

Магнитные свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

E-mail: troyan@physics.by

Г.М. Чобот

Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь

В.А. Сиренко, В.В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

Статья поступила в редакцию 1 мая 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn, Ti). Показано, что Mn и Ti находятся в четырехвалентном состоянии и соблюдается стехиометрия по кислороду. Серия Me = Mn при $x \approx 0,19$ переходит из полярной ромбоэдрической фазы (*R3c*) в неполярную орторомбическую (*Pnma*). Аналогичный переход в серии Me = Ti наблюдался при $x = 0,25$. В обеих сериях полярная фаза ($x \geq 0,1$) является слабоферромагнитной. Однако спонтанная намагниченность титановой серии превышает спонтанную намагниченность марганцевой серии более чем в три раза, несмотря на то, что Ti^{4+} — диамагнитный ион. Остаточная намагниченность титановой серии уменьшается с ростом температуры, тогда как в марганцевой серии в интервале $0,1 \leq x \leq 0,22$ она аномально увеличивается. Такое поведение магнитных свойств марганцевой серии связывается с крайне высокой чувствительностью магнитной анизотропии к изменению параметров кристаллической решетки, что приводит к спиновой переориентации.

Проведено дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей мультиферроїків $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn, Ti). Показано, що Mn та Ti знаходяться в чотиривалентному стані та дотримується стехіометрія по кисню. Серія Me = Mn при $x \approx 0,19$ переходить з полярної ромбоєдричної фази (*R3c*) в неполярну орторомбічну (*Pnma*). Аналогічний перехід в серії Me = Ti спостерігався при $x = 0,25$. В обох серіях полярна фаза ($x \geq 0,1$) є слабоферромагнітною. Проте спонтанна намагніченість титанової серії перевищує спонтанну намагніченість марганцевої серії більш ніж в три рази, попри те, що Ti^{4+} — діаманітний іон. Залишкова намагніченість титанової серії зменшується із зростанням температури, тоді як в марганцевій серії в інтервалі $0,1 \leq x \leq 0,22$ вона аномально збільшується. Така поведінка магнітних властивостей марганцевої серії пов'язується із високою чутливістю магнітної анізотропії до зміни параметрів кристалічної ґратки, що призводить до спінової переорієнтації.

PACS: 75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия;

61.05.F– Дифракция и рассеяние нейтронов;

75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркхаузена и связанные эффекты.

Ключевые слова: мультиферроики, слабоферромагнитное состояние, обменные взаимодействия, намагниченность.

Введение

Мультиферроики на основе BiFeO_3 — очень редкие соединения, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно выше комнатной [1,2]. BiFeO_3 обладает большой спонтанной диэлектрической поляризацией и значительным магнитоэлектрическим эффектом [1,2]. Это делает материалы на основе BiFeO_3 привлекательными для практических применений. В работах [1,3] показано, что магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков усиливаются вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость. В исходном соединении BiFeO_3 обнаружено, что вследствие конкуренции между магнитоэлектрическим эффектом и магнитным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория реализуется несоразмерная циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура, которая ведет к отсутствию спонтанной намагниченности и линейного магнитоэлектрического эффекта [4–7]. Этот тип магнитной структуры в незамещенном BiFeO_3 разрушается в большом магнитном поле 20 Тл при 5 К [5,6]. При этом переходе наблюдается скачок намагниченности величиной около 0,25 эме/г, что согласуется с тем, что индуцированная магнитным полем новая магнитная фаза является слабоферромагнитной. Для практических применений желательно получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния. При замещении ионов Bi^{3+} на редкоземельные ионы наблюдалось значительное снижение критического поля, приводящего к переходу в слабоферромагнитное состояние [3]. Однако однородное слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической фазы не реализуется [3,8]. В результате нейтронографических исследований установлено, что циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура сохраняется во всем структурном интервале существования полярной ромбоэдрической фазы в $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) [9]. Период модуляции увеличивается с ростом содержания титана. Циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура не разрушается также и в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [10]. Однако в системах $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [11] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ [12] в пределах концентрационного интервала существования полярной фазы обнаружено почти однородное слабоферромагнитное состояние.

Недавно появилось сообщение об обнаружении слабоферромагнитного состояния в $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [13]. Однако, согласно [13], образцы были структурно двухфазными. Они состояли из полярной фазы ($R3c$) и неполярной ($Pnma$). Поэтому неизвестно, от какой фазы наблюдалась спонтанная намагниченность. Следует отметить, что почти все измерения намагниченности в

вышеперечисленных системах проведены при комнатной температуре, что затрудняет понимание магнитных свойств. Поэтому необходимы исследования в широком температурном интервале.

Цель настоящей работы — установление закономерностей реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках на основе BiFeO_3 , легированных одновременно ионами Ca/Mn или Ca/Ti . Обе серии этих твердых растворов при сохранении стехиометрии должны содержать ионы Mn^{4+} и Ti^{4+} , замещающие железо в трехвалентном состоянии.

Экспериментальная часть

Образцы твердых растворов мультиферроиков серий $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,35$) получены методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии. Исходные реагенты высокой чистоты Bi_2O_3 , CaCO_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 и Fe_2O_3 взяты в стехиометрическом соотношении и смешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы «RETSCHE» (PM-100). Синтез проведен на воздухе при температуре, которая постепенно увеличивалась от 910 °С ($x = 0,05$) до 1030 °С ($x = 0,35$). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение длительного периода времени (около 20 часов). Существенных потерь висмута при выдержке 50 часов и $T = 900$ °С не наблюдалось. Рентгеноструктурные исследования проведены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu } K_\alpha$ излучении. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (BENSC, Берлин). Уточнение кристаллической и магнитной структур выполнено с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные измерения в полях до 14 Тл и в интервале температур 5–300 К проведены на универсальной установке для измерения физических свойств «High Field Measurement system» фирмы Cryogenic Ltd.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгенографическим исследованиям, дифракционные пики рентгеновских спектров образцов серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ могут быть проиндексированы в пространственной ромбоэдрической полярной группе $R3c$ ($x \leq 0,18$) и в неполярной орторомбической группе $Pnma$ ($x \geq 0,20$). Состав $x = 0,19$ содержал как ромбоэдрическую фазу $R3c$, так и орторомбическую $Pnma$. На рис. 1 представлены рентгенограммы составов $x = 0,18$ и 0,20. Наблюдалось хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. Дифракционные пики не уширены, что характерно для хорошо кристаллизованных структурно однофазных образцов. Замещение висмута на кальций и железа на марганец ведет к существенному уменьшению объема элементарной ячейки и

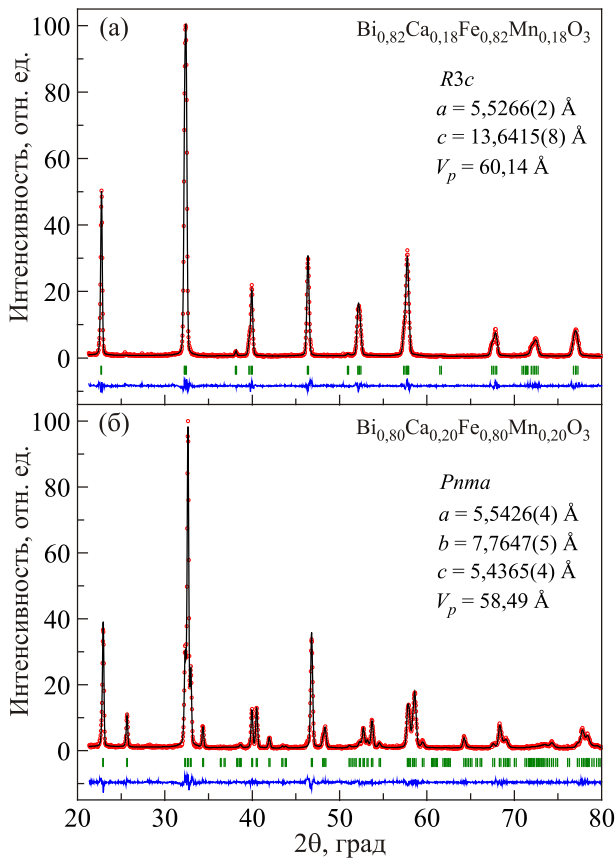


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}_3$ (а) и $\text{Bi}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_3$ (б), полученные при комнатной температуре (экспериментальные данные — кружки, рассчитанные — сплошная линия). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (ромбоэдрическая (а) и орторомбическая (б) фазы).

уменьшению величины ромбоэдрических искажений ($V_p = 58,49 \text{ \AA}^3$, $\alpha_r = 89,7^\circ$ для $\text{Bi}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$) по сравнению с исходным BiFeO_3 ($V_p = 62,38 \text{ \AA}^3$, $\alpha_r = 89,3^\circ$) [1]. Это свидетельствует об уменьшении спонтанной поляризации при увеличении содержания кальция и марганца.

Кристаллоструктурные данные для серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ приведены в работе [11]. В этой серии переход от полярной фазы $R3c$ в неполярную орторомбическую $Pnma$ наблюдался при большем замещении ($x \approx 0,25$). По-видимому, повышенная стабильность полярной фазы в этой серии твердых растворов обусловлена высокой поляризуемостью ионов Ti^{4+} .

Нейтроннографические порошковые дифракционные измерения были проведены для образца с содержанием марганца $x = 0,12$. При повышении температуры до 500°C обнаружен кристаллоструктурный переход из полярной ромбоэдрической фазы $R3c$ в неполярную орторомбическую $Pnma$. При $T \leq 300^\circ\text{C}$ образец содержал только полярную ромбоэдрическую фазу.

Рассчитанное содержание анионов кислорода соответствует стехиометрическому составу. Это означает, что марганец замещает трехвалентное железо, находясь в окислительном состоянии $4+$. Магнитная структура является антиферромагнитной G-типа. Магнитный момент при комнатной температуре равен $2,9 \mu\text{B}$ на формульную единицу. Температура Нееля (T_N) находится вблизи 300°C , что свидетельствует об ослаблении величины магнитных взаимодействий при замещении железа на марганец, так как BiFeO_3 имеет T_N около 370°C [1]. Сверхобменные взаимодействия между ионами $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$ или $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$ должны быть антиферромагнитными [14]. Однако знак обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ может быть положительным либо отрицательным в зависимости от локальных структурных параметров [14]. Поэтому магнитный порядок может быть неоднородным вследствие вариации локальных параметров кристаллической структуры в твердом растворе.

На рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Состав $x = 0,12$ при 100 K характеризуется широкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой около 1 Tл и остаточной намагниченностью $0,15 \text{ эме/г}$. С повыше-

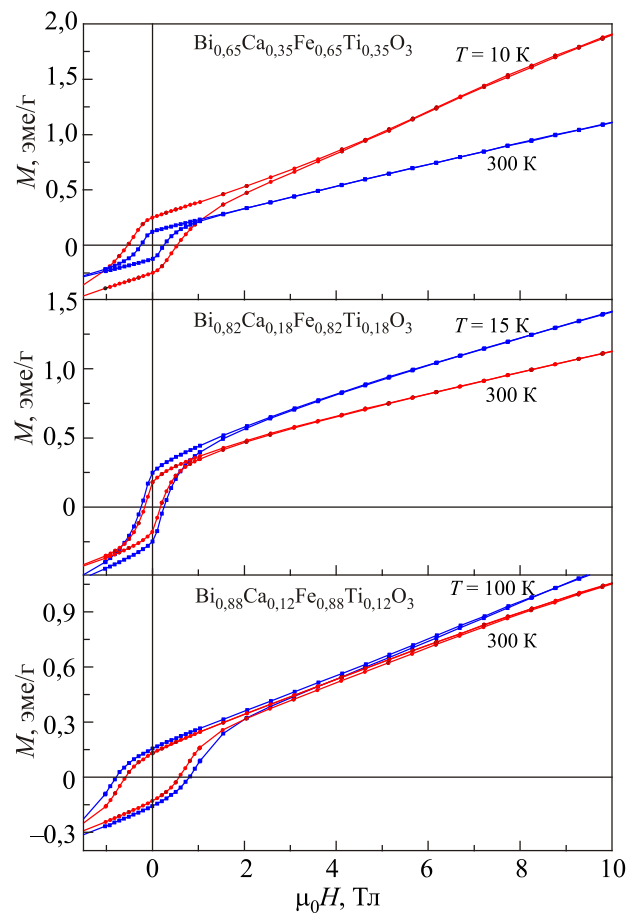


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, измеренные при разных температурах.

нием температуры остаточная намагниченность и коэрцитивная сила уменьшаются. Магнитный гистерезис наблюдался в полях до 8 Тл. Так как остаточная намагниченность меньше ожидаемого значения 0,25 эме/г и магнитный гистерезис существен до 8 Тл, можно предположить, что этот образец находится в двухфазном магнитном состоянии. Одна из фаз циклоидально-модулированная антиферромагнитная, другая — слабоферромагнитная. В этом случае большая коэрцитивная сила может быть обусловлена фрустрацией магнитных взаимодействий между двумя фазами.

Коэрцитивная сила образца $x = 0,18$ при 15 К значительно уменьшается по сравнению с образцом $x = 0,12$ и составляет около 0,2 Тл. Остаточная намагниченность достигает 0,25 эме/г, тогда как спонтанная не менее 0,35 эме/г. Магнитный гистерезис в полях выше 3 Тл не наблюдался. Можно заключить, что этот образец находится в однородном слабоферромагнитном состоянии в полярной ромбоэдрической фазе.

На рис. 2 представлены полевые зависимости намагниченности образца $x = 0,35$ при 10 и 300 К. Этот образец находится в неполярной орторомбической фазе ($Pnma$). При 10 К коэрцитивная сила составляет около 0,5 Тл. Остаточная намагниченность практически совпадает со спонтанной и составляет 0,25 эме/г. По-видимому, уменьшение спонтанной намагниченности и увеличение магнитной анизотропии по сравнению с образцом $x = 0,18$ обусловлено значительным диамагнитным разбавлением Fe-подрешетки Ti^{4+} . С повышением температуры до 300 К спонтанная намагниченность уменьшается в 2 раза (рис. 2). Такое уменьшение спонтанной намагниченности указывает на значительное уменьшение температуры Нееля по сравнению с BiFeO_3 вследствие большой величины диамагнитного разбавления магнитной подрешетки.

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом магнитном поле после намагничивания образцов при комнатной

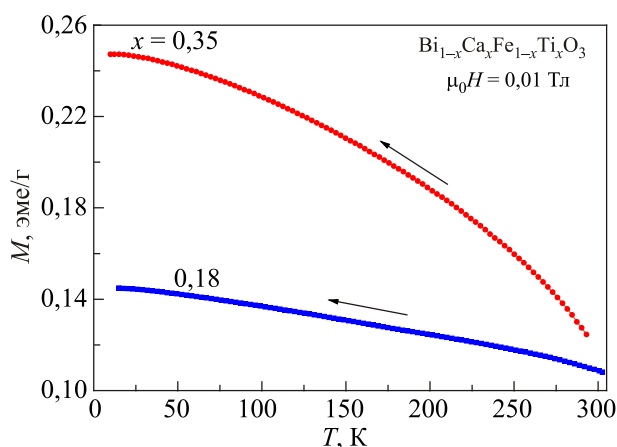


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, измеренные в малом магнитном поле.

температуре. Для всех образцов наблюдался нормальный ход зависимости намагниченности, которая увеличивалась с понижением температуры. Увеличение намагниченности возрастало с ростом содержания титана. Это обусловлено уменьшением температуры Нееля при возрастании содержания диамагнитного четырехвалентного титана.

Магнитные свойства системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ сильно отличаются от свойств системы, в которой железо замещено титаном. На рис. 4 показаны полевые зависимости намагниченности составов с разным содержанием марганца ($0,12 \leq x \leq 0,22$), измеренные при разных температурах. Составы в полярной фазе $R3c$ ($0,10 \leq x \leq 0,18$) при температурах выше 100 К характеризуются магнитным гистерезисом вплоть до величины полей 8–10 Тл, магнитная восприимчивость, как правило, возрастает с ростом величины магнитного поля. Остаточная намагниченность при комнатной температуре невелика, она составляет 0,03–0,07 эме/г, что значительно меньше, чем в титановой серии. Поведение полевой зависимости намагниченности радикально меняется при низких температурах ($T \leq 50$ К). Петля гистерезиса становится узкой и сдвигается отно-

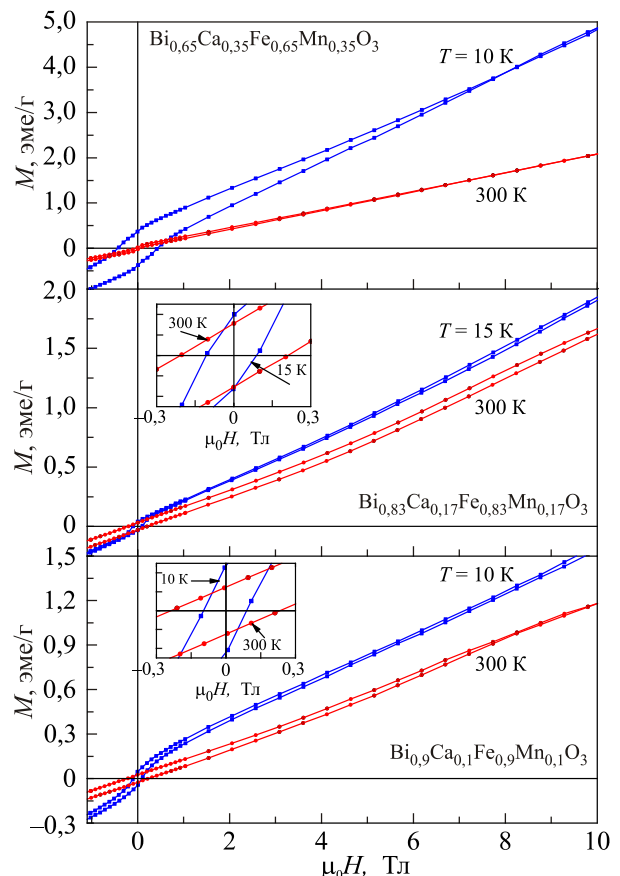


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, измеренные при разных температурах. На вставках показан сдвиг петель гистерезиса при низкой температуре относительно начала координат для составов $\text{Bi}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Fe}_{0,83}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$.

сительно начала координат (рис. 4), что свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии. Переход в неполярную орторомбическую фазу ($0,19 \leq x \leq 0,22$) принципиально не меняет поведение полевых зависимостей намагниченности.

После измерения петли гистерезиса при комнатной температуре были проведены измерения температурных зависимостей намагниченности в небольших магнитных полях (рис. 5). Все составы в интервале $0,1 \leq x \leq 0,22$ показывали аномальное поведение: с понижением температуры намагниченность уменьшалась. В орторомбическом составе $x = 0,22$ намагниченность при низких температурах становилась отрицательной (рис. 5).

Поведение магнитных свойств сильно изменилось в неполярных орторомбических соединениях $x = 0,3$ и $0,35$ (рис. 5). В этих составах остаточная намагниченность резко увеличивалась до $0,4$ эме/г ($x = 0,35$). Температурные зависимости намагниченности становятся обычными: намагниченность увеличивается с понижением температуры. Малые значения намагниченности вблизи комнатной температуры указывают на значительное понижение температуры Нееля по сравнению с составами $x \leq 0,25$. По-видимому, точка Нееля для $x = 0,35$ находится вблизи 300 К. Это значительно меньше, чем в случае титановой серии с аналогичным

содержанием ионов Ti^{4+} ($x = 0,35$). Это четко указывает на то, что сверхобменные взаимодействия между железом и марганцем частично фрустрированы, что понижает точку Нееля по сравнению с диамагнитно разбавленным образцом.

Уменьшение намагниченности, переход намагниченности к отрицательным значениям ($x = 0,22$ на рис. 5), резкое уменьшение магнитной анизотропии при низких температурах в марганцевой серии можно связать с размытым спин-переориентационным переходом, т.е. с изменением легкой оси намагничивания при понижении температуры. По-видимому, при этом важна не только роль изменения кристаллоструктурных параметров, но и фрустрации обменных взаимодействий между ионами железа и марганца. Об этом свидетельствует резкий сдвиг петли гистерезиса относительно начала осей координат при низких температурах после охлаждения в намагниченном состоянии (рис. 4).

Заключение

Проведено исследование магнитных свойств и кристаллической структуры твердых растворов мультиферроиков $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$ и $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$. Показано, что в титановой серии полярная ромбоэдрическая фаза при $0,1 \leq x \leq 0,25$ — слабоферромагнитная, тогда как марганцевая серия показывает намного менее выраженное слабоферромагнитное состояние в полярной фазе при $0,1 \leq x \leq 0,18$. Неполярная орторомбическая фаза ($x \geq 0,20$; Mn и $x \geq 0,25$; Ti) (пространственная группа $Pnma$) также слабоферромагнитная. Марганцевая серия проявляет аномальный ход намагниченности в слабых полях после намагничивания при комнатной температуре: намагниченность уменьшается при понижении температуры и становится отрицательной ($x = 0,22$). При $x \geq 0,3$ поведение намагниченности становится типичным для ферромагнетиков. Титановая серия проявляет повышение намагниченности при охлаждении для всех концентраций титана. В обеих сериях твердых растворов переход из полярной в неполярную фазу принципиально не изменял поведение намагниченности. Температура Нееля титановой серии значительно выше, чем марганцевой. Это свидетельствует о фрустрации обменных взаимодействий Fe–O–Mn. Аномальное поведение температурной зависимости намагниченности марганцевой серии связывается со спин-переориентационным переходом к другой оси легкого намагничивания.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Г15Д-004).

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины по конкурсуному проекту Ф73-24121.

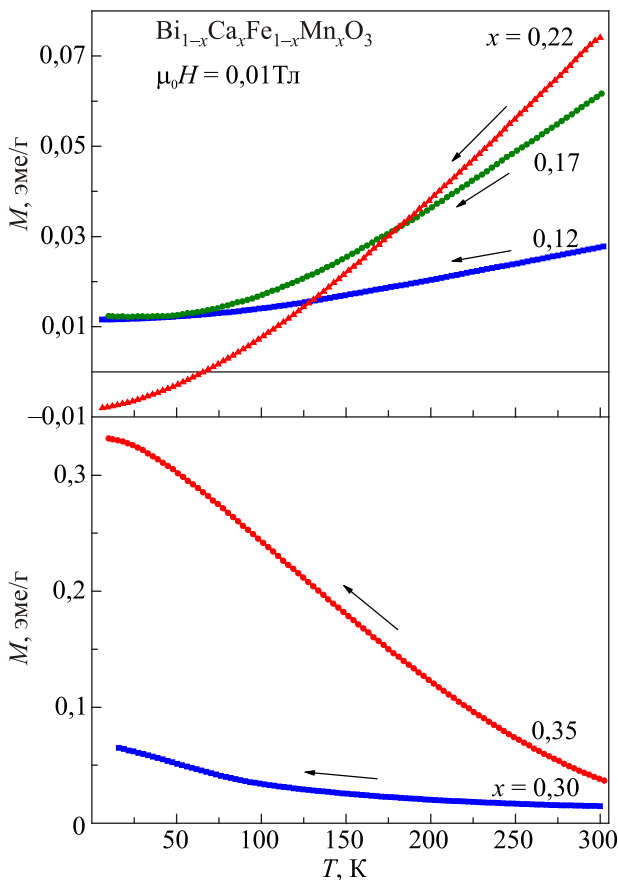


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$, измеренные в малом магнитном поле.

1. G. Catalan and J.F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
2. M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 123 (2005).
3. I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, and V. Shut, *J. Am. Cer. Soc.* **94** (12), 4502 (2011).
4. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
5. А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 705 (2004).
6. M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012206 (2010).
7. J.C. Wojdel and J. Iniguez, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037208 (2010).
8. И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 204 (2009).
9. T. Stevenson, T.P. Comyn, A. Daoud-Aladine, and A.J. Bell, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, L64 (2010).
10. I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **74**, s1040 (2002).
11. D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, J.V. Vidal, N.A. Sobolev, and A.L. Kholkin, *Solid State Commun.* **151**, 536 (2011).
12. И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, М.И. Ковецкая, Е.А. Ефимова, В.В. Еременко, *ЖЭТФ* **140**, 1173 (2011).
13. P. Kumar, N. Shankwar, A. Srinivasan, and M. Kar, *J. Appl. Phys.* **117**, 194103 (2015).
14. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).

Magnetic properties of multiferroics
 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, A.N. Chobot,
O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, G.M. Chobot,
V.A. Sirenko, and V.V. Eremenko

Investigation of crystal structure and magnetic properties of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn, Ti) has been performed. It is shown, that Mn and Ti remain in 4+ state and oxygen stoichiometry is conserved. The set Me = Mn at $x \approx 0.19$ transforms from polar rhombohedral phase ($R3c$) to a nonpolar orthorhombic one ($Pnma$). Similar transition in the set Me = Ti was observed at $x = 0.25$. In both sets the polar phase ($x \geq 0.1$) is weakly ferromagnetic. At the same time, the spontaneous magnetization of titanium set exceeds that of manganese set for more than three times, despite that Ti^{4+} is diamagnetic atom. Residual magnetization of titanium set decreases with increase of temperature, while in manganese set it anomalously grows in the interval $0.1 \leq x \leq 0.22$. Such a behavior of magnetic properties in manganese set is explained by extremely high sensitivity of magnetic anisotropy to variation of crystal spacings, which results in spin reversal.

PACS: 75.30.Et Exchange and superexchange interactions;
61.05.F– Diffraction and scattering of neutrons;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, effect of Barkhausen and related effects.

Keywords: multiferroics, weakly ferromagnetic state, exchange interactions, magnetization.