

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$)

Д. В. Карпинский^{a, б}, С. И. Латушко^{a, б}, Д. В. Желудкевич^{a, б},
В. В. Сиколенко^{a, в, 1}, М. В. Силибин^a

^a Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва

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

^в Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$), полученных методом твердофазных реакций с использованием высокого давления, исследованы с использованием методов дифракции нейтронов и рентгеновского излучения, а также методов магнитометрии. Установлено, что замещение ионов марганца ионами железа приводит к концентрационному фазовому переходу из моноклинной (пр. гр. $C2/c$) в орторомбическую (пр. гр. $Pnma$) структуру, область двухфазного структурного состояния соответствует концентрационному интервалу $0,2 \leq x \leq 0,4$. Твердые растворы с химическими составами, соответствующими морфотропной фазовой границе, характеризуются отсутствием дальнего магнитного упорядочения, при этом при температурах ниже ~ 80 К наблюдается спонтанная намагниченность, достигающая величин $\sim 10\text{--}20$ э. м. е./г при $T = 5$ К. Рассмотрена природа ферромагнитной компоненты магнитной структуры в составах с двухфазным структурным состоянием, а также взаимосвязь структурного состояния твердых растворов в области морфотропной фазовой границы и их магнитных свойств.

The crystal structure and magnetic properties of $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$) solid solutions obtained by solid-phase reactions using high pressure have been studied by neutron and X-ray diffraction, as well as by magnetometry methods. It was found that the substitution of manganese ions with iron ions leads to a concentration phase transition from a monoclinic ($C2/c$) to an orthorhombic ($Pnma$) structure, and the region of the two-phase structural state corresponds to the concentration range $0.2 \leq x \leq 0.4$. Solid solutions with chemical compositions corresponding to the morphotropic phase boundary are characterized by the absence of long-range magnetic ordering, while at temperatures below ~ 80 K, spontaneous magnetization is observed, reaching values of $\sim 10\text{--}20$ e.m.u./g at $T = 5$ K. We discuss the nature of the ferromagnetic component of the magnetic structure in compositions with a two-phase structural state, as well as the relationship between the structural state of solid solutions in the region of the morphotropic phase boundary and their magnetic properties.

PACS: 61.30.Dk; 61.30.Cz; 75.50.Dd

¹E-mail: vadim.sikolenko@jinr.int

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия наблюдается значительный интерес к сложным оксидам переходных металлов, обладающих одновременно магнитным и дипольным электрическим упорядочением. Материалы, в которых одновременно сосуществуют такие типы упорядочений, называют магнитоэлектриками, в случае если упорядочения носят обратимый характер — мультиферроиками. Наиболее известными соединениями с указанными свойствами являются феррит висмута и манганит висмута — BiFeO_3 [1, 2] и BiMnO_3 [3, 4], а также твердые растворы на их основе [5–7]. При этом в настоящее время имеется крайне мало сведений о твердых растворах $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, что в значительной степени обусловлено сложностями их получения.

Основная научная проблема, рассматриваемая при создании мультиферроиков, и в частности, твердых растворов системы $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, касается стабилизации одновременно дипольного электрического упорядочения и наличия спонтанной намагниченности. Известно, что при увеличении концентрации x в системе твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3 - (x)\text{BiMnO}_3$ происходит структурный фазовый переход из полярно активной ромбоэдрической структуры в антиполярную орторомбическую и далее в неполярную моноклинную [7], при этом магнитная структура составов претерпевает изменения от модулированной антиферромагнитной в ферромагнитную, обусловленную орбитальным упорядочением d_{z^2} орбиталей ионов Mn^{3+} . Остается открытым вопрос о взаимосвязи структурного состояния составов и их магнитных свойств, в частности возможности наличия спонтанной намагниченности в полярной ромбоэдрической и антиполярной орторомбической фазах, а также возможности формирования дальнего магнитного порядка в составах в области морфотропных фазовых границ «ромбоэдр–орторомб» и «орторомб–моноклин». В настоящей работе исследуется структурное состояние и магнитные свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с химическими составами, соответствующими морфотропной фазовой границе «орторомб–моноклин».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические составы $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$) получены из простых оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении с использованием метода твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Синтез проводился на аппарате высокого давления ленточного типа при давлении 6 ГПа и температуре около 1600 К в течение 40 мин в запаянных платиновых ампулах. После синтеза давление медленно сбрасывали до атмосферного, образцы закаливали при комнатной температуре. Кристаллическую и магнитную структуру составов анализировали с использованием данных рентгеновской дифракции, полученных на дифрактометре PanAlytical X'pert Pro. Рентгеновские данные анализировали методом Ритвельда с использованием программы FullProf. Исследования методом дифракции нейтронов проводились с использованием фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР) в интервале температур 5–300 К (ОИЯИ). Измерения намагниченности проводились с использованием универсальной измерительной установки CFMS от Cryogenic Ltd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что исходное соединение BiMnO_3 характеризуется моноклинной структурой (пространственная группа $C2/c$) с метрикой элементарной ячейки $\sqrt{b}a_p \cdot \sqrt{2}a_p \cdot \sqrt{b}a_p$ (где a_p — параметр примитивной ячейки перовскита), при замещении ионов марганца ионами железа при уровне концентрации ионов Fe в 20 мол. % наблюдается появление орторомбической фазы (пространственная группа $Pnma$) с метрикой $\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$. Концентрационный структурный фазовый переход из моноклинной в орторомбическую структуру сопровождается увеличением структурных параметров и объема элементарной ячейки. Область двухфазного структурного состояния соответствует концентрационному интервалу $0,2 \leq x \leq 0,4$, при этом при увеличении концентрации ионов железа объемная доля орторомбической фазы увеличивается от $\sim 10\%$ для состава с $x = 0,2$ до $\sim 90\%$ в составе с $x = 0,4$. Параметры элементарной ячейки у составов $x = 0,2, 0,3$ и $0,4$ в двухфазной модели приведены в таблице.

На рис. 1 приведена рентгенограмма твердого раствора $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, уточненная в двухфазной модели, предполагающей доминирующую объемную долю моноклинной фазы, характерной для исходного соединения BiMnO_3 , доля орторомбической фазы составляет $\sim 40\%$. Следует отметить, что на дифрактограммах твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x > 0$ не наблюдается дифракционных рефлексов, характерных только для моноклинной фазы (см. рис. 1, вставка), что обусловлено перекрытием позиций рефлексов, характерных для обеих рассматриваемых фаз, что затрудняет точное определение долей сосуществующих фаз. На основании анали-

Структурные параметры составов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0,2, 0,3$ и $0,4$ при комнатной температуре

| a | a_{prim} | b | b_{prim} | c | c_{prim} | Beta | V | V_{prim} | Fe-O | Fe-O-Fe |
|---|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|----------|-------------------|------|---------|
| $\text{BiMn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ ($C2/c$) | | | | | | | | | | |
| 9,5130 | 3,8836 | 5,6059 | 3,96397 | 9,7163 | 3,96666 | 108,564 | 491,4585 | 61,43231 | 2,02 | 164,5 |
| $\text{BiMn}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_3$ ($Pnma$) | | | | | | | | | | |
| 5,6602 | 4,0024 | 15,5833 | 3,89582 | 11,2287 | 3,96994 | | 990,4215 | 61,90134 | 2,03 | 164,8 |
| $\text{BiMn}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{O}_3$ ($C2/c$) | | | | | | | | | | |
| 9,5103 | 3,8825 | 5,6011 | 3,96051 | 9,7113 | 3,96462 | 108,544 | 490,6842 | 61,33552 | 2,01 | 164,3 |
| $\text{BiMn}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{O}_3$ ($Pnma$) | | | | | | | | | | |
| 5,6645 | 4,0054 | 15,5374 | 3,88435 | 11,2508 | 3,97776 | | 990,2093 | 61,88808 | 2,02 | 164,6 |
| $\text{BiMn}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_3$ ($C2/c$) | | | | | | | | | | |
| 9,4911 | 3,8746 | 5,6147 | 3,97019 | 9,6917 | 3,95662 | 108,205 | 490,6106 | 61,32632 | 1,98 | 163,5 |
| $\text{BiMn}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_3$ ($Pnma$) | | | | | | | | | | |
| 5,6409 | 3,9887 | 15,5677 | 3,89193 | 11,2291 | 3,97009 | | 986,0942 | 61,63089 | 2,01 | 163,6 |

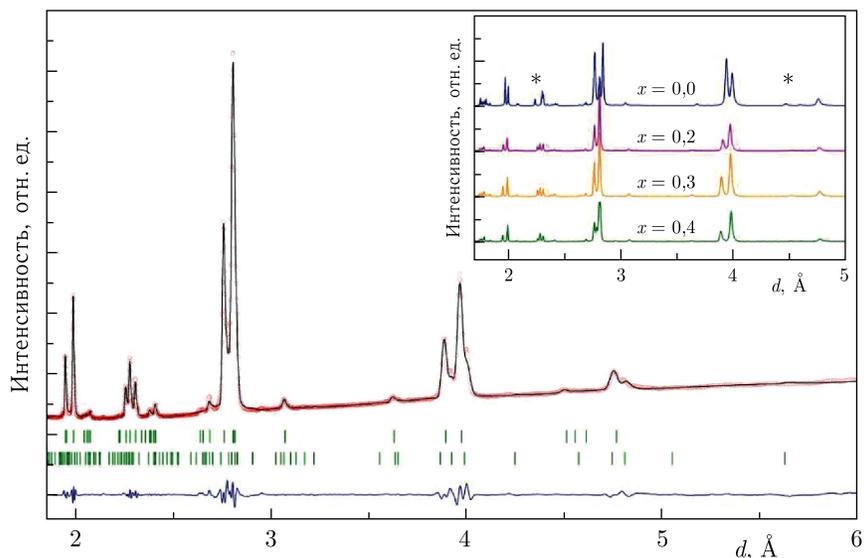


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма твердого раствора $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, уточненная в двухфазной модели: верхний ряд положений брэгговских пиков в виде штрих-диаграммы — моноклинная фаза ($C2/c$); нижний — орторомбическая фаза ($Pnma$). Вставка — концентрационная эволюция рефлексов, характерных для двух рассматриваемых фаз (* — рефлексы, характерные для моноклинной фазы)

за дифракционных данных установлено, что дальнейшее увеличение концентрации ионов железа приводит к быстрому уменьшению объемной доли моноклинной фазы, состав $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ характеризуется практически однофазным структурным состоянием с орторомбическим типом искажений элементарной ячейки. Указанный концентрационный фазовый переход сопровождается постепенным уменьшением параметров элементарной ячейки, что указывает на формирование непрерывного ряда твердых растворов во всем исследованном диапазоне концентраций, что согласуется с результатами, представленными в литературе [5, 8].

Нейтронogramмы составов, полученные в интервале температур 5–300 К, позволили установить температурные изменения структурных параметров твердых растворов с $x = 0,2, 0,3, 0,4$. Установлено, что объемные доли сосуществующих структурных фаз всех рассматриваемых составов практически не изменяются в исследуемом диапазоне температур. При понижении температуры наблюдается монотонное уменьшение параметров элементарных ячеек соответствующих структурных фаз, при этом длины связей $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O}$ в моноклинной фазе указывают на сохранение орбитального упорядочения ионов марганца во всем исследуемом диапазоне температур (разность длин связей $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O}$ в кислородном октаэдре $\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_6$ составляет $\sim 15\%$).

Магнитная структура и свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Известно, что исходный состав BiMnO_3 характеризуется ферромагнитным состоянием, сформированным орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} . Электронная конфигурация $3d^4$ ионов Mn^{3+} приводит к появлению эффекта Яна–Теллера, ионы Mn^{3+} с электронной конфигурацией $3d^4$ являются ян-теллер-активными, что предполагает рас-

щепление энергетического уровня e_g (орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}). Наличие орбитального упорядочения в данном случае заключается в том, что наполовину заполненная орбиталь d_{z^2} одного иона Mn^{3+} направлена в сторону пустой орбитали $d_{x^2-y^2}$ соседнего иона Mn^{3+} . Согласно правилам Гуденафа–Канамори–Андерсена [9] происходит формирование положительного обменного взаимодействия между соседними ионами марганца и, как следствие, — появление дальнего ферромагнитного порядка. Температура фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние исходного твердого раствора $ViMnO_3$ составляет $T_C \sim 100$ К, что согласуется с данными, имеющимися в литературе [8].

Магнитная структура твердых растворов $ViMn_{1-x}Fe_xO_3$ заметно изменяется при увеличении концентрации ионов железа, что обусловлено, с одной стороны, разрушением магнитоактивными ионами Fe^{3+} ферромагнитной структуры, сформированной ионами Mn^{3+} , а с другой — изменением структурного состояния твердых растворов. В частности, увеличение концентрации ионов Fe приводит к частичному разрушению орбитального порядка ионов Mn^{3+} , что приводит к значительному уменьшению намагниченности. Следует отметить, что уменьшение намагниченности носит нелинейный характер. Так, замещение 20% ионов железа приводит к уменьшению значения спонтанной намагниченности от $M_S \sim 45$ э. м. е./г в исходном $ViMnO_3$ до 26 э. м. е./г в $ViMn_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ при $T = 5$ К. Увеличение концентрации ионов железа до 40% приводит к уменьшению спонтанной намагниченности до ~ 10 э. м. е./г (рис. 2). При этом полевые зависимости намагниченности всех составов демонстрируют отчетливый гистерезис при температуре 5 К. Значение коэрцитивной силы для твердых растворов с $x = 0$ и 0,2 составляет менее 0,01 Тл, что характерно для магнитомягких материалов, увеличение концентрации ионов железа приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, для составов $x = 0,3$ и 0,4 $H_C \approx 0,2$ Тл при температуре 5 К, что свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии твердых растворов.

Температурные зависимости намагниченности (см. рис. 2, вставка) указывают на уменьшение температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние с увеличением концентрации ионов железа. При этом для состава с $x = 0,4$ наблюдается некоторое увеличение температуры магнитного перехода, что, вероятно, обусловлено формированием магнитного нового упорядочения, обусловленного взаимодействием между ионами Fe^{3+} . Следует отметить, что структурное состояние твердого раствора с $x = 0,4$ характеризуется доминирующей орторомбической фазой, что предполагает практически полное отсутствие орбитального упорядочения ионов Mn^{3+} , а дополнительная ферромагнитная компонента в магнитной системе может быть обусловлена неколлинеарной антиферромагнитной фазой, сформированной ионами Fe^{3+} ввиду взаимодействия Дзялошинского–Мория. При этом антиферромагнитная структура имеет локальный характер, так как не детектируется на магнитных нейтронограммах [10].

Анализ магнитной структуры твердых растворов $ViMn_{1-x}Fe_xO_3$, проведенный методом магнитной нейтронографии, указывает на разрушение орбитального порядка по мере увеличения концентрации ионов железа, при этом для состава с $x = 0,4$ при низких температурах наблюдается гистерезисная петля, характерная для ферромагнитного упорядочения. Анализ нейтронограмм, полученных для твердого раствора $ViMn_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, указывает на отсутствие систематического увеличения интенсивности рефлексов, характерных для ферромагнитной либо антиферромагнитной структуры (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют об отсутствии магнитного упорядо-

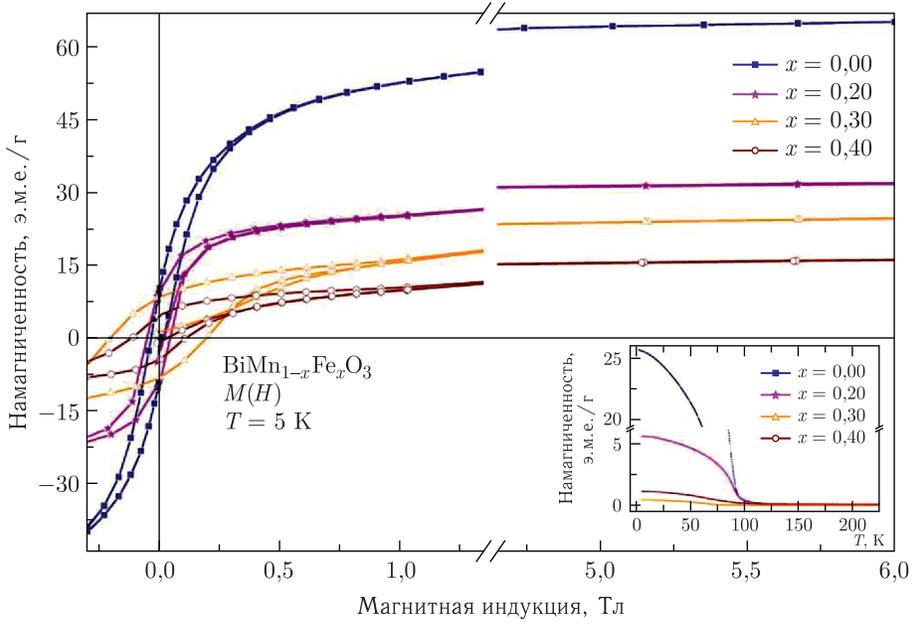


Рис. 2. Изотермические кривые намагниченности твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$ при температуре $T = 5 \text{ K}$. Вставка — температурные зависимости намагниченности, полученные в режиме охлаждения в поле (FC) 100 Э

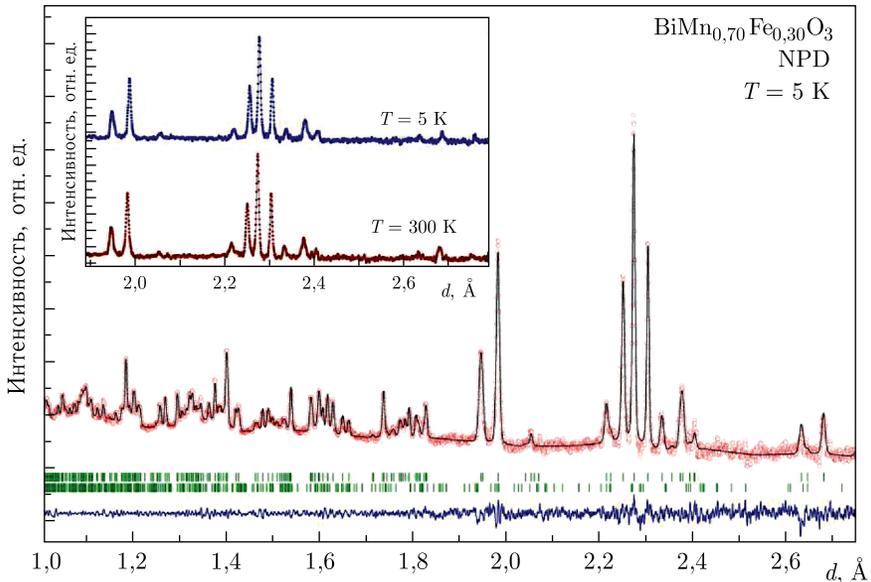


Рис. 3. Нейтронограмма состава $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ при температурах $T = 5 \text{ K}$, уточненная в двухфазной модели (пр. гр. $C2/c$ и $Pnma$). На вставке приведены нейтронограммы, полученные при $T = 5 \text{ K}$ и 300 K

чения дальнего порядка, структурное состояние состава также остается стабильным с диапазоне температур 5–300 К. При этом ферромагнитная компонента, обнаруженная в составе методами магнитометрии, скорее всего, обусловлена ближним ферромагнитным порядком, а магнитная структура состава характерна для спинового стекла. Величина спонтанной намагниченности составов с $x = 0,3$ и $0,4$ согласуется с моделью, в которой ферромагнитная компонента обусловлена частично сохранившимся орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} , характерным для исходного состава $BiMnO_3$, а также ферромагнитной компонентой, обусловленной слабым ферромагнетизмом, сформированным взаимодействиями между ионами Fe^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов $BiMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x \leq 0,4$). Установлено, что увеличение концентрации ионов-заместителей вызывает фазовый переход из моноклинной структуры в орторомбическую. Твердые растворы с $0,2 \leq x \leq 0,4$ соответствуют области морфотропной фазовой границы «орторомб–моноклин». Увеличение концентрации ионов железа в системе твердых растворов $BiMn_{1-x}Fe_xO_3$ приводит к разрушению дальнего ферромагнитного упорядочения. Магнитная структура составов с $x = 0,3$ и $0,4$ характеризуется отсутствием ферромагнитной структуры дальнего порядка, а ферромагнитная компонента, наблюдаемая при низких температурах, обусловлена магнитным вкладом от частично сохранившегося орбитального упорядочения ионов Mn^{3+} , при этом существует неколлинеарная антиферромагнитная компонента ближнего порядка, сформированная ионами Fe^{3+} , что также вносит вклад в спонтанную намагниченность ввиду наличия взаимодействия Дзялошинского–Мория.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 23-19-00347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banoth P., Sohan A., Kandula C., Kollu P.* Structural, Dielectric, Magnetic, and Ferroelectric Properties of Bismuth Ferrite ($BiFeO_3$) Synthesized by a Solvothermal Process Using Examine-tylenetetramine (HMTA) as Precipitating Agent // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 32817.
2. *Catalan G., Scott J.F.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2463.
3. *Karpinsky D.V., Silibin M.V., Zhaludkevich D.V., Latushka S.I., Sikolenko V.V., Töb-bens D.M., Sheptyakov D., Khomchenko V.A., Belik A.A.* Crystal and Magnetic Structure Transitions in $BiMnO_{3+d}$ Ceramics Driven by Cation Vacancies and Temperature // *Materials.* 2021. V. 14. P. 5805.
4. *Belik A.A.* Structural, Magnetic and Dielectrical Properties of Solid Solutions between $BiMnO_3$ and $YMnO_3$ // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 246. P. 8.
5. *Belik A.A.* Origin of Magnetization Reversal and Exchange Bias Phenomena in Solid Solutions of $BiFeO_3$ – $BiMnO_3$: Intrinsic or Extrinsic? // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 2015.
6. *Belik A.A., Takayama-Muromachi E.* Effects of Isovalent Substitution in the Manganese Sublattice on Magnetic, Thermal and Structural Properties of $BiMnO_3$: $BiMn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$) // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 5585.

7. Karpinsky D. V., Silibin M. V., Latushka S. I., Zhaludkevich D. V., Sikolenko V. V., Al-Ghamdi H., Almuqrin A. H., Sayyed M. I., Belik A. A. Structural and Magnetic Phase Transitions in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ Solid Solution Driven by Temperature // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 1565.
8. Azuma M., Kanda H., Belik A. A., Shimakawa Y., Takano M. Magnetic and Structural Properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. 1177.
9. Goodenough J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO_3] // *Phys. Rev.* 1955. V. 100. P. 564.
10. Ederer C., Spaldin N. A. Weak Ferromagnetism and Magnetoelectric Coupling in Bismuth Ferrite // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 060401.

Получено 20 июля 2024 г.