

МОРФОТРОПНАЯ ФАЗОВАЯ ГРАНИЦА, СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И БОЛЬШОЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Vi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$

И. О. Троянчук^{a}, Д. В. Карпинский^a, М. В. Бушинский^a,
М. И. Ковецкая^a, Е. А. Ефимова^b, В. В. Еременко^c*

^a ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Белоруссия

^b Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Россия

^c Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина
Национальной академии наук Украины
61103, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 28 декабря 2010 г.

Проведено исследование кристаллической структуры, магнитных и пьезоэлектрических свойств системы $\text{Vi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x \leq 0.2$). Обнаружена следующая последовательность кристаллоструктурных превращений: ромбоэдрическая ($R3c$) полярная фаза ($x \leq 0.06$), модулированная полярная фаза ($0.07 \leq x \leq 0.1$); модулированная антиполярная фаза ($0.11 \leq x \leq 0.14$). Модулированные полярная и антиполярная фазы являются слабоферромагнитными со спонтанной намагниченностью равной $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ($x = 0.09$). В полярном слабом ферромагнетике $x = 0.09$ методом пьезосилового микроскопии выявлен однородный пьезоэлектрический отклик в 2.5 раза больший, чем в исходном ViFeO_3 .

1. ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики на основе ViFeO_3 являются единственными материалами, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно больших, чем комнатная [1, 2]. Кроме того, ViFeO_3 обладает большой спонтанной поляризацией, около $100 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ [3], и значительным магнитоэлектрическим эффектом [4, 5], что делает эти материалы привлекательными для практических применений. В работах [3, 6] показано, что магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков должны значительно усиливаться вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость, причем большой пьезоэлектрический эффект способствует реализации большого магнитоэлектрического эффекта.

В незамещенном ViFeO_3 вследствие конку-

ренции 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, 8]. Этот тип магнитной структуры в незамещенном ViFeO_3 разрушается в большом магнитном поле 12–20 Тл [4, 9, 10]. При переходе, индуцированном магнитным полем, наблюдался скачок намагниченности величиной около $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, это означает, что индуцированная магнитным полем фаза является слабоферромагнитной, аналогично слабым ферромагнетикам типа ортоферритов редкоземельных элементов. Для практических применений необходимо получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и полярное состояния. При замещении ионов Vi^{3+} на редкоземельные ионы наблюдалось значительное снижение критического поля [10–12], приводящего

*E-mail: troyan@physics.by

к переходу в слабоферромагнитное состояние, хотя однородное слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической фазы не реализуется [13, 14]. Вблизи полярной (пр. гр. $R3c$) — антиполярной (пр. гр. $Pbam$) морфотропной фазовой границы в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.11$) обнаружено увеличение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} до 110 пм/В, что почти в 2 раза больше, чем в исходном BiFeO_3 [3]. Это открывает перспективы поиска новых не содержащих свинец пьезоэлектрических материалов на основе BiFeO_3 . В результате нейтронографических исследований установлено, что циклоидально модулированная антиферромагнитная структура сохраняется во всем структурном интервале существования полярной ромбоэдрической фазы в $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [15]. Период модуляции увеличивается с ростом содержания титана [15]. В этой системе при $x = 0.3$ существует морфотропная фазовая граница, вблизи которой полярная ромбоэдрическая фаза переходит в полярную тетрагональную. Вблизи морфотропной фазовой границы выявлено увеличение пьезоэлектрического коэффициента до 160–180 пм/В [16]. Спонтанная намагниченность также не выявлена в полярной ромбоэдрической фазе систем $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [17] и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [18]. Интересно отметить, что с ростом содержания марганца в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ также наблюдалось увеличение периода модуляции магнитной структуры [19]. Обнадешивающие результаты получены в системах твердых растворов, где ионы висмута замещены на относительно небольшой ион Ca, а именно $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [17] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [9], а также при замещении ионов железа на ионы титана в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [17]. В этих системах при относительно небольшом замещении ионов висмута на ионы кальция выявлено появление спонтанной намагниченности, которая несколько ниже значения $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Именно это значение характерно для слабоферромагнитного состояния, так как при индуцированном магнитным полем переходе в BiFeO_3 наблюдался скачок намагниченности на величину $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ [4]. Предполагается, что морфотропная фазовая граница в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ расположена между $x = 0.1$ и $x = 0.2$ [20–22]. Согласно работе [22] в концентрационном интервале $0.1 \leq x \leq 0.2$ сосуществуют полярная ромбоэдрическая и неполярная кубическая или тетрагональная фазы. Мессбауэровские исследования показали, что ионы железа в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ находятся в трехвалентном состоянии, поэтому считается, что реальная химическая формула твердых растворов

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ [23]. Компенсация заряда происходит путем образования вакансий кислорода. В настоящей работе показано, что в полярной фазе ($x \leq 0.1$) существуют кристаллоструктурные состояния двух различных типов, тогда как при $x > 0.1$ по всей видимости реализуется модулированное антиполярное состояние. Как модулированное полярное, так и антиполярное состояния являются слабоферромагнитными. Большой однородный пьезоэлектрический отклик обнаружен в полярном слабом ферромагнетике состава $x = 0.09$ вблизи морфотропной фазовой границы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x \leq 0.4$) были получены методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии. Исходные реагенты высокой чистоты Bi_2O_3 , CaCO_3 и Fe_2O_3 брались в стехиометрическом соотношении и тщательно смешивались в планетарной шаровой мельнице фирмы «RETSCH» (PM-100). В интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 0.14$ образцы получены с шагом изменения состава $\Delta x = 0.01$. Синтез осуществлялся на воздухе при температуре, которая плавно увеличивалась от 910°C ($x = 0.05$) до 980°C ($x = 0.2$). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение относительно длительного периода времени 15–20 ч. Существенных потерь висмута не наблюдалось. Исходный BiFeO_3 был получен методом кратковременного синтеза при $T = 870^\circ\text{C}$ в течение 10 мин с последующей закалкой на воздухе. Рентгеноструктурные исследования проводились при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3М в K_α -излучении Cu. Нейтронографические исследования выполнены на дифрактометре высокого разрешения E9 в Центре нейтронных исследований BENSC (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической и магнитной структур выполнялось с использованием пакета программ Fullprof [24]. Магнитные измерения проведены на универсальной измерительной системе фирмы «Cryogenic Ltd».

Локальные сегнетоэлектрические свойства образцов исследовались методом пьезосиловой микроскопии с использованием коммерческой установки NTEGRA Aura (NT-MDT). Измерения выполнялись при приложении переменного поля с амплитудой $V_{ac} = 2.5 \text{ В}$ и частотой $f = 50 \text{ кГц}$. Зависимость деформации от постоянного поля $d_{33}(E)$ измерялась в импульсной моде. Установка была прокалибрована с

использованием коммерческих PZT (52/48) пленок (INOSTEK).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что в интервале концентраций кальция до $x \leq 0.06$ элементарная ячейка твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ хорошо описывается полярной пространственной группой $R3c$, в которой кристаллизуется BiFeO_3 . С увеличением концентрации ионов кальция наблюдалось уменьшение ромбоэдрических искажений и объема элементарной ячейки. Кристаллическая структура резко изменилась в составе $x = 0.07$. В этом образце наблюдалось асимметричное уширение по основанию всех основных структурных рефлексов. Аналогичное уширение оснований рефлексов обнаружено в других составах с большим содержанием кальция вплоть до $x = 0.1$ (рис. 1). Нам не удалось получить образцы состава $0.07 \leq x \leq 0.1$ с узкими дифракционными линиями путем варьирования температуры и длительности синтеза в широких пределах, поэтому обнаруженный эффект обусловлен изменением кристаллической структуры твердых растворов. Ситуация радикально изменилась в случае состава $x = 0.11$, в котором основные дифракционные пики значительно сузились. Однако в этом составе обнаружено появление сверхструктурных пиков малой интенсивности, которые можно грубо описать в предположении, что элементарная ячейка удваивается вдоль оси b . В этом случае новая ячейка приближенно описывается сверхструктурой типа $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$, где a_p — параметр кубической ячейки. Хорошо известно, что такого типа сверхструктура возникает в антиферроэлектриках типа PbZrO_3 со структурой перовскита [25]. Однако в этом приближении нам не удалось описать первый сверхструктурный рефлекс, расположенный вблизи $2\theta \approx 17^\circ$ (вставка на рис. 1). Этот рефлекс является сильно уширенным. На рис. 2 представлена эволюция первого сверхструктурного пика в зависимости от состава. Видно, что при $x = 0.1$ этот пик полностью отсутствует, тогда как при $x = 0.11$ и $x = 0.12$ ярко выражен. В составах $x = 0.13$ и $x = 0.14$ сверхструктурный пик превращается в гало, свидетельствуя тем самым о наличии неоднородного кластерного структурного состояния. Поскольку кластеры антиполярной фазы в составе $x = 0.10$ отсутствуют, можно заключить, что фазовое состояние, обнаруженное в

составах $0.07 \leq x \leq 0.10$, не является смесью фаз с различным содержанием кальция, а является индивидуальной кристаллоструктурной фазой. В этом случае асимметричное уширение рефлексов можно связать с модуляцией полярных смещений атомов вдоль разных кристаллоструктурных направлений.

Обсудим возможные причины образования модулированной структуры. Известно, что компенсация заряда происходит путем образования вакансий кислорода [23]. По-видимому, при концентрации кальция до 10 % вакансии в полярной фазе распределены статистически по решетке и слабо взаимодействуют друг с другом. Однако вакансии кислорода должны очень сильно воздействовать на дальний дипольный порядок. Действительно, вокруг каждой вакансии находятся ближайшие соседи — 3 иона висмута, один ион кальция и 2 иона железа. Вследствие наличия вакансий кислорода ионы висмута и железа должны существенно поменять свои координаты, что может привести к переориентации дипольного момента. Поэтому вакансии по кислороду будут гораздо сильнее разрушать дальний дипольный порядок, чем ионы кальция. По-видимому, система может сохранять дипольное упорядочение путем периодического изменения направления полярного сдвига ионов висмута и железа. При увеличении концентрации ионов кальция до $x = 0.15$ сверхструктура типа $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$ полностью исчезает и рентгенограммы могут быть описаны пространственной группой $Imma$, однако вследствие эффектов, связанных с упорядочением вакансий кислорода, локальная симметрия может быть более низкой. Ближний порядок в расположении вакансий был выявлен в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) при исследовании методом электронной микроскопии высокого разрешения [26]. Можно предположить, что в составах, содержащих кальций, с $x > 0.15$ вакансии по кислороду также могут локально упорядочиваться, образуя сверхструктуры разного типа, как это наблюдалось в серии твердых растворов допированных ионами стронция [26].

Составы $x = 0.05, 0.1, 0.11, 0.14, 0.17$ были исследованы методом нейтронографии. При $x = 0.05$ при повышении температуры до 900 К был обнаружен кристаллоструктурный переход из полярной ромбоэдрической фазы $R3c$ в неполярную орторомбическую фазу $Pnma$. Переход происходил через двухфазное состояние в относительно широком диапазоне температур (900–1000 К). Объем элементарной ячейки в орторомбической фазе значительно меньше. Подобный кристаллоструктурный переход был ранее выявлен в исходном BiFeO_3 при $T = 1100$ К

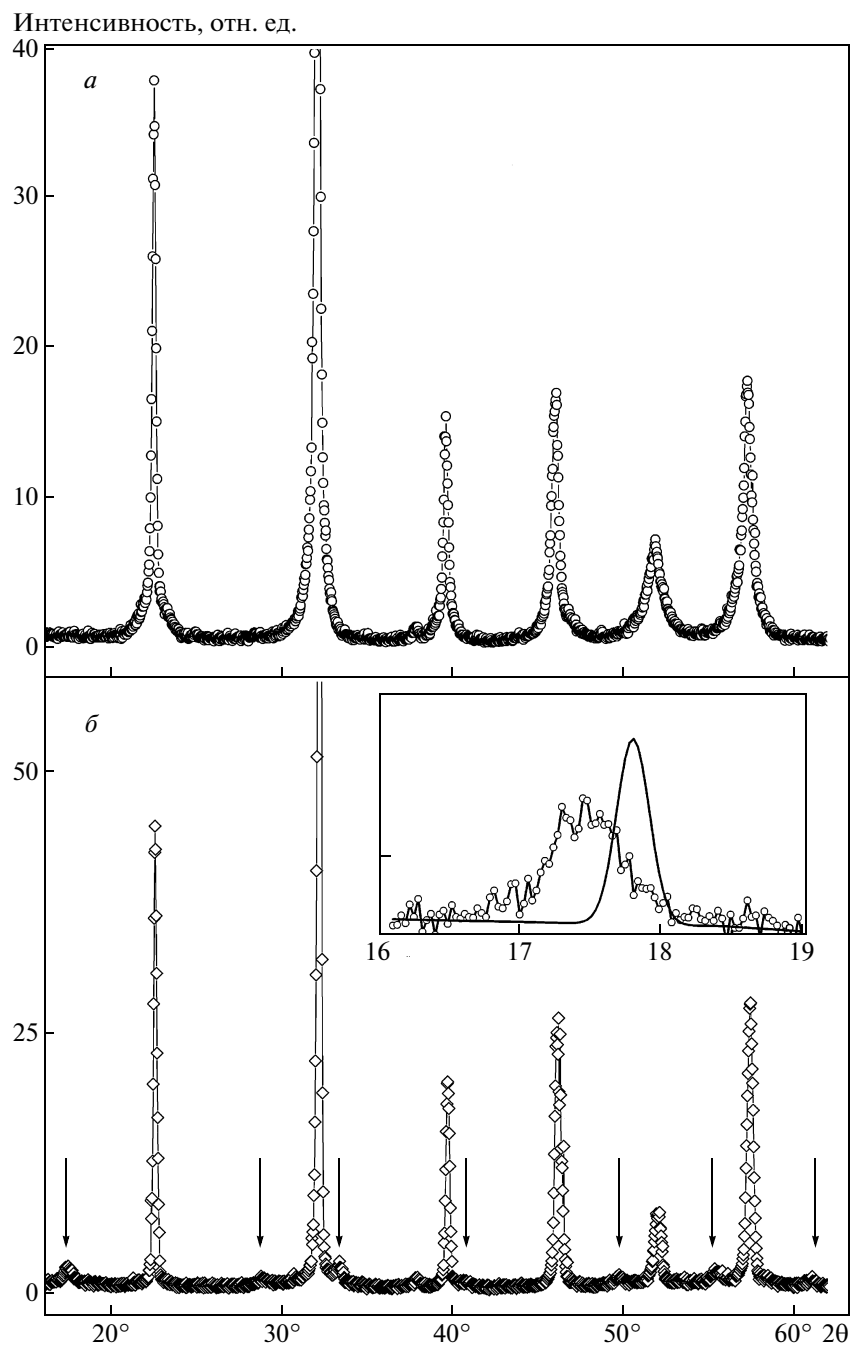


Рис. 1. Участки рентгеновских дифрактограмм составов $x = 0.1$ (а) и $x = 0.11$ (б). Стрелки указывают сверхструктурные рефлексы. На вставке показаны наблюдаемое и рассчитанное положения первого сверхструктурного рефлекса

[27]. В составе $x = 0.10$ вблизи $T = 700$ К при нагревании также происходит кристаллоструктурный переход в орторомбическую фазу. Однако эта фаза не описывается пространственной группой $Pnma$. Основные рефлексы с относительно высокой ин-

тенсивностью хорошо описываются в ячейке типа $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, тогда как некоторые из слабых сверхструктурных рефлексов невозможно описать с помощью соразмерной сверхструктуры. Аналогичная ситуация наблюдалась для составов $x = 0.11$ и

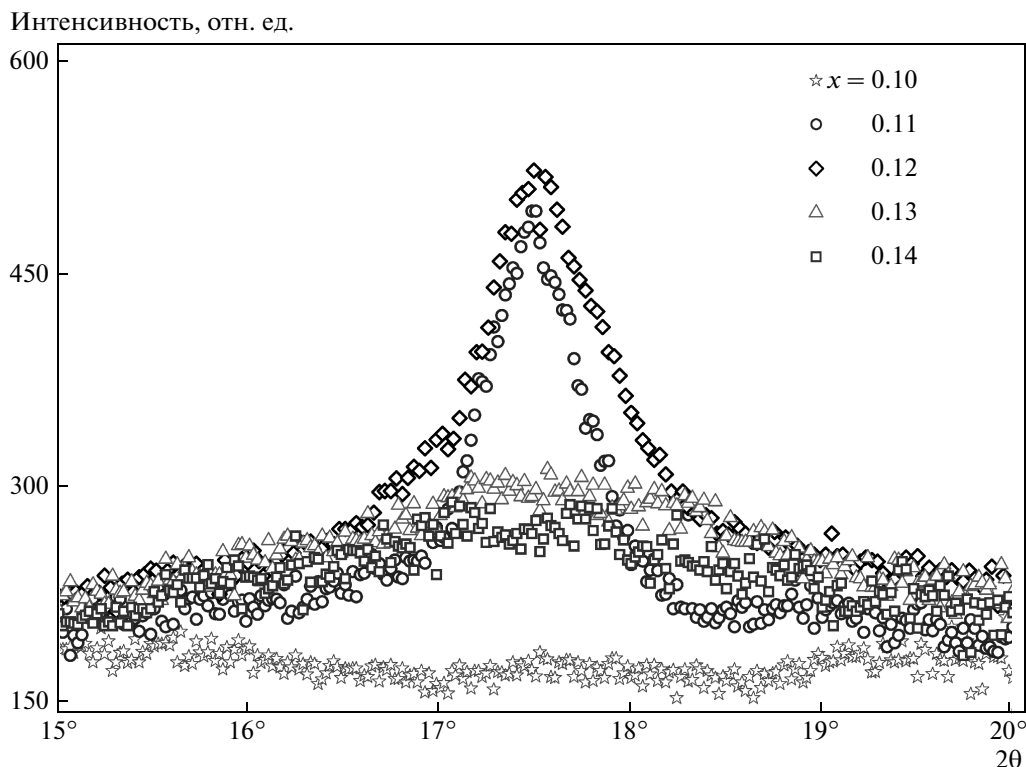


Рис. 2. Зависимость положения и интенсивности первого сверхструктурного рефлекса от концентрации кальция

$x = 0.14$, в которых при нагревании также происходил кристаллоструктурный переход. По-видимому, эти составы также характеризуются несоразмерной кристаллической структурой в широком интервале температур. В отличие от предыдущих составов, кристаллическая структура состава $x = 0.17$ неплохо описывается пространственной группой $Im\bar{3}m$ как при гелиевой температуре, так и при $T = 400$ К. При $T > 400$ К нейтронографические измерения для этого состава не проводились.

На рис. 3 представлены результаты измерения намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля при комнатной температуре. В BiFeO_3 в интервале полей 11–14 Тл наблюдался переход в слабоферромагнитную фазу, индуцированный магнитным полем [9]. Поле величиной 14 Тл недостаточно для полного завершения перехода. После сброса магнитного поля остаточная намагниченность практически отсутствует. Для состава $x = 0.03$ критическое поле уменьшается до 9 Тл и фазовый переход завершается в поле 12 Тл. Скачок намагниченности при указанном переходе равен приблизительно $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, что находится в соответствии с результатами, полученными для BiFeO_3 [4]. В соста-

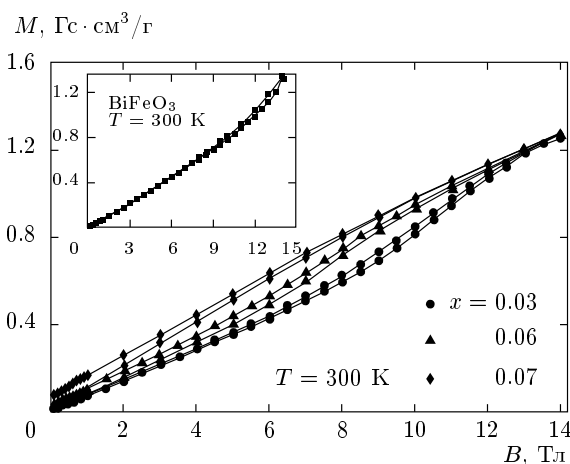


Рис. 3. Зависимость намагниченности от внешнего поля для составов $0 \leq x \leq 0.07$

ве $x = 0.03$ выявлена небольшая остаточная намагниченность около $0.01 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, это означает, что около 4% объема образца находится в слабоферромагнитном состоянии в отсутствие внешнего магнитного поля. Поскольку переход, обусловленный магнитным полем, четко выражен и происходит в довольно больших магнитных полях, можно предполо-

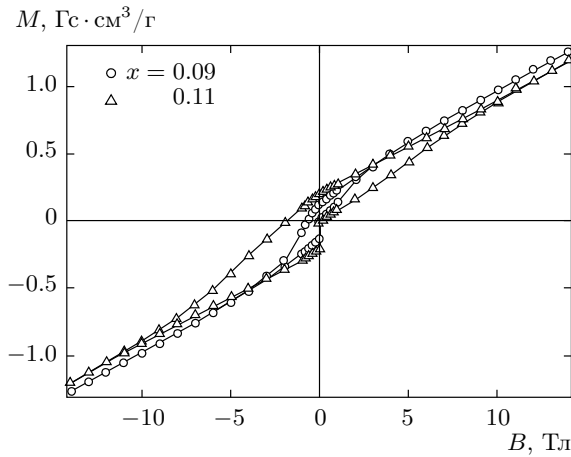


Рис. 4. Части петель гистерезиса составов $x = 0.09$ и $x = 0.11$

жить, что остаточная намагниченность не связана с неоднородным распределением кальция по образцу, а является внутренним свойством. Мы полагаем, что слабоферромагнитное состояние может возникнуть вблизи доменных стенок кристаллоструктурных двойников, где аккумулируется наибольшее количество дефектов и механических напряжений. В эпитаксиальных пленках BiFeO_3 высокая электрическая проводимость, связанная с доменными границами кристаллоструктурных двойников, обнаружена на расстояниях до 10 нм от самой границы [28]. Можно предположить, что это является характерным расстоянием и в случае влияния доменных границ на магнитные свойства. По-видимому, характерные размеры кристаллоструктурных доменов уменьшаются при замещении висмута на кальций. Дальнейшее уменьшение критического поля до 6 Тл выявлено для состава $x = 0.06$. В этом составе индуцированный магнитным полем переход происходит в интервале полей 6–10 Тл. Остаточная намагниченность увеличивается до $0.03 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Спонтанная намагниченность резко увеличивается в составе $x = 0.07$, который характеризуется полярной модулированной структурой. По-видимому, в этом составе в отсутствие внешнего поля меньшая часть образца находится в слабоферромагнитном состоянии, а основная фаза — в антиферромагнитном состоянии и претерпевает фазовый переход в слабоферромагнитное состояние в магнитных полях до 7 Тл. Гомогенное слабоферромагнитное состояние реализуется в полярном составе $x = 0.09$ (рис. 4). В этом составе спонтанная намагниченность равна ожидаемому значению $0.25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

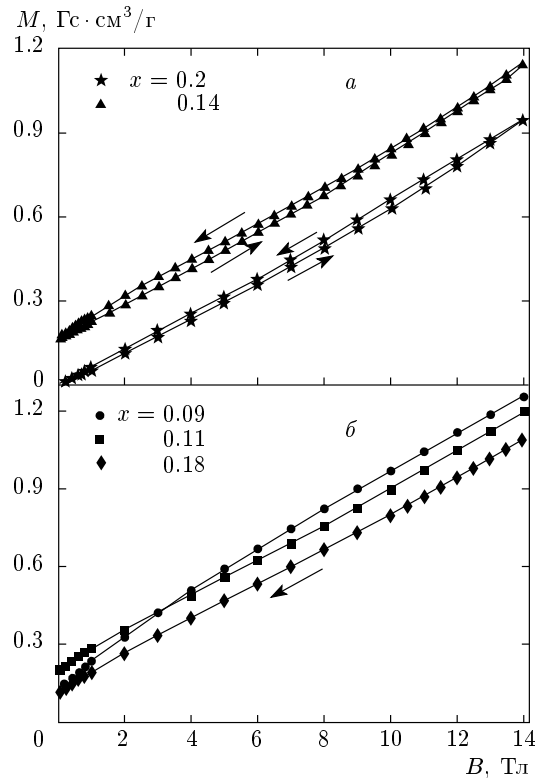


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности составов $0.09 \leq x \leq 0.2$. Для составов $x = 0.14$ и $x = 0.2$ (а) показаны результаты измерений в режиме увеличения и сброса поля после намагничивания образца в поле 14 Тл. Для остальных составов (б) показаны результаты измерений в режиме сброса поля

Переход в антиполярную фазу с увеличением содержания кальция до $x = 0.11$ ведет к резкому возрастанию магнитной анизотропии. Это следует из того, что зависимости намагниченности от поля при увеличении и сбросе магнитного поля не совпадают в больших полях, т. е. магнитное поле, необходимое для переориентации магнитного момента, резко увеличивается. Слабоферромагнитное состояние сохраняется вплоть до состава $x = 0.18$ (рис. 5). Однако остаточная намагниченность с ростом содержания кальция уменьшается. Из зависимости $M(H)$ для состава $x = 0.18$ трудно оценить спонтанную намагниченность, так как полной переориентации не происходит даже в поле 14 Тл. Магнитное состояние кардинально меняется в составе $x = 0.2$. Для этого состава наблюдалось необычное поведение намагниченности. Небольшой магнитный гистерезис обнаружен в широком диапазоне изменения внешнего магнитного поля, однако остаточная намагниченность отсутствует. Обычно такое поведение намаг-

ниченности наблюдается в случае размытого по полю фазового перехода. По-видимому, внешнее магнитное поле в некоторых частях состава $x = 0.2$ может менять магнитную структуру, что ведет к магнитному гистерезису и нелинейной зависимости $M(H)$. Наиболее вероятно, что такими участками являются кристаллоструктурные доменные границы. Следует отметить, что небольшая индуцированная полем ферромагнитная компонента присутствует во всех неполярных составах с $x \geq 0.11$. На рис. 5 показана зависимость намагниченности от поля для состава $x = 0.14$, полученная в режиме увеличения и сброса поля после намагничивания образца в поле 14 Тл. Кривые при увеличении и сбросе поля не совпадают, что свидетельствует об изменении магнитной структуры во внешнем магнитном поле. Подобный эффект отсутствует в полярных составах $x = 0.09$ и $x = 0.1$, в которых реализуется гомогенное слабоферромагнитное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля. Необходимо отметить, что магнитные свойства серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ значительно отличаются от магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ [29]. В легированных стронцием составах морфотропная фазовая граница расположена также вблизи состава $x = 0.1$, однако однородное слабоферромагнитное состояние в полярной фазе не выявлено [29]. Анализируя результаты работ [15–20], можно предположить, что легирующие добавки, которые ведут к значительному уменьшению объема элементарной ячейки по сравнению с исходным BiFeO_3 , наиболее эффективны для реализации слабоферромагнитного состояния в полярной фазе.

Вследствие наличия заметной электропроводности ($\rho \sim 10^7\text{--}10^8$ Ом·см) пьезоэлектрические свойства были исследованы методом силовой микроскопии пьезоотклика. Измерения были проведены для нескольких гранул каждого образца, причем исследовались участки с разным пьезоэлектрическим контрастом одной и той же гранулы. Частные петли гистерезиса записывались при разных значениях максимального внешнего электрического поля. Таким образом контролировались эффекты, связанные с разной ориентацией гранул, возможным влиянием поверхностных электростатических полей и наличием примесей. На рис. 6 представлены типичные локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, полученные для BiFeO_3 при разных электрических полях. Насыщение было достигнуто при постоянном напряжении на образце 50 В. Дальнейший рост напряжения не приводил к увеличению эффективно-

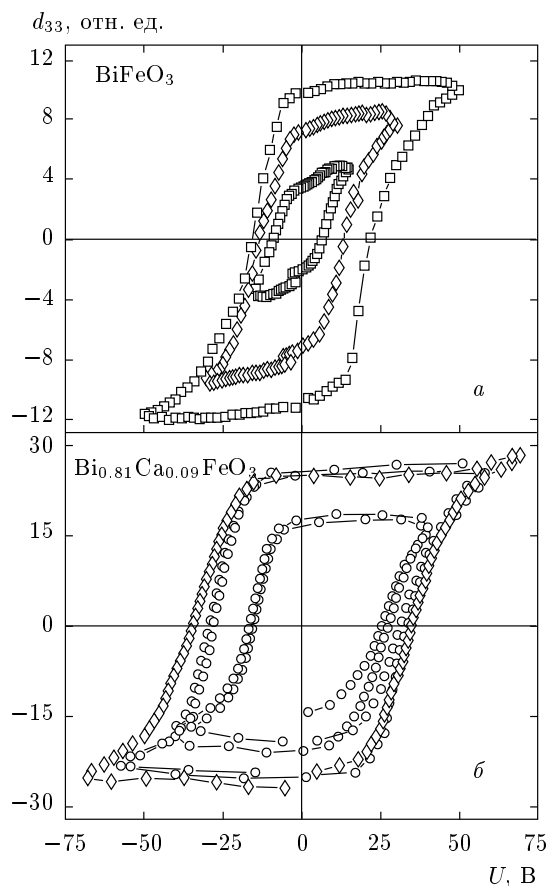


Рис. 6. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса составов $x = 0$ (а) и $x = 0.09$ (б)

го пьезоэлектрического коэффициента d_{33} . Из сопоставления с измерениями на пленке PZT, выполненными при тех же самых параметрах установки, была оценена величина d_{33} для BiFeO_3 , которая оказалась приблизительно равной 65 пм/В. Полученное значение хорошо совпадает с литературными данными, которые варьируются от 50 до 70 пм/В [30]. Аналогичные измерения, выполненные для состава $x = 0.09$, выявили значительное увеличение эффективного пьезоэлектрического коэффициента d_{33} (рис. 6), причем наблюдался однородный пьезоэлектрический отклик, т. е. величина сигнала в насыщении была приблизительно равной независимо от пьезоэлектрического контраста отдельных участков образца. Это согласуется со структурно-однофазным состоянием образца, которое предположено, исходя из структурных исследований. Величина пьезоэлектрического коэффициента по сравнению с аналогичной для BiFeO_3 увеличилась в 2.5 раза и составила приблизительно 160 пм/В. Обычно резкое увеличение пьезоэлектрической активности наблюдается

в структурно-двухфазных образцах вблизи морфотропной фазовой границы, причем обе фазы являются полярными [31]. Это может существенно облегчить переориентацию дипольного момента. Однако вблизи фазовой неустойчивости многие физические свойства сильно изменяются вследствие сглаживания зависимости свободной энергии Гиббса от термодинамических координат [31]. Поэтому происходит смягчение модулей упругости, возрастает восприимчивость к внешним магнитным полям [6, 31, 32]. Например, структурная неустойчивость в твердых растворах $\text{Al}_{1-x}\text{Se}_x\text{N}$ ведет к возрастанию пьезоотклика в четыре раза по сравнению с недопированным соединением [32].

В заключение отметим, что в настоящей работе показано, что морфотропная фазовая граница, разделяющая полярные и неполярные составы в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$, расположена в узком концентрационном интервале $0.1 < x < 0.11$. Полярные составы $x = 0.09$ и $x = 0.1$ являются однородными слабыми ферромагнетиками и проявляют пьезоотклик в 2.5 раза больший, чем в исходном BiFeO_3 . Составы $x = 0.11$ и $x = 0.12$ с модифицированной антиполярной структурой также являются слабыми ферромагнетиками. Слабоферромагнитное состояние частично сохраняется вплоть до состава $x = 0.2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ Ф09К-043, Т09-090).

ЛИТЕРАТУРА

- G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- M. Fiebig, *J. Phys. D Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
- S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202904 (2008).
- A. М. Кадомцева, А. К. Звездин, Ю. Ф. Попов и др., *Письма в ЖЭТФ* **79**, 705 (2004).
- M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 012206 (2010).
- J. C. Wojdel and J. Iniguez, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037208 (2010).
- C. Ederer and C. J. Fennie, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434219 (2008).
- I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, А. Н. Чобот и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 204 (2009).
- A. М. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev et al., *Physica B* **211**, 327 (1995).
- Г. П. Воробьев, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева и др., *ФТТ* **37**, 2428 (1995).
- А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич и др., *ФТТ* **45**, 134 (2003).
- I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, D. V. Karpinsky et al., *Phys. Stat. Sol. B* **246**, 1901 (2009).
- G. L. Bras, D. Colson, A. Forget et al., *Phys. Rev. B* **80**, 134417 (2009).
- T. Stevenson, T. P. Comyn, A. Daoud-Aladine et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, L64 (2010).
- T. P. Comyn, T. Stevenson, and A. J. Bell, *J. Phys. IV* **128**, 13 (2005).
- I. O. Troyanchuk, N. V. Tereshko, A. N. Chobot et al., *Phys. B: Condens. Matt.* **404**, 4185 (2009).
- И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, О. С. Мантыцкая и др., *Неорг. Матер.* **46**, 485 (2010).
- I. Sosnowska, W. Schafer, W. Kockelmann et al., *Appl. Phys. A* **74**, 1040 (2002).
- И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, М. В. Бушинский и др., *ЖЭТФ* **134**, 105 (2008).
- C.-H. Yang, J. Seidel, S. Y. Kim et al., *Nature Mater.* **8**, 485 (2009).
- W. T. Chen, A. J. Williams, L. Ortega-San-Martin et al., *Chem. Mater.* **21**, 2085 (2009).
- J. Schiemer, R. Withers, L. Norn et al., *Chem. Mater.* **21**(18), 4223 (2009).
- J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **55**, 192 (1992).
- S. Karimi, I. M. Reaney, I. Levin et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112903 (2009).
- R. L. Withers, L. Bourgeois, K. Balamurugan et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 2176 (2009).
- D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 197603 (2010).
- I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, D. V. Karpinsky et al., *Eur. Phys. J. B* **73**, 375 (2010).
- E. Aksel and J. L. Jones, *Sensors* **10**, 1935 (2010).
- D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 062906 (2010).
- F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 137601 (2010).