



А. А. Набережнов, Н. М. Никулин,
М. С. Серегин, О. П. Смирнов

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИФЕРРОИКА $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$

Исследована температурная эволюция кристаллической структуры $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ методом нейтронной порошковой дифракции в области температур 100–450 К. Показано, что в интервале от 150–250 К наблюдаются аномалии в поведении параметров элементарной ячейки и объемного коэффициента теплового расширения, которые могут быть связаны с наблюдавшимся ранее в этом кристалле фазовым расслоением.

The temperature evolution of crystal structure of multiferroic $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ has been studied by powder neutron diffraction in the temperature range 100–450 K. It is shown that the lattice parameters and volume expansion coefficient demonstrate anomalies in the interval 150–250 K. These anomalies could be attributed with a phase separation observed earlier for this compound.

Ключевые слова: мультиферроики, кристаллическая структура, дифракция нейтронов.

Key words: multiferroics, crystal structure, neutron diffraction.

Несмотря на то что впервые сегнетомагнетики были синтезированы и исследованы еще в начале 60-х гг. прошлого века [1; 2], ранее они привлекали внимание в основном с точки зрения фундаментальной науки как в некоей степени экзотические материалы, в которых одновременно сосуществует как сегнетоэлектрическое, так и магнитное упорядочение. Позднее японским ученым Кетзиро Аизу был введен термин «ферроики» в 1969 г. [3] для обозначения класса веществ, обладающих каким-либо типом упорядочения – сегнетоэлектрическим, ферромагнитным либо сегнетоэластическим и имеющих, несмотря на различную природу, ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномальное изменение физических свойств в окрестности фазового перехода, гистерезисные явления и так далее. Для соединений, в которых сосуществуют хотя бы два из трех вышеперечисленных свойств, в настоящее время используется название «мультиферроики» (МФ), среди которых наибольший интерес вызывают магнитные сегнетоэлектрики (сегнетомагнетики). Связь между электрической и магнитной подсистемами в этих материалах, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, дает возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Естественно, что такие материалы с развитием информационных технологий привлекли внимание, поскольку двухсторонний контроль электрических и магнитных свойств мог бы быть использован для создания запоминающих устройств различного типа, например таких, в которых для записи и считывания информации используется эффект магнитоэлектрической связи, или для создания устройств не двоичной, а четверичной логики, т.е. принципиально новых элементов памяти, сенсоров магнитного поля. Одновременное сосуществование сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств в однофазных материалах и возможная связь двух параметров порядка приводит к появлению дополнительной степени свободы при создании таких приборов, как приборы для модуляции амплитуд, поляризации и фазы оптических волн, оптические диоды, генераторы спиновых волн, приборы для преобразования частот. Использование магнитоэлектрического эффекта как инструмента для фундаментальных исследований, в частности рассматривается его применение как дополнительного инструмента для нейтронной дифракции в определении магнитной симметрии и фазовых переходов и для наблюдения динамики антиферромагнитных доменов. Также двухсторонний контроль электрических и магнитных свойств может быть использован для создания конденсатора с переменной диэлектрической проницаемостью, управляемой магнитным полем и устройств, работающих в условиях невозможности использования либо магнитного, либо электрического поля.

К сожалению, в большинстве ранее известных сегнетомагнетиков [4] сосуществование сегнетоэлектрической и магнитной фаз наблюдалось только при очень низких температурах (существенно ниже комнатной), а магнитоэлектрические эффекты были слабыми. Однако в последние годы гигантский магнитоэлектрический эффект был обнаружен для ряда



редкоземельных манганитов типа $RMnO_3$ (R – трехвалентный редкоземельный ион) с антиферромагнитным (АФ) упорядочением. Одним из таких соединений является твердый раствор $TbMnO_3$ (ТМО) и $BiMnO_3$ (ВМО) – $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ (ТВМО). ТМО и ВМО хорошо изучены, показано, что ВМО является мультиферроиком с ферромагнитной и сегнетоэлектрической температурами Кюри $T_c = 105$ К и $750–800$ К соответственно и обладает моноклинной симметрией C_2 [5]. $TbMnO_3$ имеет структуру ромбически искаженного перовскита (пространственная группа $Pbnm$) и также является МФ с антиферромагнитными и сегнетоэлектрическим (СЭ) упорядочениями при температурах 43 и 28 К соответственно [6]. Целью приготовления кристаллов $Tb_{(1-x)}VixMnO_3$ было получение МФ с близкими температурами магнитного и СЭ упорядочений и с большими, чем таковые для ТМО. В работе [7] показано, что кристаллы $Tb_{(1-x)}VixMnO_3$ при $x \leq 0,2$ имеют перовскитоподобную структуру с пространственной группой $Pbnm$, обладают магнитным и дипольным упорядочениями и, в зависимости от величины x , являются изоляторами или полупроводниками. Образец для нейтронографического исследования $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ был предоставлен сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН В.А. Саниной и Е.И. Головенчицом. Группа симметрии и состав данного образца были определены по данным рентгеноструктурного анализа и флуоресценции рентгеновских лучей авторами статьи [7]. Свойства этого образца достаточно хорошо исследованы в работах [7–9] и наблюдался ряд особенностей в температурных зависимостях физических свойств, но последовательных структурных исследований в широком температурном интервале не проводилось. Целью данной работы и было провести подобные исследования в температурном диапазоне, в котором наблюдались аномалии макроскопических свойств для данного состава. Исследования проводились на 48-счетчиковом порошковом дифрактометре, расположенном на первом горизонтальном пучке реактора ВВР-М (ПИЯФ РАН, Гатчина), в температурном интервале от 100 до 450 К при длине волны падающих нейтронов $\lambda = 1,3846$ Å. Полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программы профильного анализа FULLPROF [10], определялись позиционные параметры атомов, постоянные решетки и температурные факторы. Типичная дифрактограмма представлена на рисунке 1.

Точки – экспериментальные результаты, кривая – результат подгонки, вертикальные линии – расчетные положения упругих пиков, а кривая внизу – невязка между экспериментальными результатами и подгонкой. Критерий качества подгонки (R-фактор) для дифрактограмм при всех температурах не превосходил 5%, что свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных результатов и выбранной модели. На рисунке 2 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для данного образца, а на рисунке 3 – температурные зависимости объема элементарной ячейки и объемного коэффициента расширения для $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$.

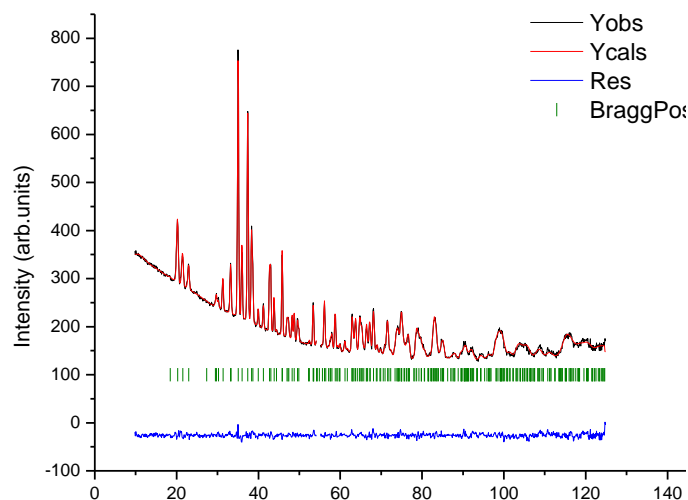


Рис. 1. Дифрактограмма рассеяния нейтронов на порошковом образце $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ при $T = 290$ К (точки) и результаты подгонки (сплошная кривая)

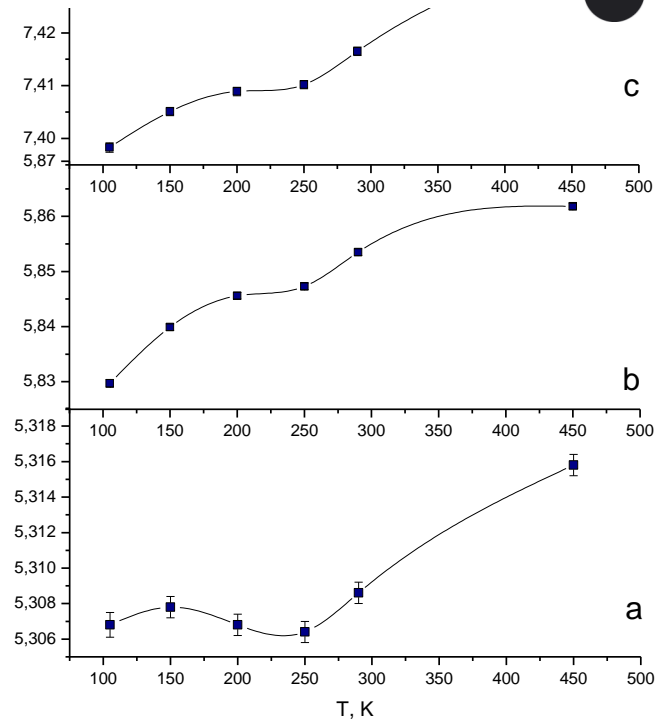


Рис. 2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки a, b, c для $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$

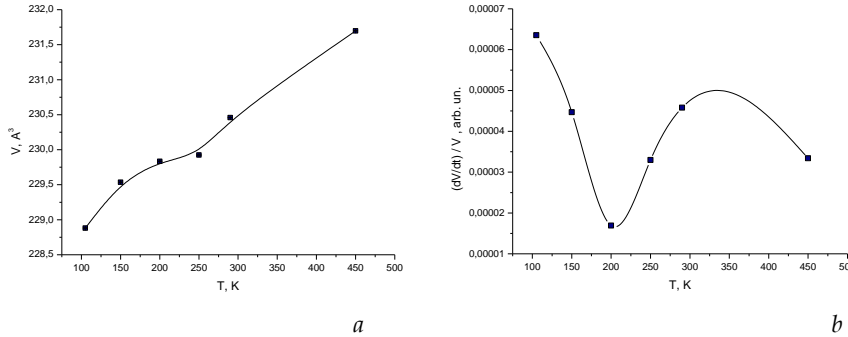


Рис. 3. Температурные зависимости объема элементарной ячейки (a) и объемного коэффициента расширения (b)

Все экспериментальные результаты в данном интервале температур хорошо описываются в рамках одной пространственной группы $Pbnm$, что свидетельствует об отсутствии какого-либо структурного фазового перехода. С другой стороны, из рисунков 2 и 3 хорошо видно, что температурные зависимости параметров элементарной ячейки и ее объема демонстрируют особенности в области температур 200–250 К. В работах [7–9] было показано, что при $T > 180$ К наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости (до $\epsilon \sim 105$) и максимум индуктивного отклика, положение которого зависит от частоты измерительного поля и магнитной предыстории образца и находится в диапазоне 180–225 К. Полученные результаты авторы смогли объяснить, предположив, что выше 180 К формируется динамическое состояние с периодическим чередованием слоев, содержащих Mn^{3+} и Mn^{4+} , и слоев с исходными ионами кристалла, при этом периодическое пространственное распределение зарядов приводит к появлению зарядового сегнетоэлектричества. Теоретическая возможность существования такого типа сегнетоэлектричества была показана в работе [11]. Такое чередование слоев должно приводить к



возникновению искажений решетки и появлению аномалий в температурных зависимостях параметров ячейки, что и наблюдалось в проведенном нами эксперименте.

Таким образом, проведенные нейтрон-дифракционные исследования $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ показали, что структурный ФП в области температур 150–250 К отсутствует, но существуют особенности в температурных зависимостях и параметров ячейки и коэффициента объемного расширения. Существование этих особенностей соответствует предположению о появлении фазового расслоения с динамическим периодическим распределением проводящих квази-2D-слоев ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 09-02-00329).

Список литературы

1. Боков В. А., Мьяльникова И. Е., Смоленский Г. А. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42, №2. С. 643–646.
2. Смоленский Г. А., Мицек А. И. // ФТТ. 1962. Т. 4, вып. 12. С. 3581–3592.
3. Aizu K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 754–772.
4. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // УФН. 1982. Т. 137, вып. 3. С. 415–448.
5. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I. et al. // Phys. Rev. B 67, 180401(R) (2003).
6. Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. // Nature 426, 55 (2003).
7. Головенчиц Е. И., Санина В. А. // Письма в ЖЭТФ. 2005. 81 (10). С. 630–635.
8. Санина В. А., Головенчиц Е. И., Залесский В. Г. // ФТТ. 2008. Т. 50 (5). С. 883–888.
9. Головенчиц Е. И., Санина В. А. // Письма в ЖЭТФ. 2006. 84 (4). С. 222–227.
10. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B, 192, 55 (1993).
11. Portengen T., Östreich Th., Sham L. J. // Phys. Rev. B 54, 17 452 (1996).

Об авторах

А. А. Набережнов – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

Н. М. Никулин – канд. физ.-мат. наук, РГУ им. И. Канга.

М. С. Серегин – студ. СПбГПУ.

О. П. Смирнов – канд. физ.-мат. наук, ПИЯФ им. Б. П. Константинова РАН, ст. науч. сотр., Гатчина, Ленингр. область.

Authors

A. Naberezhnov – Dr., Ioffe Physico-Technical Institute RAS, Saint-Petersburg.

N. Nukulin – Dr., IKSUR.

M. Seregin – Student, SPbSTU, Saint-Petersburg.

O. Smirnov – Dr., PNPI RAS, Gatchina, Leningrad district Saint-Petersburg.