

06,11

# Особенности структурных состояний в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{—YMnO}_3$

© А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабилов,  
А.Г. Рудская, П.Ю. Тесленко, Н.Б. Кофанова

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: alex\_v\_nazarenko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2010 г.)

Обнаружено, что в твердых растворах  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  наблюдается следующая последовательность изменений фаз с увеличением  $x$ :  $R3c \rightarrow Pbnm \rightarrow C2 \rightarrow Pnma \rightarrow P6_3cm$ . Установлено, что фазы  $Pbnm$  и  $Pnma$  различаются ориентацией атомных смещений и могут иметь антисегнетоэлектрические свойства.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00189-а. А.Г. Разумная благодарит Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе УМ.Н.И.К. № 10170.

## 1. Введение

Хорошо известно, что два классических мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  сильно различаются по своим структурам. Соединение  $\text{BiFeO}_3$  имеет структуру перовскитового типа со спонтанными деформациями в ромбоэдрической фазе  $R3c$  и орторомбической фазе  $Pbnm$ . Высокотемпературная орторомбическая фаза  $Pbnm$   $\text{BiFeO}_3$  [1,2], наблюдаемая и в ряде твердых растворов на его основе при комнатной температуре (см., например, [3–5]), интерпретируется как параэлектрическая, так как является центросимметричной. Однако данная фаза может быть антисегнетоэлектрической (подобно фазе  $Pbam$  в  $\text{PbZrO}_3$ ). После синтеза  $\text{YMnO}_3$  имеет полярную гексагональную фазу  $P6_3cm$  при комнатной температуре. Однако при синтезе под давлением [6,7] образуется перовскитовая орторомбическая фаза симметрии  $Pnma$ . Эта фаза после обжига при 1223–1273 К превращается в гексагональную [8]. Сегнетоэлектрические и магнитные свойства орторомбической фазы  $\text{YMnO}_3$  до сих пор детально не изучены. Наблюдаемые в  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  эффекты антиферромагнитного упорядочения (при температурах  $T_N \ll T_C$ ) не сопровождаются незначительными изменениями спонтанных деформаций структур и проявляются лишь в магнитных сверхструктурах. Значительное различие температур сегнетоэлектрических и магнитных переходов в  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  свидетельствует о слабой взаимосвязи явлений магнитного и электрического порядка–беспорядка в этих объектах. Такое сочетание магнитных и электрических свойств в материалах делает их привлекательными для применений в качестве многофункциональных элементов. Однако наибольший интерес представляют исследования возможностей взаимного управления магнитными и электрическими свойствами материалов электрическими и магнитными полями соответственно.

Поиски способов управления свойствами  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  привели к созданию многочисленных твердых растворов на их основе путем замещений катионов типа  $A$  ( $\text{Bi}$  и  $\text{Y}$ ) и замещений катионов типа  $B$  ( $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ ) (см., например, [3–5,9–12]). Особый интерес представляет изучение твердых растворов на основе разных мультиферроиков. Например, в [13] приведены результаты структурных исследований состава  $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ .

При исследованиях активных материалов следует иметь в виду их высокую чувствительность к разным дефектам: нарушениям стехиометрии, дислокациям и доменным стенкам, эффектам поверхностных слоев в кристаллитах малых размеров и т.д.

В настоящей работе приведены результаты исследований ранее не изученных твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  с целью определения закономерностей концентрационных структурных изменений (при комнатной температуре) между двумя классическими мультиферроиками.

## 2. Эксперимент

Составы твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  обжигом при температурах  $T_1 = 850^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 950^\circ\text{C}$  и  $T_3 = 1050^\circ\text{C}$  в течение 3 h. Все полученные образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\text{Ni}$ -фильтр) с фокусировкой по Брэггу–Брентано ( $\theta-2\theta$ ). Регистрация дифракционных профилей проводилась в режиме пошагового сканирования образец–детектор с шагом  $0.02 \text{ deg}$  и временем набора импульсов в каждой точке  $\tau = 2 \text{ s}$ . Обработка рентгенограмм осуществлялась методом полнопрофильного анализа. При этом определялись пространственные группы симметрии, параметры

элементарных ячеек, позиционные атомные параметры, заселенности кристаллографических позиций. Так как величины атомных параметров факторов Дебая–Валлера слабо влияют на уточнение, они фиксировались для атомов типа  $A - B_{\text{iso}} = 0.8 \text{ \AA}^2$ , для атомов типа  $B$  и  $O - B_{\text{iso}} = 1 \text{ \AA}^2$ . Критерием достоверности определения являлся профильный  $R_p$ -фактор. На основе полученных данных вычислялись параметры перовскитовых подъячеек и длины межатомных связей.

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ , приготовленных методом твердофазного синтеза при  $T_1 = 850^\circ\text{C}$  и после обжига при  $T_2 = 950^\circ\text{C}$ , показывают, что во всех составах наблюдается образование фаз со структурами типа перовскита. На первом этапе анализа рентгенограмм определялись сингонии кристаллических фаз по особенностям групп дифракционных отражений, соответствующих разным фазам (рис. 1). После обжига при температуре  $T_3 = 1050^\circ\text{C}$  часть образцов с  $x \leq 0.3$  расплавилась, а анализ рентгенограмм оставшихся образцов (с  $x > 0.3$ ) показал, что в них присутствуют орторомбические фазы ( $Pbnt$  или  $Pnma$ ), а также примесные фазы со структурой граната и фазы симметрии  $Pbam$ , которые при температурах обжига  $T_1$  и  $T_2$  не проявлялись. После обжига при  $T_1 = 850^\circ\text{C}$  в образцах с  $0 \leq x \leq 0.3$  обнаруживаются незначительное количество примесных фаз со структурами типа  $A_2B_4O_9$ ,  $A_2O_3$  ( $A - \text{Bi}, \text{Y}; B - \text{Fe}, \text{Mn}$ ). В составах с  $0.4 \leq x \leq 0.8$  присутствуют примесные фазы типа  $A_{25}BO_{40}$  ( $A - \text{Bi}, \text{Y}; B - \text{Fe}, \text{Mn}$ ). При комнатной температуре после

Структурные параметры образцов твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  при комнатной температуре

$x$	пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ deg}$	$V^*, \text{ \AA}^3$	$R_p, \%$
0**	$R3c$	5.588***	—	13.867	—	62.49	—
0.1	$R3c$	5.565	—	13.808	—	61.72	5.8
0.2	$Pbnt$	5.540	5.589	7.817	—	60.51	5.7
0.3	$Pbnt$	5.561	5.597	7.831	—	60.94	5.5
0.4	$C2$	9.444	5.509	9.708	110.7	59.08	5.2
0.5	$C2$	9.401	5.542	9.763	110.8	59.34	4.5
	$Pnma$	5.620	7.687	5.339	—	57.66	—
0.6	$Pnma$	5.637	7.568	7.289	—	56.41	4.6
0.7	$Pnma$	5.647	7.568	5.290	—	56.52	4.4
0.8	$Pnma$	5.705	7.442	5.232	—	55.53	3.8
1.0**	$Pnma$	5.844	7.358	5.262	—	56.57	—
	$P6_3cm$	6.157	—	11.418	—	62.48	—

\* Объем, приходящийся на одну „молекулу“  $ABO_3$ .

\*\* Для  $x = 0$  и 1 приведены данные [16,17].

\*\*\* Точность определения параметров решетки  $\pm 0.003 \text{ \AA}$ .

обжига при  $T_1$  в области  $0 < x < 0.25$  обнаруживается фаза  $R3c$ , при  $0.25 < x < 0.35$  — фаза  $R3m$ , при  $0.35 < x < 0.45$  — фаза  $C2$ , при  $0.45 < x < 0.8$  — фаза  $Pnma$ . Данная концентрационная последовательность фаз после обжига при  $T_2$  изменяется: при  $0 < x < 0.15$  наблюдается фаза  $R3c$ , при  $0.15 < x < 0.35$  — фаза  $Pbnt$ , образец с  $x = 0.4$  характеризуется моноклинной фазой  $C2$ , а в составе с  $x = 0.5$  сосуществуют фазы  $C2$  и  $Pnma$ , чистая фаза  $Pnma$  наблюдается в составах с  $0.6 \leq x \leq 0.8$  (рис. 1).

Неожиданным можно считать появление моноклинной фазы  $C2$  в области концентраций  $0.35 < x < 0.5$ , которая характерна для структур  $\text{BiMnO}_3$  [14] и  $\text{BiCrO}_3$  [15]. Элементарная моноклинная ячейка данной фазы (при  $x = 0.4$  и  $0.5$ ) связана с перовскитового типа подъячейкой следующими соотношениями параметров:  $\mathbf{a}_m = \mathbf{c}_p - \mathbf{a}_p - 2\mathbf{b}_p$ ;  $\mathbf{b}_m = \mathbf{a}_p + \mathbf{c}_p$ ;  $\mathbf{c}_m = \mathbf{c}_p - \mathbf{a}_p + 2\mathbf{b}_p$ . В таблице приведены структурные данные для изученных составов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  при комнатной температуре. Об образовании непрерывных твердых растворов свидетельствует монотонное изменение с концентрацией  $x$  объемов перовскитовых подъячеек.

Полученные данные о концентрационных изменениях симметрии структур свидетельствуют о сложных взаимодействиях между различными параметрами порядка: спонтанной поляризации и спонтанной деформации. В фазе  $R3c$  спонтанная деформация, связанная с поворотами кислородных октаэдров (вокруг осей четвертого порядка в кубической парафазе), дополнена спонтанной поляризацией (вдоль оси третьего порядка).

Неполярная пространственная группа  $Pbnt$  соответствует либо параэлектрической, либо антисегнетоэлектрической фазе в зависимости от того, сохраняются или нет дипольные моменты  $180^\circ$  направленности на уровне перовскитовых подъячеек, подобно тому, что имеет место в антисегнетоэлектрическом  $\text{PbZrO}_3$  ( $Pbam$ ). Переход от  $Pbnt$  к  $Pnma$  (одна и та же

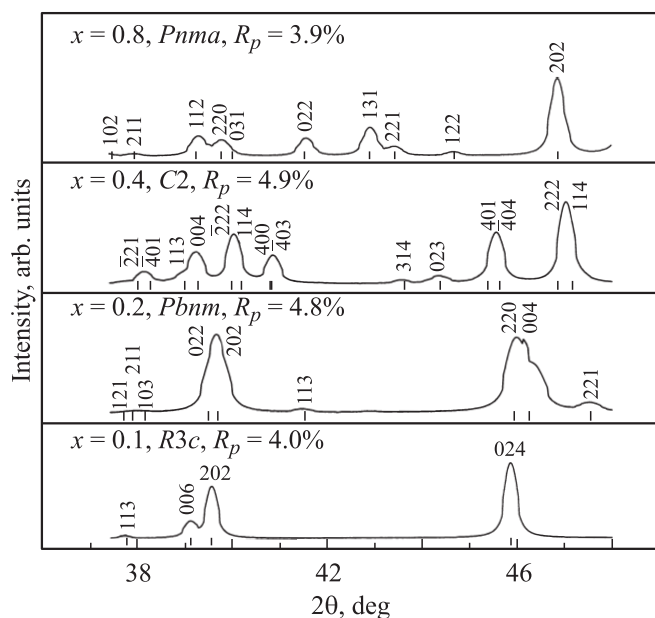
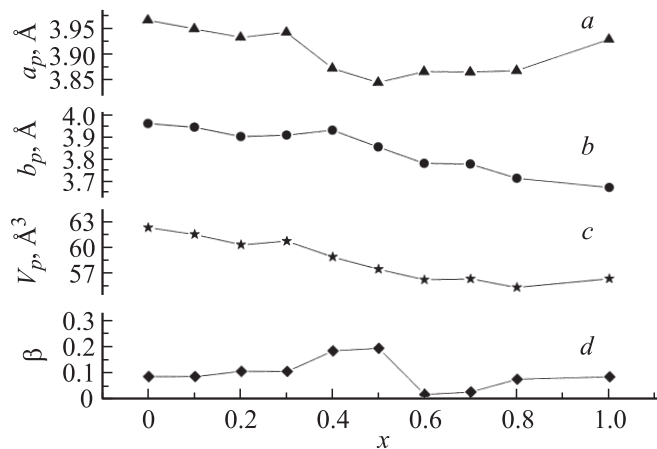


Рис. 1. Элементы дифракционных картин отдельных структур.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметров  $a_p$  (a),  $b_p$  (b) и объема  $V_p$  (c) перовскитовых подъячеек и параметры анизотропии  $\beta$  (d).

пространственная группа № 62 в различной установке) через область  $C2$  соответствует, скорее всего, смене направлений сегнетоэластической деформации. Так как пространственная группа  $C2$  — полярная, данная моноклинная фаза, вероятно, является сегнетоэлектрической. Оценки соотношений  $a_0$ ,  $b_0$  и  $c_0$  в орторомбических фазах по [18] показывают, что в твердых растворах  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  в фазе  $Pbnm$  при  $0.2 \leq x \leq 0.3$   $a_0 < \frac{c_0}{\sqrt{2}}$  ( $O'$ -фаза), а в фазе  $Pnma$  при  $0.6 \leq x \leq 0.8$   $c_0 < \frac{b_0}{\sqrt{2}}$  ( $O$ -фаза). Как отмечено в [18], фаза  $O$  может характеризоваться при низких температурах либо слабым ферромагнетизмом, либо антиферромагнетизмом. В фазе  $O'$  наиболее вероятно магнитное упорядочение (ниже  $T_N$ ) одновременно с ян-теллеровским эффектом.

Обнаруженные фазы  $Pbnm$  и  $Pnma$  представляют особый интерес. В [12] было установлено, что в твердых растворах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  эти фазы при низких температурах в зависимости от состава проявляют сегнетоэлектрические свойства с поляризацией  $\mathbf{P}$ , направленной либо параллельно оси  $Ox$  (в фазе  $Pnma$ ), либо параллельно оси  $Oy$  (в фазе  $Pbnm$ ). Параметры слабого ферромагнетизма и антиферромагнетизма в таких твердых растворах также зависят от  $x$ .

На рис. 2,  $a$ – $c$  показаны концентрационные зависимости параметров  $\mathbf{a}_p = \mathbf{c}_p$ ,  $\mathbf{b}_p$  и объема  $V_p$  перовскитовых подъячеек. По уточненным параметрам ячеек и позиционным параметрам атомов структур определены длины межатомных связей  $B$ – $O$  и  $A$ – $O$ . Для характеристики анизотропии связей ближайшего окружения атомов типа  $B$  в кислородных октаэдрах мы ввели параметр  $\beta$  (рис. 2,  $d$ )

$$\beta = \frac{l_{\max}}{l_{\min}} - 1,$$

где  $l_{\min}$  и  $l_{\max}$  являются длинами связей атомов  $B$  в цепочках  $O$ – $B$ – $O$ . Параметр  $\beta$  может быть использован

для характеристики ян-теллеровских атомных смещений в кислородно-октаэдрических структурах.

## 4. Заключение

Впервые приготовлены составы твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) двух классических мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$ . Определены концентрационные изменения симметрии и параметров элементарных ячеек при комнатной температуре. В составах с  $x = 0.4$  и  $0.5$  обнаружена полярная фаза  $C2$ . Фаза  $Pbnm$ , наблюдаемая в  $\text{BiFeO}_3$  при высоких температурах, в изученных твердых растворах возникает при комнатной температуре. Существует вероятность, что эта фаза является антисегнетоэлектрической подобно фазе  $Pbam$  в  $\text{PbZrO}_3$ . Можно ожидать, что составы твердых растворов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  будут обладать электрическими и магнитными свойствами, высокой чувствительностью к воздействиям электрических и магнитных полей.

## Список литературы

- [1] D. Arnold, K. Knight, F. Morrison, Ph. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027 602 (2009).
- [2] S. Selbach, T. Tybel, M.-A. Einarsrud, T. Grande. J. Solid State Chem. **183**, 1205 (2010).
- [3] И.О. Троянчук, О.С. Мантышкая, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко. ФТТ **51**, 1984 (2009).
- [4] M.B. Bellakki, V. Manivannan. J. Sol.-Gel. Sci. Technol. **53**, 184 (2010).
- [5] R.K. Mishra, D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, A. Banerjee. J. Appl. Phys.: Cond. Matter **20**, 045 218 (2008).
- [6] K. Uusi-Esko, J. Malm, N. Imamura, H. Yamauchi, M. Karppinen. Mater. Chem. Phys. **112**, 1029 (2008).
- [7] A. Filippetti, N.A. Hill. Phys. Rev. B **65**, 195 120 (2002).
- [8] S.A. Prokudina, Y.S. Rubinchik, M.M. Pavlyuchenko. Inorg. Mater. **12**, 598 (1976).
- [9] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, T. Goto, H. Sagayama, T. Arima, Y. Tokura. Phys. Rev. B **76**, 184 418 (2007).
- [10] J.A. Moriera, A. Almeida, W. Ferreira, M.R. Chaves, J.P. Araujo, A.M. Pereira, S.M.F. Vilela, P.B. Tavares. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 125 901 (2010).
- [11] J.W.G. Bos, B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra. Chem. Mater. **13**, 4804 (2001).
- [12] J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. Phys. Rev. B **75**, 035 118 (2007).
- [13] P.J. Prakash, S. Anar, P. Dhananjai. J. Appl. Phys. **107**, 104 115 (2010).
- [14] T. Yokosawa, A.A. Belik, T. Asaka, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui. Phys. Rev. B **77**, 024 111 (2008).
- [15] C. Darie, C. Goujon, M. Bacia, H. Klein, P. Toulemonde, P. Bordet, E. Suard. Solid State Sci. **2**, 1 (2009).
- [16] D.I. Khomskii. J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
- [17] M.N. Rao, N. Kaur, S.L. Chaplot, N.K. Gaur, R.K. Singh. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 355 402 (2009).
- [18] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).