные искажения. Структура $Bi_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-\delta}$ была уточнена в рамках тетрагональной пространственной группы *I4/mcm* [20]. В составах, легированных ионами стронция, свинца и бария, ромбоэдрические искажения снимаются при несколько меньшей концентрации ионов заместителя: вблизи $x = 0.17$. Кристаллическая структура этих составов при $x > 0.17$ также очень близка к кубической [11]. Результаты нейтронографических [20] и мессбауэровских [9, 20] исследований свидетельствуют о том, что при замещении ионов Bi^{3+} двухвалентными щелочноземельными ионами ионы железа остаются трехвалентными, и компенсация заряда происходит путем образования вакансий по кислороду.

На рис.4 показаны результаты измерений зависимости намагниченности от поля для серии $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$. Замещение ионов висмута на ионы кальция приводит к разрушению модулированного антиферромагнитного состояния и появлению остаточной намагниченности, начиная с состава $x = 0.03$. Наибольшего значения остаточная намагниченность достигает в интервале $0.1 \leq x < 0.17$. В этих составах она близка к 0.2 Гс·см^3/г. При дальнейшем увеличении содержания ионов кальция спонтанная намагниченность начинает уменьшаться. Магнитный гистерезис наблюдается в полях, близких к 14 Тл. Это означает, что магнитного поля величиной в 14 Тл недостаточно для полной переориентации магнитных моментов вследствие очень большой величины магнитокристаллической анизотропии.

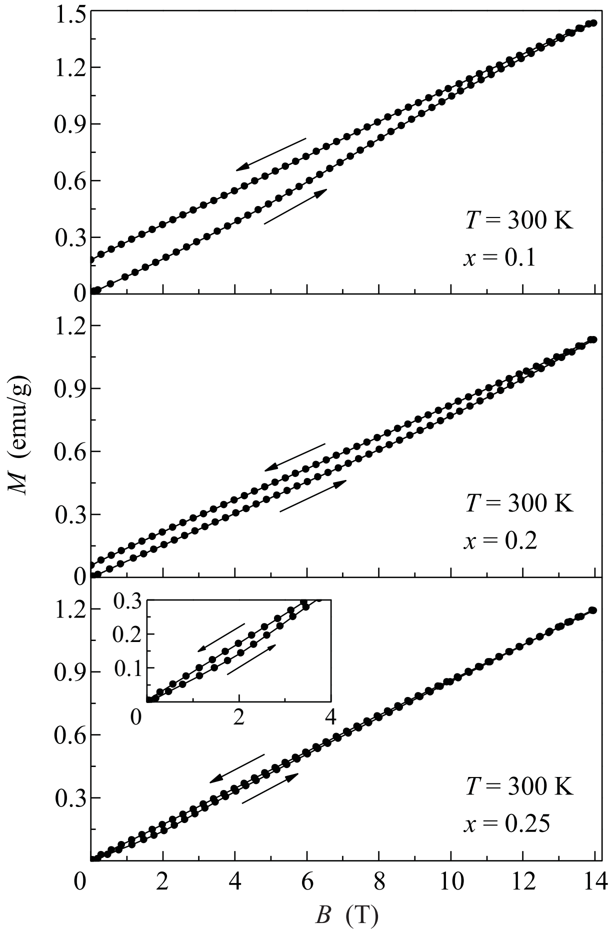

Рис.4. Зависимости намагниченности от магнитного поля составов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2}$ ($x = 0.1$ и $x = 0.2$ – пространственная группа $R3c$; $x = 0.25$ – пространственная группа $I4/mcm$)

Принципиально другие результаты получены при измерении полевых зависимостей состава $x = 0.25$, который является псевдокубическим с очень малыми тетрагональными искажениями. При первом цикле измерений в этом составе также наблюдается магнитный гистерезис, то есть кривые $M(H)$ при наборе и сбросе поля не совпадают. Однако спонтанная намагниченность отсутствует. При последующих циклах измерений гистерезис резко уменьшался и поведение зависимостей $M(H)$ становилось близким к линейному. Аналогичные результаты получены для твердых растворов, легированных ионами Sr^{2+}, Pb^{2+} и Ba^{2+}. В этих сериях твердых растворов спонтанная намагниченность достигала максимума вблизи состава $x = 0.1$, затем уменьшалась, и, при переходе из полярной ромбоэдрической фазы в псевдокубическую, исчезала. Во всех псевдокубических составах при первом измерении наблюдался небольшой магнитный гистерезис, который становился пренебрежимо малым при последующих измерениях.

Интересные результаты получены в системе твердых растворов $BiFe_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$. В этом случае ромбоэдрическая фаза сохранялась вплоть до 10%-ного замещения ионов железа ионами титана. Следует отметить, что в [21] утверждалось, что система $Bi(Fe_{1-x}Ti_x)O_3$ сохраняет ромбоэдрический тип искажений вплоть до состава с $x = 0.3$, однако, согласно нашим исследованиям, составы с $x > 0.1$ не являются ромбоэдрическими независимо от температуры синтеза, которая варьировалась в пределах от 800 до 1000 °C. Результаты измерения намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля представлены на рис.5. Из рисунка видно, что уже

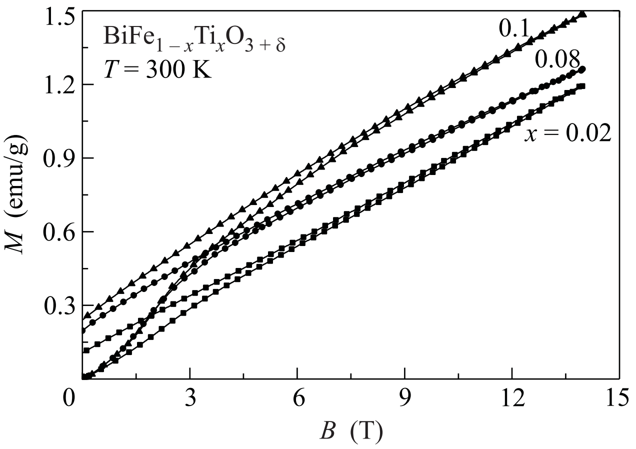

Рис.5. Зависимости намагниченности от магнитного поля составов $BiFe_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ (пространственная группа $R3c$)

незначительное замещение ионов железа ионами титана ведет к появлению остаточной намагниченности. В образце $BiFe_{0.9}Ti_{0.1}O_{3+\delta}$ модулированное антиферромагнитное состояние полностью разрушено, остаточная намагниченность $0.25\,Гс{\cdot}см^3/г$ находится в соответствии с этим предположением. Образцы с большим содержанием ионов титана ($x > 0.1$) являются неоднофазными. Измерения полевых зависимостей намагниченности показывают, что остаточная намагниченность в составах с высоким содержанием титана ($x > 0.1$) резко уменьшается и, скорее всего, обусловлена содержанием в образцах незначительного количества ромбоэдрической фазы. Так как образцы были получены на воздухе, ионы титана имеют валентное состояние Ti^{4+}. При замещении трехвалентных ионов железа четырехвалентными ионами титана компенсация заряда может происходить либо путем образования двухвалентных ионов железа, либо при этом образуется избыток кислорода. Избыток кислорода по отношению к стехиометрическому значению в перовскитах ABO_3 образуется путем появления вакансий по катионам в A- и B-подрешетках [22]. В случае образования двухвалентных ионов железа электропроводность должна резко увеличиваться за счет перескоков электронов между разновалентными ионами железа. Однако проведенные нами измерения электропроводности показали, что образцы, содержащие ионы титана, являются диэлектриками ($\rho > 10^9$ Ом·см). Поэтому можно предположить, что реализуется механизм компенсации заряда путем образования вакансий по катионам висмута и железа.

В заключение следует отметить, что, согласно полученным в настоящей работе данным, наиболее эффективным способом реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа $BiFeO_3$ в сегнетоэлектрической фазе с симметрией *R3c* является замещение ионов висмута щелочноземельными ионами или замещение ионов железа четырехвалентными ионами титана. В обоих случаях при $x = 0.1$ модулированная антиферромагнитная структура полностью разрушается и реализуется слабоферромагнитное состояние за счет магнитоэлектрических взаимодействий. В этой магнитной фазе разрешен линейный магнитоэлектрический эффект. Интересно отметить, что при замещении ионов висмута на щелочноземельные ионы, а ионов железа на ионы титана компенсация заряда происходит путем образования вакансий по кислороду или катионам. В первом случае образуются пирамиды FeO_5 с низкой симметрией локального анионного окружения, во втором октаэдры FeO_6 могут сильно искажаться. По-видимому, ионы Fe^{3+} в пирамидах FeO_5 или сильно искаженных октаэдрах FeO_6 являются источником сильной магнитной анизотропии, что приводит к эффективному разрушению пространственно модулированной магнитной структуры.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект # Ф08-112) и ГКПНИ "Наноматериалы и нанотехнологии" (задание 3.03).

1. M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005).
2. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, УФН **174**, 465 (2004).
3. C. Michel, J. M. Moreau, G. B. Achenbach et al., Solid St. Commun. **7**, 701 (1969).
4. I. Sosnovska, M. Loevenhaupt, W. I. F. David et al., Physica B **180-181**, 117 (1992).
5. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, Ю. Ф. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 705 (2004).
6. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 227602 (2008).
7. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al., Science **299**, 1719 (2003).
8. J. R. Sahu and C. N. R. Rao, Solid State Sci. **9**, 950 (2007).
9. D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta et al., Appl Phys. Lett. **91**, 202505 (2007).
10. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, E. K. Selezneva et al., Mater. Lett. **10**, 044 (2007).
11. B. Kundys, A. Maignan, C. Martin et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 112905 (2008).
12. S. T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 162901 (2006).
13. Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, and Z.-Y. Shen, J. Amer. Ceram. Soc. **89**, 2123 (2006).
14. G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 052905 (2006).
15. H. Bea, M. Bibes, S. Fusil et al., Phys. Rev. B **74**, 020101 (2006).
16. H. Naganuma, N. Shimura, J. Miura et al., J. Appl. Phys. **103**, 07E314 (2008).
17. D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 136202 (2007).
18. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 738 (2008).
19. А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич и др., ФТТ **45**, 134 (2003).
20. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, М. В. Бушинский и др., ЖЭТФ **134**, 105 (2008).
21. M. Kumar and K. L. Yadav, Appl. Phys. Lett. **91**, 112911 (2007).
22. E. T. Maguire, A. M. Coats, J. M. S. Skakle et al., J. Mater. Chem. **9**, 1337 (1999).