Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 9, с. 570 – 574

Условия реализации полярного слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа $BiFeO_3$

И. О. Троянчук[1], *М. В. Бушинский, Н. В. Терешко, М. И. Ковецкая*

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 24 февраля 2011 г.

После переработки 18 марта 2011 г.

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств систем твердых растворов $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$ (A–Ca, Sr, Pb, Ba), $Bi_{1-x}A_x(Fe_{1-x}Ti_x)O_3$ и $Bi_{1-x}A_x(Fe_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$. Показано, что однородное полярное слабоферромагнитное состояние реализуется вблизи морфотропной фазовой границы в системах, в которых ионы-заместители ведут к уменьшению объема элементарной ячейки в полярной фазе. В случае A = Ca неполярная фаза также является слабоферромагнитной, причем значения спонтанной намагниченности в полярной и неполярной фазах являются близкими по величине.

Мультиферроики на основе феррита висмута привлекают значительное внимание вследствие высоких температур антиферромагнитного ($T_N = 640$ K) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1100$ K) упорядочения и большой спонтанной поляризации до 100 мкКл/см^2 [1]. Кроме того, эти соединения являются перспективными магнитоэлектрическими материалами [1]. Предполагается, что магнитоэлектрический эффект максимален вблизи морфотропной фазовой границы, где полярная ромбоэдрическая фаза сменяется, как правило, на неполярную [2].

Феррит висмута $BiFeO_3$ является антиферромагнетиком, в котором основная магнитная структура G-типа циклоидально модулирована с периодом 62 нм [3]. Отсутствие спонтанной намагниченности является одним из основных недостатков этого материала. Переход в слабоферромагнитное состояние можно индуцировать внешним магнитным полем ($H = 18$ Тл при $T = 5$ K и $H = 14$ Тл при $T = 300$ K) [4–6]. Однако для практического использования желательны небольшие внешние магнитные поля. Установлено, что ряд химических замещений ведет к появлению спонтанной намагниченности либо к уменьшению критических полей, индуцирующих слабоферромагнитное состояние [6–11].

Например, при замещении ионов висмута на ионы лантана полярная фаза в $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ переходит в антиполярную, которая является слабоферромагнитной со спонтанной намагниченностью 0.27 э.м.е./г, что очень близко к тому, что обнаружено в $BiFeO_3$ при индуцированном внешнем полем метамагнитном переходе в слабоферромагнитную фазу (0.25 э.м.е./г) [8]. Однако гомогенного слабоферромагнитного состояния в отсутствие внешнего магнитного поля в полярной фазе $x \leqslant 0.16$ не обнаружено [7, 8]. Наблюдалось уменьшение критических полей по мере увеличения концентрации лантана и появление спонтанной намагниченности, намного меньшей, чем ожидаемое значение [9]. Аналогичная ситуация реализуется для других редкоземельных ионов, только переход полярная – антиполярная фаза происходит при меньших концентрациях редкоземельных ионов. Переход в антиполярное состояние происходит раньше, чем реализуется однородное слабоферромагнитное состояние в полярной фазе.

В работах [10, 11] сообщалось об обнаружении слабоферромагнитного состояния в полярных ($R3c$) ромбоэдрических твердых растворах $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$ (A–Sr, Pb, Ba; $x = 0.2$ и 0.3). В составах, легированных ионами кальция, слабоферромагнитного состояния выявлено не было. Однако в составах с ионами заместителями Sr, Pb, Ba была обнаружена спонтанная намагниченность, которая увеличивалась с ростом ионного радиуса иона заместителя. Значение спонтанной намагниченности для состава $Bi_{0.7}Ba_{0.3}FeO_{2.85}$ оказалось близким к 1 э.м.е./г, что значительно больше ожидаемого значения. На основании полученных данных был сделан вывод, что увеличение ионного радиуса иона-заместителя ведет к появлению слабоферромагнитного состояния со спонтанной намагниченностью, увеличивающейся по мере возрастания радиуса щелочноземельного иона [5]. Однако результатам структурных исследований [10, 11] противоречат выводы работ [12, 13], в которых утверждается, что полярная ромбоэдрическая фаза полностью разрушается до значения концентрации $x = 0.2$. Кроме того, было показано, что в составе $Bi_{0.8}Pb_{0.2}FeO_{2.9}$ спонтанная намагниченность может отсутствовать [14]. Необходимо отметить, что существенная спонтанная намагниченность была об-

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

наружена в составе $Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{2.95}$, которая была связана со слабоферромагнитным состоянием в полярной фазе [6].

С целью определения условий, при которых в результате химических замещений возникает слабоферромагнитное состояние, мы приготовили несколько разных типов твердых растворов, в которых ионы висмута замещаются различными по ионному радиусу ионами: Ca, Sr, Pb, Ba, а ионы Fe^{3+} либо вообще не замещаются, либо замещаются ионами титана или ниобия. В результате структурных и магнитных исследований было показано, что однородный слабый ферромагнетизм возникает прежде всего в твердых растворах на основе иона-заместителя Ca, который из щелочноземельных ионов имеет наименьший радиус.

Образцы твердых растворов $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$, $Bi_{1-x}A_x(Fe_{1-x}Ti_x)O_3$ и $Bi_{1-x}A_x(Fe_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$ были приготовлены из оксидов и карбонатов щелочноземельных элементов высокой чистоты, тщательно смешанных в планетарной шаровой мельнице RETSCH PM-100. Синтез $BiFeO_3$ был выполнен при 865 °C на воздухе в течение 10 мин. Образцы твердых растворов были получены на воздухе в течение 15 ч, температура синтеза увеличивалась с ростом содержания ионов-заместителей. Например, состав $Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{2.9}$ был получен при 960 °C. Кристаллоструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Магнитные измерения в полях до 14 Тл были выполнены на универсальной установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.).

В результате кристаллоструктурных исследований было установлено, что рентгенограммы составов $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2}$ до $x \leqslant 0.06$ могут быть успешно проиндексированы в полярной пространственной группе *R3c*. Составы в интервале концентраций $0.06 < x \leqslant 0.1$ также могут быть проиндексированы в пространственной группе *R3c*. Однако основные линии ассиметрично уширены по основанию, что может свидетельствовать о неоднородном структурном состоянии или образовании модулированной кристаллической структуры. В составе $x = 0.11$ появляются дополнительные сверхструктурные рефлексы, которые можно грубо описать в ячейке типа $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$, присущей антиполярной структуре типа $PbZrO_3$. Эти рефлексы не удалось зафиксировать в составе $x = 0.1$, что свидетельствует об однородном структурном состоянии состава $x = 0.1$. Необходимо отметить, что рентгенограмма состава $x = 0.11$ очень напоминает рентгенограмму состава $Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_3$, которая была расшифрована в антиполярной супергруппе (*Imma(00γ)s00*) [15]. Эта структура является несоразмерно модулированной. Сверхструктурные рефлексы этого типа исчезают в составе $x = 0.15$, и дифракционные пики можно хорошо описать орторомбической группой *Imma*.

На рис. 1a представлены результаты исследований намагниченности составов $x = 0$, 0.09 и 0.11. С уве-

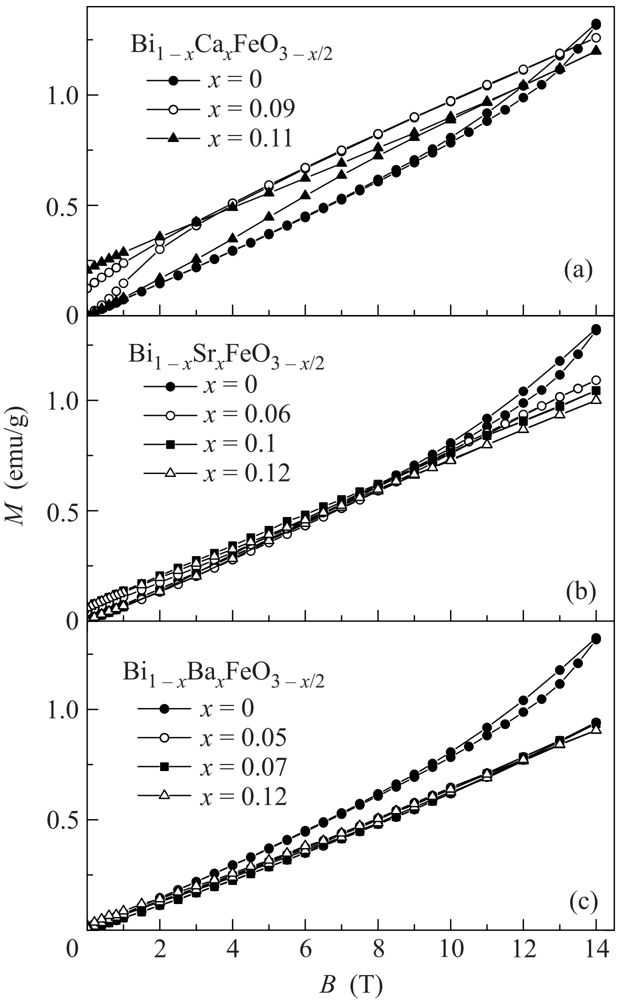

Рис. 1. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для системы твердых растворов (a) $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2}$; (b) $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-x/2}$ и (c) $Bi_{1-x}Ba_xFeO_{3-x/2}$

личением содержания кальция наблюдалось уменьшение критических полей, индуцирующих метамагнитный переход из модулированного антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние. Спонтанная намагниченность появляется в составе $x = 0.07$. Однако переход в слабоферромагнитное состояние в этом составе неполный. Полный переход в слабоферромагнитное состояние обнаружен в составе $x = 0.09$. При этом спонтанная намагниченность равна

0.25 э.м.е./г, что находится в полном соответствии с ожидаемым значением. В составе $x = 0.11$ наблюдалось увеличение магнитной анизотропии и некоторое падение намагниченности. По всей видимости, антиполярная модулированная фаза также является слабоферромагнитной.

Рентгенограммы составов $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-x/2}$ ($x \leqslant 0.1$) имеют большое сходство с кальциевой серией, однако при $x \geqslant 0.11$ сверхструктурные антиполярные рефлексы не появляются. Основные структурные рефлексы уширены, и четко прослеживается доминирующее тетрагональное искажение, которое в первом приближении можно описать в пространственной группе $P4/mmm$. Данные магнитных измерений для составов $x = 0.06$, 0.1 и 0.12 представлены на рис. 1b. В этом случае спонтанная намагниченность ($M_s \sim 0.07$ э.м.е./г) значительно меньше, чем в кальциевой серии. Резко выраженный высокополевой магнитный гистерезис свидетельствует об очень большой магнитной анизотропии, несовместимой с наличием ферримагнитной примеси типа $SrFe_{12}O_{19}$, которая может сильно повлиять на результаты измерений.

Кристаллическая структура составов, легированных ионами бария до $x = 0.05$, хорошо описывается полярной группой $R3c$. Однако при дальнейшем росте концентрации бария появляются дополнительные рефлексы. Кристаллическая структура состава $x = 0.1$ предварительно была уточнена в предположении сосуществования полярной ($R3c$) и неполярной ($R\bar{3}c$) ромбоэдрических фаз. Результаты магнитных измерений представлены на рис. 1c. Из рисунка видно, что объемное слабоферромагнитное состояние в интервале концентраций $0 \leqslant x \leqslant 0.12$ не образуется. Небольшая спонтанная намагниченность ($M_s \sim 0.02$ э.м.е./г) может быть обусловлена слабоферромагнитным фазовым состоянием вблизи доменных стенок кристаллоструктурных двойников. В отличие от авторов [10, 11], нами не обнаружено спонтанной намагниченности в составе $Bi_{0.7}Ba_{0.3}FeO_{2.85}$. По-видимому, большая спонтанная намагниченность, обнаруженная ранее в системе $Bi_{1-x}Ba_xFeO_{3-x/2}$ [10, 11], обусловлена сильной магнитной примесью $BaFe_{12}O_{19}$.

Из рентгеноструктурных исследований следует, что морфотропная фазовая граница в твердых растворах $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ образуется при $x = 0.24$. При $x > 0.24$ стабилизируется неполярная орторомбическая фаза, которая описывается пространственной группой $Pnma$. Магнитные измерения представлены на рис. 2a. Однородное полярное слабоферромагнитное состояние реализуется в интервале концентрации кальция $0.15 < x \leqslant 0.24$. Как и в случае системы $Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$, спонтанная намагниченность близка к значению 0.25 э.м.е./г. Орторомбическая неполярная фаза также является слабоферромагнитной с близким значением спонтанной намагниченности.

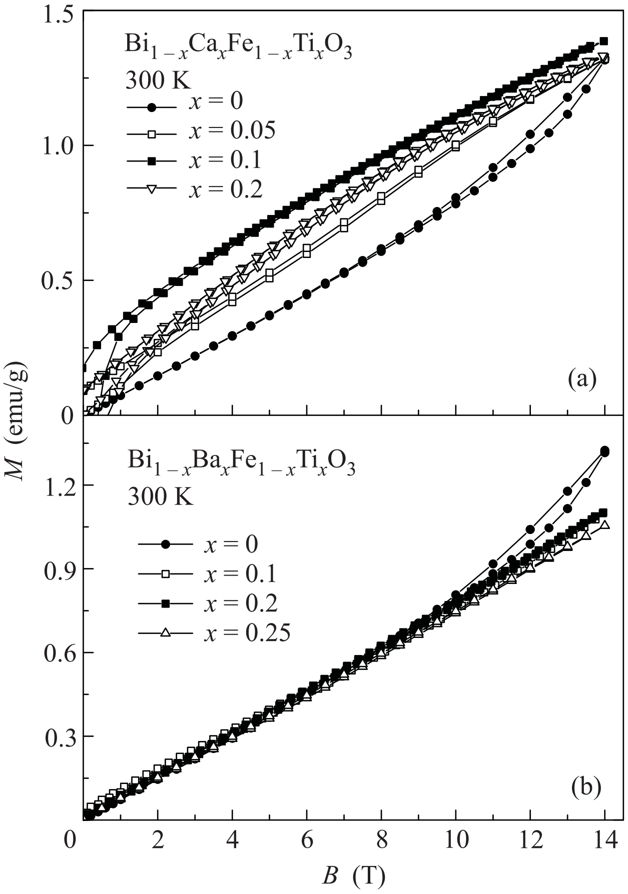

Рис. 2. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для системы твердых растворов (a) $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ и (b) $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$

Замещение висмута на стронций в твердых растворах $Bi_{1-x}Sr_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ несколько сдвигает морфотропную фазовую границу в сторону большего содержания стронция (титана). В этом случае рентгенограммы составов $x \leqslant 0.3$ описываются полярной пространственной группой $R3c$, тогда как в случае $x \geqslant 0.3$ кристаллическую симметрию надежно установить не удалось. Предположительно, составы с $x \geqslant 0.3$ являются тетрагональными с очень незначительными отклонениями от кубической симметрии и описываются тетрагональной пространственной группой $I4/mcm$, которая не разрешает слабого ферромагнетизма. При замещении ионов висмута ионами свинца, а ионов железа ионами титана морфотропная фазовая граница находится вблизи $x = 0.3$, как и в случае Bi(Sr)Fe(Ti)O твердых растворов. Составы $x < 0.3$ являются ромбоэдрическими, тогда как в случае $x > 0.3$ развиваются сильные тетрагональные искажения элементарной ячейки, которые можно описать полярной пространственной группой *P4mmm*. Это единственно известная морфотропная фазовая граница в твердых растворах на основе феррита висмута, в которой реализуется сосуществование двух полярных фаз с ромбоэдрической и тетрагональной симметриями.

В случае твердых растворов $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ морфотропная фазовая граница находится также вблизи $x = 0.3$. На концентрационной границе сосуществуют полярная ромбоэдрическая фаза и неполярная псевдокубическая фаза. Симметрию псевдокубической фазы сложно определить вследствие малой величины отклонения от кубической метрики. Составы $x \leqslant 0.3$ (рис. 2b), как и в случае составов, допированных ионами свинца, не показывают наличия слабоферромагнитного состояния, так же как и наличия ярко выраженного метамагнитного перехода в слабоферромагнитное состояние.

Перейдем к обсуждению свойств твердых растворов $Bi_{1-x}A_xFe_{1-x/2}Nb_{x/2}O_3$, в которых ионы ниобия находятся в пятивалентном состоянии. В случае A = Ca морфотропная фазовая граница выявлена при $x = 0.19$. При этой концентрации сосуществуют полярная ромбоэдрическая фаза и неполярная орторомбическая фаза, которая описывается пространственной группой *Pnma*. Из рис. 3a видно, что полярная ромбоэдрическая $(0.15 < x \leqslant 0.18)$ и неполярная орторомбическая $(x = 0.2)$ фазы являются слабоферромагнитными со спонтанной намагниченностью, близкой к ожидаемому значению 0.25 э.м.е./г.

Иная ситуация реализуется в твердых растворах, допированных ионами свинца $Bi_{1-x}Pb_xFe_{1-x/2}Nb_{x/2}O_3$. В этом случае стабильность ромбоэдрической полярной фазы сильно расширяется до $x = 0.3$. Симметрия неполярной фазы $x > 0.3$ очень близка к кубической. На рис. 3b представлены результаты измерения намагниченности от внешнего магнитного поля при 300 K. Из рисунка видно, что слабоферромагнитное состояние в этой системе не реализуется. Небольшую остаточную намагниченность (0.02 э.м.е./г), как и в случае ряда других твердых растворов, можно приписать слабоферромагнитному состоянию вблизи доменных стенок кристаллоструктурных двойников. Неполярная фаза $(x > 0.3)$ также не проявляет слабоферромагнитных свойств.

Из полученных результатов следует, что наиболее определена ситуация в случае твердых растворов,

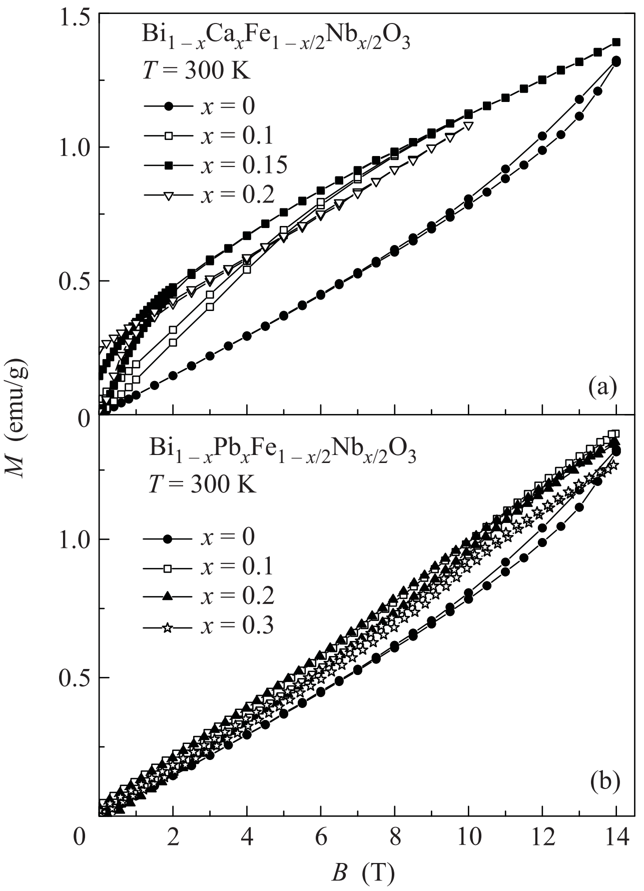

Рис. 3. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для (a) $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x/2}Nb_{x/2}O_3$ и (b) $Bi_{1-x}Pb_xFe_{1-x/2}Nb_{x/2}O_3$

легированных ионами кальция $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2}$, $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ и $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x/2}Nb_{x/2}O_3$. Во всех трех системах в полярной ромбоэдрической и неполярной сильно искаженной орторомбической фазе реализуется слабоферромагнитное состояние со спонтанной намагниченностью, близкой к ожидаемому значению 0.25 э.м.е./г. Эта намагниченность не может быть обусловлена примесями, так как $CaFe_{12}O_{19}$ не существует. Несколько сложнее ситуация в твердых растворах, в которых висмут замещен ионами стронция. В этих твердых растворах, как правило, реализуется слабоферромагнитное состояние, однако со значением намагниченности, несколько меньшем, чем следует ожидать в случае гомогенного слабоферромагнитного состояния, аналогичного высокополевой фазе $BiFeO_3$. Возможные причины отклонения от ожидаемой величины намагниченности заключаются в том, что либо гомогенное магнитное состояние не реализуется, либо угол наклона магнитных моментов другой, чем в исходном $BiFeO_3$. Согласно рентгеноструктурным данным, все измеренные составы (рис. 1c) Sr-содержавших твердых растворов являются кристаллоструктурно однофазными. Близость величин спонтанной намагниченности двух составов $x = 0.1$ (полярный) и $x = 0.12$ (неполярный) является аргументом в пользу того, что угол наклона магнитных моментов может меняться в зависимости от конкретного типа легирования. Кроме того, приблизительное равенство магнитных моментов в полярной и неполярной (антиполярной) фазах может свидетельствовать в пользу того, что ответственным за слабый ферромагнетизм в обеих фазах является обменное взаимодействие типа Дзялошинского-Мория, и вклад от магнитоэлектрического взаимодействия в спонтанную намагниченность невелик.

В твердых растворах, где ионы висмута замещаются большими ионами свинца или бария, величина спонтанной намагниченности резко падает. При этом ярко выраженного метамагнитного перехода не наблюдалось. В этом случае могут реализоваться следующие альтернативные варианты:

1) замещения, ведущие к увеличению объема элементарной ячейки, стабилизируют несоразмерную модулированную магнитную фазу относительно воздействия внешнего магнитного поля;

2) замещения, ведущие к увеличению объема элементарной ячейки, ведут также к стабилизации стандартной, G-типа, антиферромагнитной структуры.

В пользу первого варианта свидетельствуют результаты нейтронографических исследований систем твердых растворов $Bi_{1-x}Pb_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ [16], согласно которым замещение подобного типа ведет к увеличению периода модуляции с 6.2 до 8 нм. Аналогичное увеличение периода модуляции обнаружено в твердых растворах $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ [17], в которых исследования намагниченности не выявили слабоферромагнитного состояния и перехода в это состояние, индуцированного внешним магнитным полем [18]. Поэтому можно предположить, что в твердых растворах, легированных ионами кальция, происходит изменение периода модуляции в сторону уменьшения этого значения. Однако для проверки этого утверждения необходимы дальнейшие нейтронографические исследования. Следует отметить, что независимо от размера щелочноземельных ионов, замещение ионов висмута ведет к некоторому уменьшению структурного полярного искажения, и, следовательно, это не может быть причиной столь разного поведения намагниченности в зависимости от радиуса щелочноземельного иона. Необходимо также отметить, что с увеличением ионного радиуса щелочноземельного иона наблюдалось резкое уменьшение структурных искажений для неполярной фазы в соответствующем ряду твердых растворов. В этом случае, в отличие от Ca-содержащих твердых растворов, неполярная фаза также не проявляла слабоферромагнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проекты # Ф09К-043 и # Т09-090).

1. G. Catalan and J. F. Scott, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
2. J. C. Wojdel and J. Iniguez, Phys. Rev. Lett. **105**, 037208 (2010).
3. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, J. Phys. C Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
4. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, Ю. Ф. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 705 (2004).
5. M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, J. Phys.: Conf. Series **200**, 012206 (2010).
6. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, А. Н. Чобот и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 204 (2009).
7. G. L. Bras, D. Colson, A. Forget et al., Phys. Rev. B **80**, 134417 (2009).
8. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky et al., Phys. Rev. B **83**, 054109 (2011).
9. I. O. Troyanchuk, N. V. Tereshko, A. N. Chobot et al., Phys. B Condens. Matt. **404**, 4185 (2009).
10. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, M. Kopcewicz et al., J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1692 (2009).
11. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 242901 (2007).
12. W. T. Chen, A. J. Williams, L. Ortega-San-Martin et al., Chem. Mater. **21**, 2085 (2009).
13. J. Schiemer, R. Withers, L. Norn et al., Chem. Mater. **21(18)**, 4223 (2009).
14. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, D. V. Karpinsky et al., Eur. Phys. J. B **73**, 375 (2010).
15. D. A. Rusakov, A. M. Abakumov, K. Yamaura et al., Chem. Mater. **23**, 285 (2011).
16. T. Stevenson, T. P. Comyn, A. Daoud-Aladine et al., J. Magn. Magn. Mater. **322**, L64 (2010).
17. I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann et al., Appl. Phys. A **74**, 1040 (2002).
18. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, О. С. Мантыцкая и др., Неорг. Мат. **46**, 485 (2010).