

Магнитные свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$)

© И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 22 января 2009 г.)

Проведено исследование магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ (A — щелочноземельный ион) в магнитных полях до 140 кОе. Сегнетоэлектрическая фаза (пространственная группа $R3c$) при $x \approx 0.2$ переходит в неполярную псевдокубическую. Показано, что замещение ионов висмута на щелочноземельные ионы ($x \geq 0.1$) ведет к полному разрушению модулированной антиферромагнитной структуры и реализации слабоферромагнитного состояния в пределах $R3c$ -фазы. В псевдокубической фазе спонтанная намагниченность отсутствует, однако зависимость намагниченности от поля нелинейная и обусловлена магнитной предысторией.

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

PACS: 75.50.-y, 75.30.-m, 75.60.-d

1. Введение

Материалы, одновременно проявляющие магнитное и дипольное упорядочение, привлекают к себе внимание не только интересными физическими свойствами, но и возможностью широкого применения в технике [1]. Среди мультиферроиков наиболее известным материалом является BiFeO_3 , в котором происходит дипольное упорядочение вблизи 1100 К и антиферромагнитное упорядочение при 640 К [2]. Кристаллическая структура BiFeO_3 описывается ромбоэдрической пространственной группой $R3c$, в которой центр инверсии отсутствует. Именно этот материал интересен для практического применения. Однако магнитоэлектрические взаимодействия в объемных образцах чистого BiFeO_3 невелики. Это обстоятельство обусловлено тем, что основная антиферромагнитная структура G -типа модулирована циклоидой с большим периодом (640 Å) [3]. В этой фазе линейный магнитоэлектрический эффект запрещен, однако разрешен квадратичный магнитоэлектрический эффект, который значительно меньше линейного по величине [4]. Для реализации линейного магнитоэлектрического взаимодействия необходимо разрушить несоразмерную магнитную структуру. Согласно литературным данным, это возможно сделать путем приложения больших магнитных или электрических полей [4,5], эпитаксиальных напряжений [6] и различных химических замещений [7–13]. Известно, что в BiFeO_3 во внешнем магнитном поле 180 кОе при 5 К происходит метамагнитный переход из модулированного антиферромагнитного состояния в однородное слабоферромагнитное, в котором наблюдался линейный магнитоэлектрический эффект [1,4]. Большие величины спонтанной поляризации и намагниченности были получены в эпитаксиальных пленках BiFeO_3 , которые вследствие эпитаксиальных напряжений харак-

теризовались не ромбоэдрической, а тетрагональной полярной пространственной группой $P4/mmm$ [6] и однородной магнитной структурой G -типа. Однако более поздние исследования показали, что большая величина спонтанной намагниченности обусловлена примесью со структурой шпинели $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14], которая не всегда выявляется рентгенографическими исследованиями. Поэтому представляется актуальным поиск химических замещений, с помощью которых можно реализовать слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической $R3c$ -фазы. В литературе сообщалось об обнаружении слабоферромагнитных свойств при частичном замещении ионов висмута щелочноземельными ионами [8–10]. Так, например, в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{FeO}_{3-x/2}$ (A — щелочноземельный ион) в составах с $x = 0.3$ обнаружена относительно большая спонтанная намагниченность (до 2 emu/g) [9]. Согласно данным [9], эти составы сохраняют ромбоэдрическую симметрию (пространственная группа $R3c$) вплоть до $x = 0.3$, несмотря на большой уровень замещения ионов висмута. Однако в работах [10,15] показано, что составы, в которых содержание щелочноземельных ионов превышает значение $x = 0.25$, не являются ромбоэдрическими. Весьма интересные результаты были получены в [10]. Согласно [10], в кубическом $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.88}$ наложение внешнего магнитного поля ведет к появлению сегнетоэлектрической петли гистерезиса. В отсутствие поля сегнетоэлектрических свойств не наблюдалось. Авторы работы [10] объясняют такое поведение тем, что внешнее магнитное поле индуцирует в материале кристаллоструктурное превращение.

Однако спонтанная намагниченность может быть обусловлена наличием в образцах кристаллоструктурных фаз с другим типом симметрии, чем в BiFeO_3 . В этих фазах причиной слабого ферромагнетизма мо-

жет быть обычное взаимодействие типа Дзялошинского—Мория, ответственное за слабый ферромагнетизм ортоферритов. В спонтанную намагниченность также могут вносить вклад примеси, не выявленные рентгенофазовым анализом. Например, для BiFeO_3 , легированного щелочноземельными ионами, такими примесями могут быть ферримагнитные гексаферриты типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 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 180 кОе ($T = 5 \text{ K}$).

В настоящей работе сообщаются результаты структурных и магнитных исследований в больших магнитных полях нескольких серий твердых растворов типа $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$). Впервые показано, что замещение ионов висмута на щелочноземельные ионы является эффективным методом реализации слабоферромагнитного состояния в сегнетоэлектрической $R3c$ -фазе при отсутствии внешнего магнитного поля. При $x = 0.1$ в $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) наблюдалось полное разрушение пространственно модулированной магнитной структуры, что приводило к появлению однородного слабоферромагнитного состояния за счет магнитоэлектрических взаимодействий.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$; $0 \leq x \leq 0.5$) были получены из смеси простых оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении. Небольшой избыток оксида висмута (2–3 wt.%) был добавлен в исходную шихту для компенсации потерь этого элемента в процессе синтеза вследствие летучести висмута. Смешивание оксидов проводилось в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Для получения однородных по химическому составу образцов условия синтеза на воздухе варьировались в широких пределах: $T = 800\text{--}1150^\circ\text{C}$ и длительность от 10 min до 15 h. Чем больше ионов висмута замещено щелочноземельными элементами, тем выше температура синтеза. Увеличение температуры и времени синтеза способствовало химической однородности образцов. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для магнитных измерений отбирались гомогенные образцы, не содержащие примесей. Измерения намагниченности в полях до 140 кОе проведены на универсальной установке для измерения физических свойств (CRYOGENIC Ltd).

3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгенографических исследований выявили сильное влияние условий синтеза на фазовый состав

образцов. Образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$, полученные при низких температурах ($T < 900^\circ\text{C}$), в интервале концентраций $0.15 < x < 0.3$ состояли из двух перовскитных фаз: ромбоэдрической и псевдокубической. Увеличение температуры и длительности синтеза привело к резкому уменьшению концентрационного интервала сосуществования разных кристаллоструктурных фаз. Полярная сегнетоэлектрическая фаза с симметрией $R3c$ теряет устойчивость при уровне замещения $x \approx 0.2$. 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $0.25 \leq x \leq 0.4$ была уточнена в рамках тетрагональной пространственной группы $I4/mcm$. Состав $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ характеризовался орторомбическими искажениями элементарной ячейки (пространственная группа $Bmmm$). Возможно, в этом составе вакансии кислорода частично упорядочены, так как в $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$, полученном в вакууме, обнаружен дальний порядок в расположении вакансий кислорода [16]. 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. Результаты нейтронографических [15] и мессбауэровских [8,15,16] 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, поэтому реальная химическая формула — $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$.

Зависимости намагниченности от магнитного поля для $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 1, а. В полях, больших 120 кОе, для исходного BiFeO_3 наблюдалось аномальное поведение намагниченности, обусловленное переходом из модулированного антиферромагнитного состояния в слабоферромагнитное. Магнитный гистерезис указывает на фазовый переход первого рода. Поле величиной в 140 кОе мало для завершения перехода. Замещение ионов висмута на ионы кальция приводит к разрушению модулированного антиферромагнитного состояния и появлению остаточной намагниченности начиная с состава $x = 0.03$. Наибольшего значения (около 0.2 emu/g) остаточная намагниченность достигает в концентрационном интервале $0.1 < x < 0.17$. При дальнейшем увеличении содержания ионов кальция до $x = 0.2$ спонтанная намагниченность начинает уменьшаться. Магнитный гистерезис в составах с $x = 0.17$ и 0.2 наблюдается в полях, близких к 140 кОе. Это означает, что магнитного поля величиной в 140 кОе недостаточно для полной переориентации магнитных моментов вследствие очень большой величины магнитокристаллической анизотропии.

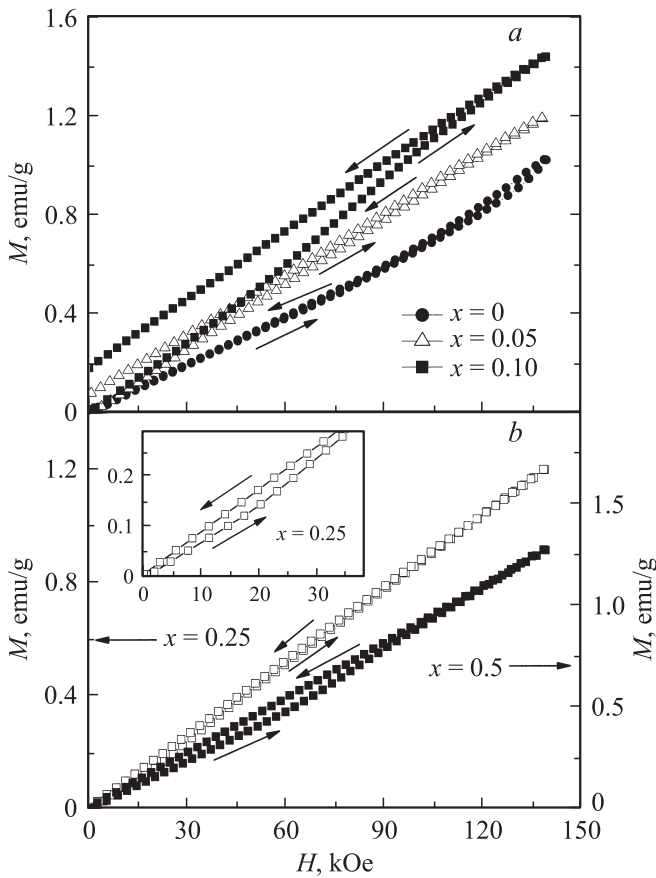


Рис. 1. Зависимость намагниченности от магнитного поля при 300 К для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$. *a*) $x = 0, 0.05, 0.1$ (пространственная группа $R3c$); *b*) $x = 0.25$ (пространственная группа $I4/mcm$) и $x = 0.5$ (пространственная группа $Bmnm$). На вставке показан гистерезис намагниченности при увеличении и уменьшении величины магнитного поля.

Принципиально другие результаты получены при измерении полевых зависимостей состава $x = 0.25$, который является псевдокубическим с очень малыми тетрагональными искажениями (рис. 1, *b*). При первом цикле измерений в этом составе также наблюдается магнитный гистерезис, т. е. кривые $M(H)$ при увеличении и уменьшении поля не совпадают. Однако спонтанная намагниченность отсутствует. При последующих циклах измерений гистерезис резко уменьшается и поведение зависимостей $M(H)$ становилось близким к линейному. Аналогичные результаты получены для твердых растворов, легированных ионами Sr^{2+} и Pb^{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 исчезла (рис. 2). Во всех псевдокубических составах ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) при первом цикле измерений наблюдался небольшой магнитный гистерезис, который становился пренебрежимо малым при последующих измерениях. Несколько отличные результаты были получены для $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.85}$,

который характеризовался заметно искаженной элементарной ячейкой (пространственная группа $P4/mmm$). Согласно работе [17], в $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ происходит упорядочение ионов бария и висмута. $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.85}$ имеет кристаллоструктурные параметры, близкие к составу $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$. Поэтому можно предположить, что в $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.85}$ происходит частичное упорядочение ионов Bi^{3+} и Ba^{2+} . На рис. 3 представлены результаты полевых зависимостей намагниченности. Из рисунка видно, что полевые зависимости намагниченности существенно нелинейные, хотя магнитного гистерезиса не наблюдалось. При повторном измерении получена хорошая воспроизводимость результатов.

Полученные нами данные магнитных измерений для составов с большим содержанием щелочноземельных

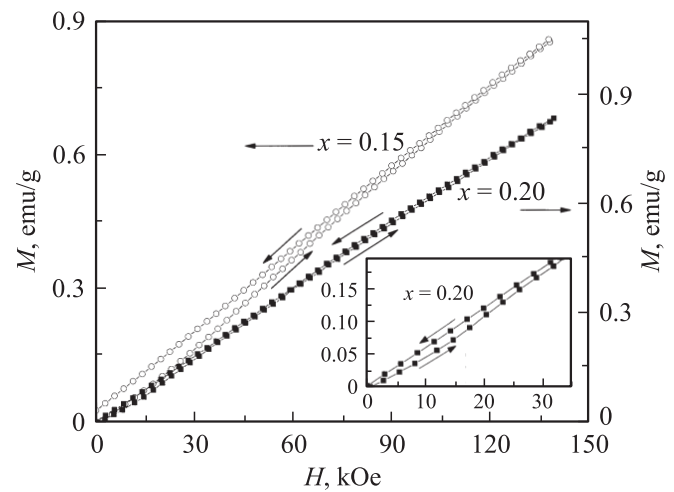


Рис. 2. Зависимость намагниченности от магнитного поля при 300 К для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0.15, 0.2$). На вставке показан гистерезис намагниченности при увеличении и уменьшении величины магнитного поля.

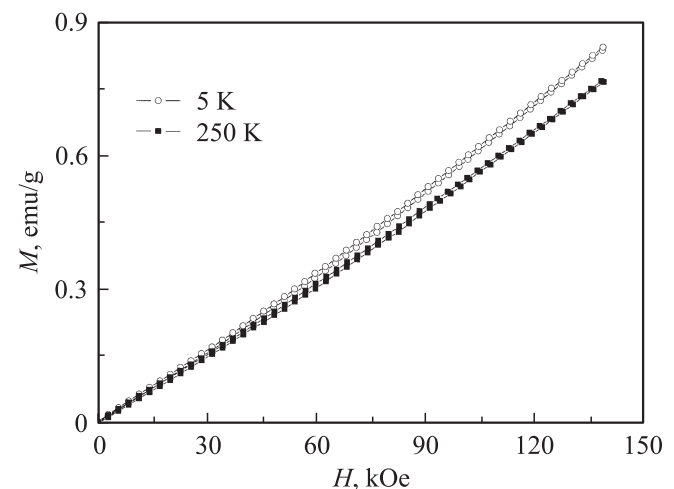


Рис. 3. Зависимость намагниченности от магнитного поля для $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.85}$ при 5 и 250 К.

ионов ($x > 0.2$) не согласуются с результатами работ [9,10]. По-видимому, спонтанная намагниченность, выявленная в образцах $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$ ($x > 0.2$) в работах [9,10], обусловлена неконтролируемыми примесями с высокой намагниченностью. Такими примесями могут быть гексаферриты, так как петли магнитного гистерезиса, полученные в этих работах имеют большое сходство с петлями гистерезиса гексаферритов типа $SrFe_{12}O_{19}$.

Нелинейная зависимость намагниченности от поля для псевдокубических составов, возможно, связана с локальной магнитной и химической неоднородностью этих составов. Действительно, согласно [16,17], в составах с концентрацией щелочноземельных ионов $x = 0.5$, возможно, происходит упорядочение вакансий кислорода ($A = Ca$) или ионов висмута и бария. По-видимому, частичное упорядочение различных ионов в кластерах псевдокубической фазы ведет к локальной неколлинеарности магнитных моментов, которая разрушается во внешнем магнитном поле. Для выявления природы этого явления необходимы дальнейшие исследования. Дипольное упорядочение в $BiFeO_3$ возникает вследствие относительного сдвига Bi^{3+} , Fe^{3+} и O^{2-} вдоль [001] оси. Ион Bi^{3+} характеризуется способностью образовывать сильно анизотропные $s-p$ -связи, тогда как для щелочноземельных ионов характерно сферическое распределение электронной плотности. Поэтому замещение ионов висмута щелочноземельными ионами, так же как и появление вакансий кислорода, должно привести к подавлению дальнего дипольного порядка, что и наблюдается вблизи $x \approx 0.2$.

4. Заключение

Следует отметить, что согласно полученным в настоящей работе данным, эффективным способом реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа $BiFeO_3$ в сегнетоэлектрической фазе с симметрией $R3c$ является замещение ионов висмута щелочноземельными ионами. В этом случае при $x \geq 0.1$ модулированная антиферромагнитная структура полностью разрушается и реализуется слабоферромагнитное состояние за счет магнитоэлектрических взаимодействий, так как обычное взаимодействие типа Дзялошинского–Мория в этой пространственной группе запрещено [18]. В слабоферромагнитной фазе разрешен линейный магнитоэлектрический эффект. При замещении ионов висмута щелочноземельными ионами компенсация заряда происходит путем образования вакансий по кислороду. В этом случае образуются пирамиды FeO_5 с низкой симметрией локального анионного окружения [15,16]. По-видимому, ионы Fe^{3+} в пирамидах FeO_5 являются источником сильной магнитной анизотропии, что приводит к эффективному разрушению пространственно модулированной магнитной структуры и возникновению слабоферромагнитного состояния за счет магнитоэлектрических взаимодействий.

Список литературы

- [1] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [2] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. Solid State Commun. **7**, 701 (1969).
- [3] I. Sosnovska, M. Loevenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. Physica B **180–181**, 117 (1992).
- [4] А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Повов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. Письма в ЖЭТФ **79**, 705 (2004).
- [5] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A.M. Bataille, A. Gukasov. Phys. Rev. Lett. **100**, 227 602 (2008).
- [6] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Science **299**, 1719 (2003).
- [7] J.R. Sahu, C.N.R. Rao. Solid State Sci. **9**, 950 (2007).
- [8] D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, A. Banerjee, S.M. Gupta, A.M. Awasthi. Appl. Phys. Lett. **91**, 202 505 (2007).
- [9] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, E.K. Selezneva, J.M. Vieira, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, A.L. Kholkin. Mater. Lett. **10**, 044 (2007).
- [10] B. Kundys, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, C. Simon. Appl. Phys. Lett. **92**, 112 905 (2008).
- [11] Sh.-T. Zhang, Yi Zhang, M.H. Lu, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, Y.-Y. Zhu, N.-B. Ming, X.Q. Pan. Appl. Phys. Lett. **88**, 162 901 (2006).
- [12] Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, Z.-Y. Shen. J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2123 (2006).
- [13] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, Z.G. Liu. Appl. Phys. Lett. **89**, 052 905 (2006).
- [14] H. Bea, M. Bides, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jacquet, K. Rode, P. Bencok, A. Barthelemy. Phys. Rev. B **74**, 020 101 (2006).
- [15] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, И.О. Прохненко, М. Копцевич, Р. Шимчак, Я. Пиетоса. ЖЭТФ **134**, 105 (2008).
- [16] C. Lepoittevin, S. Malo, N. Barrier, N. Nguyen, G. Van Tendeloo, M. Hervieu. J. Solid State Chem. **181**, 2601 (2008).
- [17] Ph. Boullay, D. Grebille, M. Hervie, B. Raveau, E. Suard. J. Solid State Chem. **147**, 450 (1999).
- [18] B. Ruetter, S. Zvyagin, A. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin, D. Viehland. Phys. Rev. B **69**, 064 114 (2004).