

УДК 538.911

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОРБИТАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КЕРАМИЧЕСКИХ СОСТАВАХ $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0.14$ )

© 2022 г. В. В. Сиколенко<sup>a, d, e, \*</sup>, А. Н. Чобот<sup>b, \*\*</sup>, М. В. Бушинский<sup>b</sup>, Д. В. Желудкевич<sup>b</sup>,  
С. И. Латушко<sup>b</sup>, Г. М. Чобот<sup>c</sup>, Б. Н. Савенко<sup>a</sup>, Д. В. Карпинский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141908 Россия

<sup>b</sup>Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси, Минск, 220072 Беларусь

<sup>c</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, 220023 Беларусь

<sup>d</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 76131 Germany

<sup>e</sup>Научно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы” Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236016 Россия

\*e-mail: sikolen@jinr.ru

\*\*e-mail: a.n.chobot@tut.by

Поступила в редакцию 20.06.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Кристаллическая структура составов  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  исследована в зависимости от номинального избытка содержания ионов кислорода с использованием дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Установлено, что увеличение номинальной концентрации ионов кислорода приводит к последовательности фазовых переходов из моноклинной структуры ( $C2/c$ ) в моноклинную ( $P2_1/c$ ) и далее в орторомбическую структуру ( $Pnma$ ) через формирование двухфазного структурного состояния. Указанная последовательность фазовых переходов сопровождается поэтапным разрушением орбитального упорядочения, сформированного  $d_{3z^2-r^2}$  орбиталями ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , что обусловлено неравномерным распределением вакансий ионов марганца в В-позициях решетки перовскита.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, кристаллическая структура, мультиферроики, орбитальное упорядочение.

**DOI:** 10.31857/S1028096022020145

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие сложные оксиды переходных металлов, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением (мультиферроики), привлекают повышенный интерес исследователей. Наиболее изученным однофазным мультиферроиком является феррит висмута, обладающий высокими температурами перехода в магнитную (650 К) и сегнетоэлектрическую фазы (1100 К) [1]. Манганит висмута ( $\text{BiMnO}_3$ ) также является магнитоэлектрическим материалом со структурой перовскита с температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние  $T_C \sim 102$  К [2, 3]. Ферромагнитный порядок в  $\text{BiMnO}_3$  обусловлен наличием орбитального упорядочения, которое разрушается при температуре  $T_C \sim 475$  К, при этом не происходит изменения типа структурных искажений, кристаллическая структура остается моноклинной. При температурах выше  $T_C \sim 770$  К происходит фазовый переход в орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pnma$ ) [4–7]. Магнитная струк-

тура  $\text{BiMnO}_3$  обусловлена положительными обменными взаимодействиями между ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , при этом характер обменных взаимодействий существенно зависит от геометрии химических связей  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  [8–12].

Следует отметить, что магнитные свойства  $\text{BiMnO}_3$  в значительной степени зависят от содержания кислорода [13–15]. Увеличение содержания кислорода выше стехиометрического значения  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  (что предполагает наличие вакансий в позициях ионов висмута и марганца) приводит к разрушению дальнего ферромагнитного упорядочения, при этом наблюдается фазовый переход в неполярную орторомбическую структуру [16]. Составы  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  с содержанием кислорода  $\delta > 0.12$  характеризуются отсутствием дальнего ферромагнитного порядка и величина эффективного магнитного момента практически не изменяется с увеличением номинального избытка в концентрации кислорода. Отметим, что в настоящее время отсутствуют структурные дан-

ные о корреляции между существованием орбитального упорядочения и кислородной стехиометрией, а также типом структурных искажений в составах  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ , что является определяющим фактором для объяснения магнитных и магнито-электрических свойств таких материалов.

В настоящей работе исследованы методом рентгеновской дифракции структурные фазовые переходы в составах  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  в зависимости от кислородной стехиометрии и температуры, определена взаимосвязь между типом структурных искажений, орбитальным упорядочением и распределением катионных вакансий в решетке перовскита, установлены концентрационные и температурные области структурной стабильности моноклинной и орторомбической фаз.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

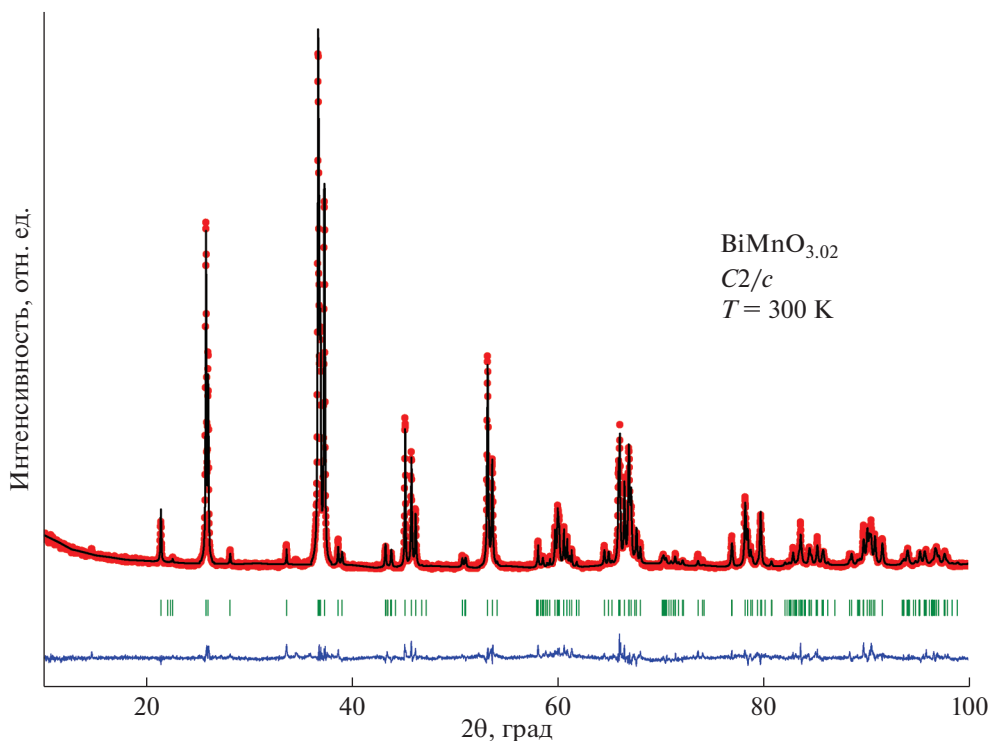
Образцы  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  с номинальным избытком кислорода  $\delta = 0.02, 0.08, 0.14$  были получены из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%, Rare Metallic Co. Ltd.),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99.97%, Alfa Aesar) с помощью техники высокого давления. Смесь оксидов, взятых в соответствии с химическими формулами  $\text{Bi}_{0.993}\text{Mn}_{0.993}\text{O}_3$  (I),  $\text{Bi}_{0.974}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$  (II),  $\text{Bi}_{0.955}\text{Mn}_{0.955}\text{O}_3$  (III), тщательно смешивали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 в присутствии этанола, затем образцы прессовались в таблетки диаметром 10 мм ( $P \sim 0.3$  ГПа) и отжигались при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение пяти часов. Окончательный синтез составов  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  проводился с использованием прессы высокого давления ленточного типа при давлении 6 ГПа и температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 мин в герметичных капсулах с графитовым теплопроводящим покрытием, образцы изолировались от нагревателя с помощью молибденовой фольги. После синтеза давление медленно сбрасывали, образцы закаливались при комнатной температуре. Кристаллическая структура составов уточнялась с использованием лабораторного дифрактометра ДРОН-3М, а также на основании данных, полученных методом дифракции синхротронного излучения на синхротроне КМС-2 (BESSY II, Берлин). Дифракционные спектры записывались в диапазоне угла рассеяния  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  с шагом  $0.014^\circ$ . Дифракционные данные были проанализированы методом Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf [17, 18].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы, полученные для керамических составов  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ , указывают на формирование структуры перовскита во всех исследуемых составах, при этом присутствие примесных фаз не обнаружено (рис. 1, 2). Расположение рефлексов на дифрактограммах состава  $\text{BiMnO}_{3.02}$ , полу-

ченных с использованием лабораторного рентгеновского дифрактометра, а также дифрактометра с использованием синхротронного излучения, указывает на формирование моноклинной структуры. Условия погасания рефлексов  $h + k = 2n$  для  $hkl$  и  $h = l = 2n$  для  $h0l$  согласуются с пространственной группой  $C2/c$  (№ 15) (рис. 1). Поскольку в составе  $\text{BiMnO}_{3.02}$  дефицит катионов составляет менее 1% ( $\text{Bi}_{0.993}\text{Mn}_{0.993}\text{O}_3$ ) для уточнения дифрактограмм заселенность позиций ионов висмута и марганца была приравнена к 99.3%. При этом предполагалось равномерное распределение вакансий между позициями Bi (8f) и двумя Wyckoff позициями ионов марганца – (4e) и (4d), используемых для ионов Mn [1] и Mn [2] соответственно (табл. 1). Значения степени заселенности ионов, вычисленные на основании дифракционных данных, соответствуют заявленной химической формуле  $\text{BiMnO}_{3.02}$  (I). Увеличение номинального избытка ионов кислорода на  $\sim 2\%$  (состав  $\text{BiMnO}_{3.08}$ ) приводит к заметному изменению кристаллической структуры по сравнению с составом  $\text{BiMnO}_{3.02}$ . Анализ дифракционных рефлексов, полученных для состава  $\text{BiMnO}_{3.08}$  (II), указывает на примитивный тип центровки элементарной ячейки (P), в отличие от базоцентрированной ячейки C типа, характерной для состава  $\text{BiMnO}_{3.02}$ . Дифрактограмма состава  $\text{BiMnO}_{3.08}$  уточнена с использованием пространственной группы  $P2_1/c$ , являющейся подгруппой группы  $C2/c$ .

Дифрактограмма состава  $\text{BiMnO}_{3.08}$  (II) содержит рефлексы, отсутствующие в дифрактограмме состава  $\text{BiMnO}_{3.02}$ , что в общем случае свидетельствует о понижении симметрии кристаллической структуры. Так рефлекс, находящийся на угле рассеяния  $2\theta \sim 21.4^\circ$  отсутствует в дифракционной картине состава  $\text{BiMnO}_{3.02}$ . Уточнение дифрактограммы с использованием пространственной группы  $P2_1/c$  позволило описать данный рефлекс как (102) (рис. 2). Появление данного рефлекса связано с понижением симметрии в распределении ионов марганца, в частности, появляется дополнительная позиция, характерная для ионов марганца Mn [3] –  $2c(0, 0, 1/2)$ , при этом пространственная группа  $P2_1/c$  предполагает наличие трех независимых структурных позиций для ионов марганца (табл. 1). На рисунке 2 показаны проиндексированные рефлексы, характерные для пространственной группы  $P2_1/c$ . Следует отметить, что для состава  $\text{BiMnO}_{3.08}$  средняя заселенность ионов висмута и марганца составляет  $\sim 97.4\%$ , при этом вакансии ионов висмута равномерно распределены по двум позициям 4e, а в распределении вакансий ионов марганца наблюдается неравномерное разделение по трем структурным позициям. Так, наибольшее число вакансий ионов марганца приходится на струк-



**Рис. 1.** Результат уточнения дифрактограммы состава  $\text{BiMnO}_{3.02}$ , полученной при комнатной температуре с использованием синхротронного излучения.

турную позицию  $2b$  ( $1/2, 0, 0$ ) (Mn [2]), что приводит к разрушению орбитального упорядочения вдоль плоскостей семейства  $(1, -1, 1)$ .

Увеличение катионных вакансий до  $\sim 4.5\%$ , что соответствует номинальной химической формуле  $\text{BiMnO}_{3.14}$  (III), приводит к изменению типа структурных искажений. Так рефлексы, находящиеся на углах рассеяния  $2\theta \sim 21.4^\circ, 43.5^\circ, 51.5^\circ$  и др., характерные для пространственных групп

$C2/c$  и  $P2_1/c$ , полностью отсутствуют на дифрактограмме состава  $\text{BiMnO}_{3.14}$ .

Анализ дифрактограммы состава  $\text{BiMnO}_{3.14}$ , полученной при комнатной температуре, свидетельствует о стабилизации орторомбических искажений элементарной ячейки. Дифрактограмма состава  $\text{BiMnO}_{3.14}$  успешно уточнена с использованием пространственной группы  $Pnma$  (метрика ячейки  $\sqrt{2}a_p \cdot 2a_p \cdot \sqrt{2}a_p$ , где  $a_p$  – параметр прими-

**Таблица 1.** Структурные параметры составов  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ , где  $\delta = 0.02, 0.08, 0.14$ , уточненные на основании данных синхротронного излучения

Состав	пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Объем ячейки	$\beta$	Структурные позиции ионов
(I)	$C2/c$	3.8914 (9.5300)	3.944 (5.5769)	3.9746 (9.7338)	61.15 (489.233)	108.97	Bi – $8f$ ; Mn <sub>1</sub> – $4e$ ; Mn <sub>2</sub> – $4d$ . O <sub>1,2,3</sub> – $8f$
(II)	$P2_1/c$	3.9031 (9.5588)	3.9037 (5.5198)	3.9639 (9.7076)	60.3716 (482.973)	109.45	Bi <sub>1,2</sub> – $4e$ . Mn <sub>1</sub> – $4e$ . Mn <sub>2</sub> – $2b$ . Mn <sub>3</sub> – $2c$ . O <sub>1-6</sub> – $4e$
(III)	$Pnma$	3.9005 (5.5153)	3.9023 (7.8047)	3.9251 (5.5501)	59.7275 (238.910)	90.00	Bi – $4c$ ; Mn – $4b$ ; O <sub>1,2</sub> – $8d$

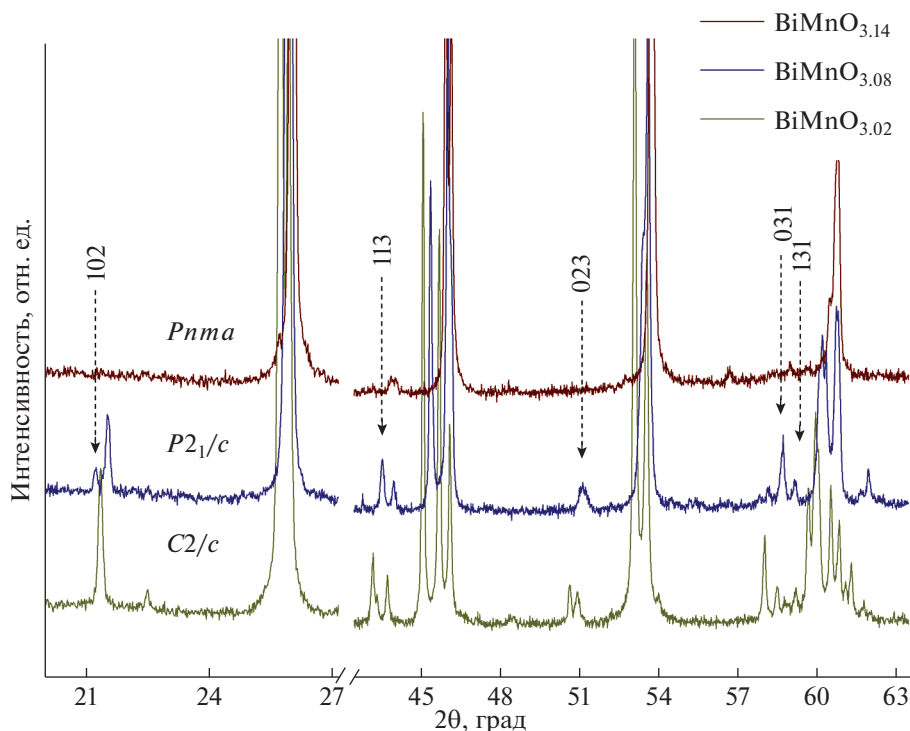


Рис. 2. Дифракционные рефлексы составов  $\text{BiMnO}_{3+d}$  ( $d = 0.02, 0.08, 0.14$ ), характерные для различных структурных фаз.

тивной ячейки перовскита), которая является одной из минимальных супергрупп для пространственной группы  $P2_1/c$ . Структурные параметры вычисленные на основании дифракционных данных, свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в составе  $\text{BiMnO}_{3.14}$ , при этом пространственная группа  $Pnma$  характеризуется одной структурной позицией для ионов марганца, что предполагает изотропное распределение вакансий ионов марганца по В-подрешетке перовскита в составе  $\text{BiMnO}_{3.14}$ .

На основании полученных данных установлено, что увеличение номинального содержания анионов кислорода в составах  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  ( $0 < \delta < 0.16$ ) приводит к последовательности фазовых переходов из моноклинной структуры  $C2/c$  в моноклинную структуру  $P2_1/c$  и далее в орторомбическую структуру через формирование двухфазного структурного состояния. Указанная последовательность сопровождается поэтапным разрушением орбитального упорядочения, что обусловлено неравномерным распределением катионных вакансий, в частности, вакансии ионов марганца преимущественно распределяются в позиции  $2b$  ( $1/2, 0, 0$ ) моноклинной ячейки пространственной группы  $P2_1/c$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 20-52-00023) и БРФФИ (проект № T20P-121) в рамках Государственного задания Министерства высшего образования и науки, проект FZWM-2020-0008”.

Авторы благодарят Берлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) за проведение синхротронных исследований.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ederer Claude and Spaldin Nicola A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. 060401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>
2. Moreira dos Santos A., Parashar S., Raju A.R., Zhao Y.S., Cheetham A.K., Rao C.N.R. // Solid State Commun. 2002. V.122. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00087-X)
3. Belik Alexei A. // Adv. Mater. 2011. V.12 P. 044610. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/044610>
4. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 2003. V.67 P. 180401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.180401>
5. Atou T., Chiba H., Ohoyama K., Yamaguchi Y., Syono Y. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. P. 639. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8267>

6. *Moreira dos Santos A., Cheetham A.K., Atou T., Syono Y., Yamaguchi Y., Ohoyama K., Chiba H., Rao C.N.R.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 064425.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.064425>
7. *Belik Alexei A., Iikubo Satoshi, Yokosawa Tadahiro, Kodama Katsuaki, Igawa Naoki, Shamoto Shinichi, Azuma Masaki, Takano Mikio, Kimoto Koji, Matsui Yoshio, Takayama-Muromachi Eiji* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 971.  
<https://doi.org/10.1021/ja0664032>
8. *Coe J.M.D., Viret M., von Molnár S.* // Adv. Phys. 2009. V. 58(2) P. 167  
<https://doi.org/10.1080/0001873090336318>
9. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov A.V., Lobanovsky L.S., Szymczak H., Botez C.E., Troyanchuk I.O.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37(11). P. 1242.  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.12.010>
10. *Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J., Menyuk N.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 373.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.373>
11. *Solovyev I.V., Pchelkina Z.V.* // New J. Phys. 2008. V. 10. 073021.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/7/073021>
12. *Figueiras F.G., Karpinsky D., Tavares P.B., Gonçalves J.N. et al* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 1335.  
<https://doi.org/10.1039/c6cp07682c>
13. *Chiba H., Atou T., Syono Y.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 132(1). P. 139.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7432>
14. *Sundaresan A., K. Mangalam R.V., Iyo A., Tanaka Y., Rao C.N.R.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 2191.  
<https://doi.org/10.1039/b803118p>
15. *Belik A.A., Kolodiaznyi T., Kosudac Kosuke, Takayama-Muromachi Eiji.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 1593.  
<https://doi.org/10.1039/b818645f>
16. *Belik A.A., Kodama Katsuaki, Igawa Naoki, Shamoto Shin-ichi, Kosuda Kosuke, Takayama-Muromachi Eiji.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132(23). P. 8137.  
<https://doi.org/10.1021/ja102014n>
17. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2 P. 65.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
18. *Rodríguez-Carvajal Juan.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.  
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

### Crystal Structure and Orbital Ordering in $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0.14$ ) Ceramics

V. V. Sikolenko<sup>1, 4, 5, \*</sup>, A. N. Chobot<sup>2, \*\*</sup>, M. V. Bushinsky<sup>2</sup>, D. V. Zheludkevich<sup>2</sup>, S. I. Latushko<sup>2</sup>, G. M. Chobot<sup>3</sup>, B. N. Savenko<sup>1</sup>, and D. V. Karpinsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

<sup>3</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, 220023 Belarus

<sup>4</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 76131 Germany

<sup>5</sup>Scientific and Educational Center "Functional Nanomaterials" of the I. Kant Baltic Federal University (BFU), Kaliningrad, 236016 Russia

\*e-mail: sikolen@jinr.ru

\*\*e-mail: a.n.chobot@tut.by

Crystal structure of  $\text{BiMnO}_{3+\delta}$  has been studied as a function of nominal oxygen content using X-Ray synchrotron diffraction. It has been found that an increase of nominal oxygen ion concentration leads to a series of the phase transitions from monoclinic ( $C2/c$ ) to other monoclinic phase ( $P2_1/c$ ) and than to orthorhombic  $Pnma$  structure through the two-phase regions. The indicated sequence of the phase transitions is accompanied by a gradual destruction of the orbital ordering formed by the  $d_{3z^2-r^2}^2$  orbitals of  $\text{Mn}^{3+}$  ions, which is caused by the nonuniform distribution of vacancies of manganese ions in the B-positions of the perovskite lattice.

**Keywords:** X-ray diffraction, synchrotron radiation, crystal structure, multiferroics, orbital ordering.