

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

И. О. Троянчук^{a}, Д. В. Карпинский^{a**}, М. В. Бушинский^a, О. Прохненко^b,
М. Копцевич^{c***}, Р. Шимчак^{d***}, Я. Пиетоса^{d***}*

^a *Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Беларусь*

^b *Hann Maitner Institute
D-14109, Berlin, Germany*

^c *Institute of Electronic Materials Technology
PL-01-919, Warsaw, Poland*

^d *Institute of Physics, Polish Academy of Sciences
PL-02-668, Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 21 декабря 2007 г.

Получены системы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ (I) и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (II) и проведено исследование их свойств методами нейтронографии, мессбауэровской спектроскопии, выполнены измерения намагниченности и диэлектрической проницаемости. Показано, что с увеличением концентрации ионов кальция в системе I при $x > 0.2$ ромбоэдрические искажения элементарной ячейки (пространственная группа $R3c$) сменяются на тетрагональные (пространственная группа $I4/mcm$), тогда как в системе II при $x > 0.2$ ромбоэдрические искажения переходят в орторомбические (пространственная группа $Pnma$). Расчет кристаллической структуры выявил сильную анизотропию колебаний ионов Bi и O в составах I. Системы I и II характеризуются антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов G-типа. В системе II выявлена спонтанная намагниченность, обусловленная взаимодействием Дзялошинского – Мориа. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, ионы железа составов I и II находятся в трехвалентном состоянии, компенсация заряда происходит за счет образования вакансий по кислороду. Диэлектрическая проницаемость возрастает с ростом содержания кальция.

PACS: 75.50.Ee, 75.50.Vv, 77.84.Bw

1. ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики, т. е. материалы, в которых сочетаются как ферромагнитные, так и сегнетоэлектрические свойства, представляют большой интерес для применений в датчиках различного типа, устройствах хранения и обработки информации, быстроразвивающейся спинтронике [1–3]. К сожалению, магнитоэлектрический эффект в большинстве известных мультиферроиков слишком мал для использования в практических целях. Поэтому улуч-

шение магнитных свойств без одновременного ухудшения сегнетоэлектрических характеристик является основной задачей в материаловедении мультиферроиков. BiFeO_3 — одно из немногих соединений, которое имеет упорядочение двух типов: G-тип антиферромагнитного дальнего порядка ниже $T_N = 643$ К [4] и электрический дипольный порядок ниже $T = 1103$ К [5]. Однако магнитная структура BiFeO_3 модифицируется в циклоиду с периодом 62 нм вследствие специфики характера химической связи ионов [6–9]. Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризуется пространственной группой $R3c$, которая допускает существование слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического

*E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

**E-mail: karpinsky@ifftp.bas-net.by

***M. Kopcevicz, R. Szymczak, J. Pietosa

эффекта; однако эти явления не реализуются в объемных образцах BiFeO_3 вследствие необычной магнитной структуры. Имеется ряд сообщений о том, что в тонких пленках на основе BiFeO_3 возможно получение значительной величины магнитоэлектрического эффекта вследствие напряжений и особой роли поверхности [10–12]. Магнитные свойства объемных образцов улучшают путем допирования BiFeO_3 редкоземельными ионами, марганцем или ниобием [12–16]. Весьма перспективны твердые растворы типа $\text{BiFeO}_3\text{--PbTiO}_3$ с частичным замещением ионов Bi^{3+} на La^{3+} и/или Fe^{3+} на Ga^{3+} [17–20]. Недавно появились сообщения о получении твердых растворов типа $\text{BiFeO}_3\text{--AFeO}_3$, где А — Са, Sr, Ва, Рb [21–23]. Согласно работе [21], в некоторых из этих твердых растворов в довольно широком концентрационном интервале сосуществуют спонтанная намагниченность и поляризация. В BiFeO_3 , допированном щелочноземельными ионами, обнаружена довольно высокая ионная проводимость, которая сочетается с хорошими каталитическими свойствами поверхности, что делает эти материалы весьма перспективными для разработки газовых мембран [23]. Однако кристаллическая структура этих материалов очень слабо исследована, что затрудняет интерпретацию результатов электрофизических изменений. Отметим, что в этих системах могут образовываться фазы с высокой величиной намагниченности, что обусловлено формированием включений близких по составу к гексаферритам типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Очень малое количество этих примесных фаз может привести к появлению относительно большой величины намагниченности. В настоящей работе проведено исследование магнитных свойств, кристаллической и магнитной структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Система твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ нами была получена впервые.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.5$) были получены из простых оксидов и карбонатов Bi_2O_3 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении и смешанных в течение 40 мин в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Температура синтеза изменялась от 870°C до 1060°C ($x = 0.4$) с увеличением содержания кальция. Образцы помещались в разогретую печь и закачивались с температуры, при которой

происходил синтез на воздухе, после выдержки в печи в течение 15 мин. Для улучшения химической однородности некоторые составы были отожжены на воздухе в течение 24 ч с последующей закалкой. Чтобы исключить влияние на результаты измерений потери ионов висмута после отжига, поверхностный слой образцов удалялся. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием K_α -излучения Си. В образцах с небольшим содержанием ионов кальция, кроме основной перовскитной фазы, были зафиксированы следы примесей, однако общее их содержание не превышало 3%.

Мессбауэровские измерения были выполнены на стандартном спектрометре постоянного ускорения с источником ^{57}Co в Rh-матрице. Спектры регистрировались в геометрии пропускания при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры уточнялись с использованием программы NORMOS. Для измерений использовались образцы с естественным содержанием изотопа железа ^{57}Fe . Все изомерные смещения были приведены к эталону $\alpha\text{-Fe}$.

Нейтроннографические измерения выполнены с помощью порошкового нейтронного спектрометра высокого разрешения E9 (FIREPOD) на исследовательском реакторе BER II в Берлинском нейтроннографическом центре (BENSIC) Института Хана-Мейтнер (НМИ), Берлин. Длина волны нейтронов составляла $\lambda = 1.797 \text{ \AA}$ (рефлекс (511) вертикально фокусирующего монохроматора Ge), с коллимацией $\alpha_1 = 10'$ (входной коллиматор), $\alpha_2 = 20'$ (второй коллиматор после монохроматора) и 64 $10'$ -коллиматоров перед 64 однодетекторными трубками ^3He . Порошковые образцы размещались в цилиндрических ванадиевых контейнерах диаметром 8 мм. Нейтронограммы регистрировались в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 150^\circ$. Нейтронограммы и рентгенограммы рассчитывались по методу Ритвельда с использованием программы FullProf.

Измерения намагниченности выполнены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5 и вибрационного магнитометра Q-2001 в интервале температур 5–300 К и в полях до 5 Тл.

3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Спектры всех образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, полученные при комнатной температуре, состоят из уширенных линий (ширины линий, вычисленные из уточнения с варьируемыми параметрами, были около 0.5 мм/с).

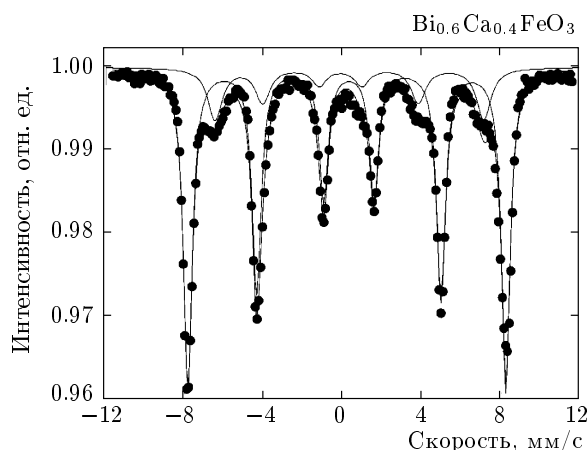


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ при $T = 293$ К

Спектр $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ был уточнен как состоящий из секстета со сверхтонким полем $H = 49.7$ Тл и малой квадрупольной компонентой $\text{QUA} \approx 0.02$ мм/с, что превышает погрешность измерений. В спектре присутствует очень малая немагнитная компонента — квадрупольный дублет с $\text{QS} \approx 0.4$ мм/с и изомерным сдвигом $\text{IS} = +0.33$ мм/с. Спектральный вклад составляет около 2%.

Спектр $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ был рассчитан в двух различных вариантах с почти одинаковой достоверностью расчета.

В первом варианте спектр состоит из двух секстетов: первый с $H_1 = 50$ Тл, $\text{QUA} = 0.0$ мм/с, $\text{IS} = +0.38$ мм/с, спектральный вклад около 68%; второй с $H_2 = 48$ Тл, $\text{QUA} \approx 0.0$ мм/с, $\text{IS} \approx +0.36$ мм/с, спектральный вклад около 32%.

Во втором варианте спектр состоит из двух секстетов, но с другими параметрами: первый с $H_1 = 49.7$ Тл, $\text{QUA} = 0.0$ мм/с, $\text{IS} = 0.38$ мм/с, спектральный вес около 92%, второй — с $H_2 = 44$ Тл, $\text{QUA} \approx +0.6$ мм/с, $\text{IS} = +0.33$ мм/с со спектральным вкладом 8%.

Главным различием в этих расчетах является QUA -компонента в секстете H_2 . В первом расчете она была равна нулю, тогда как во втором расчете эта компонента весьма велика. Фактор достоверности χ^2 для обоих расчетов приблизительно одинаков, поэтому необходимы дополнительные сведения для определения правильной модели.

Спектр $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ был уточнен с помощью двух секстетов: первый с $H_1 = 50$ Тл, $\text{QUA} = -0.09$ мм/с, $\text{IS} \approx +0.36$ мм/с и спектральным весом 80%; второй — с $H_2 \approx 42$ Тл,

$\text{QUA} \approx +0.44$ мм/с, $\text{IS} \approx +0.21$ мм/с и спектральным вкладом 20% (рис. 1).

Для всех образцов изомерные смещения (IS), полученные из расчета, характерны для ионов железа, находящихся в трехвалентном состоянии, поэтому реальная химическая формула твердых растворов близка к выражению $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$.

4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Уточнение параметров кристаллической структуры образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ проводилось на основании данных дифракции нейтронов и рентгеновского излучения. Наилучшие факторы достоверности при расчете рентгенограмм составов $x = 0.1, 0.17, 0.2$ были получены в модели, предполагающей ромбоэдрический тип искажений элементарной ячейки твердых растворов, что подтверждается наличием характерного рефлекса вблизи $\alpha = 38^\circ$ (в пространственной группе $R\bar{3}c$ рефлекс индцирован (113)). При увеличении концентрации ионов кальция величина ромбоэдрических искажений уменьшается и соответствующий угол α в ромбоэдрической установке группы $R\bar{3}c$, характеризующий величину искажений для составов $x = 0.1, 0.17, 0.2$, составляет соответственно $59.35^\circ, 59.92^\circ$ и 59.94° . Данные, полученные для состава $x = 0.2$ методом дифракции нейтронов, хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки, вычисленными на основании рентгенографических экспериментов. Результаты уточнения параметров решетки составов приведены в табл. 1. Выбор пространственной группы был сделан исходя из результатов нейтронографических исследований. Анализ данных, полученных методом дифракции нейтронов при температуре 293 К для состава $x = 0.2$, показал, что наилучшие факторы достоверности при уточнении кристаллической структуры достигаются с использованием пространственной группы $R\bar{3}c$, как и в случае исходного соединения BiFeO_3 (рис. 2). Выбор пространственной группы с отсутствием центра симметрии согласуется с наличием сегнетоэлектрических свойств при $x \leq 0.2$ [21]. Уточнение кристаллической структуры для данного состава при температуре 2 К проводилось также с использованием нескольких пространственных групп, однако наилучшие факторы достоверности были получены с применением группы $R\bar{3}c$. Параметры кристаллической структуры приведены в табл. 1.

При увеличении содержания ионов кальция

Таблица 1. Параметры кристаллической и магнитной структур, полученные уточнением по методу Ритвельда для $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($T = 290$ К)

Состав	$\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	$\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$
Пространственная группа	$R\bar{3}c$	$I4/mcm$
a , Å, c , Å, объем, Å ³	5.5425(2), 13.5679(3), 60.16(1)	5.5284(5), 7.8165(4), 59.72(2)
Координаты атомов:		
Bi/Ca	6a (0, 0, 0)	(4b) (0, 0.5, 0.25)
Fe	6a (0, 0, 0.25067)	(4c) (0, 0, 0)
O(1)	18b (0.4437, -0.01545, 1.01006)	(4a) (0, 0, 0.25)
O(2)	—	(8h) (0.25, 0.75, 0)
Fe–O(1), Å	1.99(6), 1.97(5)	1.95(4)
Fe–O(2), Å	—	1.95(4)
Fe–O(1/2)–Fe	162.00°(3)	180.00°
Факторы достоверности		
R_p (%) / R_{wp} (%)	15.6/14.5	17.0/16.0
χ^2	4.43	7.74
R_{Bragg} , %	4.47	6.77
Магнитный R -фактор	11.3	15.5

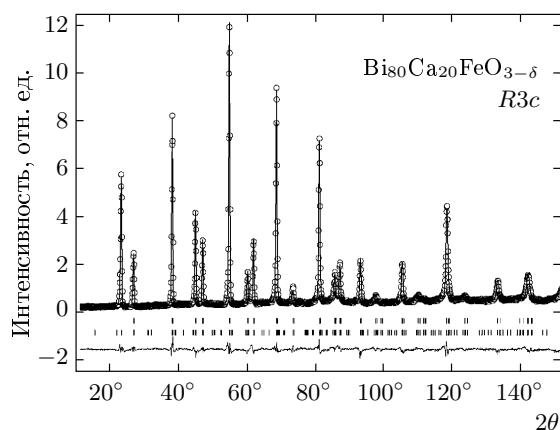


Рис. 2. Расчетный и измеренный профили нейтрограмм образца $x = 0.2$ при $T = 293$ К

наблюдается практически монотонное уменьшение объема элементарной ячейки при концентрациях $x \leq 0.2$, величины объемов элементарных ячеек составов с большей концентрацией ионов кальция отклоняются от указанной зависимости, что вероятно, обусловлено концентрационным структурным фазовым переходом. Наряду с исчезновением

рефлексов, соответствующих ромбоэдрическим искажениям, на рентгенограмме состава $x = 0.25$ появляется расщепление рефлекса, находящегося вблизи угла 46° , что указывает на тетрагональный тип искажений элементарной ячейки (см. вставку на рис. 3). На дальних углах также наблюдаются расщепления рефлексов, характерные для тетрагональных искажений, величина искажений очень мала и параметры ячейки представлены в псевдокубическом базисе с использованием примитивной ячейки (см. табл. 1). При уточнении параметров элементарной ячейки использовались пространственные группы $P4mm$, $P4/mmm$ и некоторые другие, однако на основании результатов рентгеновской дифракции сделать выбор в пользу какой-либо из рассматриваемых групп затруднительно.

Наилучшие факторы достоверности при уточнении кристаллической структуры состава $x = 0.4$ на основании нейтронографических данных были получены с использованием объемноцентрированной тетрагональной группы $I4/mcm$, обладающей центром инверсии, в то время как варианты уточнения структуры в ромбоэдрических пространственных группах $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}c$ характеризуются худшим параметром достоверности χ^2 . Параметры элементар-

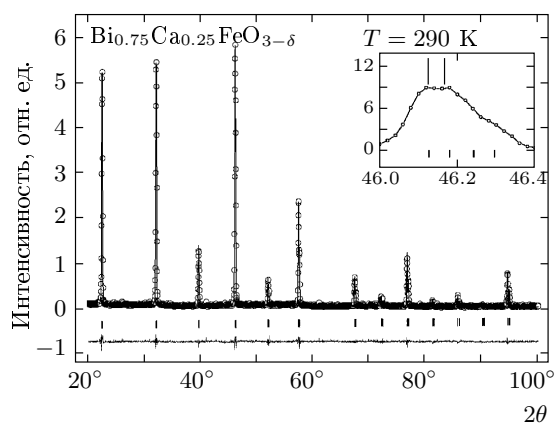


Рис. 3. Рентгенограммы частично текстурированного образца $x = 0.25$. На вставке показано расщепление рефлекса вблизи угла 46°

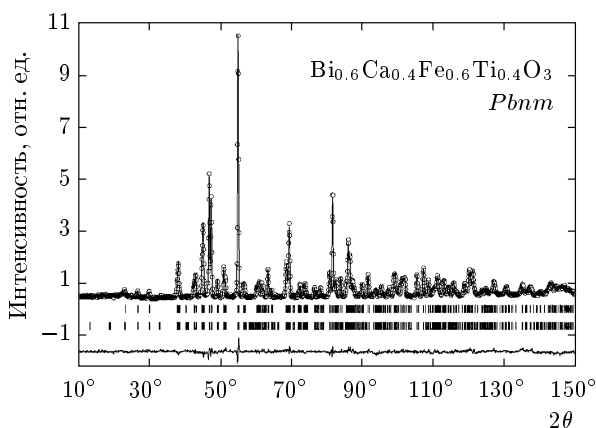


Рис. 4. Рассчитанный и измеренный профили нейтронограммы образца $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ при $T = 293 \text{ K}$

ной ячейки этого состава описываются выражением $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$, тогда как в случае ромбоэдрических искажений — выражением $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$.

Анализ данных по дифракции нейтронов выявил большую величину и значительную анизотропию колебаний ионов. Для состава $x = 0.2$ наиболее чувствительные рефлексы к анизотропному смещению атомов — (220) и (024) (в соответствующих отражающих плоскостях кристалла находятся в основном только ионы кислорода). Наибольшая анизотропия колебаний ионов висмута и кальция обнаружена в плоскости xy , тогда как для ионов кислорода — вдоль оси z . Для исходного соединения BiFeO_3 наблюдается [6] наличие значительного анизотропного смещения ионов.

Для состава $x = 0.4$ величины анизотропного смещения ионов несколько отличаются от параметров, полученных для состава $x = 0.2$. Смещение ионов кислорода, находящихся в позиции $4a$, происходит преимущественно в плоскости xy , а ионов кислорода в позиции $8h$ — вдоль оси z . Колебания ионов висмута и кальция происходят в основном в плоскости xy . Как и в случае $x = 0.2$, наиболее сильное затухание рефлексов наблюдается в отражающих плоскостях кристалла, содержащих преимущественно ионы кислорода — (400), (224), (404) и др. Следует отметить, что характер колебаний ионов железа для составов $x = 0.2$ и $x = 0.4$ может быть удовлетворительно описан в модели изотропных температурных факторов.

Магнитная структура составов $x = 0.2$ и $x = 0.4$ описывается, как и в BiFeO_3 , сверхструктурой типа $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p$. Это соответствует антиферромагнитному упорядочению G -типа. Вычисленный на основании нейтронографических данных магнитный момент, приходящийся на ион железа, при комнатной температуре составляет около $3.7\mu_B$. Такое значение магнитного момента обнаружено и в исходном BiFeO_3 [8, 9]. Величина магнитного момента несколько ниже теоретически оцененного, что обусловлено, вероятно, значительной ковалентной составляющей в химической связи ионов железа и висмута.

5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Составы серии II были исследованы методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре, состав $x = 0.4$ дополнительно исследован методом дифракции нейтронов высокого разрешения. Уточнение параметров элементарной ячейки составов $x \leq 0.15$ проведено в пространственной группе $R3c$, в которой кристаллизуется BiFeO_3 . В составах $0.2 \leq x \leq 0.4$ появляются дополнительные рефлексы, соответствующие структурному типу $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, что характерно для орторомбических искажений элементарной ячейки. Хорошие факторы достоверности были получены при уточнении кристаллической структуры состава $x = 0.4$ на основе данных нейтронографии в рамках пространственной группы $Pbnm$ (рис. 4).

В табл. 2 представлены результаты уточнения кристаллической структуры состава $x = 0.4$: параметры элементарной ячейки, координаты ионов,

Таблица 2. Параметры кристаллической и магнитной структур, полученные уточнением по методу Ритвельда для $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ($T = 293 \text{ K}$)

Пространственная группа	$Pbnm$
$a, \text{Å}, b, \text{Å}, c, \text{Å}, \text{объем}, \text{Å}^3$	5.4508(1), 5.5486(8), 7.7796(3), 58.82(3)
Координаты атомов	
Bi/Ca (4c):	(0.9965, 0.0408, 0.25)
Fe/Ti (4b):	(0, 0.5, 0)
O(1) (4c):	(0.0769, 0.4778, 0.25)
O(2) (8d):	(0.7060, 0.2938, 0.0393)
Fe/Ti–O(1), Å	1.99(1)
Fe/Ti–O(2), Å	2.00(1), 1.99(1)
Fe/Ti–O(1/2)–Fe/Ti	154.68°(3), 153.47°(8)
Факторы достоверности	
$R_p(\%)/R_{wp}(\%)$	14.4/13.5
χ^2	2.49
$R_{Bragg}, \%$	7.68
Магнитный R-фактор	25.8

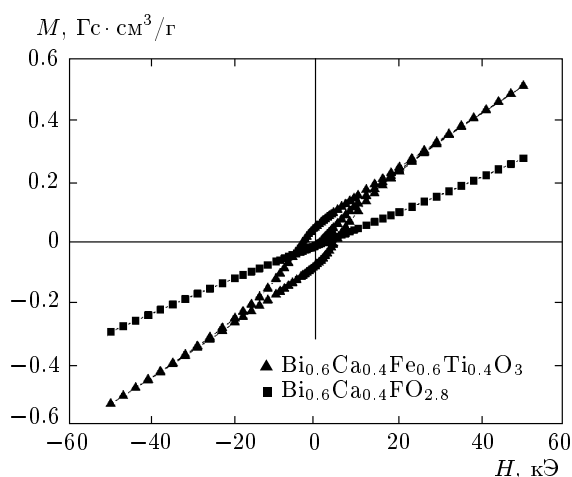


Рис. 5. Петли гистерезиса образцов $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (■) и $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ (▲) при $T = 293 \text{ K}$

длины и углы связей. Из таблицы следует, что все три длины связей Fe/Ti–O в октаэдрах приблизительно равны 2 Å, что характерно для высокосимметричных ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} , которые не являются ян-теллеровскими. В стехиометрических ферритах типа LaFeO_3 и BiFeO_3 среднее расстояние Fe–O незначительно больше 2 Å [6]. Небольшое расхожде-

ние обусловлено тем, что ионы Ti^{4+} имеют заметно меньший ионный радиус, чем Fe^{3+} . Валентные состояния ионов железа и титана находятся в соответствии с тем фактом, что расчет не дает отклонений от стехиометрии по кислороду.

Углы Fe/Ti–O–Fe/Ti сильно отличаются от идеального значения для перовскитов, составляющего 180° , и находятся вблизи значений, характерных для манганатов типа LaMnO_3 или ортоферритов типа LaFeO_3 . Расчет кристаллической структуры показал, что величины среднеквадратичных смещений атомов гораздо меньше, чем в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{5-\delta}$.

Магнитная структура является антиферромагнитной G -типа, как и в ортоферритах. Магнитный момент на один ион в B -позиции перовскита составляет около $1\mu_B$ при комнатной температуре. Для ионов трехвалентного железа характерно значение более $4\mu_B$. Различие обусловлено большой величиной разбавления немагнитными ионами Ti^{4+} , которые понижают T_N и разрушают дальний магнитный порядок. Точка Нееля $\text{Bi}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ значительно ниже, чем в исходном BiFeO_3 ($T_N = 643 \text{ K}$). Кроме того, следует учесть, что магнитный момент определен при комнатной температуре.

6. МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Измерения полевых зависимостей намагниченности системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ выявило, что если спонтанная намагниченность в этих составах существует, то она не превышает значения $0.0003 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Зависимости $M(H)$ являются практически линейными, величина удельной намагниченности в поле 5 Тл для состава $x = 0.4$ близка к $0.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, что характерно для чисто антиферромагнитного состояния (рис. 5).

Другие магнитные свойства обнаружены в содержащих Ti ферритах. Эти составы в интервале концентраций $0.2 \leq x \leq 0.4$ проявляют довольно значительную спонтанную намагниченность, что обусловлено, вероятно, взаимодействием типа Дзялошинского–Мория. Так, при $x = 0.4$ при комнатной температуре спонтанная намагниченность не менее $0.1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Температура Нееля для серии II уменьшается с ростом содержания кальция, что обусловлено магнитным разбавлением системы диамагнитными ионами титана. Диэлектрические свойства этих двух систем также довольно значительно различаются. Диэлектрическая проницаемость твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале $0.1 \leq x \leq 0.3$ приблизительно в 2-3 раза больше, чем в BiFeO_3 , и слабо зависит от состава и температуры. Для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ наблюдался ярко выраженный рост диэлектрической проницаемости с возрастанием содержания титана (рис. 6).

В составе $x = 0.4$ системы II диэлектрическая

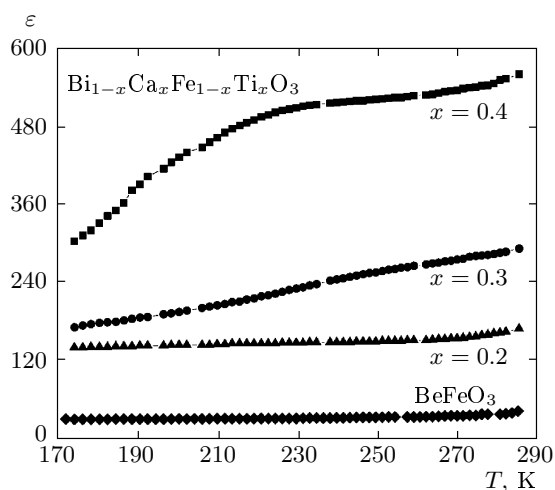


Рис. 6. Диэлектрическая проницаемость образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в зависимости от температуры

проницаемость при комнатной температуре достигает довольно высокого значения — около 500. Аномальное поведение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры не наблюдалось, что указывает на отсутствие структурных фазовых превращений.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно работе [7], исходное соединение BiFeO_3 характеризуется мессбауэровским спектром, состоящим из шести уширенных линий. Уширение линии возникает из-за циклоидальной модуляции магнитной структуры, благодаря которой возникает множество неэквивалентных позиций ионов железа со слегка различными локальными полями на ядрах ^{57}Fe .

Большое квадрупольное расщепление возникает вследствие того, что октаэдр FeO_6 сильно искажен. Согласно работе [6], для BiFeO_3 в октаэдре FeO_6 длины связей Fe–O равны 1.95 и 2.1 Å, что должно привести к большой величине квадрупольного расщепления. В спектре $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ мы наблюдали один уширенный секстет с малым квадрупольным расщеплением. Это означает, что октаэдр FeO_6 слабо искажен по сравнению с BiFeO_3 . Эти данные согласуются с результатами кристаллоструктурных исследований, согласно которым ромбоэдрический угол α сильно уменьшается по сравнению с BiFeO_3 , т. е. кристаллоструктурные искажения уменьшаются (табл. 1). Величина сверхтонкого поля 49.7 Тл практически совпадает со значением для BiFeO_3 [7].

Уширение линий можно связать не только с модулированной магнитной структурой, но и с химической неоднородностью образца за счет неомогенного распределения ионов кальция и кислорода. Образцы, для которых проводились мессбауэровские измерения, не подвергались дополнительному отжигу. В образце $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ появляется дополнительный секстет с величиной сверхтонкого поля 44 Тл и большим квадрупольным расщеплением. Такие параметры спектра характерны для ионов Fe^{3+} в пирамидах с координационным числом ниже шести [24]. Если предположить, что химическая формула образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$, то в образце с $x = 0.2$ около 20 % ионов железа должны находиться в пирамидах с координационным числом 5. Однако спектральный вес второго секстета около 8 % в образце с $x = 0.2$ и 20 % в образце с $x = 0.4$, что ниже ожидаемого значения. Поэтому можно предположить, что часть ионов железа находится в позициях с координационным числом по кислороду четыре. Кроме того, не исключено, что незначительная часть ионов железа имеет окислительное число, отличное от трех.

Из нейтронографических данных нельзя разделить эти возможности, так как сверхструктурных рефлексов, связанных с упорядочением вакансий кислорода, не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в расположении вакансий по кислороду. Однако не исключена возможность наличия ближнего порядка, что приводит к стабилизации позиций железа с координационным числом по кислороду четыре.

Пространственные группы $Pbnm$ и $I4/mcm$ являются центросимметричными и не допускают существования дальнего дипольного порядка. Поэтому сегнетоэлектрические свойства можно ожидать только в составах с концентрацией ионов кальция до 20 % включительно.

На результаты работы [21], в которой утверждается, что составы с 30-процентным содержанием щелочноземельных элементов являются сегнетоэлектриками, могла повлиять химическая неоднородность образцов. В работах [21, 22] локальные сегнетоэлектрические свойства были обнаружены с помощью пьезоэлектрической микроскопии. В пространственной группе $I4/mcm$ слабый ферромагнетизм запрещен, тогда как в $Pbnm$ он разрешен. Это соответствует нашим результатам исследования магнитных свойств (рис. 5), согласно которым только система $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ проявляет существенную спонтанную намагниченность после концентрационного фазового перехода с изменением симметрии от $R3c$ до $Pbnm$. Рост диэлектрической проницаемости по мере увеличения замещения ионов висмута связан, возможно, с некоторым увеличением электрической проводимости составов данной системы, это подтверждается тем фактом, что тангенс угла диэлектрических потерь увеличивается с ростом содержания ионов кальция. Нам не удалось получить сегнетоэлектрических петель гистерезиса при комнатной температуре в электрических полях до 50 кВ/см.

Особый интерес вызывает необычайно высокая анизотропия колебаний ионов в системе $Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$. Это, безусловно, связано с наличием иона висмута, который образует сильноанизотропные химические связи, и вакансий по кислороду. Статические кристаллоструктурные искажения в составе $Bi_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{2.8}$ очень малы, и их симметрия строго связана с колебаниями ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (гранты №№ Ф06МС-021, Ф06М-052, Ф07М-031) и ГКПНИ НАНОТЕХ (задание 3.03).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 123 (2005).
2. W. Prellier, M. P. Singh, P. Muragavel et al., J. Phys.: Cond. Matter **17**, 803 (2005).
3. H. Bea, M. Bibes, M. Sirena et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 062502 (2006).
4. C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, et al., Sol. St. Comm. **7**, 701 (1969).
5. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. Pyatakov et al., Phys. Rev. B **69**, 064114 (2004).
6. A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnovska et al., Acta Cryst. **863**, 537 (2007).
7. A. Palewicz, T. Shumiata, R. Przenioslo et al., Sol. St. Comm. **140**, 359 (2006).
8. R. Przenioslo, M. Regulski, and I. Sosnowska, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 084718 (2006).
9. I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann et al., Appl. Phys. A **74**, 1040 (2002).
10. J. Wang, J. Neaton, H. Zheng et al., Science **299**, 1719 (2003).
11. J. F. Li, J. Wang, N. Wang et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 5261 (2004).
12. D. Lee, M. G. Kim, S. Ryu et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 222903 (2005).
13. J. Cheng, B. Ruetter, S. Dong et al., Phys. Rev. B **72**, 104434 (2005).
14. G. L. Yuan and S. W. Or, Appl. Phys. Lett. **88**, 062905 (2006).
15. А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич и др., ФТТ **45**, 134 (2003).
16. Sh.-T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 162901 (2006).
17. N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov et al., Phys. Rev. B **72**, 104434 (2005).
18. J. Cheng, Sh. Yu, J. Chen et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 122911 (2006).
19. D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel et al., Appl. Phys. **94**, 3313 (2003).
20. C. M. Yagnik, R. Gerson, and W. J. James, Appl. Phys. **42**, 395 (1971).
21. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, E. K. Selezneva et al., Mater. Lett. **62**, 1927 (2008).
22. V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 242901 (2007).
23. B. Kyle, I. Takashi, and T. Hitoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 93 (2007).
24. P. Adler, A. Lebon, V. Damjanovich et al., Phys. Rev. B **73**, 094451 (2006).