

Структурные фазовые превращения в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ И. О. Троянчук, М. В. Бушинский,¹⁾ Д. В. Карпинский, О. С. Мантыцкая, В. В. Федотова, О. И. Прохненко⁺

ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, 220072 Минск, Беларусь

⁺Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner-Institut, D-14109 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 21 апреля 2008 г.

После переработки 30 апреля 2008 г.

Проведено исследование кристаллической структуры и фазового состава системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ с использованием метода нейтронной и рентгеновской дифракции, а также электронной микроскопии. Обнаружено, что при комнатной температуре элементарная ячейка твердых растворов в интервале концентраций $0 < x < 0.19$ описывается пространственной группой $R\bar{3}c$, при $0.4 < x < 0.5$ – пространственной группой $Im\bar{3}m$ и при $x > 0.5$ – $R\bar{3}m$. В интервале концентраций $0.2 < x < 0.4$ твердые растворы не образуются.

PACS: 75.10.Nr, 75.50.Pp, 75.60.Ej

Мультиферроики на основе BiFeO_3 являются перспективными материалами для создания нового поколения магнитоэлектрических устройств [1, 2]. Это обусловлено тем, что BiFeO_3 проявляет магнитное и дипольное упорядочение с критическими точками, намного превышающими комнатную температуру [3]. BiFeO_3 кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}c$, которая допускает существование слабого ферромагнетизма. Однако спонтанная намагниченность отсутствует в объемных образцах вследствие того, что магнитная структура, в основном G -типа, циклоидально модулирована с периодом 620 \AA [3, 4]. Дипольный порядок возникает вследствие стереохимической активности $6s^2$ электронной пары иона Bi^{3+} и проявляется путем относительного сдвига ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} и O^{2-} вдоль $[001]$ гексагональной оси.

Хорошо известный способ получения образцов, в которых спонтанная поляризация и спонтанная намагниченность сосуществуют, заключается в замещении ионов висмута редкоземельными ионами [5–12]. Наиболее исследованной системой считается $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Согласно [5–7], в этой системе существует четыре концентрационных фазовых перехода. В интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.19$ реализуется ромбоэдрическая фаза (полярная пространственная группа $R\bar{3}c$). Составы в области $0.75 < x < 1.0$ имеют орторомбическую структуру (пр. группа $R\bar{3}m$), характерную для ортоферритов. Составы в интервале $0.2 < x < 0.5$ описываются ромбической пространственной группой $C222$, тогда как в интервале $0.55 < x < 0.73$ реализуется фаза, которая

описывается ромбической пространственной группой $C222_1$. Группы $C222$ и $C222_1$ являются полярными, и в них возможно существование сегнетоэлектричества. Сегнетоэлектрические свойства исчезают при $x = 0.5$ [5, 6] или при $x = 0.75$ [7]. В работах [8, 9] рентгеноструктурные исследования были проведены на монокристаллах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Было высказано предположение, что истинная симметрия является триклинной и вместо четырех разных структурных интервалов было обнаружено шесть. Однако в работе [10] структурный переход из ромбоэдрической фазы в орторомбическую обнаружен при $x = 0.3$. В работах [13–16] были изложены результаты исследования кристаллической структуры системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. В этой системе также было обнаружено понижение кристаллической симметрии от ромбоэдрической ($x < 0.14$) до триклинной ($x > 0.14$). Образцы состава $x \sim 0.175$ были описаны с использованием полярной тетрагональной пространственной группы $P4mm$.

Магнитные измерения показали, что спонтанная намагниченность как в лантановой, так и в неодимовой системах начинает развиваться после концентрационного структурного перехода и практически линейно увеличивается с ростом концентрации редкоземельных ионов в интервале $0.2 < x < 0.4$ [10]. Так как имеющиеся в литературе данные по структуре и свойствам BiFeO_3 , легированного редкоземельными ионами, являются противоречивыми, мы провели исследования системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ методами нейтронной и рентгеновской дифракции, а также методом электронной микроскопии. В результате проведенных исследований было обнаружено, что в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ полного ряда твердых раство-

¹⁾e-mail: bushinsky@ifftp.bas-net.by

ров не образуется и идентифицированы структурные фазы.

Образцы номинального состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, где содержание лантана менялось с малым шагом, были получены в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.75$ по обычной керамической технологии из тщательно перемешанных простых оксидов в планетарной мельнице RETSCH. Синтез выполнен на воздухе в широком температурном диапазоне от 750°C до точки плавления. Аналогично были получены образцы состава $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{0.75-x}\text{Mn}_{0.25+x}\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0.25$ и система $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x \leq 0.4$). Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Нейтронографические измерения проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) на исследовательском реакторе BERII в Берлинском нейтронографическом центре (BENS) института Хана-Мейтнер (HMI). Использовался пучок нейтронов с длиной волны 1.797 \AA . Исследования микроструктуры проведены на растровом электронном микроскопе типа LEO 1455 VP фирмы "Karl Zeiss" с энергодисперсионным микроанализатором фирмы "ROENTEC". Магнитные измерения выполнены на СКВИД-магнитометре MPMS-5.

В результате рентгенографических исследований было установлено, что образец системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ состава $x = 0.15$ является однофазным (пр. группа $R\bar{3}c$), если синтез проведен при температуре до 1000°C . При повышении температуры до 1020°C образцы состояли из нескольких фаз. С увеличением температуры доля перовскитной фазы уменьшалась. Аналогичные результаты были получены для состава $x = 0.18$, который также до 1000°C являлся однофазным перовскитом. В составе $x = 0.25$ ситуация резко изменилась. При синтезе до температуры 850°C образцы состояли из двух перовскитных фаз с разной симметрией кристаллической решетки. При повышении температуры наблюдалось появление дополнительных дифракционных пиков, интенсивность которых увеличивалась с ростом температуры синтеза. Форма некоторых основных дифракционных пиков существенно менялась, если синтез проведен при температурах выше 1000°C , что свидетельствует о фазовом превращении. Аналогичное поведение обнаружено также и в составах $x = 0.3$ и $x = 0.4$. Состав $x = 0.5$ удалось получить однофазным, если синтез проводился при температурах выше 1100°C . В этом случае элементарная ячейка характеризуется пространственной группой $Pnma$. Все составы с $x > 0.5$ можно получить как однофазный продукт (пр. группа $Pnma$), если прово-

дить синтез при достаточно высоких температурах ($T \geq 1100^\circ\text{C}$). Однофазный состав $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_3$ (пр. группа $Pnma$) был получен при температуре 1140°C .

Электронномикроскопические и рентгеноспектральные исследования состава $x = 0.25$, полученного при 910°C , показали, что образец в основном состоит из двух фаз с разным размером частиц и разным химическим составом. Состав фазы с крупными частицами приблизительно $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, а с мелкими – $\text{Bi}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{FeO}_3$. Кроме того, наблюдалось незначительное количество фазы с большим содержанием висмута. При повышении температуры синтеза до 1040°C образец в основном состоял из крупных зерен состава $\text{Bi}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{FeO}_3$ и мелких зерен с большим содержанием висмута или железа. В мелких зернах ионы лантана отсутствовали.

Состав $x = 0.25$, полученный при 910°C , был исследован методом дифракции нейтронов. Хорошее согласие расчетного и измеренного профилей нейтронограммы было достигнуто в двухфазной структурной модели, когда одна из фаз описывается пространственной группой $R\bar{3}c$, а другая – пространственной группой $Imma$ (рис.1). Состав одной фазы $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$, а другой $\text{Bi}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{FeO}_3$, что совпадает с результатами рентгеноспектрального анализа.

Расчет с использованием других пространственных групп ромбической и тетрагональной сингоний не описывал наблюдаемого дифракционного спектра. Кроме перовскитных фаз, в образце присутствовало незначительное количество примесных фаз типа $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Однофазный образец состава $\text{Bi}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{FeO}_3$ (пр. группа $Imma$) был получен при температуре 1140°C из шихты того же состава.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при синтезе на воздухе в интервале концентраций $0.2 < x < 0.4$ структурно однофазный образец получить невозможно. При низких температурах синтеза ($T < 900^\circ\text{C}$) образец состоит из смеси ромбоэдрической $R\bar{3}c$ и орторомбической $Imma$ фаз, тогда как повышение температуры приводит к разложению ромбоэдрической фазы и увеличению доли орторомбической, но при этом образуются примесные фазы на основе ионов висмута и железа. Аналогичные результаты были получены в результате исследования системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. В этой системе фазовое расслоение $R\bar{3}c + Imma$ начинается при $x = 0.14$. Однофазный состав $\text{Bi}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_3$ (пространственная группа $Pnma$) был получен при 1000°C .

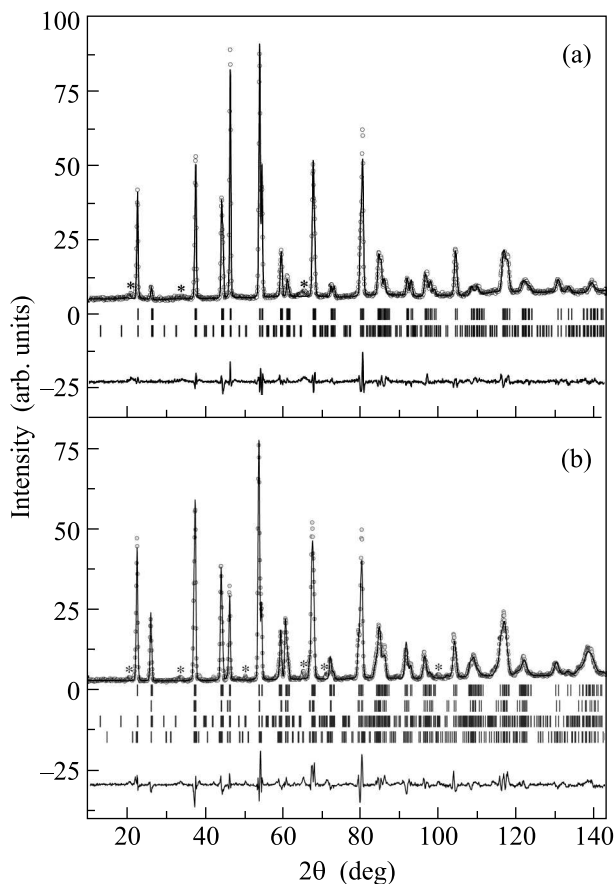


Рис.1. Измеренные (кружки) и рассчитанные (сплошная линия) профили нейтронограмм ($T = 290^\circ\text{C}$) образцов $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ (a) и $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_3$ (b); брэгговские рефлексы обозначены штрихами: верхний ряд штрихов (для (b) два верхних ряда) относятся к кристаллической фазе, нижний ряд (для (b) два нижних ряда) – к магнитной; нижние кривые соответствуют разности между рассчитанными и экспериментальными значениями; звездочками помечены рефлексы, принадлежащие примесным фазам

Интересно отметить, что замещение части ионов железа на ионы марганца резко сужает щель растворимости и стабилизирует фазу с симметрией $Im\bar{3}m$. На рис.1 приведены измеренный и расчетный профили нейтронограммы образца $\text{Bi}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$, полученного при 910°C . Образец практически однофазен, и уточненный состав перовскитной фазы совпадает с номинальным.

Параметры кристаллической структуры приведены в таблице. Пространственная группа $Im\bar{3}m$ является высокосимметричной, дипольное упорядочение и слабый ферромагнетизм запрещены симметрией. Однако магнитные измерения, проведенные нами при комнатной температуре на образце номи-

нального состава $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_3$, который в соответствии с результатами нейтронной дифракции состоит из фаз с симметрией $R3c$ и $Im\bar{3}m$, показали наличие очень незначительной спонтанной намагниченности, что согласуется с данными магнитных измерений, приведенных в работе [10]. Мы полагаем, что это связано с наличием незначительного количества фазы с симметрией $Pn\bar{3}m$. Наличие этой фазы четко выявляется рентгенографически в составах с $x \geq 0.4$, если они синтезированы при невысоких температурах ($T < 900^\circ\text{C}$). Так, состав $x = 0.4$, полученный при 870°C , состоит из трех фаз с симметрией $R3c$, $Im\bar{3}m$ и $Pn\bar{3}m$ с приблизительным долевым соотношением 3:6:1, соответственно (рис.2). Отметим, что

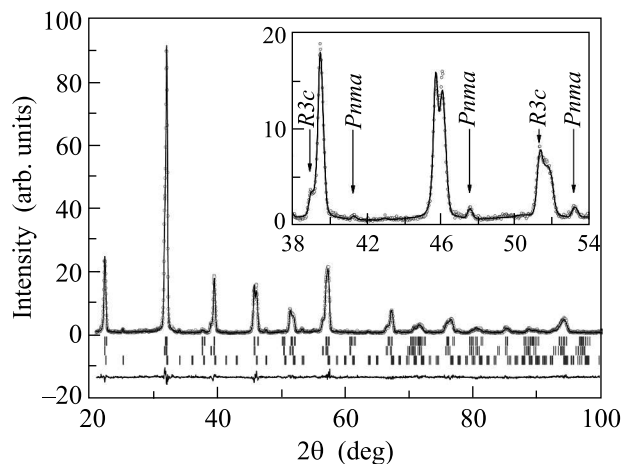


Рис.2. Измеренный (кружки) и рассчитанный (сплошная линия) профиль рентгенограммы образца $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{FeO}_3$; брэгговские рефлексы обозначены штрихами, нижняя кривая соответствует разности между рассчитанными и экспериментальными значениями; на вставке показан участок рентгенограммы $38^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$, стрелки указывают на рефлексы, соответствующие фазам $Pn\bar{3}m$ и $R3c$

имеющиеся в литературе данные по исследованию сегнетоэлектрических и магнитных свойств систем $\text{BiFeO}_3\text{-LnFeO}_3$ проведены на образцах, полученных при низких температурах ($T < 900^\circ\text{C}$) [10–16]. Из полученных в настоящей работе результатов следует, что в системах твердых растворов $\text{BiFeO}_3\text{-LnFeO}_3$ (Ln – лантаноид) сосуществование спонтанной намагниченности и поляризации обусловлено сосуществованием в образцах смеси фаз с симметрией $Pn\bar{3}m$ и $R3c$. Первая из этих фаз является слабым ферромагнетиком, а вторая – сегнетоэлектриком.

Высокая стабильность фаз с симметрией $R3c$ и $Pn\bar{3}m$ в системах $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ обусловлена тем, что в процессе синтеза в первую очередь образуются со-

Параметры кристаллической и магнитной структуры, полученные уточнением по методу Ритвельда для $Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_3$ и $Bi_{0.75}La_{0.25}Fe_{0.75}Mn_{0.25}O_3$

Образец	$Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_3$	$Bi_{0.75}La_{0.25}Fe_{0.75}Mn_{0.25}O_3$
Кристаллическая структура		
	Фаза $Bi_{0.55}La_{0.45}FeO_3$	
Пространственная группа	<i>Imma</i>	<i>Imma</i>
<i>a</i> , Å	5.594(3)	5.590(2)
<i>b</i> , Å	7.832(3)	7.826(2)
<i>c</i> , Å	5.616(3)	5.593(3)
Координаты атомов		
Bi/La (4e)	0, 0.25, -0.0109(2)	0, 0.25, -0.0151(1)
Fe(Mn) (4b)	0, 0, 0.5	0, 0, 0.5
O(1) (4e)	0.5, 0.25, 0.0815(2)	0.5, 0.25, 0.0725(1)
O(2) (8g)	0.25, 0.0339(1), 0.75	0.25, 0.0342(4), 0.75
Длины связей		
Fe(Mn) – O(1), Å	2.012(3)	1.998(1)
Fe(Mn) – O(2), Å	1.999(1)	1.995(5)
Углы связей		
Fe(Mn) – O(1) – Fe(Mn), град.	153.53(1)	156.55(5)
Fe(Mn) – O(2) – Fe(Mn), град.	164.69(5)	164.58(2)
	Фаза $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$	
Пространственная группа	<i>R3c</i>	–
<i>a, b</i> , Å	5.573(3)	–
<i>c</i> , Å	13.848(1)	–
Координаты атомов		
Bi/La (6a)	0, 0, 0	–
Fe (6a)	0, 0, 0.2178(8)	–
O (18b)	0.4442(1), 0.0295(1), 0.9504(1)	–
Длины связей		
Fe – O, Å	2.015(1)/2.061(1)	–
Углы связей		
Fe – O – Fe, град.	152.7(7)	–
Магнитная структура		
Fe(Mn), μ_z, μ_B	± 3.7	± 2.6
Факторы достоверности		
$R_p(\%)/R_{wp}(\%)$	7.97/10.2	6.06/8.52
χ^2	7.35	6.74
$R_{Bragg}(\%)$	7.98/7.89	10.9
Магнитный <i>R-factor</i>	7.90/6.80	10.2

единения типа $LnFeO_3$ и $BiFeO_3$, затем происходит взаимная диффузия, в результате которой образуются твердые растворы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект # Ф08-112), ГКПНИ “Наноматериалы и нанотехнологии” (задание 3.03) и 6-й Рамочной программой ЕС (грант # RII3-CT-2003-505925 (NMI3)).

1. M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005).

2. N. A. Spaldin and M. Fiebig, Science **309** (5733), 391 (2005).

3. I. Sosnowska, M. Loevenhaupt, W.I.F. David et al., Physica B **180-181**, 117 (1992).

4. A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska et al., Acta Cryst. B **63**, 537 (2007).

5. Ю. Е. Рогинская, Ю. Н. Веневцев, С. А. Федулов и др., Кристаллография **8**, 610 (1963).

6. Ю. Е. Рогинская, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, ЖЭТФ **44**, 1418 (1963).

7. M. Polomska, W. Kaczmarek, and Z. Pajak, Phys. Stat. Sol. **23**, 567 (1974).

8. В. А. Мурашов, Д. Н. Раков, И. С. Дубенко и др., Кристаллография **35**, 912 (1990).
9. Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin et al., Phys. Lett. A **158**, 491 (1991).
10. S. T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 162901 (2006).
11. V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik et al., Phys. Rev. B **69** (21), 212102 (2004).
12. Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, and Z.-J. Shen, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2123 (2006).
13. G. L. Yuan and S. W. Or, J. Appl. Phys. **100**, 024105 (2006).
14. G. L. Yuan and S. W. Or, Appl. Phys. Lett. **88**, 062905 (2006).
15. G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 052905 (2006).
16. G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, J. Appl. Phys. **101**, 064101 (2007).