

05,04

Особенности эволюции магнитных свойств феррита висмута, модифицированного катионами редкоземельных элементов

© И.И. Макоед¹, А.Ф. Ревинский^{1,2}

¹ Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина, Брест, Белоруссия

² Белостокский технический университет, Белосток, Польша

E-mail: igmak2010@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2015 г.
В окончательной редакции 30 марта 2015 г.)

Экспериментально изучены зависимости магнитных свойств мультиферроиков, полученных при изовалентном замещении в BiFeO_3 катионов висмута катионами редкоземельных элементов. В приближении метода валентных связей с использованием программы SPuDS рассчитаны кристаллохимические характеристики и индексы глобальной неустойчивости образцов. На основании анализа экспериментальных и теоретических данных установлены корреляции структуры и магнитных свойств в зависимости от химического состава мультиферроиков.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований на 2011–2015 гг. „Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике“.

1. Введение

Известно [1,2], что мультиферроики — материалы с большими потенциальными возможностями использования в устройствах современной спинтроники. В ряду данных веществ особое место занимает феррит висмута BiFeO_3 (BFO), благодаря существованию в нем сегнетоэлектрической и магнитной фаз с высокими температурами упорядочения ($T_c = 1083$ К, $T_N = 673$ К) [3]. Объемные керамические образцы BFO проявляют антиферромагнитные свойства из-за существования в нем пространственной спин-модулированной структуры с периодом 0.62 нм [4,5]. При ее разрушении становится возможным возникновение слабого ферромагнитного момента и магнитоэлектрического эффекта [6].

Применяются различные методы подавления спиновой циклоиды. Одним из них является замещение катионов висмута в BFO изовалентными катионами редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом, как отмечается во многих работах [7–9], наблюдаются рост результирующего магнитного момента и усиление магнитоэлектрического взаимодействия. В то же время остается открытым вопрос о механизмах взаимосвязи между физическими свойствами катионзамещенных образцов $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ (RBFO) и индивидуальными характеристиками катионов R^{3+} . Установление причин и механизмов данной корреляции важно для осуществления целенаправленного и эффективного поиска исходных компонентов при синтезе новых материалов на основе BFO. Представляет интерес исследование магнитных свойств керамик RBFO в зависимости от степени замещения (x)

катионов Bi^{3+} катионами РЗЭ в широких интервалах температур и внешних магнитных полей.

Целью настоящей работы является исследование эволюции магнитных свойств мультиферроиков $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, $R = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er}$) в зависимости от концентраций и типов замещающих катионов РЗЭ.

2. Эксперимент

При синтезе керамик RBFO выбор в качестве замещающих элементов катионов РЗЭ обусловлен тем, что они имеют ионные радиусы, близкие по величине к радиусу замещаемого катиона Bi^{3+} (1.17 Å) [10]. Основанием для выбора катионов La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Er^{3+} послужило существенное различие величин их магнитных моментов (см. таблицу). Валентная электронная конфигурация трехвалентного катиона висмута $[\text{Xe}](4f^{14}5d^{10}6s^2)$ допускает гибридизацию $6s^2$ -электронов как с незаполненными $6p^0$ -орбиталями катиона Bi^{3+} , так и с заполненными $2p^6$ -состояниями электронов анионов кислорода O^{2-} в феррите висмута.

Образцы RBFO были получены по керамической технологии из порошков Bi_2O_3 , $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er}$) и Fe_2O_3 (химическая чистота 99.99%, Sigma Aldrich Chemicals). Методика синтеза описана в работе [9]. Высокие значения концентраций замещающих катионов приводят как к структурным переходам, так и к ухудшению условий установления дипольного упорядочения [12], поэтому были синтезированы образцы с $x \leq 0.2$. Анализ химического состава и степени

Параметры катионов R3Э

Ион	Радиус, Å [10]	Магнитный момент, μ_B [11]
La ³⁺	1.17	0
Nd ³⁺	1.12	3.62
Gd ³⁺	1.08	8.20
Dy ³⁺	1.05	10.50
Er ³⁺	1.03	9.50

однородности распределения химических элементов в образцах проводился на основании данных, полученных методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX — Energy-dispersive X-ray spectroscopy) на сканирующем электронном микроскопе (SEM, Hitachi S-3000N).

Типы и параметры кристаллических решеток определялись на основании дифрактограмм, полученных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 3М с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Полученные результаты подтверждают химическую и фазовую чистоту образцов и соответствие их составов заданным.

В большинстве известных работ экспериментально подтвержден факт сохранения ромбоэдрической ($R3c$) структуры RBFO при концентрациях R -катионов, замещающих катионы висмута, $x \leq 0.10$. Увеличение степени замещения в пределах $0.10 < x \leq 0.20$ приводит к структурным фазовым превращениям, направление которых зависит от концентраций и типов катионов редкоземельных элементов. Согласно данным [13,14], при исследуемом механизме замещения происходит переход из $R3c$ -фазы в орторомбическую ($Pnma$) фазу. При этом в интервале значений $0.10 < x < 0.15$ $R3c$ - и $Pnma$ -структуры сосуществуют, определяя тем самым магнитный порядок и зарядовое состояние материалов. В ряде работ [15,16] орторомбическая фаза RBFO рассматривается в виде $Pbnm$ -ориентации осей координат решетки, которая не является стандартной [17].

Ввиду малой чувствительности рентгенодифракционного анализа к кислороду для точного определения кристаллографических характеристик оксидов требуется проведение нейтронографических исследований с использованием синхротронного излучения. Кроме того, существенным фактором является влияние условий и режимов синтеза образцов, которые не могут быть точно соблюдены при независимых исследованиях. В связи с этим представляет интерес поиск возможностей теоретического исследования вероятных структурных превращений в системах RBFO . Подобные исследования были проведены в рамках *ab initio* подходов лишь для наиболее высокосимметричных структур с концентрациями R -катионов $x = 0, 0.25, 0.50, 1.00$ [18–20]. Для других степеней замещения *ab initio* расчеты сопряжены

с техническими сложностями, обусловленными необходимостью использования расширенных суперрешеток, содержащих большое количество атомов. В настоящей работе в рамках метода сумм валентных связей с ис-

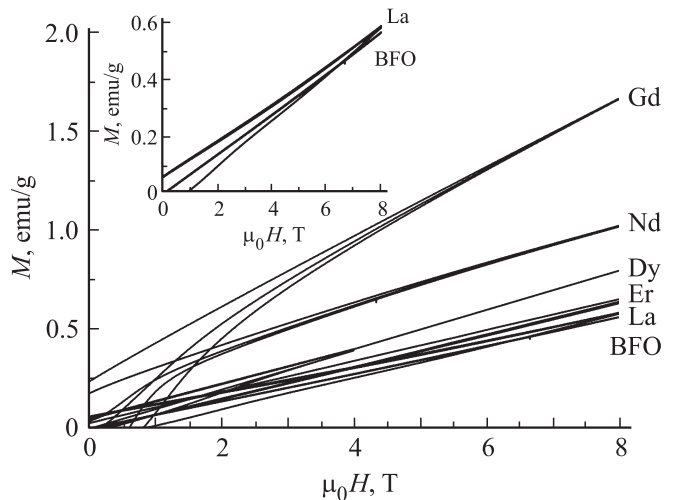


Рис. 1. Полевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов $R_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) и феррита висмута при температуре 300 К. Изображены части петель магнитного гистерезиса образцов с учетом того, что петли симметричны относительно начала отсчета. На вставке в увеличенном масштабе показаны полевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов $\text{La}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ и феррита висмута.

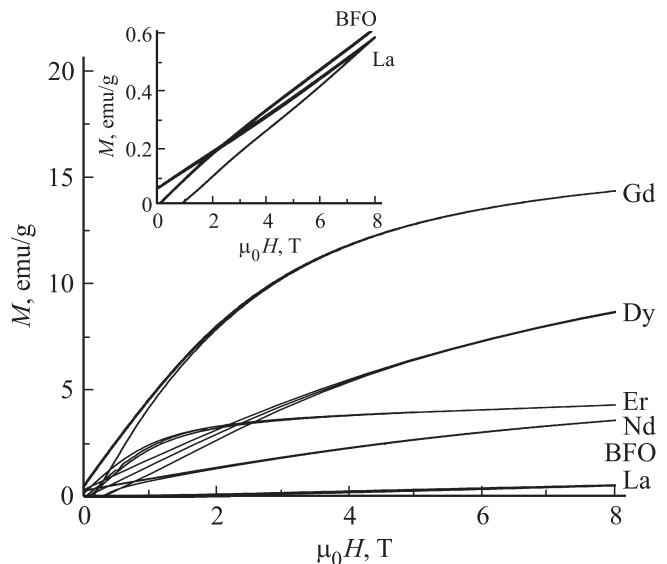


Рис. 2. Полевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов $R_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) и феррита висмута при температуре 5 К. Изображены части петель магнитного гистерезиса образцов с учетом того, что петли симметричны относительно начала отсчета. На вставке в увеличенном масштабе показаны полевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов $\text{La}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ и феррита висмута.

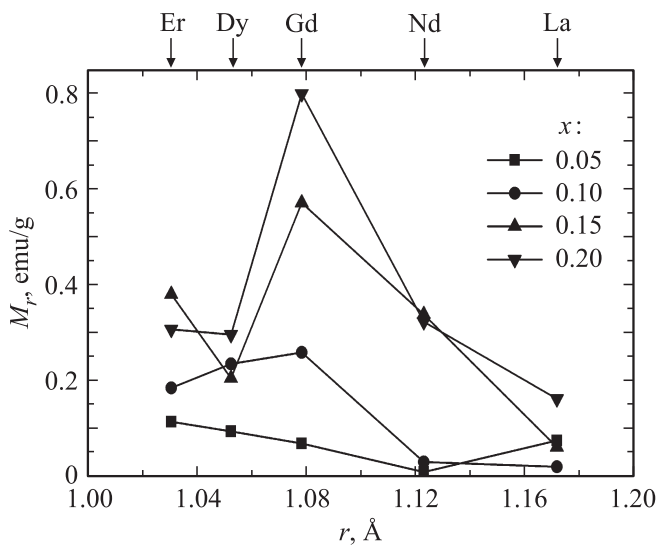


Рис. 3. Зависимости величин удельных остаточных намагниченностей M_r образцов $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ от степени и типа замещения при температуре 5 К. Линии на этом и последующих рисунках приведены для улучшения визуального восприятия.

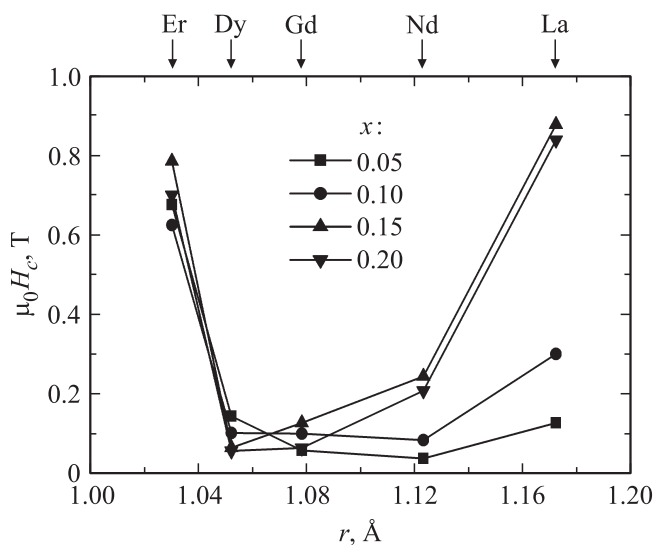


Рис. 4. Зависимости величин коэрцитивных сил $\mu_0 H_c$ образцов $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ от степени и типа замещения при температуре 5 К.

пользованием программы SPuDS [21] теоретически рассчитаны кристаллохимические характеристики образцов.

Магнитопольевые и температурные зависимости величин удельных намагниченностей образцов исследовались с использованием SQUID-магнетометра MPMS XL (Quantum design) и вибрационного магнетометра (VSM OXFORD). На рис. 1, 2 представлены полевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов системы $R_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ при температурах 300 и 5 К. Зависимости $M(\mu_0 H)$ недопированного феррита висмута практически линейные. В магнитном поле 8 Т

при температуре 5 К величина удельной намагниченности достигает 0.62 emu/g.

Введение даже небольшого количества РЗЭ изменяет магнитную структуру феррита висмута, что наблюдается на кривых намагничивания образцов. Изменение магнитных свойств обусловлено также кристаллографическими искажениями, которые вызваны различием величин ионных радиусов R^{3+} и Bi^{3+} . Вид магнитопольевых зависимостей образцов RBFO указывает на наличие слабого ферромагнитного момента. Величины удельных остаточных намагниченностей M_r зависят от типа замещающего катиона и достигают максимальных значений в образцах, содержащих 20 at.% катионов гадолиния. При увеличении температуры до 300 К величина M_r уменьшается у всех образцов RBFO. Выраженные температурные зависимости магнитных свойств материалов частично объясняются тем, что магнитное упорядочение спинов РЗЭ-катионов происходит только при низких температурах. В частности, в ортоферритах магнитное упорядочение в редкоземельной подрешетке разрушается уже при $T > 10$ К [22].

Результаты анализа влияния на магнитные свойства изоструктурных образцов RBFO магнитных моментов редкоземельных катионов $\mu(R^{3+})$ показали, что увеличение их абсолютных значений способствует росту удельных намагниченностей материалов только до определенной величины (в окрестности катиона гадолиния). Дальнейшее возрастание $\mu(R^{3+})$ сопровождается снижением величин M_r . Как видно из рис. 3 и 4, остаточные намагниченности и коэрцитивные силы в исследуемых материалах проявляют высокую чувствительность к малым изменениям состава и структуры. В отличие от величин удельных намагниченностей коэрцитивные силы в зависимости от величин радиусов R^{3+} -катионов в окрестности катиона Gd^{3+} имеют область выраженных минимальных значений. Подобное поведение концентрационных зависимостей $M_r(R^{3+})$ и $\mu_0 H_c(R^{3+})$ наблюдается и при комнатной температуре. Представляет интерес поиск корреляций выявленных особенностей поведения магнитных характеристик со структурой и составом RBFO.

3. Теоретическая часть

Известно, что значения параметров петель магнитного гистерезиса (M_r и $\mu_0 H_c$) определяются рядом физических причин, в частности величиной спонтанной намагниченности и силой взаимодействия между доменами. Стабильность магнитной структуры вещества связана со стабильностью кристаллической структуры, и характер обменных взаимодействий сильно зависит от параметров кристаллической решетки [23]. С целью выяснения физических причин возникновения обнаруженных особенностей поведения магнитных характеристик M_r и $\mu_0 H_c$, которые проявляют выраженную зависимость

от кристаллохимических параметров структур исследуемых материалов, были выполнены расчеты индекса глобальной нестабильности (ГИ — global instability index) [24]. Данная величина является полуэмпирическим параметром, характеризующим общую стабильность кристаллической решетки. Наиболее устойчивой является та структура, у которой разница d_i между суммой валентных связей и формальной валентностью i -го атома минимальна [21]. Эта разница называется фактором несоответствия d_i и может быть рассчитана по формуле

$$d_i = S_i - V_i, \quad (1)$$

где S_i — сумма валентных связей, V_i — формальная валентность.

Устойчивость структуры определяется индексом глобальной нестабильности [24,25]

$$GI = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N d_i^2}}{N}, \quad (2)$$

где N — число атомов формульной единицы. У стабильных структур значение ГИ, как правило, не превышает 0.1 valence units (единиц валентности). Структуры с величинами ГИ, превышающими 0.2 valence units, являются неустойчивыми.

В рамках ромбоэдрической ($x = 0, 0.10$) и орторомбической ($x = 0.15, 0.20$) кристаллических решеток были рассчитаны такие кристаллохимические характеристики, как величины углов $\theta(R^{3+})$ валентной связи Fe—O—Fe, значения углов наклона (tilting angle) $\varphi(R^{3+})$ октаэдров FeO_6 , значения длин связей $R—O$, $Fe—O$. Результаты расчета величин $\theta(R^{3+})$, $\varphi(R^{3+})$ и ГИ составов $R_{0.10}Bi_{0.90}FeO_3$ в зависимости от значений радиусов РЗЭ-катионов приведены на рис. 5. Для составов с катионами La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} исследованы взаимосвязи кристаллохимических характеристик со значениями коэргитивных сил и удельных остаточных намагниченностей. Видно, что характерные особенности поведения рассчитанных кристаллохимических параметров проявляют выраженные корреляции с рассмотренными выше экспериментальными данными: функция $GI(R^{3+})$ имеет область минимальных значений вблизи группы катионов Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} . Наиболее устойчивыми при концентрации замещающих катионов, равной 10 at.%, являются образцы с катионами Sm^{3+} .

Как показывают результаты расчетов, состав катионных подрешеток в значительной степени влияет на междошрещоточные $R(Bi)—O—R(Bi)$ и внутримошрещоточные $Fe—O—Fe$ обменные взаимодействия (рис. 6–8). Изменение длин связей $R—O$, $Fe—O$ и, как следствие, величин углов $Fe(4b)—O(4c)—Fe(4b)$ (в скобках указаны положения Уайкова [26]) приводит к изменению условий косвенных (через кислород) обменных антиферромагнитных взаимодействий, которые существенно сильнее

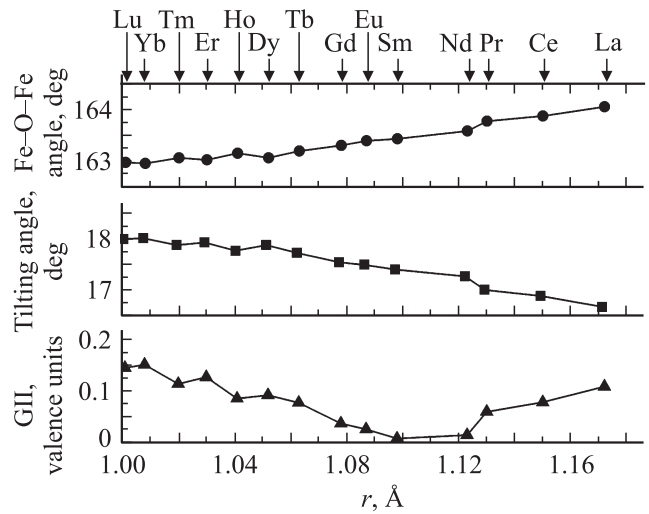


Рис. 5. Кристаллохимические параметры образцов $R_{0.10}Bi_{0.90}FeO_3$.

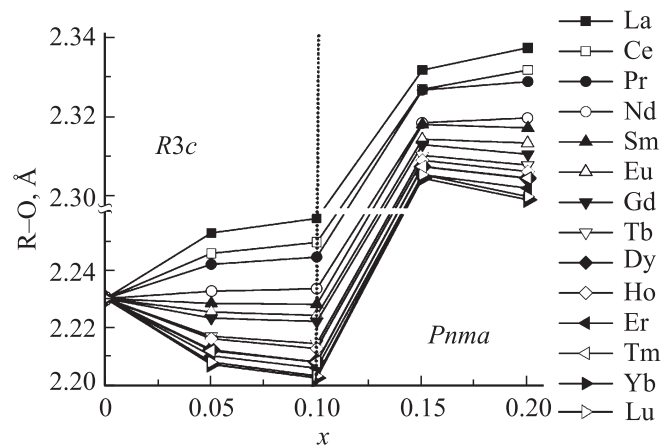


Рис. 6. Концентрационные зависимости величин длин связей $R—O$ образцов $R_xBi_{1-x}FeO_3$.

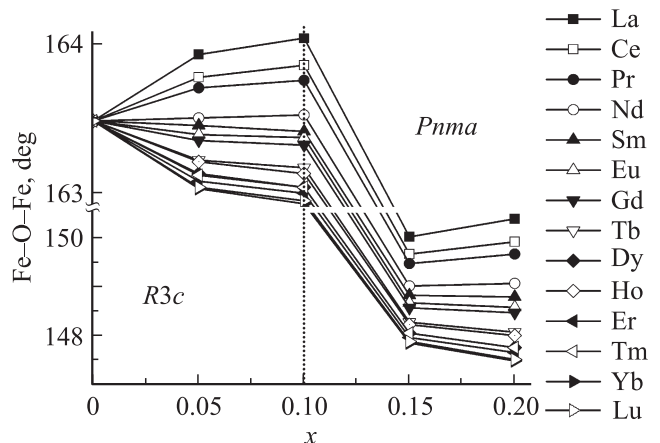


Рис. 7. Концентрационные зависимости величин углов $Fe(4b)—O(4c)—Fe(4b)$ образцов $R_xBi_{1-x}FeO_3$.

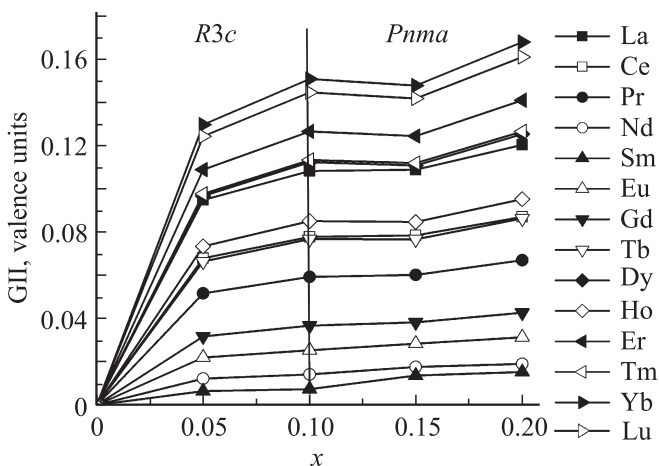


Рис. 8. Концентрационные зависимости величин индексов глобальной нестабильности образцов $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$.

прямых обменных связей $R-R$ и $R-Fe$ [27]. Искажения исходной матрицы (BFO), обусловленные размерным фактором, вызывают заметный рост величин удельных остаточных намагниченностей и уменьшение коэрцитивных сил в составах, содержащих катионы Gd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} и характеризующихся относительно высокой структурной устойчивостью. Противоположная тенденция проявляется в соединениях с катионами La^{3+} , которые обладают наиболее близким к радиусу катиона Bi^{3+} ионным радиусом и нулевым магнитным моментом. В них, а также в составах с катионами Dy^{3+} , Er^{3+} , которые обладают высокими значениями собственных магнитных моментов, замещение катионов висмута приводит к получению менее стабильных кристаллических структур.

Как видно из рис. 6 и 7, при концентрации $x = 0.10$ замещающих катионов La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+} длины связей $R-O$ и углы $\text{Fe}(4b)-O(4c)-\text{Fe}(4b)$ возрастают по сравнению с их величинами в BFO. Рассчитанные зависимости для значений углов $\text{Fe}(4b)-O(8d)-\text{Fe}(4b)$ обнаруживают практически аналогичное поведение, но их абсолютные величины примерно на 0.3–0.5% превышают значения, полученные для углов $\text{Fe}(4b)-O(4c)-\text{Fe}(4b)$. При замещении катионов висмута катионами ряда $\text{Sm}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$ наблюдается противоположная тенденция в поведении величин длин связей и углов. Подобные изменения обнаруживают и аналогичные зависимости кристаллографических характеристик, рассчитанные для составов с концентрациями $x = 0.15$, 0.20. Согласно расчетным данным, с увеличением степени замещения наблюдается рост значений индексов глобальной нестабильности RBFO по сравнению с характерным для BFO (рис. 8). Минимальным длинам связей $\text{Fe}-O$, при которых происходит наиболее сильное косвенное обменное взаимодействие, отвечают максимальные значения величин удельных остаточных намагниченностей.

4. Заключение

Изовалентное замещение катионов Bi^{3+} катионами редкоземельных элементов в феррите висмута приводит к подавлению пространственной спин-модулированной структуры и возникновению в соединениях $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$; $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) слабого ферромагнитного отклика, величина которого зависит от концентраций и типов замещающих катионов. Выявлено немонотонное поведение величин индексов глобальной нестабильности кристаллических решеток образцов в зависимости от вида и степени замещения. Результаты анализа полученных данных указывают на наличие выраженной корреляции между значениями магнитных характеристик и кристаллохимическими параметрами образцов RBFO.

Авторы выражают благодарность директору INPAC Левенского католического университета (Бельгия) В.В. Мошалкову за финансовую поддержку и предоставленную возможность измерений магнитных свойств образцов.

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Nature **442**, 17, 759 (2006).
- [2] H. Bea, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthelemy. J. Phys.: Cond. Matter. **20**, 434 221 (2008).
- [3] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [4] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. Physica B **180/181**, 117 (1992).
- [5] В.С. Покатилов, А.С. Сигов, А.О. Коновалова. Письма в ЖЭТФ **94**, 757 (2011).
- [6] M. Fiebig. J. Phys. D **38**, R123 (2005).
- [7] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **182**, 6, 594 (2012).
- [8] R. Rai, S.K. Mishra, N.K. Singh, S. Sharma, A.L. Kholkin. Curr. Appl. Phys. **11**, 508 (2011).
- [9] V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoed, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov. J. Phys. D **45**, 125 002 (2012).
- [10] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [11] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [12] И.О. Троянчук, Н.В. Терешко, М.В. Бушинский. ФТТ **51**, 4, 741 (2009).
- [13] R.C. Lennox, M.C. Price, W. Jamieson, M. Jura, A. Daoud-Aladine, C.A. Murray, C. Tang, D.C. Arnold. J. Mater. Chem. C **2**, 3345 (2014).
- [14] B. Xu, D. Wang, J. Íñiguez, L. Bellaiche. Adv. Funct. Mater. **25**, 552 (2015).
- [15] P. Suresh, S. Srinath. J. Appl. Phys. **113**, 17D920 (2013).
- [16] P. Thakura, P.A. Joy. Appl. Phys. Lett. **97**, 162 504 (2010).
- [17] А.В. Баженов, И.С. Смирнова, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, А.Б. Кулаков, И.К. Бдикин. ФТТ **42**, 1, 40 (2000).
- [18] А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, И.И. Макоед. ФТТ **56**, 9, 1739 (2014).

- [19] M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski, A. Jesierski. *Ferroelectrics* **461**, 1, 85 (2014).
- [20] H.J. Zhao, W. Ren, Y. Yang, X.M. Chen, L. Bellaiche. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 466 002 (2013).
- [21] M.W. Lufaso, P.M. Woodward. *Acta Cryst. B* **57**, 725 (2001).
- [22] И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк. *УФН* **179**, 10, 1047 (2009).
- [23] Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь. Металлургия*, М. (1968). 325 с.
- [24] A. Salinas-Sanchez, J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche, J.L. Martinez. *J. Solid State Chem.* **100**, 201 (1992).
- [25] M.W. Lufaso, P.M. Woodward. *Bond Valences Struct. Bonding* **158**, 59 (2014).
- [26] R.W.C. Wyckoff. *Crystal structure*. Wiley, N. Y. (1963). V. 1. P. 108.
- [27] A. Bombik, B. Leśniewska, J. Mayer, A.W. Pacyna. *J. Magn. Magn. Mater.* **257**, 206 (2003).