

## 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  $\text{Ti}^{4+}$  — 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 мультифероїків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  (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  $\text{Ti}^{4+}$  — 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  $\text{BiFeO}_3$  — очень редкие соединения, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно выше комнатной [1,2].  $\text{BiFeO}_3$  обладает большой спонтанной диэлектрической поляризацией и значительным магнитоэлектрическим эффектом [1,2]. Это делает материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{BiFeO}_3$ , легированных одновременно ионами  $\text{Ca/Mn}$  или  $\text{Ca/Ti}$ . Обе серии этих твердых растворов при сохранении стехиометрии должны содержать ионы  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 °C ( $x = 0,05$ ) до 1030 °C ( $x = 0,35$ ). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение длительного периода времени (около 20 часов). Существенных потерь висмута при выдержке 50 часов и  $T = 900$  °C 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

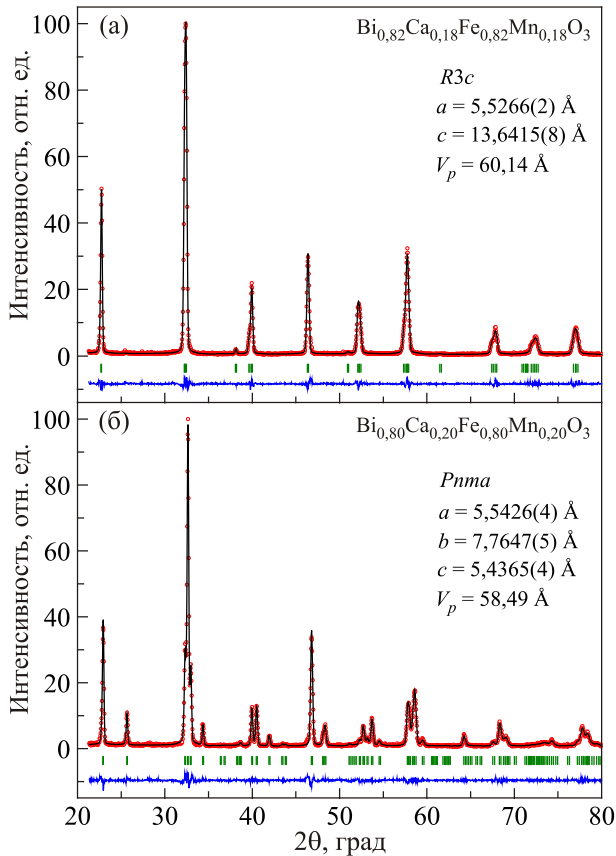


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_3$  (б), полученные при комнатной температуре (экспериментальные данные — кружки, рассчитанные — сплошная линия). 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  $\text{BiFeO}_3$  ( $V_p = 62,38 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_r = 89,3^\circ$ ) [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  $\text{Ti}^{4+}$ .

Нейтроннографические порошковые дифракционные измерения были проведены для образца с содержанием марганца  $x = 0,12$ . При повышении температуры до  $500^\circ\text{C}$  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  $2,9 \mu_B$  на формульную единицу. Температура Нееля ( $T_N$ ) находится вблизи  $300^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об ослаблении величины магнитных взаимодействий при замещении железа на марганец, так как  $\text{BiFeO}_3$  имеет  $T_N$  около  $370^\circ\text{C}$  [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  $100 \text{ K}$  характеризуется широкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой около  $1 \text{ Tл}$  и остаточной намагниченностью  $0,15 \text{ эме/г}$ . С повыше-

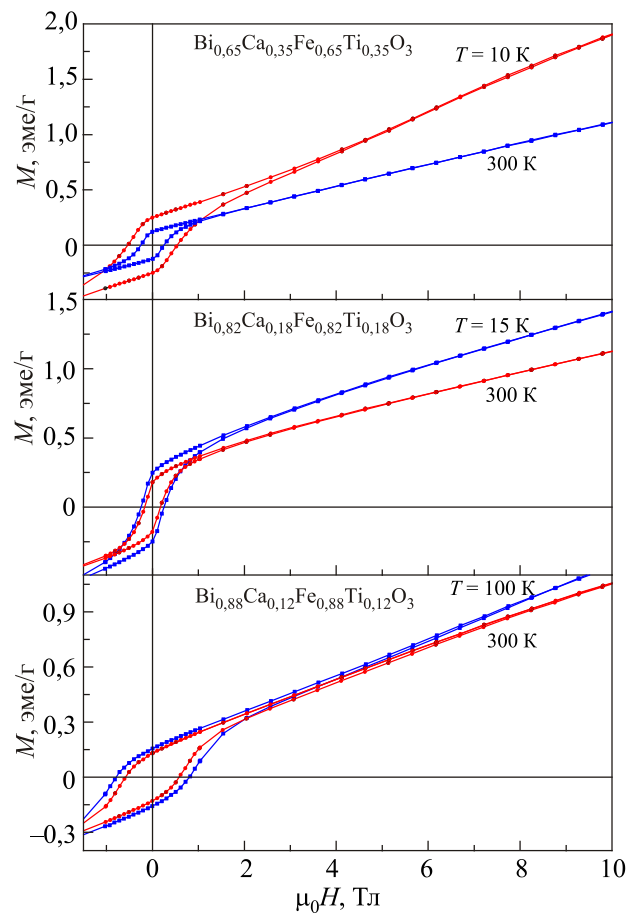


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , измеренные при разных температурах.

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  $\text{Ti}^{4+}$ . 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  $\text{BiFeO}_3$  вследствие большой величины диамагнитного разбавления магнитной подрешетки.

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

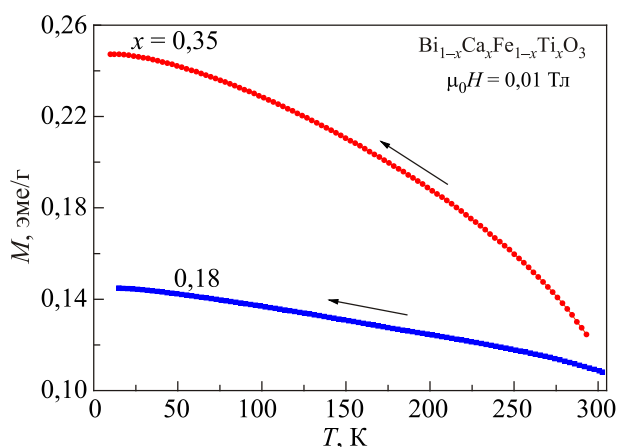


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , измеренные в малом магнитном поле.

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-

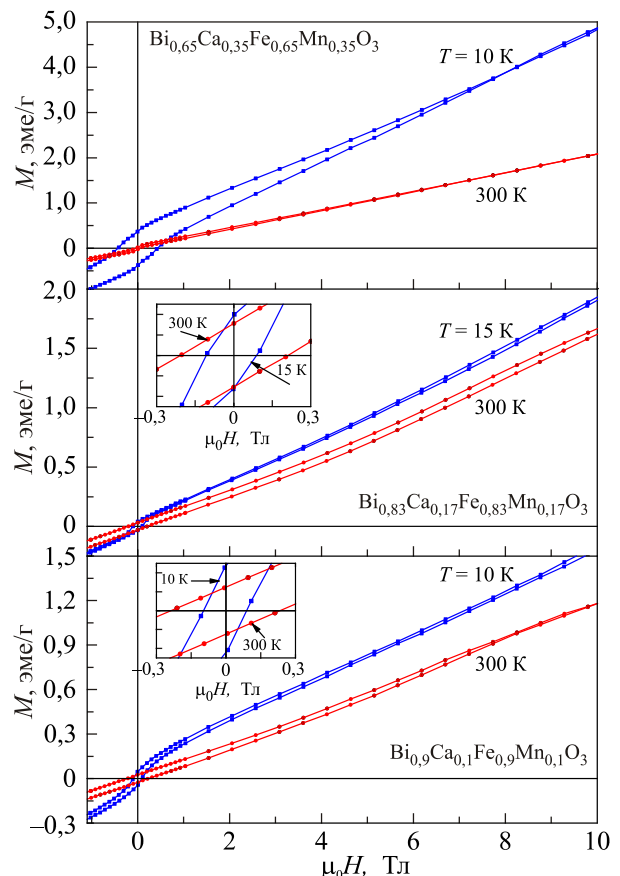


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , измеренные при разных температурах. На вставках показан сдвиг петель гистерезиса при низкой температуре относительно начала координат для составов  $\text{Bi}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Fe}_{0,83}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_3$  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 конкурсному проекту Ф73-24121.

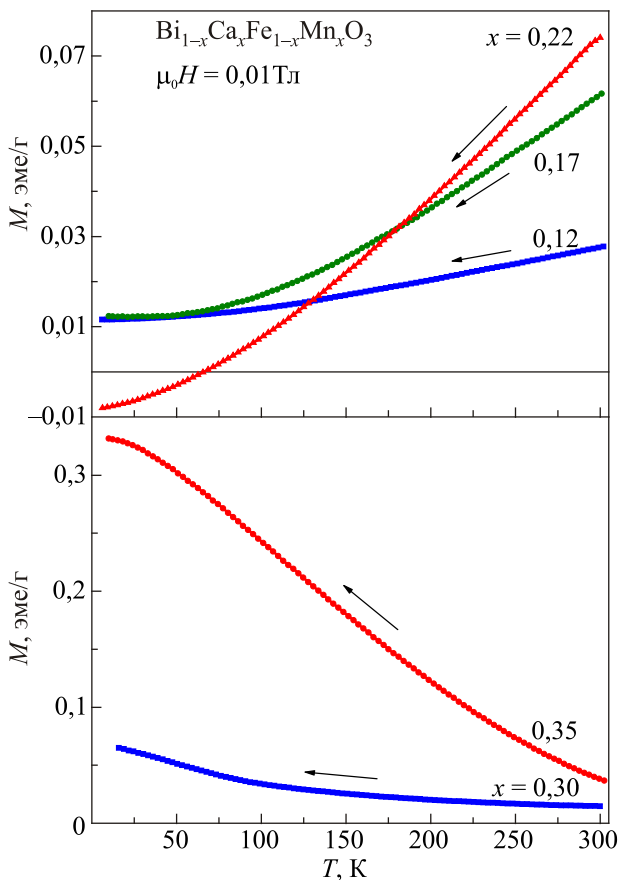


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности  $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ , измеренные в малом магнитном поле.

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  $\text{Ti}^{4+}$  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.