

# Влияние давления на магнитные свойства мультиферроика $\text{BiFeO}_3$

А.С. Панфилов, Г.Е. Гречнев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: panfilov@ilt.kharkov.ua*

В.М. Ищук

*Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины  
ул. Бакинских Комиссаров, 17а, г. Донецк, 83049, Украина*

Статья поступила в редакцию 21 января 2015 г., опубликована онлайн 25 мая 2015 г.

Проведено теоретическое исследование характера химических связей и их проявлений в магнетизме мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в основном состоянии. Теоретически и экспериментально исследованы магнитные свойства  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитном состоянии и их зависимости от всестороннего давления. Полученные результаты свидетельствуют о заметном росте магнитной восприимчивости  $\chi$  соединения под давлением, характеризуем величиной барической производной  $d \ln \chi / dP \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ . Исходя из значения этой производной получена количественная оценка и показана доминирующая роль магнито-стрикционного механизма взаимосвязи магнитной и электрической подсистем в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

Проведено теоретичне дослідження характеру хімічних зв'язків та їх проявів в магнетизмі основному стані мультиферроїка  $\text{BiFeO}_3$ . Теоретично та експериментально досліджено магнітні властивості  $\text{BiFeO}_3$  в антиферомагнітному стані та їх залежності від всебічного тиску. Отримані результати свідчать про помітне зростання магнітної сприйнятливості  $\chi$  сполуки під тиском, яке характеризується величиною баричної похідної  $d \ln \chi / dP \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ . Виходячи із значення цієї похідної отримана кількісна оцінка і показана домінуюча роль магнітострікційного механізму взаємозв'язку магнітної та електричної підсистем в  $\text{BiFeO}_3$ .

PACS: **77.80.-e** Сегнетоэлектричество и антиферроэлектричество;  
**75.80.+q** Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция;  
**75.85.+t** Магнитоэлектрические эффекты, мультиферроики;  
75.10.Lp Зонные и делокализованные модели.

Ключевые слова: мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$ , электронная структура, магнитная восприимчивость, эффекты давления.

## 1. Введение

Соединение  $\text{BiFeO}_3$  — типичный представитель широкого класса веществ, называемых магнитоэлектриками или мультиферроиками, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочения. Огромное и все возрастающее количество публикаций в этой области обусловлено не только интересными физическими свойствами данных материалов, но и их широким использованием в технике (см., например,

обзоры [1–5] и ссылки в них). Среди разнообразных мультиферроиков феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  имеет относительно простую химическую и кристаллическую структуру перовскитного типа и интересен как модельный объект для теоретического исследования магнитных и электрических свойств из первых принципов. С другой стороны, соединение  $\text{BiFeO}_3$ , благодаря рекордно высоким значениям температур магнитного (точка Нееля  $T_N \simeq 640 \text{ К}$ ) и электрического (температура Кюри  $T_C \simeq 1100 \text{ К}$ ) упорядочений, является осно-

вой для создания магнитоэлектрических материалов с заданными техническими характеристиками в области комнатных температур [3,4].

Один из основных механизмов взаимного влияния друг на друга магнитной и электрической подсистем в мультиферроиках связан с проявлением стрикционных эффектов во внешних полях, обусловленных зависимостью магнитной и электрической поляризации от изменений параметров кристаллической решетки — смещения ионов и равновесного расстояния между ними. В связи с этим представляется весьма продуктивным для углубления представлений о природе магнитоэлектрических взаимодействий исследовать свойства мультиферроиков в условиях высоких давлений, что позволяет воздействовать только на пространственное расположение атомов, не внося побочных факторов, например атомного беспорядка, присущего методам химического замещения.

Среди широкого круга исследований эффектов давления, в частности для феррита  $\text{BiFeO}_3$ , большинство работ посвящено изучению структурных характеристик и структурных фазовых переходов под влиянием как всестороннего давления в массивных образцах (см., например, [6–10]), так и одноосных деформаций, реализующихся в эпитаксиальных пленках [11,12]. Что касается данных о влиянии давления на магнитные характеристики соединения  $\text{BiFeO}_3$ , являющегося антиферромагнетиком (АФМ)  $G$ -типа со сложной модулированной магнитной структурой [13], то они весьма немногочисленны и неоднозначны. Так, косвенная информация о существенном росте температуры Нееля под давлением вытекает из соответствующих экспериментальных данных в родственных ортоферритных соединениях  $\text{RFeO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Gd, Tm}$ ) [14], где  $dT_N/dP = 4,1 - 7,3$  К/ГПа. С таким поведением  $T_N(P)$  качественно согласуется наблюдаемый рост под давлением сверхтонкого поля на ядрах железа  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{FeO}_3$  [15]. В то же время имеющиеся теоретические расчеты показывают существенное уменьшение интеграла обменного взаимодействия между магнитными моментами ионов железа с ростом давления [16], что с учетом слабой зависимости самих моментов от давления [17] предполагает уменьшение температуры Нееля в  $\text{BiFeO}_3$ . Однако это не согласуется с экспериментально наблюдаемым ростом  $T_N(P)$ . Отметим также приведенные в работе [18] данные о росте магнитной восприимчивости и  $T_N$  в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  по мере замещения  $\text{Bi}$  на  $\text{La}$ , которое сопровождается сжатием кристаллической решетки (эффект химического давления).

В данной работе приведены результаты теоретического и экспериментального исследования эффекта всестороннего давления на статическую магнитную восприимчивость соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе.

## 2. Электронная структура и магнитные свойства $\text{BiFeO}_3$ . Результаты расчета и их анализ

В последнее десятилетие был проведен ряд неэмпирических расчетов электронной структуры для различных кристаллических модификаций феррита висмута (см. [11,19–24] и ссылки в этих работах). В работах [19,21,23,24] указывалось на важность учета кулоновских корреляций в рамках приближений  $\text{LSDA}+U$  или  $\text{GGA}+U$  для корректного описания электронной структуры и сегнетоэлектрических свойств  $\text{BiFeO}_3$ . С другой стороны, в работах [20,22] была продемонстрирована возможность описания электронной структуры, магнетизма и сегнетоэлектрического поведения  $\text{BiFeO}_3$  в рамках теории функционала плотности (DFT), в приближении обобщенного градиента (GGA) [25].

В том же приближении DFT, т.е. без включения параметра  $U$ , в настоящей работе проведены самосогласованные расчеты влияния изменений объема на электронную структуру и магнитную восприимчивость соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа, которая учитывалась в упрощенном коллинеарном приближении, без учета предполагаемой пространственной модуляции намагниченности с большим периодом (оцениваемым как  $\lambda \simeq 620 \text{ \AA}$  [5,13]). Расчеты электронной структуры проводились с использованием метода линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW, реализация Elk [28]) с учетом спин-орбитального взаимодействия. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в приближении DFT–GGA [25].

В области низких температур кристаллическая структура соединения  $\text{BiFeO}_3$  представляет собой ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пространственная группа симметрии  $R3c$ ). Расчеты электронной структуры проводились для параметров кристаллической решетки, близких к экспериментальным в интервале температур 5–298 К [26,27]. При этом значение ромбоэдрического угла в структуре  $R3c$  было фиксированным и соответствовало экспериментальному значению  $\alpha_R = 59,35^\circ$ . Относительные положения ионов в ромбоэдрической ячейке были также фиксированы, а варьировался только параметр решетки  $a_R$ .

Рассчитанные для соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа парциальные плотности электронных состояний  $N(E)$  представлены на рис. 1. Как видно на рисунке, для этой АФМ фазы характерно неметаллическое состояние со значением энергетической щели около 1 эВ, которое хорошо согласуется с данными эмиссионной (XES) и абсорбционной (XAS) рентгеновской спектроскопии [23]. Необходимо отметить, однако, что рассчитанное значение щели примерно вдвое меньше экспериментальных значений, полученных в ряде оптических исследований на тонких пленках  $\text{BiFeO}_3$  (см. ссылки в [4,21]).

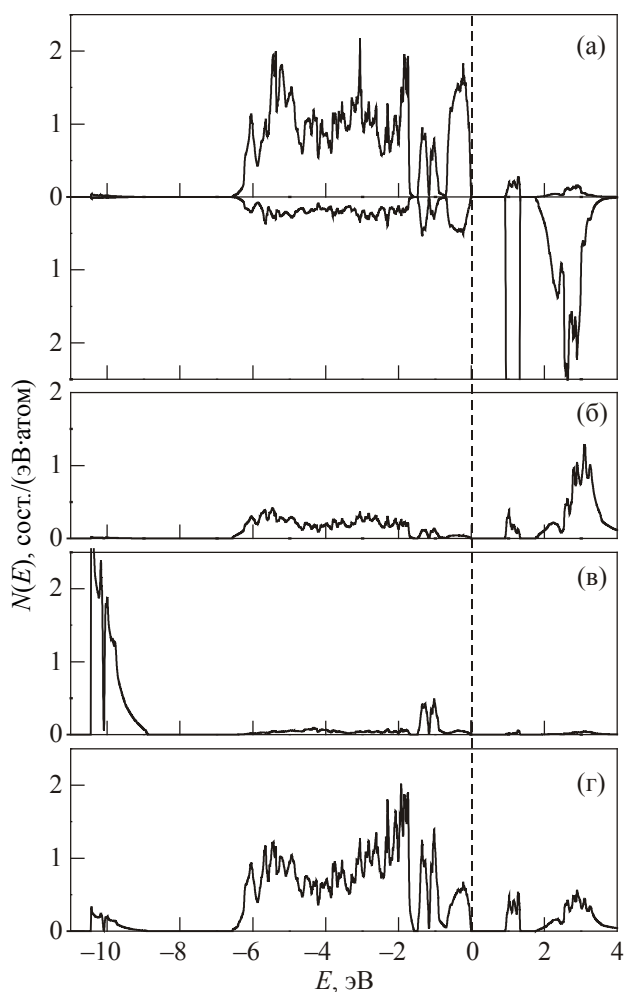


Рис. 1. Парциальные плотности электронных состояний  $N(E)$  соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа: (а) спин-поляризованные плотности состояний на атоме Fe (спин «вверх» и спин «вниз» соответственно); (б) плотность состояний  $p$ -типа на атоме Bi; (в) плотность состояний  $s$ -типа на атоме Bi; (г) плотность  $s, p$ -состояний на атоме кислорода. Уровень Ферми ( $E = 0$ ) отмечен вертикальной линией.

На рис. 1(в) выделяется узкая зона в области энергий  $\simeq -10$  эВ, происходящая от  $6s$ -состояний Bi, которые гибридованы с  $2p$ -состояниями кислорода (рис. 1(г)). Заметим, что  $6p$ -состояния Bi расположены заметно выше по энергии (рис. 1(б)). Можно предполагать, что эта узкая зона преимущественно  $6s$ -состояний Bi соответствует так называемой неподеленной (одинокой, «lone pair») стереохимически активной паре электронов, которая, согласно современным представлениям, и ответственна за поляризацию в сегнетоэлектриках на основе висмута и свинца [2,3,5,19]. Вследствие установленной гибридизации с  $2p$ -состояниями кислорода эта неподеленная  $6s$ -пара уже не будет иметь чисто сферическое пространственное распределение заряда, а может приобрести компоненту в форме «лепестка», характерного для  $p$ -орбиталей. При этом  $\text{Bi}(s)\text{-O}(p)$  гибридизация приводит к выраженной пространственной анизотропии распределения плотности заряда.

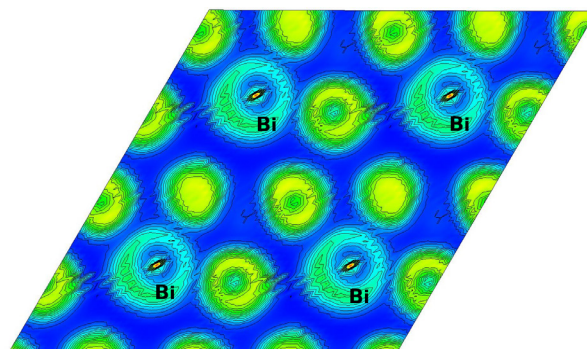


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рассчитанные контуры зарядовой плотности для соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа в плоскости (111): четыре иона висмута в окружении ближайших ионов кислорода.

На рис. 2 представлены вычисленные в настоящей работе контуры распределения зарядовой плотности в плоскости (111) элементарной ячейки соединения  $\text{BiFeO}_3$ . Ясно видна анизотропия распределения зарядовой плотности между атомом Bi и ближайшими к нему тремя атомами кислорода. Таким образом, гибридизация  $sp$ -орбиталей висмута с  $2p$ -орбиталями кислорода приводит к асимметрии в переносе заряда в связях  $\text{Bi}\rightarrow\text{O}$ , что, по-видимому, способствует возникновению сегнетоэлектричества [2,3,19].

Для более детального исследования природы химических связей в соединении  $\text{BiFeO}_3$  в настоящей работе проведены расчеты заселенностей перекрытия кристаллических орбиталей (BCOOP, [29]) в рамках метода FP-LMTO [30]. Рассчитанные зависимости BCOOP( $E$ ) (см. рис. 3) являются обобщением для твердых тел из-

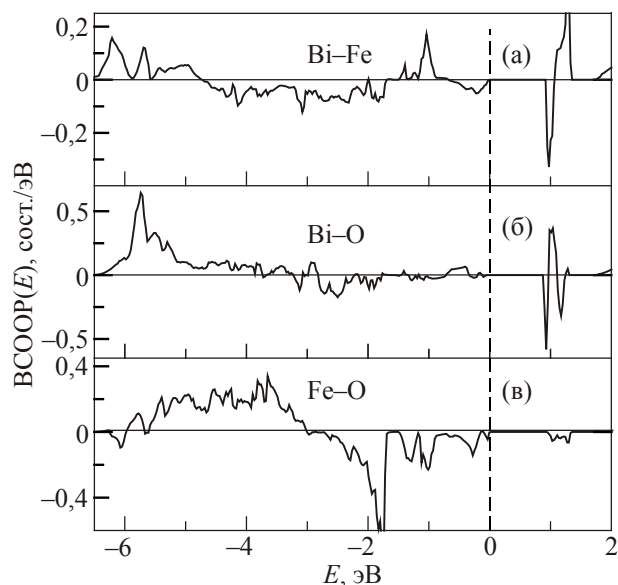


Рис. 3. Заселенности перекрытия кристаллических орбиталей BCOOP( $E$ ) соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа для следующих пар ближайших атомов в элементарной ячейке: Bi-Fe (а); Bi-O (б); Fe-O (в). Вершина валентной зоны ( $E = 0$ ) отмечена вертикальной линией.

вестных в квантовой химии характеристик молекул COOP (crystal orbital overlap population). Величины VCOOP зависят от энергии электронных состояний валентной зоны и, согласно [29], оказываются положительными для связывающих орбиталей и отрицательными для антисвязывающих, а также в случае ионного типа связи.

Согласно результатам расчетов VCOOP( $E$ ), наиболее выраженные связывающие состояния в валентной зоне  $\text{BiFeO}_3$  образуются в октаэдрах  $\text{FeO}_6$  при гибридизации  $d$ -состояний железа и  $p$ -состояний кислорода (рис. 3(в)). Это согласуется с четким совпадением по энергии доминирующих областей парциальных плотностей  $d$ -состояний железа (рис. 1(а)) и  $p$ -состояний кислорода (рис. 1(г)) в валентной зоне  $\text{BiFeO}_3$ . Перекрытие орбиталей  $\text{Bi-O}$  дает связывающие состояния вблизи дна валентной зоны (положительные VCOOP( $E$ ) в интервале  $-6 \dots -5$  эВ на рис. 3(б)). Необходимо отметить, что вклад  $p$ -состояний  $\text{Bi}$  в валентной зоне заметно обеднен (рис. 1(б)) вследствие перетекания заряда от  $\text{Bi}$  к соседним атомам  $\text{Fe}$  и  $\text{O}$ , и в целом для орбиталей  $\text{Bi-O}$ , и особенно  $\text{Bi-Fe}$ , скорее характерен ионный тип связи (см. VCOOP( $E$ ) на рис. 3(а) и (б)). Ионный тип характерен и для связей  $\text{Fe-O}$  вблизи вершины валентной зоны (рис. 3(в)), что проявляется и в сложной структуре парциальных плотностей состояний железа и кислорода (пики и псевдощели  $N(E)$  на рис. 1(а) и (г) вблизи  $E = 0$ ). Соответствующий перенос заряда в паре  $\text{Fe} \rightarrow \text{O}$ , по-видимому, приводит к известному искажению и повороту октаэдров  $\text{FeO}_6$  в  $\text{BiFeO}_3$  [5,19,26,27]. В целом результаты расчетов указывают на преимущественно ионный характер химической связи в соединении  $\text{BiFeO}_3$ . Гибридизация  $\text{Fe}(d)$ - и  $\text{O}(p)$ -состояний обуславливает и частично ковалентную составляющую связи  $\text{Fe-O}$ . Перекрытие же заполненных состояний на линии  $\text{Bi-O}$  существенно меньше, что обуславливает более высокую степень ионности этих связей.

При антиферромагнитном упорядочении в  $\text{BiFeO}_3$  происходит расщепление по спину плотности состояний  $N(E)$  и формирование магнитных моментов преимущественно на атомах железа (рис. 1(а)). Полученное в наших расчетах значение  $M_{\text{Fe}} \cong 3,7 \mu_B$  согласуется с данными нейтронографических исследований ( $M_{\text{Fe}}^{\text{exp}} = 3,75 \mu_B$  [26]). Такое хорошее согласие с экспериментом позволяет надеяться на адекватность используемого нами подхода DFT-GGA для изучения изменения магнитных характеристик  $\text{BiFeO}_3$  под давлением.

В настоящей работе были также проведены расчеты поведения магнитных моментов на атомах железа и магнитной восприимчивости  $\chi$  соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа при изменении объема элементарной ячейки. В расчетах восприимчивости внешнее магнитное поле учитывалось самосогласованным образом в рамках приближения DFT-GGA и

«включалось» как параллельно, так и перпендикулярно вектору антиферромагнетизма. Рассчитанные магнитные характеристики  $\text{BiFeO}_3$  представлены в табл. 1 в сравнении с имеющимися экспериментальными данными.

Таблица 1. Магнитные характеристики соединения  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной фазе  $G$ -типа

$\chi, 10^{-3}$ эме/моль				$M_{\text{Fe}}, \mu_B$	
$\chi_{\parallel}$	$\chi_{\perp}$	$\bar{\chi}_{\text{theor}}$	$\bar{\chi}_{\text{exp}}$	$M_{\text{Fe}}^{\text{theor}}$	$M_{\text{Fe}}^{\text{exp}}$
0,56	1,68	1,31	1,95	3,7	3,75 [26]
$d \ln \chi / dP, 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$				$d \ln M_{\text{Fe}} / dP, 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$	
4,82	2,44	2,77	3,75	-0,23	—

Примечание: рассчитанные компоненты восприимчивости  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  соответствуют направлению внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно вектору антиферромагнетизма;  $\bar{\chi} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) / 3$  — усредненная восприимчивость поликристалла; экспериментальные данные для  $\bar{\chi}_{\text{exp}}$  получены в настоящей работе при  $T = 78$  К. Для преобразования рассчитанных объемных производных  $\chi$  и  $M_{\text{Fe}}$  в барические использовано значение модуля всестороннего сжатия  $B \cong 100$  ГПа [8,9].

Результаты расчетов в табл. 1 указывают на слабое уменьшение магнитных моментов ионов железа под давлением. Спиновая поляризация электронных состояний ионов висмута ничтожно мала и практически не зависит от изменений объема. С другой стороны, спиновая поляризация электронных состояния ионов кислорода дает заметный магнитный момент  $M_{\text{O}} \cong 0,05 \mu_B$  для каждого иона  $\text{O}$ . В основном АФМ состоянии эти моменты ионов кислорода в элементарной ячейке скомпенсированы, а установленный в настоящих расчетах большой *положительный* эффект давления на магнитную восприимчивость  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной  $G$ -фазе фактически обусловлен перераспределением поляризованных по спину электронных состояния ионов кислорода во внешнем магнитном поле при изменении их гибридизации под давлением.

### 3. Детали и результаты эксперимента

Образцы  $\text{BiFeO}_3$  были получены по обычной керамической технологии из оксида железа квалификации «осч» и оксида висмута квалификации «хч». В шихту дополнительно вводили около 1 вес.% избыточного оксида висмута, что обусловлено его летучестью. Синтез проводился при температурах  $750$  °С в течение 4 ч и при  $800$  °С в течение 2 ч без промежуточного размола. Синтезированные порошки подвергали размолу и прессованию давлением около 150 МПа. Спекание проведено при температуре  $830$  °С в течение 3 ч. Однофазность образцов на стадиях их приготовления конт-

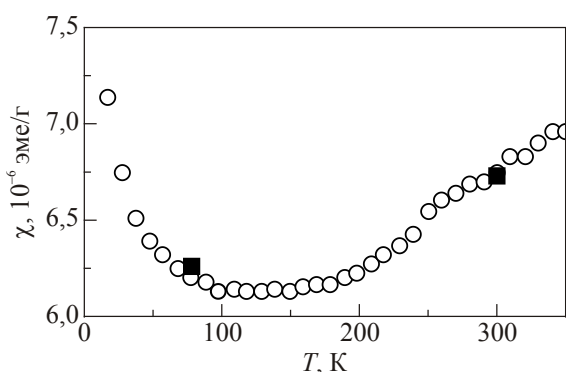


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{BiFeO}_3$ :  $\circ$  — данные для керамического образца из работы [31],  $\blacksquare$  — данные наших измерений для  $T = 78$  и  $300$  К при нулевом давлении (см. текст).

ролировалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. В синтезированном порошке содержание основной фазы составляло около 99 %. После его прессования и спекания рентгенофазовый анализ зафиксировал частичное разложение синтезированного продукта и наличие в нем примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с их общим содержанием порядка 3–4%. Значения магнитной восприимчивости полученного нами образца хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для керамического образца из работы [31] (см. рис. 4) и близки к аналогичным данным для монокристалличе-

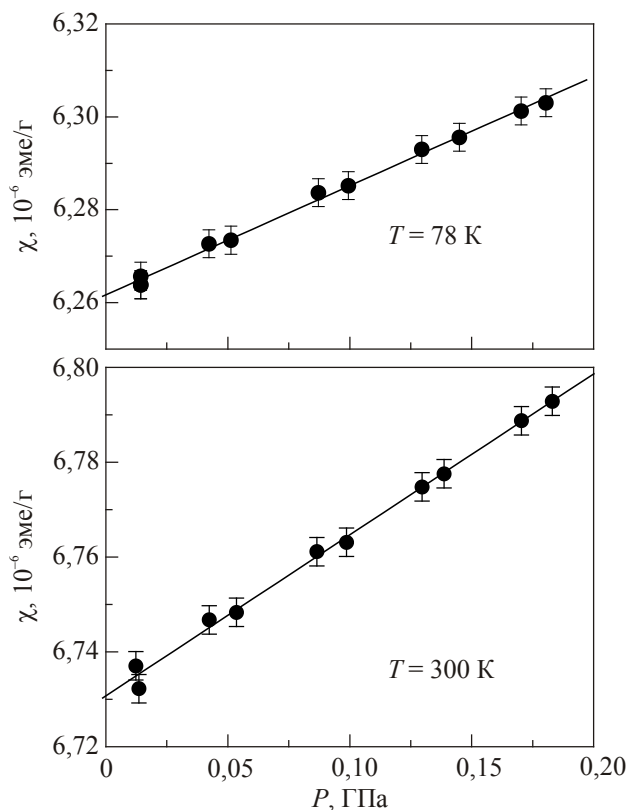


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости  $\text{BiFeO}_3$  от давления при  $T = 78$  и  $300$  К.

ских образцов [32,33], что свидетельствует о достаточно хорошем его качестве.

Измерения магнитной восприимчивости образца  $\text{BiFeO}_3$  в условиях давления газообразного гелия  $P$  до 0,2 ГПа были выполнены при фиксированных температурах 78 и 300 К с помощью маятникового магнитометра, размещенного непосредственно внутри камеры высокого давления [34]. Исследуемый образец имел форму параллелепипеда с размерами  $2,4 \times 4 \times 10$  мм и массу около 560 мг. Измерения проводились в магнитном поле 1,7 Тл и их относительная погрешность не превышала 0,05%. Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости от давления  $\chi(P)$  представлены на рис. 5.

В пределах погрешности измерений и использованного интервала давлений эти зависимости показывают линейный рост магнитной восприимчивости с увеличением давления. Вытекающая отсюда величина барической производной восприимчивости  $d \ln \chi / dP$  составляет  $(3,75 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  и  $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  для  $T = 78$  и  $300$  К соответственно.

#### 4. Обсуждение эффектов давления в магнитной восприимчивости $\text{BiFeO}_3$

Прежде всего отметим разумное согласие полученных в данной работе результатов расчета и эксперимента в определении барической производной магнитной восприимчивости  $\text{BiFeO}_3$  (см. табл. 1). Найденную величину барической производной восприимчивости интересно сопоставить с имеющимися литературными данными об эффекте химического давления при комнатной температуре в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [18]. Согласно этим данным, начальная производная восприимчивости по концентрации лантана составляет  $\partial \ln \chi / \partial x = 1,2 \pm 0,3$ . При этом по расчетным данным работы [24] изменение объема элементарной ячейки с ростом  $x$  определяется величиной  $\partial \ln V / \partial x = -0,03 \pm 0,002$ . Исходя из модуля объемного сжатия  $B \sim 100$  ГПа [8,9], уменьшение объема при замещении висмута лантаном эквивалентно действию внешнего давления  $P \sim 3x$  ГПа. Соответствующая величина эффекта химического давления в восприимчивости равна

$$d \ln \chi / dP = (\partial \ln \chi / \partial x) / (dP / dx) \sim 40 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}.$$

Полученная аналогичным образом оценка эффекта химического давления в температуре Нееля, по данным работы [18], составляет  $dT_N / dP \sim 17$  К/ГПа. Как видно, обе эти оценки, качественно подтверждая наблюдаемый положительный характер эффектов истинного давления в восприимчивости,  $d \ln \chi / dP \simeq 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ , и в температуре Нееля,  $dT_N / dP \sim 6$  К/ГПа [14], заметно превышают их по величине. Это указывает на существенную перестройку электронной структуры феррита висмута при химическом замещении.

Найденная для  $\text{ViFeO}_3$  величина барической производной магнитной восприимчивости  $d \ln \chi / dP$  может быть использована для оценки магнитообъемного эффекта (или спонтанной объемной магнитострикции) при АФМ переходе  $\Delta V / V \equiv \omega_m$ . В рамках феноменологической теории [35,36] эта величина пропорциональна усредненному квадрату спонтанного магнитного момента  $\langle M^2(T) \rangle$ :

$$\omega_m(T) = \frac{C}{B} \langle M^2(T) \rangle. \quad (1)$$

Здесь  $C$  — константа магнитоупругой связи,  $B$  — модуль объемного сжатия. Величина  $C$  связана с барической производной магнитной восприимчивости соотношением

$$\frac{C}{B} = -\frac{1}{2\chi V} \frac{d \ln \chi}{dP}, \quad (2)$$

где  $\chi$  и  $V$  — молярные восприимчивость и объем. Подставляя в (2) значения  $\chi = 2,1 \cdot 10^{-3}$  эме/моль и  $d \ln \chi / dP \sim 5 \cdot 10^{-2}$  ГПа<sup>-1</sup> для  $T = 300$  К, а также  $V = 37,5$  см<sup>3</sup>/моль, находим

$$\frac{C}{B} \simeq -3,1 \cdot 10^{-11} (\text{эме/моль})^{-2}. \quad (3)$$

Использование в выражении (1) найденного значения  $C/B$  и величины  $\langle M^2 \rangle = (N_A \mu)^2$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu \simeq 3,75 \mu_B$  — значение магнитного момента иона железа при  $T \sim 300$  К [26], для величины спонтанной объемной магнитострикции при комнатной температуре дает значение:

$$\omega_m(300 \text{ К}) \simeq -0,013. \quad (4)$$

Полученная оценка, использующая в (1) приведенную выше величину для  $\langle M^2(T) \rangle$ , предполагает коллинеарное АФМ упорядочение и не рассматривает пространственную модуляцию магнитной структуры, свойственную  $\text{ViFeO}_3$  [13]. Учет последней может несколько снизить величину  $\langle M^2(T) \rangle$  и, соответственно,  $\omega_m$ . Приведенная оценка (4) даже с учетом ее возможного уточнения указывает на существенную величину магнитообъемного эффекта в  $\text{ViFeO}_3$  и его отрицательный знак. По-видимому, этот эффект является источником заметного отличия в поведении температурной зависимости параметров кристаллической решетки ниже температуры Нееля от предсказаний модели Дебая–Грюнайзена [37,38], описывающей обычное тепловое расширение. На рис. 6 представлены экспериментальные данные о температурной зависимости параметров решетки в широкой области температур [27,39] и их теоретические зависимости, рассчитанные в рамках модели Дебая–Грюнайзена для интервала температур 250–900 К [38]. Для удобства сравнения расчетные кривые совмещены с экспериментальными данными в точках  $T \sim 800$  К. Приведенные параметры  $a$  и  $c$  соот-

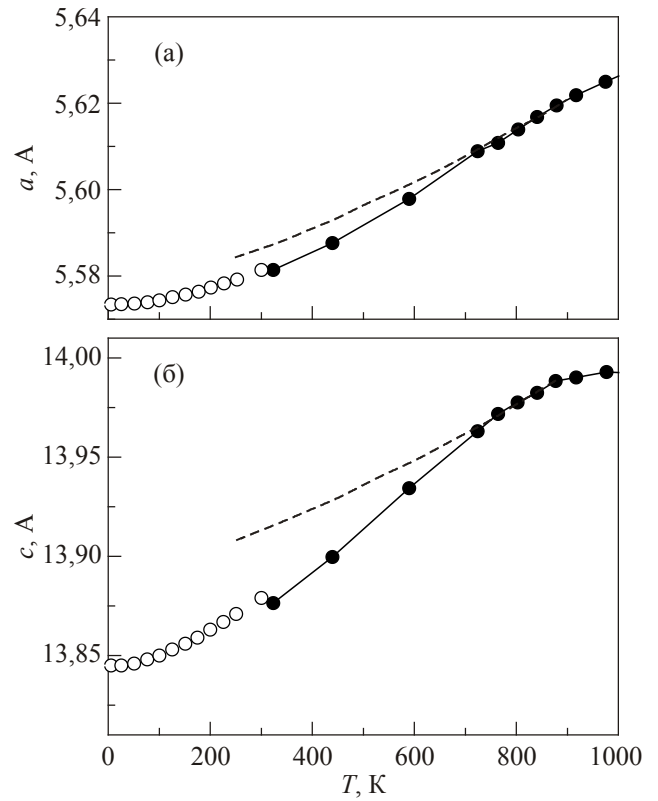


Рис. 6. Зависимость параметров решетки  $\text{ViFeO}_3$  от температуры: экспериментальные данные работ [39] (●) и [27] (○); пунктирная линия — расчетная зависимость из работы [38] (см. детали в тексте).

ветствуют гексагональному описанию пространственной группы  $R3c$  для ромбоэдрически растянутой перовскитной решетки  $\text{ViFeO}_3$ .

Как видно на рисунке, при понижении температуры ниже точки магнитного упорядочения ( $\sim 640$  К) наблюдается заметное отличие в температурной зависимости параметров решетки от предсказаний модели Дебая–Грюнайзена. При комнатной температуре приближенная оценка этих отклонений в величине объема по данным рис. 6 составляет

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta c}{c} + 2 \frac{\Delta a}{a} \simeq -0,005, \quad (5)$$

где доминирующий вклад определяется поведением параметра  $c$ . Полученная величина разумно согласуется с приведенной ранее оценкой магнитообъемного эффекта (4).

Наряду с рассмотренными особенностями в температурной зависимости параметров решетки, магнитообъемный эффект проявляется также в индуцировании внешним магнитным полем электрической поляризации  $P$ . Рассмотрим приближенную количественную оценку этого механизма при комнатной температуре для исследуемого керамического образца феррита висмута. При включении магнитного поля возникающая объемная магнитострикция в образце определяется под-

становкой в выражение (1) величины индуцированного полем магнитного момента  $M = \chi H$  и составляет в нашем случае

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha H^2, \text{ где } \alpha \simeq -1,4 \cdot 10^{-10} \text{ КЭ}^{-2}. \quad (6)$$

Благодаря пьезоэлектрическому эффекту магнитострикции вызывает электрическую поляризацию. Для ее оценки воспользуемся величиной пьезоэлектрического коэффициента  $d$ , который определяет поляризацию единичной поверхности образца, возникающую при приложении к образцу механического напряжения  $\sigma$ :

$$P = d\sigma. \quad (7)$$

Для оценки величины  $\sigma$  в (7) воспользуемся грубым приближением:

$$\sigma \sim -B \frac{\Delta V}{V} = -B\alpha H^2, \quad (8)$$

где  $B$  — модуль объемного сжатия,  $\Delta V/V$  — величина магнитострикции. С учетом выражений (6)–(8) зависимость электрической поляризации от магнитного поля имеет вид

$$P = \beta H^2, \quad \beta = -B\alpha d \simeq 4 \cdot 10^{-10} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{КЭ}^2). \quad (9)$$

Здесь для оценки  $\beta$  использованы значения  $B \simeq 100$  ГПа [9],  $d \simeq 30 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н по данным работы [40] для керамического образца феррита висмута и приведенного в (6) коэффициента  $\alpha$ . Полученные оценки квадратичной зависимости электрической поляризации от магнитного поля находятся в разумном качественном и количественном согласии с прямыми экспериментальными результатами для области умеренных магнитных полей ( $H \leq 100$  КЭ) [41,42] и указывают на доминирующий стрикционный механизм взаимосвязи магнитной и электрической подсистем.

### 5. Заключение

Результаты проведенных расчетов электронной структуры указывают на преимущественно ионный характер химической связи в соединении  $\text{BiFeO}_3$  с частично ковалентными составляющими связей  $\text{Bi-O}$  и  $\text{Fe-O}$ . В случае чисто ионной связи пространственное распределение заряда было бы чисто сферическим в окрестности ионов  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{O}$ , с сохранением идеальной структуры перовскита. Присутствие же ковалентных связей способствует стабилизации структурных искажений, что благоприятствует реализации ферроэлектрической фазы в  $\text{BiFeO}_3$ . В частности, гибридизация  $s$ ,  $p$ -состояний  $\text{Bi}$  с  $2p$ -состояниями кислорода приводит к выраженной пространственной анизотропии распределения плотности заряда и асимметрии в переносе заряда в связях  $\text{Bi} \rightarrow \text{O}$ , что и обуславливает сегнетоэлектрическую поляризацию в  $\text{BiFeO}_3$ . С другой стороны, гибридизация  $\text{Fe}(d)$ - и  $\text{O}(p)$ -состояний приводит не только к искажению и повороту октаэдров  $\text{FeO}_6$ , но и к существенной

спиновой поляризации в АФМ  $G$ -фазе, а также к аномальному возрастанию магнитной восприимчивости соединения  $\text{BiFeO}_3$  под давлением.

В настоящей работе установлено, что спиновая поляризация электронных состояний ионов кислорода дает заметный магнитный момент  $M_O \gtrsim 0,05 \mu_B$  для каждого иона. В основном состоянии эти моменты практически скомпенсированы, а большой эффект давления на магнитную восприимчивость  $\text{BiFeO}_3$  в антиферромагнитной  $G$ -фазе обусловлен перераспределением поляризованных по спину электронных состояний ионов кислорода во внешнем магнитном поле при изменении гибридизации состояний  $\text{Fe}(d)$ – $\text{O}(p)$  в октаэдрах  $\text{FeO}_6$  под давлением.

Проведенные в работе прямые измерения зависимости магнитной восприимчивости  $\text{BiFeO}_3$  от всестороннего давления при комнатной температуре и температуре жидкого азота выявили заметную положительную величину эффекта давления. Используя полученные значения барической производной восприимчивости оценены константа магнитоупругого взаимодействия и величина магнитообъемного эффекта, которая коррелирует с особенностями температурной зависимости параметров кристаллической решетки ниже температуры Нееля. Исходя из вытекающих оценок индуцированной магнитным полем объемной магнитострикции и приведенной в литературе величины пьезоэлектрического эффекта получено количественное описание зависимости от поля электрической поляризации  $P(H)$ . Ее разумное согласие с экспериментом свидетельствует о том, что взаимосвязь электрической и магнитной подсистем в феррите висмута носит косвенный характер и реализуется с помощью стрикционного механизма. В то же время прямое взаимодействие между этими подсистемами является слабым вследствие того, что магнетизм соединения определяется в основном ионами железа, а электрическая поляризация — ионами висмута. Это подтверждается и сильным различием между  $T_N$  и  $T_C$  в  $\text{BiFeO}_3$ .

Работа выполнена при поддержке российско-украинского гранта НАНУ-РФФИ 78-02-14.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
2. M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, and R.V. Pisarev, *Nature* **419**, 818 (2002).
3. G. Catalan and J.F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
4. K.F. Wang, J.-M. Liu, and Z.F. Ren, *Adv. Physics* **58**, 321 (2009).
5. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
6. R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **79**, 184110 (2009).
7. M. Guennou, P. Bouvier, G.S. Chen, B. Dkhil, R. Haumont, G. Garbarino, and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **84**, 174107 (2011).
8. M. Guennou, P. Bouvier, R. Haumont, G. Garbarino, and J. Kreisel, *Phase Trans.* **84**, 474 (2011).

9. A.K. Mishra, K.V. Shanavas, H.K. Poswal, B.P. Mandal, N. Garg, and S.M. Sharma, *Solid State Commun.* **154**, 72 (2013).
10. A.G. Gavriiliuk, V.V. Struzhkin, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, M.Y. Hu, and P. Chow, *Phys. Rev. B* **77**, 155112 (2008).
11. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* **299**, 1719 (2003).
12. H.M. Christen, J.H. Nam, H.S. Kim, A.J. Hatt, and N.A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **83**, 144107 (2011).
13. R. Przeniosło, M. Regulski, and I. Sosnowska, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 084718 (2006).
14. N.A. Halasa, G. DePasquali, and H.G. Drickamer, *Phys. Rev. B* **10**, 154 (1974).
15. I.S. Lyubutin, A.G. Gavriiliuk, and V.V. Struzhkin, *JETP Lett.* **88**, 524 (2008).
16. H. Feng, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3755 (2010).
17. S.L. Shang, G. Sheng, Y. Wang, L.Q. Chen, and Z.K. Liu, *Phys. Rev. B* **80**, 052102 (2009).
18. M. Połomska, W. Kaczmarek, and Z. Pająk, *Phys. Status Solidi (a)* **23**, 567 (1974).
19. J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, and K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005).
20. P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **74**, 224412 (2006).
21. S.J. Clark and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132903 (2007).
22. H. Wang, Y. Zheng, M.-Q. Cai, H. Huang, and H.L.W. Chan, *Solid State Commun.* **149**, 641 (2009).
23. J.A. McLeod, Z.V. Pchelkina, L.D. Finkelstein, E.Z. Kurmaev, R.G. Wilks, A. Moewes, I.V. Solovyev, A.A. Belik, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **81**, 144103 (2010).
24. V. Antonov, I. Georgieva, N. Trendafilova, D. Kovacheva, and K. Krezhov, *Solid State Sci.* **14**, 782 (2012).
25. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. I. Sosnowska, W. Schafer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk, *Appl. Phys. A* **74** [Suppl.], S1040 (2002).
27. A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło, and A.W. Hewat, *Acta Phys. Pol. A* **117**, 296 (2010).
28. <http://elk.sourceforge.net/>
29. A. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7751 (2003).
30. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Verlag, Berlin, Vol. 167 (2010), p. 200.
31. A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loiutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, Jun Zhang, D.J. Sellmyer, U.N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 (2005).
32. J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, and A. Loidl, *Eur. Phys. J. B* **75**, 451 (2010).
33. M. Ramazanoglu, W. Ratcliff, II, Y.J. Choi, Seongsu Lee, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin, *Phys. Rev. B* **83**, 174434 (2011).
34. A.C. Панфилов, *ФТД* **2**, 61 (1992).
35. T.F.M. Kortekaas and J.J.M. Franse, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 1161 (1976).
36. S. Steinemann, E. Török, and E.P. Wohlfarth, *Solid State Commun.* **18**, 581 (1976).
37. J. Park, S.-H. Lee, S. Lee, F. Gozzo, H. Kimura, Y. Noda, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Y. Jo, E.S. Choi, L. Balicas, G.S. Jeon, and J.-G. Park, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 114714 (2011).
38. Sanghyun Lee, M.T. Fernandez-Diaz, H. Kimura, Y. Noda, D.T. Adroja, Seongsu Lee, J. Park, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, and J.-G. Park, *Phys. Rev. B* **88**, 060103(R) (2013).
39. S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, *Adv. Mater.* **20**, 3692 (2008).
40. T. Rojac, A. Bencan, G. Drazic, M. Kosec, and D. Damjanovic, *J. Appl. Phys.* **112**, 064114 (2012).
41. В.А. Мурашев, Д.Н. Раком, Н.А. Экономов, А.К. Звездин, И.С. Дубенко, *ФТТ* **32**, 2156 (1990).
42. А.М. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, and A.K. Zvezdin, *Physica B* **211**, 327 (1995).

### The effect of pressure on magnetic properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>

A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, and V.M. Ishchuk

The character of chemical bonds and their manifestations in magnetism are studied theoretically for the ground state of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. Theoretical and experimental investigations of magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> at ambient and hydrostatic pressure are carried out for the ground antiferromagnetic state. The obtained results indicate that magnetic susceptibility  $\chi$  is increased substantially under pressure, which is characterized by the pressure derivative  $d \ln \chi / dP \sim \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ . Based on the value of this derivative, the quantitative estimation of the magnetostrictive mechanism is made. It is shown that this mechanism mainly determines the interplay of magnetic and electric subsystems in BiFeO<sub>3</sub>.

PACS: **77.80.-e** Ferroelectricity and antiferroelectricity;  
**75.80.+q** Magnetomechanical effects, magnetostriction;  
**75.85.+t** Magnetoelectric effects, multiferroics;  
 75.10.Lp Band and itinerant models.

Keywords: multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, electronic structure, magnetic susceptibility, the effects of pressure.