

# АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 157—165.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-157-165

УДК 538.911:538.955

## Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x \leq 0,4$ )

© 2023 г. М. В. Силибин<sup>1</sup>, Д. А. Киселев<sup>2</sup>, С. И. Латушко<sup>1,3</sup>, Д. В. Желудкевич<sup>1,3</sup>,  
П. А. Скляр<sup>2</sup>, Д. В. Карпинский<sup>1,3</sup>✉

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет  
«Московский институт электронной техники»,  
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

<sup>3</sup> *Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению,  
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: [dmitry.karpinsky@gmail.com](mailto:dmitry.karpinsky@gmail.com)

**Аннотация.** Исследована кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0,4$ ), полученных методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси простых оксидов при высоких давлениях и температурах. Структура составов характеризуется наличием концентрационного фазового перехода из моноклинной структуры в орторомбическую. Появление орторомбической фазы регистрируется при концентрации  $x \approx 0,2$ , при этом начинается разрушение упорядочения  $d_{22}$  орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , что приводит к стабилизации неоднородного магнитного состояния. Твердые растворы с  $0,2 \leq x \leq 0,4$  характеризуются ненулевым пьезоэлектрическим откликом, причем составы обладают как сегнетоэлектрической, так и магнитной доменной структурой, напряжение сегнетоэлектрического переключения уменьшается с увеличением концентрации железа, а остаточная намагниченность уменьшается. Максимальный сигнал пьезоотклика наблюдается в твердом растворе  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ . В работе уточнена взаимосвязь между химическим составом, типом кристаллической структуры, пьезоэлектрическими и магнитными свойствами твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Наличие одновременно магнитного и электрического дипольного упорядочения свидетельствует о перспективах практического использования таких материалов.

© 2023 National University of Science and Technology “MISIS”.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, фазовый переход, магнитная структура, орбитальное упорядочение, сегнетоэлектрическая доменная структура, гистерезис

**Благодарности:** Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (№ 21–19–00386).

**Для цитирования:** Силибин М.В., Киселев Д.А., Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Скляр П.А., Карпинский Д.В. Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0,4$ ). *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(2): 157–165. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-157-165>

## Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x \leq 0.4$ )

M. V. Silibin<sup>1</sup>, D. A. Kiselev<sup>2</sup>, S. I. Latushko<sup>1,3</sup>, D. V. Zheludkevich<sup>1,3</sup>,  
P. A. Sklyar<sup>2</sup>, D. V. Karpinsky<sup>1,3</sup>✉

<sup>1</sup> *National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”,  
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

<sup>2</sup> *National University of Science and Technology “MISIS”,  
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

<sup>3</sup> *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,  
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

✉ *Corresponding author: dmitry.karpinsky@gmail.com*

**Abstract.** Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.4$ ) prepared by solid–phase reactions from a stoichiometric mixture of simple oxides at high pressures and temperatures have been studied. The structure of the compounds is characterized by the concentration driven phase transition from the monoclinic structure to the orthorhombic structure at  $x \approx 0.2$ ; wherein the ordering  $d_{22}$  of the orbitals of  $\text{Mn}^{3+}$  ions is destroyed, and the inhomogeneous magnetic state is stabilized. Solid solutions with  $0.2 \leq x \leq 0.4$  are characterized by a nonzero piezoelectric response, wherein both ferroelectric and magnetic domain structures exist, the ferroelectric switching voltage decreases with an increase of iron ions concentration, while the residual magnetization value decreases. The maximum value of the piezoresponse signal is observed in the compound  $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ . The work clarifies the relationship between the chemical composition, the crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . The presence of both magnetic and electric dipole ordering indicates the perspectives for the practical usage of such materials.

**Keywords:** crystal structure, phase transition, magnetic structure, orbital ordering, ferroelectric domain structure, hysteresis

**Acknowledgments:** The study was carried out with support of the Russian Science Foundation (No. 21–19–00386).

**For citation:** Silibin M.V., Kiselev D.A., Latushko S.I., Zheludkevich D.V., Sklyar P.A., Karpinsky D.V. Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.4$ ). *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 157–165. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-157-165>

### Введение

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к мультиферроикам — материалам, в которых одновременно сосуществуют два и более типов «ферро» упорядочения: ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [1]. Это связано в первую очередь с получением новых материалов такого типа и широкой областью их возможного приложения [2, 3]. В частности, такие материалы можно использовать для элементов магнитной памяти, устройств, использующих новый тип логики с четырьмя состояниями, магнитоэлектрических датчиков и др.

В настоящее время материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$  являются одними из наиболее популярных мультиферроиков [4—7].  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$  с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  входят в группу оксидных перовскитов, имеющих структурную формулу  $\text{BiXO}_3$ , где  $X$  — это трехвалентный переходный металл. Научный интерес к  $\text{BiFeO}_3$  объясняется высокими температурами фазовых переходов (температура перехода в антиферромагнитное состояние  $T_{\text{Néel}} = 643 \text{ K}$  [8], температура сегнетоэлектрического перехода II рода  $T_{\text{Curie}} = 1103 \text{ K}$  [7]), благодаря чему материалы на основе феррита висмута могут использоваться при комнатной температуре [9]. В литературе представлено недостаточно сведений о структуре и свойствах твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , что обусловлено сложностями получения таких составов [10—12]. Известно, что твердые растворы системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ — $(x)\text{BiMnO}_3$  с  $0,2 < x < 0,8$  характеризуются необратимым изменением магнитных свойств после намагничивания при температурах выше температуры магнитного перехода [13], что также вызывает интерес исследователей к таким материалам. В частности, при нагревании до температур  $\sim 773 \text{ K}$  происходит изменение структурного состояния твердых растворов, изначально двухфазных при комнатной температуре, что указывает на метастабильный характер кристаллической и магнитной структур этих твердых растворов. Ниже представлены результаты исследования кристаллической структуры, сегнетоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  с  $x \leq 0,4$  в зависимости от химического состава.

### Экспериментальная часть

Керамические твердые растворы  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  с  $x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$  получены из смеси простых оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , 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  $\sim 1600 \text{ K}$  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 дифрактометрии, полученных на дифрактометре PanAlytical X'pert Pro с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ). Рентгеновские данные анализировали методом Ритвельда с помощью программы FullProf. Намагниченность измеряли с использованием универсальной установки CFMS от Cryogenic ltd. Визуализацию доменной структуры, исследование процессов переполяризации осуществляли с помощью нанолaborатории Ntegra Prima (НТ–МДТ СИ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) [14]. Регистрировали вертикальную составляющую СМП-сигнала приложением на проводящий зонд NSG10/TiN (Tipsnano) переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 27 кГц. Распределение поверхностного потенциала получено в режиме Кельвин-моды. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Oxford Instruments Asylum Research, США) в режиме DART вблизи контактного резонанса «кантилевер—образец» ( $\sim 1,1 \text{ МГц}$ ) [15]. Измерения в режиме магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и регистрация фазового контраста проводились с использованием кантилевера MFM-LM (Tipsnano) покрытого слоем CoCr.

### Результаты и их обсуждение

**Кристаллическая структура твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .** Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что увеличение концентрации ионов железа до 20 % (мол.) приводит к структурному фазовому переходу из моноклинной (пространственная группа  $C2/c$ ) в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ), описываемую метрикой  $\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$  (где  $a_p$  — параметр примитивной ячейки перовскита). На рис. 1 приведена дифрактограмма твердого раствора  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ , в котором выявлено присутствие двух фаз, причем доминирующей все еще является моноклинная фаза, характерная для состава  $\text{BiMnO}_3$ , а доля орторомбической фазы составляет  $\sim 20 \%$ . Следует отметить, что на дифрактограммах твердых растворов 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. На основании анализа дифракционных данных установлено, что дальнейшее

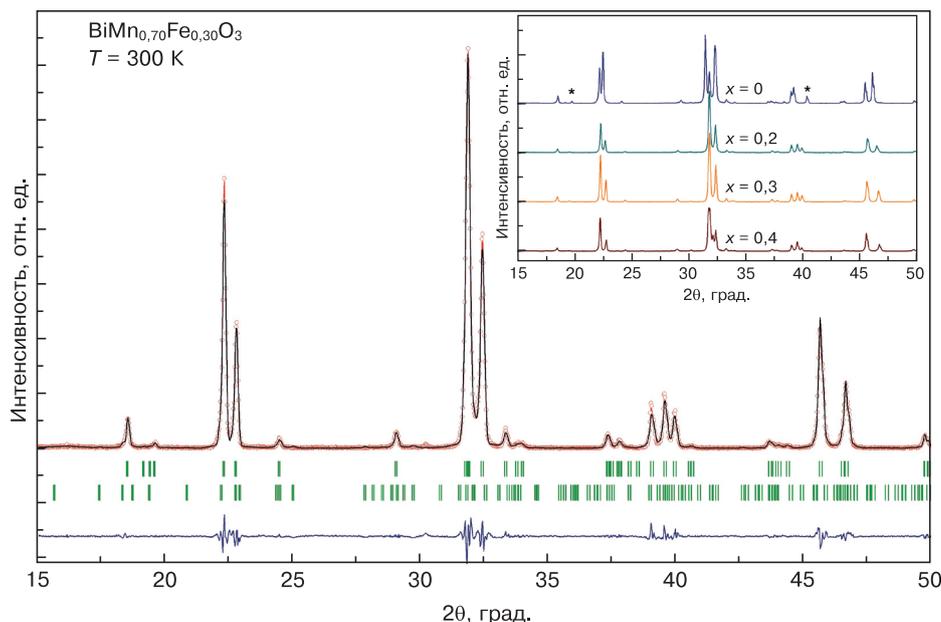


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма твердого раствора  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ , уточненная в двухфазной модели: верхний ряд положений брэгговских пиков в виде штрих-диаграммы — моноклинная фаза ( $C2/c$ ); нижний — орторомбическая фаза ( $Pnma$ ).

Вставка — концентрационная эволюция рефлексов, характерных для двух рассматриваемых фаз («\*» — рефлексы, характерные для моноклинной фазы)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$  solid solution corrected in two-phase model: top row of Bragg peaks in a bar diagram form is for monoclinic phase ( $C2/c$ ), bottom row is for orthorhombic phase ( $Pnma$ ). Inset: concentration evolution of reflections typical of two phases in question (the reflections ascribed to the monoclinic phase are marked by the symbol «\*»)

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 [17, 18].

**Пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .** Исходная доменная структура исследуемых образцов представлена небольшим количеством доменов размером от несколько сотен нанометров до 1 мкм в диаметре, расположенных неравномерно по поверхности образца. Образцы имеют как вертикальную, так и латеральную составляющие спонтанной поляризации. В целом, количество доменов с преимущественным направлением спонтанной поляризации в плоскости сканирования меньше, чем перпендикулярных ей. На рис. 2, а—в показано изображение сигнала пьезоэлектрического отклика после переполяризации напряжением  $\pm 20$  В для твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  с  $x = 0,2, 0,3, 0,4$ . На поляризованных участках хорошо видны границы зерен, а сами зерна имеют диаметр  $\sim 5$  мкм, при этом индуцированные области повторяют профиль, заданный

кантилевером в процессе сканирования с постоянным напряжением. Наблюдается контраст сигнала пьезоэлектрического отклика между поляризованными областями. «Темные» и «светлые» области свидетельствуют о противоположном направлении вектора поляризации. Анализ фазы пьезоэлектрического сигнала показал, что «темные» области соответствуют доменам с вектором поляризации, направленным в глубь поверхности керамики, а «светлые» — от поверхности. После процесса поляризации была получена серия сканов, отражающая эволюцию индуцированной доменной структуры как функции времени, построены профили сигнала пьезоотклика, проведенные посередине этих изображений (рис. 2, г—е). Величина индуцированного пьезоотклика со временем уменьшается. На основании полученных данных определено время релаксации поляризации, которое составило  $\sim 14$  мин для образца  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$  и 7 мин для образца  $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Сигнал пьезоотклика в образце  $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$  оказался стабилен в течение 1 ч непрерывного сканирования.

Спустя 1 ч после процесса поляризации и сканирования в режиме Кельвин моды также наблюдается отчетливый сигнал поверхностного потенциала поляризованных областей через 2 ч после поляризации (рис. 3). Причем также, как и на изображениях сигнала пьезоотклика, на сигнале поверхностного потенциала визуализируются границы зерен.

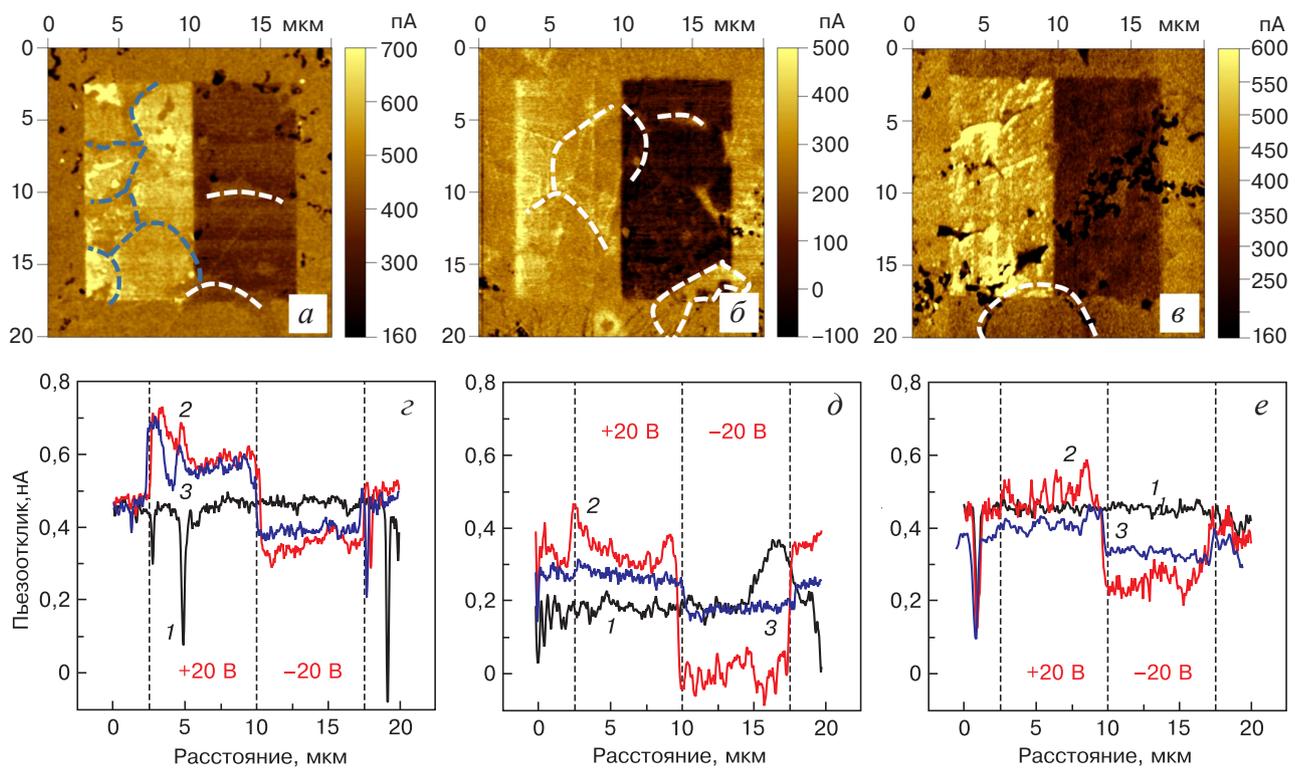


Рис. 2. Сигнал пьезоэлектрического отклика твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  после поляризации постоянным напряжением  $\pm 20$  В (а–в) и профили сигнала пьезоотклика при различном времени, прошедшем после процесса поляризации (г–е): а, г —  $x = 0,4$ ; б, д —  $x = 0,3$ ; в, е —  $x = 0,2$ ; 1 — исходный сигнал; 2 — сразу после поляризации; 3 — спустя 1 ч после поляризации. Штриховые линии — границы зерен

Fig. 2. (a–в) Piezoresponse signal of  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  solid solutions after polarization with  $\pm 20$  V bias and (г–е) piezoresponse signal profiles for different time after polarization: (a, г):  $x = 0,4$ ; (б, д):  $x = 0,3$ ; (в, е):  $x = 0,2$ ; (1) source signal; (2) immediately after polarization; (3) in 1 h after polarization. Dashes show grain boundaries

Согласно полученным результатам, в исследуемых образцах на границах зерен наблюдается значительное уменьшение величины пьезосигнала, при этом обнаружено увеличение коэрцитивного поля; приложенное в эксперименте напряжение 20 В оказывается недостаточным для изменения направления поляризации в приповерхностном слое зерен. Следует отметить, что приповерхностный слой зерен обычно характеризуется отклонением химического состава от стехиометри-

ческого, что обусловлено особенностями метода синтеза. В частности, при использовании техники высоких давлений уменьшается количество ионов кислорода (происходит окисление металлических фольг, используемых в качестве контейнера для образцов), это приводит к формированию кислородных вакансий и увеличению концентрации структурных дефектов в приповерхностном слое, что обуславливает наблюдаемую деградацию пьезоэлектрических свойств.

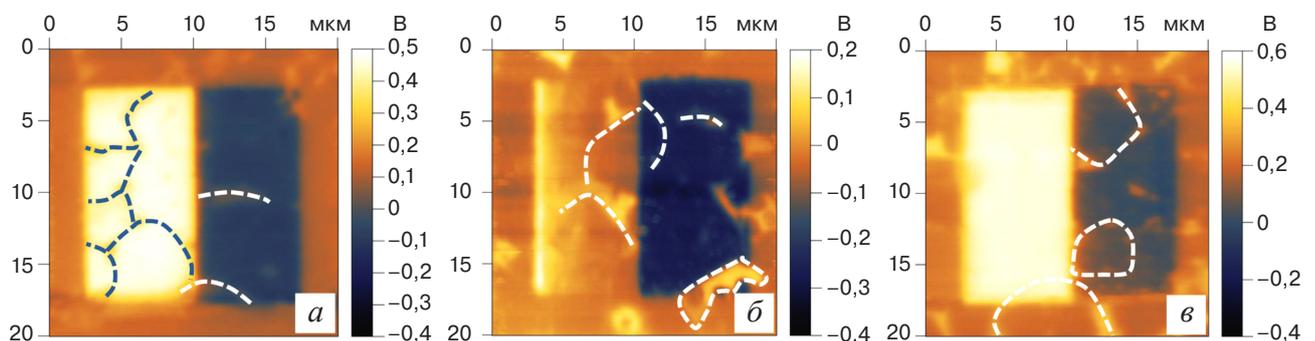


Рис. 3. Сигнал поверхностного потенциала твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  спустя 2 ч после поляризации напряжением  $\pm 20$  В: а —  $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ ; б —  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ ; в —  $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Штриховые линии — границы зерен

Fig. 3. Surface potential signal of  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  solid solutions in 2 h after polarization with  $\pm 20$  V bias: (a)  $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ ; (б)  $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ ; (в)  $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Dashes show grain boundaries

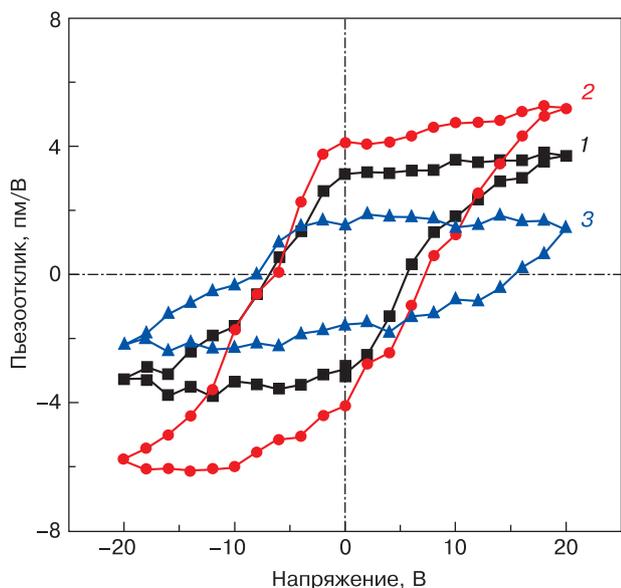


Рис. 4. Петли пьезоэлектрического гистерезиса твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ :  
 1 —  $\text{BiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ;  
 3 —  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Fig. 4. Piezoelectric hysteresis loops of  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  solid solutions:  
 (1)  $\text{BiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ; (2)  $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ; (3)  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 4), которые также подтверждают переключение поляризации в наномасштабной области. Представленные петли гистерезиса имеют ассиметричный вид и характеризуются внутренним напряжением смещения:  $-0,67$  В для состава  $\text{BiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ;  $+0,17$  В для  $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  и  $+3,67$  В для  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ . Причем, как и в случае поляризации областей (см. рис. 2), величина сигнала пьезоотклика при  $-20$  В больше, чем при напряжении  $+20$  В и составляет  $-3,8$  и  $3,5$  пм/В для состава  $\text{BiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ,  $-6$  и  $5,2$  пм/В для состава  $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $-2,4$  и  $1,6$  пм/В для  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  соответственно.

**Магнитные свойства твердых растворов системы  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .** Максимальное количество магнитных доменов, а также максимальная амплитуда

их сигнала обнаружены для состава  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ . Расположение сегнетоэлектрических и магнитных доменов не совпадает. В качестве примера получены сканы одной и той же области состава  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и в магнитной моде (рис. 5).

Магнитная структура твердых растворов заметно изменяется при увеличении концентрации ионов железа, что обусловлено изменением структурного состояния твердых растворов. Известно, что исходный состав  $\text{BiMnO}_3$  характеризуется ферромагнитным состоянием ввиду орбитального упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , так как электронная конфигурация  $3d^4$  ионов  $\text{Mn}^{3+}$  приводит к появлению эффекта Яна—Теллера, что предполагает расщепление 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  $\text{Mn}^{3+}$  направлена в сторону пустой орбитали  $d_{x^2-y^2}$  соседнего иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Это приводит к положительному обменному взаимодействию между соседними ионами марганца, согласно правилам Гуденафа—Канамори—Андерсена [22], и формированию ферромагнитного порядка. Температура фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние исходного твердого раствора  $\text{BiMnO}_3$  составляет  $T_C \sim 100$  К, что согласуется с данными, имеющимися в литературе [13, 18, 23].

Увеличение концентрации ионов Fe приводит к разрушению орбитального порядка, обусловленного упорядочением  $d_{z^2}$  орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , что обуславливает формирование фрустрированного магнитного состояния. Следует отметить, что уменьшение намагниченности носит нелинейный характер. Так, замещение 20 % ионов марганца ионами железа приводит к уменьшению значения удельной намагниченности в поле 6 Тл от 64,9 до 31,6 э.м.е./г, а состав с  $x = 0,4$  характеризуется величиной удельной намагниченности  $M \approx 16,1$  э.м.е./г (рис. 6). При этом полевые зависимости удельной

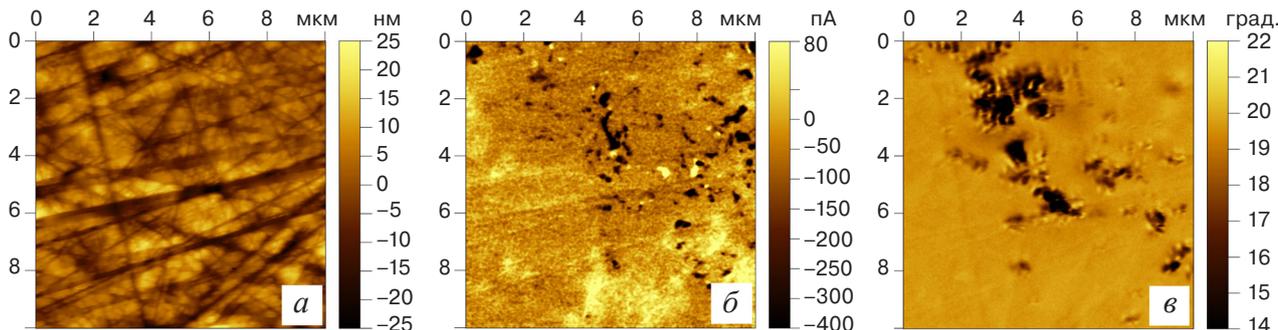


Рис. 5. Результаты исследования керамики  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ :  
 а — топография; б — изображение вертикального сигнала пьезоэлектрического отклика; в — магнитная доменная структура

Fig. 5. Experimental data for  $\text{BiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  ceramics:  
 (a) topography; (б) vertical piezoresponse image; (в) magnetic domain structure

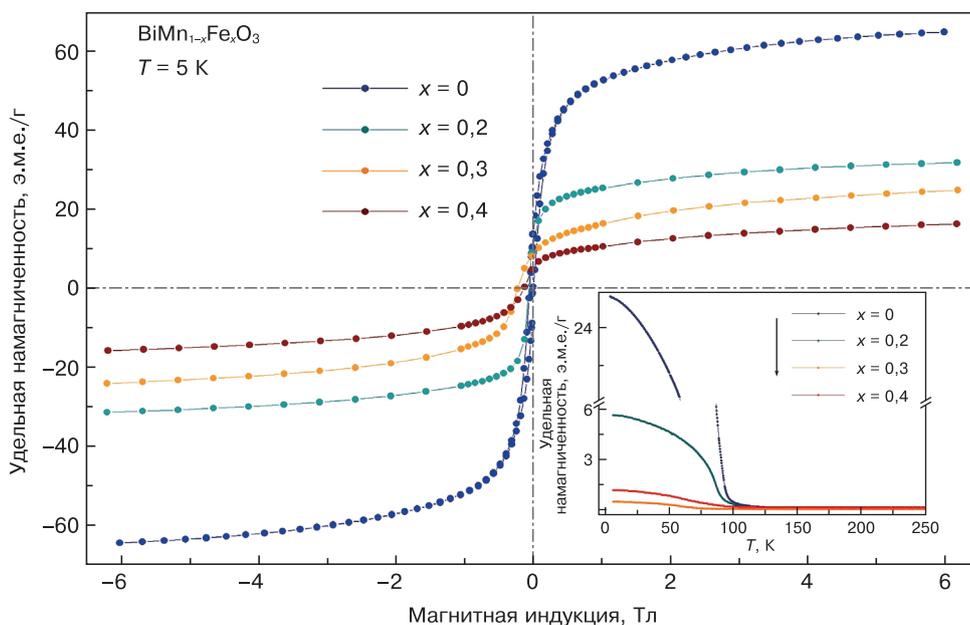


Рис. 6. Изотермические кривые удельной намагниченности твердых растворов BiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> с x = 0, 0,2, 0,3, 0,4 при температуре T = 5 К.

Вставка — температурные зависимости намагниченности, полученные в режиме охлаждения в поле (FC) 100 Э

Fig. 6. Isothermal magnetization curves for BiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solution with x = 0, 0.2, 0.3 and 0.4 at T = 5 K.

Inset: temperature dependence of magnetization taken in cooling mode in a 100 Oe field

намагниченности всех составов демонстрируют отчетливую гистерезисную петлю 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<sub>C</sub> ≈ 0,4 Тл при температуре 5 К.

Температурные зависимости удельной намагниченности (см. рис. 6, вставка) твердых растворов всех рассматриваемых составов указывают на наличие фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние при температурах ниже 100 К. Увеличение концентрации ионов железа приводит к разрушению дальнего ферромагнитного порядка, обусловленного орбитальным упорядочением ионов Mn<sup>3+</sup> [19], что сопровождается уменьшением температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. При этом для состава с x = 0,4 наблюдается некоторое увеличение температуры магнитного перехода, что, вероятно, обусловлено формированием магнитного упорядочения ионов Fe<sup>3+</sup>. Следует отметить, что структурное состояние твердого раствора с x = 0,4 характеризуется доминирующей орторомбической фазой, что предполагает отсутствие орбитального упорядочения ионов Mn<sup>3+</sup>, а дополнительная ферромагнитная компонента в магнитной системе составов обусловлена неколлинеарной антиферромагнитной структурой, сформированной ионами Fe<sup>3+</sup> ввиду взаимодействия Дзялошинского—Мория [24].

### Заключение

Проведено исследование структуры, пьезоэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов BiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0,4). Установлено, что увеличение концентрации ионов-заместителей вызывает фазовый переход из моноклинной структуры в орторомбическую. Твердые растворы с 0,2 ≤ x ≤ 0,4 характеризуются ненулевым пьезоэлектрическим откликом, напряжение переключения уменьшается с увеличением концентрации железа. Увеличение концентрации ионов железа в системе твердых растворов BiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> приводит к разрушению ферромагнитного состояния, обусловленного орбитальным упорядочением ионов Mn<sup>3+</sup>. Для составов, характеризующихся доминированием орторомбической фазы, наблюдается наличие ферромагнитной компоненты, обусловленной неколлинеарным расположением магнитных моментов ионов Fe<sup>3+</sup>. Наличие одновременно магнитного и электрического дипольного упорядочения указывает на перспективы практического использования таких материалов в устройствах, основанных на магнитоэлектрическом взаимодействии.

### Библиографический список / References

1. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*. 2009; 2: 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
2. Scott J.F. Multiferroic memories. *Nature Materials*. 2007; 6(4): 256—257. <https://doi.org/10.1038/nmat1868>

3. Vaz C.A.F., Hoffman J., Ahn Ch.H., Ramesh R. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Advanced Materials*. 2010; 22(26–27): 2900—2918. <https://doi.org/10.1002/adma.200904326>
4. Yoneda Y., Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M. Electronic and local structures of Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> crystals. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2012; 86(18): 184112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184112>
5. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*. 2003; 426(6962): 55—58. <https://doi.org/10.1038/nature02018>
6. Bernardo M.S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO<sub>3</sub>-based multiferroic materials: A review. *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*. 2014; 1(53): 1—14. <https://doi.org/10.3989/cyv.12014>
7. Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2005; 71(1): 14113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113>
8. Catalan G., Scott J.F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 2009; 21(24): 2463—2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
9. Efremov D.V., Van den Brink J., Khomskii D.I. Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials*. 2004; 3(12): 853—856. <https://doi.org/10.1038/nmat1236>
10. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A., Grande T. Structure and properties of multiferroic oxygen hyperstoichiometric BiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3+δ</sub>. *Chemistry of Materials*. 2009; 21(21): 5176—5186. <https://doi.org/10.1021/cm9021084>
11. Stokes H.T., Kisi E.H., Hatch D.M., Howard Ch.J. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2002; 58(Pt 6): 934—938. <https://doi.org/10.1107/S0108768102015756>
12. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson Jv., Redfern S., Catalan G., Scott J.F. Beta phase and gamma-beta metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2008; 77(1): 014110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110>
13. Belik A.A. Origin of magnetization reversal and exchange bias phenomena in solid solutions of BiFeO<sub>3</sub>-BiMnO<sub>3</sub>: intrinsic or extrinsic? *Inorganic Chemistry*. 2013; 52(4): 2015—2021. <https://doi.org/10.1021/ic302384j>
14. Denning D., Guyonnet J., Rodriguez B.J. Applications of piezoresponse force microscopy in materials research: from inorganic ferroelectrics to biopiezoelectrics and beyond. *International Materials Reviews*. 2016; 61(1): 46—70. <https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000013>
15. Ganepalli A., Yablon D.G., Tsou A.H., Proksch R. Corrigendum: Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM. *Nanotechnology*. 2013; 24: 159501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/159501>
16. Guennou M., Bouvier P., Chen G.S., Dkhil B., Haumont R., Garbarino G., Kreisel J. Multiple high-pressure phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2011; 84(17): 174107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.174107>
17. Mumtaz F., Jaffari G.H., Syed S., Khan S. Model-based quantification of inter-intra-grain electrical parameters, hopping polydispersivity, and local energy barrier profile of BiFeMnO<sub>3</sub> synthesized by different methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2022; 160: 110334. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110334>
18. Azuma M., Kanda H., Belik A.A., Shimakawa Y., Takano M. Magnetic and structural properties of BiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007; 310(2): 1177—1179. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.287>
19. Karpinsky D.V., Silibin M.V., Latushka S.I., Zhaludkevich D.V., Sikolenko V.V., Svetogorov R., Sayyed M.I., Almousa N., Trukhanov A., Trukhanov S., Belik A.A. Temperature-driven transformation of the crystal and magnetic structures of BiFe<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>. *Nanomaterials*. 2022; 12(16): 2813. <https://doi.org/10.3390/nano12162813>
20. Karpinsky D.V., Silibin M.V., Zhaludkevich D.V., Latushka S.I., Sikolenko V.V., Töbrens D.M., Sheptyakov D., Khomchenko V.A., Belik A.A. Crystal and magnetic structure transitions in BiMnO<sub>3+δ</sub> ceramics driven by cation vacancies and temperature. *Materials (Basel)*. 2021; 14(19): 5805. <https://doi.org/10.3390/ma14195805>
21. Belik A.A. Structural, magnetic, and dielectric properties of solid solutions between BiMnO<sub>3</sub> and YMnO<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017; 246: 8—15. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.025>
22. Goodenough J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] MnO<sub>3</sub>. *Physical Review*. 1955; 100(2): 564. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>
23. Belik A. A. Local distortions in multiferroic BiMnO<sub>3</sub> as a function of doping. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011; 12(4): 044610. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/044610>
24. Ederer C., Spaldin N.A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2005; 71: 060401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Силибин Максим Викторович** — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil\_m@mail.ru

**Киселев Дмитрий Александрович** — PhD, канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

**Maxim V. Silibin** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil\_m@mail.ru

**Dmitry A. Kiselev** — Ph.D, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

**Латушко Сергей Игоревич** — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: [latushkasi@gmail.com](mailto:latushkasi@gmail.com)

**Желудкевич Дмитрий Викторович** — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: [geludkevichdima@mail.ru](mailto:geludkevichdima@mail.ru)

**Скляр Полнина Алексеевна** — магистрант кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: [qwerty46.qq@gmail.com](mailto:qwerty46.qq@gmail.com)

**Карпинский Дмитрий Владимирович** — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией оксидных материалов, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: [dmitry.karpinsky@gmail.com](mailto:dmitry.karpinsky@gmail.com)

**Sergey I. Latushko** — Junior Researcher, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: [latushkasi@gmail.com](mailto:latushkasi@gmail.com)

**Dmitry V. Zheludkevich** — Junior Researcher, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: [geludkevichdima@mail.ru](mailto:geludkevichdima@mail.ru)

**Polina A. Sklyar** — Master of Science, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: [qwerty46.qq@gmail.com](mailto:qwerty46.qq@gmail.com)

**Dmitry V. Karpinsky** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head Laboratory of Oxide Materials, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: [dmitry.karpinsky@gmail.com](mailto:dmitry.karpinsky@gmail.com)

*Поступила в редакцию 13.04.2023; поступила после доработки 19.05.2023; принята к публикации 05.06.2023  
Received 13 April 2023; Revised 19 May 2023; Accepted 5 June 2023*

\* \* \*