

УДК 537.9

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ МАНГАНИТА
ВИСМУТА BiMnO_3** **С.Г.ДЖАБАРОВ***, Д.П.КОЗЛЕНКО*, С.Е.КИЧАНОВ*,
А.И.МАМЕДОВ**, Р.З.МЕХТИЕВА**, Т.Н.ДАНГ*,
Б.Н.САВЕНКО*, К.ЛАТЕ*******Объединенный институт ядерных исследований,****Институт Физики НАН Азербайджана, ***Helmholtz Centre Potsdam
sakin@jinr.ru*

Кристаллическая структура манганита висмута BiMnO_3 исследовалась методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 3.5 ГПа в диапазоне температур 300–873 К. При нормальных условиях структура BiMnO_3 обладает моноклинной симметрией с пространственной группой $C2/c$ (сегнетоэлектрическая фаза). Повышение температуры до $T=783$ К приводит к структурному фазовому переходу в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pbnt$ (параэлектрическая фаза). При приложении высокого давления обнаружено уменьшение температуры Кюри с коэффициентом $dT_c/dP=-39(1)$ К/ГПа. Получены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления и температуры для моноклинных и орторомбической фазы манганита висмута.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, мультиферроик, фазовый переход, высокое давление, высокая температура.

Научный интерес к исследованию перовскитоподобных манганитов RMnO_3 (где R – редкоземельный элемент) связан с большим разнообразием физических свойств, обнаруженных в этих соединениях: эффект колоссального магнетосопротивления, переходы изолятор-металл, структурные и магнитные фазовые переходы, орбитальное и зарядовое упорядочение [1]. Одним из уникальных и пока малоизученных явлений, открытых в перовскитоподобных манганитах RMnO_3 (R = Tb, Dy, Gd, Bi) является развитие магнитоэлектрического эффекта, при котором наблюдается сосуществование магнитного упорядочения с сегнетоэлектрическим, а связь между соответствующими параметрами порядка относительно сильна [2, 3]. Это делает соединения-мультиферроики перспективными материалами для создания новых типов устройств в области электроники, записи и хранения инфор-

мации [4, 5] с потенциальной возможностью управления магнитными свойствами электрическим полем и, наоборот.

Среди манганитов - мультиферроиков BiMnO_3 является одним из наиболее интенсивно изучаемых соединений [6-9]. При температурах $T < T_{FE} = 500$ К манганит висмута проявляет сегнетоэлектрические свойства, а его кристаллическая структура имеет моноклинную структуру (моноклинная фаза I) с пространственной группой $C2/c$ [6]. В температурном диапазоне 500-750 К существует другая моноклинная фаза II с пространственной группой $C2/c$, которая отличается от исходной фазы I незначительными изменениями параметров элементарной ячейки [9].

При температуре Кюри $T_C = 100$ К в BiMnO_3 наблюдается формирование ферромагнитного упорядочения [9, 10], что и обуславливает развитие магнитоэлектрического эффекта в этом соединении. В отличие от классических мультиферроиков [11], в которых сегнетоэлектрическое состояние возникает за счет ионных смещений из электронейтральных положений, спонтанная электрическая поляризация в манганите висмута возникает за счет локального нарушения инверсионной пространственной симметрии [6, 12].

Сильная корреляция магнитных и электронных свойств мультиферроиков приводит к их высокой чувствительности к внешним воздействиям – изменению температуры, приложению магнитных полей и высокого давления. Эксперименты при высоких давлениях [6, 13] указывают на то, что уже при незначительных давлениях $P \sim 1$ ГПа происходит подавление исходного ферромагнитного упорядочения и появление нового антиферромагнитного состояния с температурой Нееля $T_N \sim 90$ К. Этот магнитный фазовый переход сопровождается структурным переходом в моноклинную фазу высокого давления с пространственной группой $C2/c$ [6, 9].

Дальнейшее повышение температуры до $T_{MO} = 783$ К [12] или высокого давления $P > 8.5$ ГПа [6] приводит к фазовому переходу в орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbmn$. Предполагается, что этот структурный фазовый переход может инициировать изменение магнитного упорядочения из соразмерной в несоразмерную фазу [6] при низких температурах.

Для построения теоретических моделей формирования уникальных свойств в соединениях-мультиферроиках требуется информация о структурных характеристиках различных фаз этих соединений. Однако, структурные особенности орторомбической фазы BiMnO_3 изучены недостаточно. Для исследования механизмов структурных фазовых переходов в манганите висмута при воздействии высоких давлений и температуре, а также получения барических и температурных характеристик его различных фаз проведено исследование кристаллической структуры соединения BiMnO_3 методом рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0 - 3.5 ГПа и температур 300-873 К.

Эксперимент

Поликристаллические образцы BiMnO_3 были приготовлены стандартным методом твердофазной реакции аналогично процедуре, описанной в [14].

Эксперименты по рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 3.5 ГПа в температурном диапазоне 300 – 873 К проведены с использованием гидравлического пресса высокого давления MAX80 [15], установленного на канале F2.1 источника DORIS-III (HASYLAB, DESY, г. Гамбург, Германия). Образец помещался в цилиндрический контейнер из нитрида бора, верхняя часть которого заполнялась образцом, а нижняя – NaCl для калибровки давления. Температура на образце создавалась с помощью графитового нагревателя и контролировалась через термопару. Энергодисперсионный дифракционный спектр регистрировался полупроводниковым германиевым детектором с разрешением 153 эВ на энергии 5.9 кэВ и с разрешением 500 эВ на 122 кэВ с общим средним разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$. Фиксированный угол Брэгга детектора в эксперименте составлял 9.093° , а время экспозиции ~ 5 мин.

Обработка рентгеновских дифракционных данных осуществлялась с помощью программы FullProf [16].

Обсуждение результатов

Рентгеновские энергодисперсионные дифракционные спектры манганита висмута, полученные при различных температурах и давлениях, представлены на рис. 1. При нормальном давлении в диапазоне температур 300-500 К дифракционные спектры соответствуют моноклинной кристаллической структуре с симметрией $C2/c$ [10]. Значения параметров элементарной ячейки в нормальных условиях составляют $a=9,592(2)$ Å; $b=5,460(9)$ Å; $c=9,684(8)$ Å, $\beta=110,6(2)^\circ$, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [6]. Угол моноклинности β при повышении температуры не изменяется в рамках экспериментальной ошибки. Для сравнения барических и температурных зависимостей различных структурных фаз в нашей работе также исследовались изменения псевдокубических параметров a_p [9] с учетом их соответствующих соотношений с параметрами элементарной ячейки различных фаз. Для моноклинных фаз манганита висмута эти соотношения можно записать, как $a_m \approx \sqrt{6} \times a_p$, $b_m \approx \sqrt{2} \times a_p$, $c_m \approx \sqrt{6} \times a_p$.

При температуре $T=500$ К наблюдались изменения в дифракционных спектрах (рис.1), связанные со структурным переходом в моноклинную фазу II с пространственной группой $C2/c$ [7, 10]. Сложный характер этого перехода, малое различие в параметрах элементарной ячейки вышеупомянутых двух фаз и недостаточное разрешение дифрактометра не позволили нам обнаружить явно выраженных аномалий [12] в темпе-

ратурном поведении параметров элементарной ячейки при этом переходе. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки для второй моноклинной фазы составили $a=9,623(6)$ Å; $b=5,471(2)$ Å; $c=9,725(5)$ Å, $\beta=110,4(4)^\circ$ при $T=500$ К, что согласуется с результатами работы [10].

При температуре $T=783$ К наблюдается заметные изменения в рентгеновских спектрах манганита висмута, которые соответствуют фазовому переходу в орторомбическую параэлектрическую фазу с пространственной группой $Pbnm$ [12]. Этот переход характеризуется резким уменьшением объема элементарной ячейки (рис. 2b), как это было обнаружено ранее [17]. Параметры элементарной ячейки для этой фазы составили $a=5,434(4)$ Å; $b=5,518(8)$ Å; $c=7,876(7)$ Å.

Зависимость объема элементарной ячейки BiMnO_3 от температуры для нормального и высокого давления представлена на рисунке 2b. Рассчитанные значения объемного коэффициента теплового расширения $\alpha=1/V(dV/dT)_p$ для манганита висмута составило $\alpha=1.67(5)\times 10^{-5}$ K^{-1} для моноклинной фазы и $\alpha=4.17(3)\times 10^{-5}$ K^{-1} для орторомбической фазы.

Зависимость параметров элементарной ячейки от давления для моноклинной фазы и орторомбической фазы BiMnO_3 представлена на рисунке 3a. Линейные сжимаемости параметров элементарной ячейки $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ ($a_i = a, b$) для моноклинной фазы равны $k_a = 0.00191(4)$, $k_b = 0.00237(1)$, $k_c = 0.00084(4)$ ГПа^{-1} (при $T=300$ К) и $k_a = 0.00402(1)$, $k_b = 0.00089(9)$, $k_c = 0.00031(2)$ ГПа^{-1} для орторомбической фазы (при $T=800$ К).

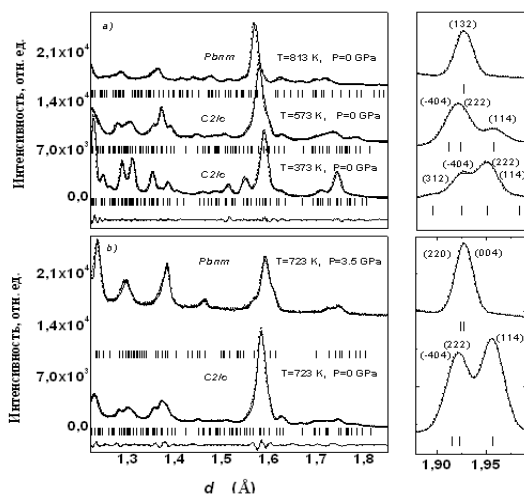


Рис. 1. Участки энергодисперсионных рентгеновских дифракционных спектров BiMnO_3 , полученные при нормальном давлении и температурах $T=373$ К, 573 К и 813 К (a) и при $T=723$ К и давлениях $P=0$ ГПа и 3.5 ГПа (b). Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль, разностная кривая (для моноклинной фазы) и рассчитанные положения дифракционных пиков.

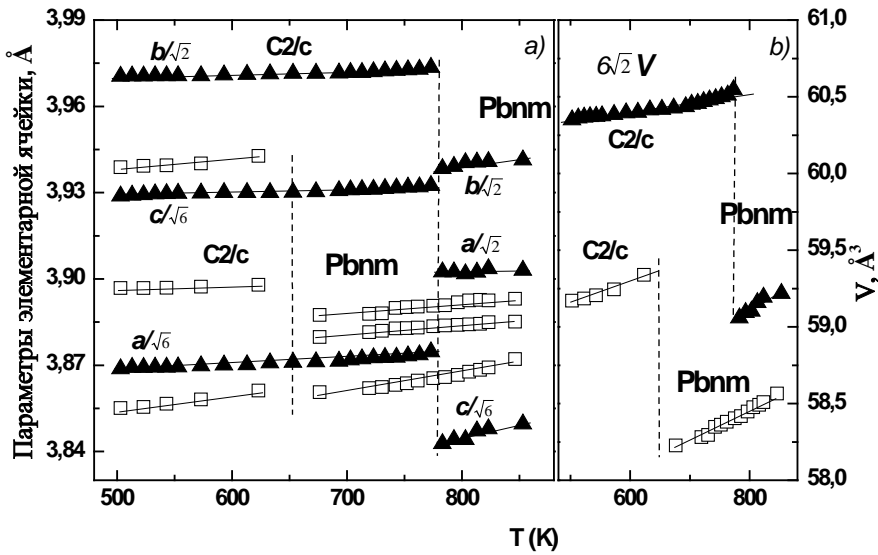


Рис. 2. а). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки моноклинной и орторомбической фазы манганата висмута при нормальном (закрытые символы) и высоком давлении (открытые символы). **б).** Температурные зависимости объема элементарной ячейки моноклинной и орторомбической фазы манганата висмута при нормальном (закрытые символы) и высоком давлении (открытые символы).

Зависимость объема элементарной ячейки BiMnO_3 от давления представлена на рисунке 3б. Экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением состояния Берча-Мурнагана [18]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4) (x^{-2/3} - 1) \right], \quad (1)$$

где $x = (V/V_0)$ – относительное изменение объема, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, B_0 и B' – эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению. Их рассчитанные значения для моноклинной фазы II: $B_0 = 168(8)$ ГПа, $B' = 4$ и $B_0 = 209(6)$ ГПа, $B' = 4$ для орторомбической фазы при температуре $T = 800$ К.

Барическая зависимость температуры перехода из моноклинной в орторомбическую фазу для манганита висмута представлена на рисунке 4. Рассчитанное среднее значение барического коэффициента составляет $dT_c/dP = -39(1)$ К/ГПа. Аппроксимация барической зависимости температуры перехода указывает на то, что при комнатной температуре переход в орторомбическую фазу произойдет при давлении $P \approx 10$ ГПа, что очень хорошо согласуется с экспериментальной величиной, полученной ранее [6].

На рисунке 5 представлена рассчитанная величина орторомбического искажения манганита висмута $s = \left\{ \sum_i \frac{1}{3} [(a_i - \langle a \rangle) / \langle a \rangle]^2 \right\}^{1/2}$, где a_i – приве-

денные параметры псевдокубической перовскитоподобной ячейки для различных фаз BiMnO_3 . При нормальном давлении наблюдается заметные изломы на температурной зависимости параметра s , соответствующие фазовым переходам в моноклинную и орторомбическую фазу. При повышении давления обнаружено уменьшение параметра орторомбического искажения для орторомбической фазы. На вставке рисунка 5 представлена зависимость параметра s от давления при температуре $T = 850$ К. Аппроксимация этой зависимости указывает на то, что при этой температуре и давлении $P \sim 7$ ГПа параметр $s=0$. Этот факт может указывать на еще один фазовый переход в манганите висмута. Этот переход может быть связан с подавлением Ян-Теллеровского искажения кислородных октаэдров в орторомбической структуре [19], что влечет за собой переход металл-изолятор в BiMnO_3 , по аналогии с его родительским соединением LaMnO_3 [20, 21]. Другим возможным фазовым переходом может быть переход в более структурно-симметричную фазу с пространственной группой Imma , которая наблюдается в некоторых допированных манганитах при высоких давлениях [22].

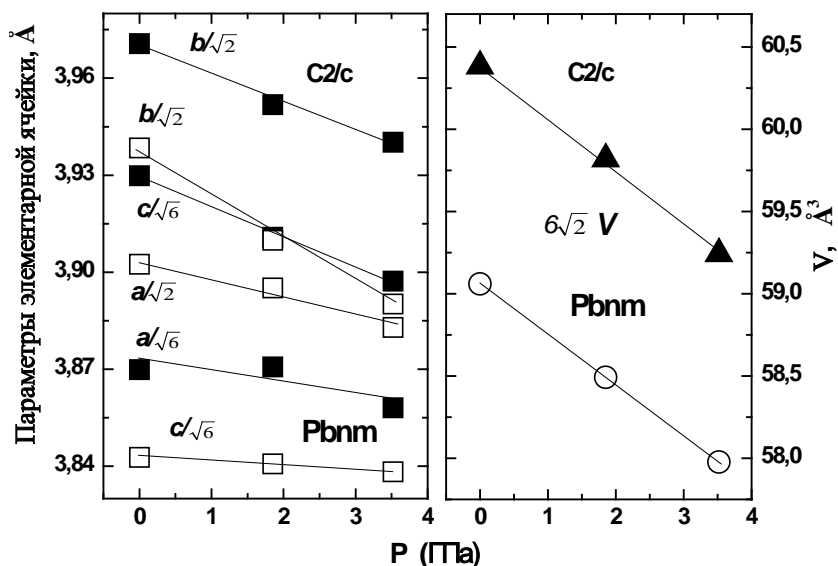


Рис. 3. а). Зависимости параметров элементарной ячейки от давления при комнатной температуре для моноклинной фазы (закрытые символы) и орторомбической фазы (открытые символы) манганата висмута. Сплошные линии – линейная аппроксимация экспериментальных данных. **б).** Барические зависимости объемов элементарной ячейки от давления при комнатной температуре для моноклинной фазы (закрытые символы) и орторомбической фазы (открытые символы) манганата висмута. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных уравнением состояния Берча-Мурчана.

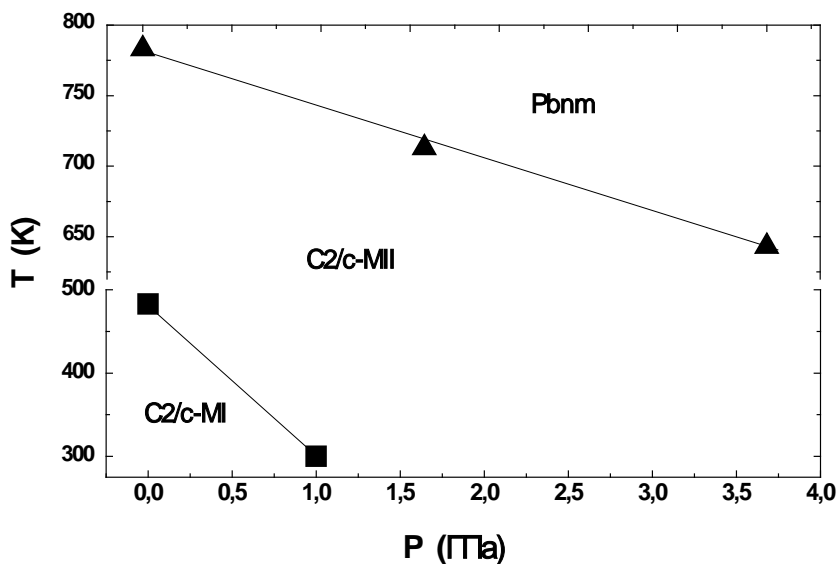


Рис. 4. $P - T$ фазовая диаграмма манганата висмута в диапазоне давлений 0 – 3.5 ГПа и температур 300 – 800 К, построенная на основе полученных экспериментальных данных. Точка фазового перехода из моноклинной фазы I в моноклинную фазу II при комнатной температуре и давлении $P \sim 1$ ГПа построена по данным работы [6]. Сплошная линия – линейная интерполяция экспериментальных данных.

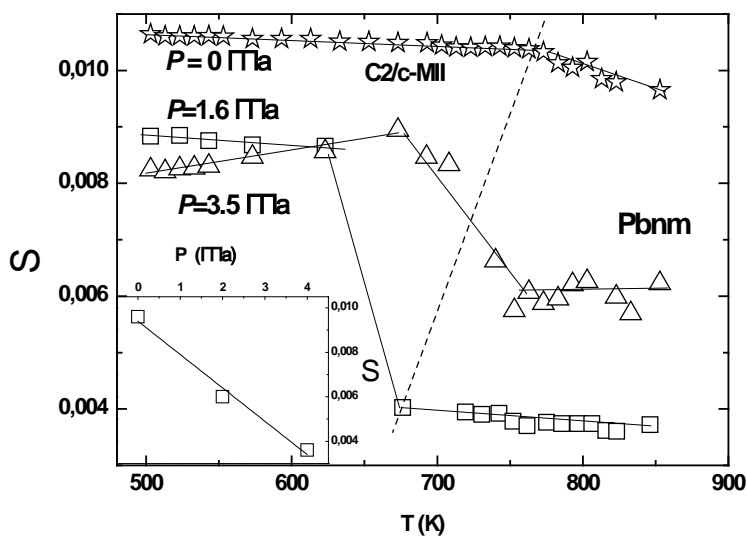


Рис. 5. Температурная зависимость параметра орторомбического искажения s для BiMnO_3 при различных давлениях. На вкладке: Зависимость параметра орторомбического искажения s от орторомбической фазы BiMnO_3 при температуре $T = 850$ К.

Заключение

В настоящей работе установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из моноклинной фазы в орторомбическую фазу с барическим коэффициентом $dT_c/dP = -39(1)$ К/ГПа. Результаты указывают на возможное существование еще одной фазы манганита висмута при высоком давлении $P \sim 7$ ГПа и температуре $T \sim 850$ К.

Благодарности

Авторы работы искренне благодарят Белика А.А. за предоставленные образцы для исследования и Лукина Е.В. за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-02-00794-а, госконтрактов №02.740.11.0542 и №16.518.11.7029 в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon and Breach, edited by Tokura Y. Colossal magnetoresistance oxides. New York, 2000, 358 p.
2. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature*, 2003, 426, p. 55.
3. Cheong S.-W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // *Nature Materials*, 2007, 6, p. 13.
4. Pimenov A., Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Travkin V.D., Balbashov A.M., Loidl A. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites // *Nature Physics*, 2006, 2, p. 97.
5. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники // *Известия РАН. Серия Физическая*, 2007, в.71, №11, p. 1604.
6. Kozlenko D.P., Belik A.A., Kichanov S.E., Mirebeau I., Sheptyakov D.V., Strassle Th., Makarova O.L., Belushkin A.V., Savenko B.N., Takayama-Muromachi E. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic BiMnO_3 at high pressures // *Physical Review B*, 2010, 82, p. 014401.
7. Yang H., Chi Z.H., Jiang J.L., Feng W.J., Cao Z.E., Xian T., Jin C.Q., Yu R.C. Centrosymmetric crystal structure of BiMnO_3 studied by transmission electron microscopy and theoretical simulations // *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461, p. 1.
8. Belik Alexei A., Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shin-ichi Shamoto, Kosuke Kosuda, Eiji Takayama-Muromachi. Crystal and magnetic structures and properties of $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ // *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, p. 8137.
9. Belik Alexei A., Satoshi Iikubo, Tadahiro Yokosawa, Katsuaki Kodama, Naoki Igawa, Shinichi Shamoto, Masaki Azuma, Mikio Takano, Koji Kimoto, Yoshio Matsui, Eiji Takayama-Muromachi. Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of BiMnO_3 // *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129, p. 971.

10. Montanari E., Calestani G., Righi L., Gilioli E., Bolzoni F., Knight K.S., Radaelli P.G. Structural anomalies at the magnetic transition in centrosymmetric BiMnO₃ // *Physical Review B*, 2007, **75**, p. 220101(R).
11. Тесленко П.Ю. Особенности структур и панорамные фазовые диаграммы (х, Т) систем твердых растворов BiFeO₃-BiMnO₃, BiFeO₃-ANbO₃ (А – К, Na). Автореферат диссертации на соискание степени канд. физ.-мат. наук. Ростов н/Д.: ЮФУ, 2011.
12. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Tokura Y., Takano M. Magneto-capacitance effect in multiferroic BiMnO₃ // *Physical Review B*. 2003, **67**, p. 180401(R).
13. Chou C.C., Taran S., Her J.L., Sun C.P., Huang C.L., Sakurai H., Belik A.A., Takayama-Muromachi E., Yang H.D. Anomalous pressure effect on the magnetic ordering in multiferroic BiMnO₃ // *Physical Review B*, 2008, **78**, p. 092404.
14. Toulemonde P., Darie C., Goujon C., Legendre M., Mendonca T., Alvarez-Murga M., Simonet V., Bordet P., Bouvier P., Kreisel J., Mezouar M. Single crystal growth of BiMnO₃ under high pressure–high temperature // *High Pressure Research*, 2009, **29** (4), p. 600.
15. Zinn P., Lauterjung J., Wirth R., Hinze E. Kinetic and Microstructural Studies of the Crystallisation of Coesite from Quartz at High Pressure // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1997, **212**, p. 691.
16. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*, 1993, **192**, p. 55.
17. Erica Montanari, Gianluca Calestani, Andrea Migliori, Monica Dapiaggi, Fulvio Bolzoni, Riccardo Cabassi, Edmondo Gilioli. High-temperature polymorphism in metastable BiMnO₃ // *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, p. 6457.
18. Birch F.J. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain // *Journal of Geophysical Research*, 1986, **91**, p. 4949.
19. Кугель К.И., Хомский Д.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // *Успехи Физических Наук*, 1982, **b. 136** (4), p. 621.
20. Rodriguez-Carvajal J., Hennion M., Moussa F., Moudden A.H., Pinsard L., Revcolevshi A. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO₃ // *Physical Review B*. 1998, **57**, p. R3189.
21. Loa I., Adler P., Grzechnik A., Syassen K., Schwarz U., Hanfland M., Rozenberg G.K., Gorodetsky P., Pasternak M.P. Pressure induced quenching of the Jahn-Teller distortion and insulator to metal transition in LaMnO₃ // *Physical Review Letters*. 2001, **87**, p. 125501.
22. Козленко Д.П., Чан Т.А., Кичанов С.Е., Жирак З., Дубровинский Л.С., Савенко Б.Н. Структурные и магнитные фазовые переходы в Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ при высоких давлениях // *Письма в ЖЭТФ*. 2010, Вып.92, №9, p. 654.

BiMnO₃ BİSMUT MANÇANATIN KRİSTAL QURULUŞUNA YÜKSƏK TƏZYİQİN VƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ

**S.H. CABAROV, D.P. KOZLENKO, S.E. KİÇANOV, A.İ. MƏMMƏDOV,
R.Z. MEHDİYEVA, T.N. DANQ, B.N. SAVENKO, K. LATE**

XÜLASƏ

Bismut manqanatın (BiMnO₃) kristal quruluşu 3.5 GPa-ə qədər təzyiqlik altında və 300 – 873 K temperatur intervalında enerji dispersiyalı rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Normal halda BiMnO₃-in quruluşu C2/c fəza qəfəslı monoklin simmetriyaya malikdir (seqnetoelektrik fazası). Temperaturun artması ilə T=783 K temperaturda Pbmn fəza qəfəslı ortorombik simmetriyaya struktur fəza keçidi müşahidə olunmuşdur (paraelektrik fazası). Məlum olmuşdur ki, yüksək təzyiqlik təsiri ilə Küri temperaturunun qiyməti dTc/dP=

39 K/GPa əmsalı ilə azalır. Həm monoklin faza üçün, həm də ortorombik faza üçün elementar qəfəsin parametrlərinin və həcmnin temperatur və təzyiqdən asılılıqları alınmışdır.

Açar sözlər: seqnetoelektrik, multiferroik, faza keçidi, yüksək təzyiq, yüksək temperatur.

HIGH PRESSURES AND TEMPERATURE EFFECTS ON CRYSTAL STRUCTURE OF BISMUTH MANGANATE BiMnO_3

S.H. JABAROV, D.P. KOZLENKO, S.E. KICHANOV, A.I. MAMMADOV,
R.Z. MEHDİYEVA, T.N. DANG, B.N. SAVENKO, C. LATHE

SUMMARY

The crystal structure of BiMnO_3 has been studied by means of energy-dispersive X-ray diffraction at high pressures up to 3.5 GPa and in the temperature range of 300 – 873 K. At an ambient condition the structure of BiMnO_3 has monoclinic symmetry with space group $C2/c$ (ferroelectric phase). At a temperature increasing up to $T=783$ K leads to phase transition into orthorhombic phase with space group $Pbnm$ (paraelectric phase). The decrease in Curie temperature with coefficient $dT_c/dP=-39(1)$ K/GPa at high pressure has been observed. The baric and temperature dependences of lattice parameters and unit cell volumes of bismuth manganite have been obtained.

Key words: ferroelectric, multiferroic, phase transition, high pressure, high temperature.

Поступила в редакцию: 09.02.2012 г.

Подписано к печати: 08.05.2012 г.