

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени  
М.В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА,  
ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ СКАНДИЯ И АТОМАМИ ХРОМА»**

Выполнил студент

405 группы:

Комаров А. Е.

\_\_\_\_\_

подпись студента

Научный руководитель:

профессор Русаков В.С.

\_\_\_\_\_

подпись научного руководителя

Допущена к защите: 4 июня 2015 г.  
Заведующий кафедрой общей физики  
профессор Салецкий А.М.

\_\_\_\_\_

подпись заведующего кафедрой

Москва

2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 3  |
| ГЛАВА 1. Литературный обзор.....  | 4  |
| 1.1    Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$ ...   | 4  |
| 1.2    Данные мессбауэровских исследований .....  | 5  |
| ГЛАВА 2. Методика эксперимента.....   | 8  |
| 2.1    Синтез образцов .....  | 8  |
| 2.2    Мессбауэровский спектрометр и гелиевый криостат .....  | 10 |
| 2.3    Методы обработки мессбауэровских спектров .....  | 10 |
| 2.3.1    Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра .....  | 10 |
| 2.3.2    Расшифровка спектра в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры .....   | 12 |
| ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ..... | 15 |
| 3.1    Результаты исследования $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ .....   | 15 |
| 3.1.1    Восстановление распределения параметров сверхтонкого магнитного поля на ядрах $^{57}\text{Fe}$ .....   | 15 |
| 3.1.2    Расшифровка в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры.....  | 26 |
| 3.2    Результаты исследования $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ .....   | 38 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы .....  | 46 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 48 |

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы резко возрос интерес к мультиферроикам – соединениям, в которых сосуществуют магнитное упорядочение и сегнетоэлектрическая поляризация, тесным образом связанные друг с другом (см., например, [1]). Интерес объясняется тем, что мультиферроики имеют значительный потенциал в плане практического применения: на их основе можно создавать магнитные сенсоры, ёмкостные электромагниты, элементы магнитной памяти [1]. При этом для целого ряда мультиферроиков природа данного сосуществования ещё не выявлена.

Подобными свойствами обладает соединение  $\text{BiFeO}_3$ . Оно имеет высокие антиферромагнитную температуру Нееля (643 К) и ферроэлектрическую температуру Кюри (1103 К). Существование пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) в феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  обнаружено в 1982 г. методом времяпролетной магнитной нейтронографии высокого разрешения [2]. Было установлено, что в  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается ПСМС циклоидного типа с большим периодом  $\lambda \cong 620 \text{ \AA}$ , несоразмерным периоду кристаллической решетки, в которой магнитные моменты атомов Fe поворачиваются вдоль направления распространения волны в плоскости, содержащей гексагональную ось симметрии ромбоэдрической ячейки феррита.

Одной из задач, которую нужно решить для практического применения, является разрушение циклоидной магнитной структуры в мультиферроиках без существенного уменьшения температур магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов. Способом разрушения циклоидной магнитной структуры может быть частичное замещение атомов Bi и Fe другими атомами. Этим объясняется большой интерес к изучению подобных веществ [3-6]. В настоящей работе атомы Fe в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  замещались на атомы Sc и Cr (с обогащением атомами  $^{57}\text{Fe}$ ).

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние замещения атомов Fe атомами Sc и Cr на ПСМС, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$

В работе [7] установлено, что  $\text{BiFeO}_3$  имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $R3c$ . Атомы располагаются в следующих позициях: Bi и Fe в позиции 6a, а O в позиции 18b (см. табл. 1). Было определено, что параметры элементарной ячейки  $\text{BiFeO}_3$  в гексагональном представлении равны:  $a = 5.58102(4) \text{ \AA}$  и  $c = 13.8757(2) \text{ \AA}$ , а свободные параметры структуры –  $x(\text{O}) = 0.4452(2)$ ,  $y(\text{O}) = 0.4452(2)$ ,  $z(\text{O}) = 0.9520(1)$ ;  $z(\text{Bi}) = 0.0$ ;  $z(\text{Fe}) = 0.2208(1)$ . Число формульных единиц  $Z$  в элементарной ячейке равно 6. Схематическое представление структуры элементарной решетки показано на рис. 1.

Таблица 1 Пространственная позиция группы  $R3c$

| Атом   | Позиция | Координаты  |
|--------|---------|---|
|        |         | $(0,0,0) + (2/3,1/3,1/3) + (1/3,2/3,2/3) +$<br>$(x,y,z)(-y,x-y,z)(-x+y,-x,z)$<br>$(-y,-x,z+1/2)(-x+y,y,z+1/2)(x,x-y,z+1/2)$ |
| O      | 18b     |   |
| Bi, Fe | 6a      | $(0,0,z) (0,0,z+1/2)$   |

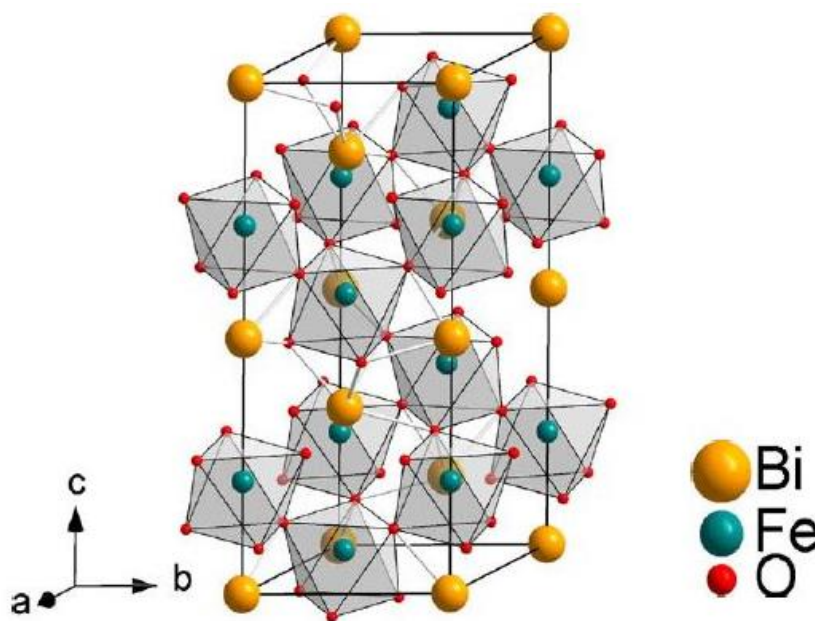


Рисунок 1. Схематическое представление кристаллической структуры  $\text{BiFeO}_3$

Методом нейтронографии высокого разрешения было обнаружено, что мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  обладает пространственной спин-модулированной структурой циклоидного типа с периодом  $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$ , несоразмерным периоду решетки [2]. Магнитные моменты  $\mu_{\text{Fe}}$  антиферромагнитно упорядочены по G-типу (см. рис.2).

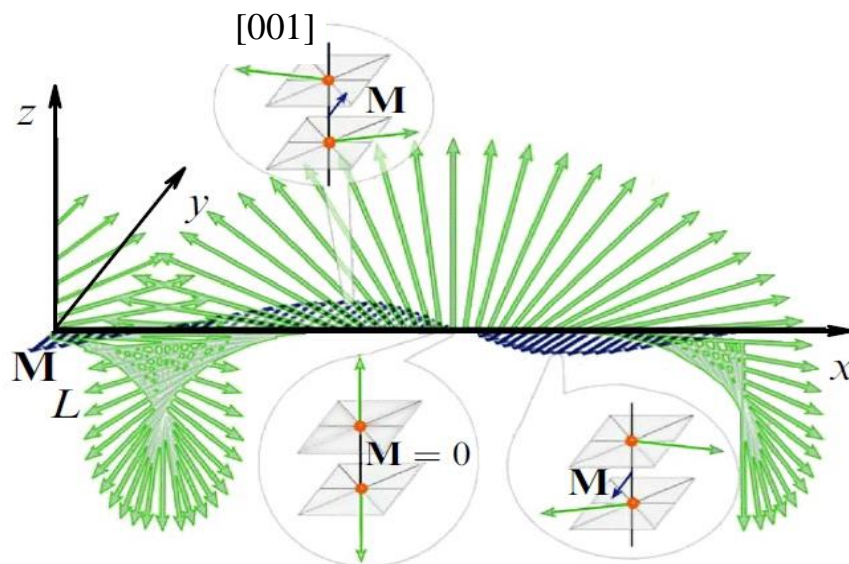


Рисунок 2. Схематическое изображение ПСМС циклоидного типа [2];  
 $L = \mu_{\text{Fe}}^{(1)} - \mu_{\text{Fe}}^{(2)}$  – антиферромагнитный вектор,  $M = \mu_{\text{Fe}}^{(1)} + \mu_{\text{Fe}}^{(2)}$  – ферромагнитный вектор

## 1.2 Данные мессбауэровских исследований

Мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  исследовался методами мессбауэровской спектроскопии (МС). В работе [3] впервые были получены мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в необогащенном образце феррита  $\text{BiFeO}_3$  достаточно высокого для обработки и анализа качества. Ниже температуры Нееля авторами наблюдалось магнитное расщепление спектра на шесть компонент. Расшифровка спектра, полученного при комнатной температуре, показала, что сверхтонкое магнитное поле равно  $H_n = 493 \pm 10 \text{ кЭ}$ , а квадрупольное расщепление –  $\Delta E_Q = 0.37 \pm 0.04 \text{ мм/с}$ .

В работе [4] было проведено достаточно полное исследование феррита  $\text{BiFeO}_3$  в интервале температур  $T = 80 - 850 \text{ К}$ . Во всех спектрах ниже  $T_N$  авторы отмечали асимметрию наблюдаемого зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями. Расшифровка спектра,

полученного при 80 К, в модели суперпозиции двух зеемановских секстетов позволила определить их сверхтонкие параметры: для первого секстета – сверхтонкое поле  $H_n = 545.8 \pm 0.3$  кЭ, квадрупольное расщепление  $\Delta E_Q = 0.35 \pm 0.01$  мм/с; для второго –  $H_n = 542.7 \pm 0.3$  кЭ и  $\Delta E_Q = -0.13 \pm 0.03$  мм/с.

В работе [5] показано, что спектр феррита  $\text{ViFeO}_3$  при комнатной температуре состоит из двух зеемановских секстетов с одинаковой интенсивностью, основное отличие которых в величинах и знаках квадрупольных расщеплений, вызванное возможно различными тригональными искажениями октаэдрического окружения двух позиций атомов железа. Сверхтонкие параметры парциальных спектров оказались равными:  $H_n = 501$  кЭ,  $\Delta E_Q = 0.40$  мм/с для первого секстета и  $H_n = 498$  кЭ,  $\Delta E_Q = -0.09$  мм/с для второго.

Авторы работы [6] провели анализ возможных причин наблюдаемых особенностей спектра  $\text{ViFeO}_3$  и пришли к выводу, что наблюдаемая асимметрия мессбауэровского спектра и уширение линий могут быть связаны с существованием в исследуемом образце ПСМС и возникают из-за двух факторов. Уширение линий возникает от слабой модуляции энергий сверхтонкого взаимодействия при повороте магнитных моментов  $\mu_{Fe}$  относительно главной оси тензора градиента электрического поля, и асимметрия спектра появляется от внутренней анизотропии магнитного сверхтонкого взаимодействия в позиции с тригональной симметрией.

В работе [7] было снято 2 мессбауэровских спектра феррита  $\text{ViFeO}_3$  при  $T = 90$  и 293 К. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров впервые была проведена, исходя из предположения о существовании ПСМС в исследуемом образце. Были посчитаны параметры ангармонизма – при комнатной температуре  $m \approx 0.5$  и  $m \approx 0.6$  для  $T = 90$  К.

В статье [8] в рамках модели ПСМС циклоидного типа были обработаны экспериментальный и преобразованный спектры ЯМР и экспериментальный мессбауэровский спектр  $\text{ViFeO}_3$ . В случае модели с

$K_u > 0$  были получены значения  $H_{\parallel} = 547 \pm 0.1$  kOe и  $H_{\perp} = 543 \pm 0.1$  kOe, а при  $K_u < 0$  –  $H_{\parallel} = 543 \pm 0.1$  kOe и  $H_{\perp} = 547 \pm 0.1$  kOe. Согласно проведенным расчетам квадрупольное смещение оказалось положительным и равным  $\varepsilon = 0.103$  мм/с. Значение параметра ангармонизма ПСМС циклоидного типа  $m = 0.27 \pm 0.06$ . Из результатов обработки мессбауэровского спектра в рамках модели ПСМС стало известно, что значение сдвига  $\delta$  соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Получено значение параметра ангармонизма –  $m = 0.26 \pm 0.06$ . Из-за достаточно высокого значения  $\varepsilon_{lat} = 0.254 \pm 0.002$  мм/с авторы работы пришли к выводу, что на ядра  $^{57}Fe$  действуют сильные градиенты электрических полей. По мнению авторов, есть достаточные основания полагать, что в феррите висмута при низких температурах реализуется случай положительного значения константы магнитной анизотропии  $K_u > 0$ .

Как следует из анализа литературных данных, в настоящее время приобретают ценность методы, которые позволяют диагностировать и исследовать ПСМС. Такими методами являются дифракция нейтронов, ядерный магнитный резонанс и мессбауэровская спектроскопия. Проблема состоит в том, что результаты разных методов часто противоречивы.

Целью данной работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Sc и Cr на ПСМС, сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}Fe$  в мультиферроике  $BiFeO_3$ .

## ГЛАВА 2. Методика эксперимента.

### 2.1 Синтез образцов

Образец  $\text{BiSc}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$  был синтезирован в МИРЭА на кафедре физики конденсированного состояния. Поликристаллические образцы были приготовлены методом обычной керамической технологии на воздухе. Смесь оксидных порошков компонентов соединения прессовалась, а затем отжигалась одни сутки при температурах 700-1000°C на воздухе (с промежуточным трехкратным размолом и прессованием). При  $T = 830^\circ\text{C}$  проводился окончательный гомогенизирующий отжиг и затем быстрое охлаждение образца на воздухе [9].

Определение фазового состава образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  проводилось на кафедре твердого тела физического факультета МГУ доц. Киселевой Т.Ю. на дифрактометре голландского производства Panalytical Empyrean ( $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$   $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ), оснащенного детектором Pixel3D. Съемка осуществлялась в геометрии Брэгга-Брентано в интервале  $10^\circ - 60^\circ$  углов дифракции  $2\theta$  с шагом  $0.026^\circ$  и временем регистрации 200 с/шаг, рабочие режимы:  $U = 40\text{ кВ}$ ,  $I = 40\text{мА}$  (см. рис. 3).

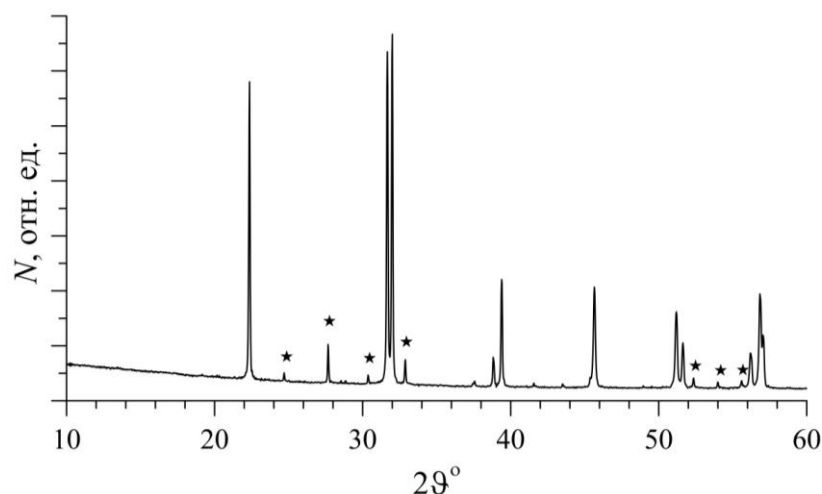


Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ; звездочками помечены основные рефлексы примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Фазовый анализ был проведен при помощи программы PANalytical High Score Plus и базы данных ICDD PDF-4 [10]. Установлено, что в



исследуемых образцах  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  содержится небольшое количество примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (рис. 3). Параметры кристаллической решетки  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  –  $a$  (Å) = 5.56(1),  $c$  (Å) = 13.89(4).

Образцы  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  были приготовлены из стехиометрической смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.9999%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с 95.5% обогащением  $^{57}\text{Fe}$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.99%). На начальном этапе смесь была отожжена при давлении 6 ГПа и  $T = 1250$  К в течение 1.5 часов в герметичных золотых капсулах. Затем был проведён гомогенизирующий отжиг при  $T = 800$  К в течение 2 часов. После температурного отжига образец был медленно охлажден до комнатной температуры. Синтез был проведен в Международном Центре Наноархитектоники Материалов при Национальном Институте Науки Материалов в Японии. Данные рентгеновской дифракции были получены при комнатной температуре на дифрактометре RINGAKU Ultima III [11]. Съемка осуществлялась в интервале  $5^\circ$ – $100^\circ$  углов дифракции  $2\theta$ , шагом  $0.02^\circ$  и временем регистрации 10 с/шаг (см. рис. 4).

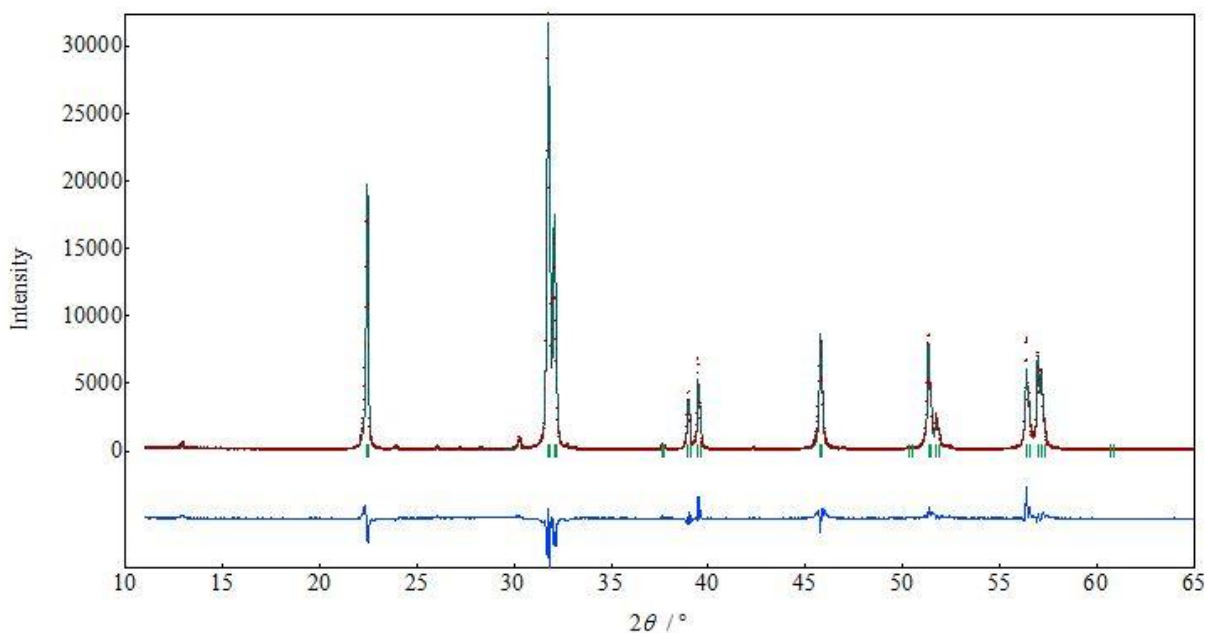


Рисунок 4. Рентгеновская дифрактограмма  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

Параметры кристаллической решетки  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  –  $a$  (Å) = 5.57621,  $c$  (Å) = 13.8564. В исследуемом образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  содержится небольшое количество примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (рис. 4).

Полученные образцы помещались в плексигласовые кюветы. Подбиралась оптимальная толщина образцов для эффективного проведения мессбауэровского эксперимента и избегания "эффекта насыщения" [12].

## 2.2 Мессбауэровский спектрометр и гелиевый криостат

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Измерения проводились в интервале температур 5.2÷300 К в гелиевом криостате замкнутого цикла SHI-850-5 производства JANIS RESEARCH и малогабаритном криогенном комплексе производства ВНИИФТРИ. Обработка и анализ спектров проводились с помощью программы SpectrRelax [13] методами восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа [14, 15].

## 2.3 Методы обработки мессбауэровских спектров

### 2.3.1 Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра

В случае, когда не удастся описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров, возникает задача восстановления распределений параметров спектра. Программа SpectrRelax позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых распределений сверхтонких

параметров парциальных спектров с разными ядрами. В основу метода положен так называемый обобщённый метод регуляризации в его итеративном варианте.

Изложим основные идеи, используемые при решении задачи восстановления (реставрации). В качестве функционала, подлежащего минимизации, берётся функционал  $\chi^2(a, p)$ , содержащий кроме вклада  $\chi_{sp}^2(a, p)$ , определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, ещё один вклад  $\chi_u^2(p)$ :

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p), \quad (1)$$

где

$$\chi_{sp}^2(a, p) = \sum_{j=1}^n \left( \frac{N_j - \left( N_\infty^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) \cdot p_k^s \right)}{\Delta N_j} \right)^2, \quad (2)$$

$$\chi_u^2(p) = \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} u_k^s \left( \sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s \right)^2. \quad (3)$$

Здесь  $a$  – совокупность варьируемых параметров;  $p$  – искомые распределения параметров;  $\{N_j\}$  – исходный экспериментальный спектр ( $j=1, 2, \dots, n$ ;  $n$  – число экспериментальных точек в спектре);  $\{N_\infty^j\}$  – базовая линия;  $\{\Delta N_j\}$  – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;  $\{D_{jk}(a^s)\}$  – матрица, описывающая ядро  $s$ -го распределения ( $s=1, 2, \dots, t$ ;  $t$  – общее число распределений);  $a^s$  – совокупность варьируемых параметров для ядра  $s$ -го распределения;  $\{p_k^s\}$  – искомое  $s$ -ое распределение ( $k=1, 2, \dots, r^s$ ;  $r^s$  – размерность  $s$ -ого распределения);  $\{T_{kl}^s\}$  – матрицы конечных разностей, определяемые степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;  $\{u^s\}$  – параметры регуляризации.

С помощью вклада  $\chi_u^2(p)$  в процессе реставрации накладываются условия на гладкость одного из дискретных распределений  $\{p_k^s\}$ . Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации  $u_k^s$ . Чем больше параметр регуляризации, тем "жестче" требование к гладкости производной на данном интервале. Неравномерная вдоль точек представления регуляризация позволяет учесть априорную информацию о наличии локальных максимумов распределения интересующей физической величины на том или ином этапе реставрации.

В процессе реставрации распределений  $\{p_k^s\}$  по желанию исследователя может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров

$$N_0, c, \nu_0; \{\delta L^s, \delta R^s, \varepsilon L^s, \varepsilon R^s, H_n L^s, H_n R^s, \Gamma^s, \alpha^s\} \quad (4)$$

Первые три параметра описывают базовую линию  $N_\infty(\nu)$  в спектре. Следующая совокупность параметров для каждого из  $t$  ядер распределения является: началами и концами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии  $(\delta L^s, \delta R^s)$ , квадрупольного смещения  $(\varepsilon L^s, \varepsilon R^s)$ , сверхтонкого магнитного поля  $(H_n L^s, H_n R^s)$ , а также шириной резонансной мессбауэровской линии  $(\Gamma^s)$  и коэффициентом  $(\alpha^s)$ , задающим форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинации функции Лоренца  $W_L(z, \Gamma)$  и Гаусса  $W_G(z, \Gamma)$  одинаковой ширины  $\Gamma$ :

$$W_{PV}^s(x, \Gamma) = (1 - \alpha^s)W_L^s(x, \Gamma) + \alpha^s W_G^s(x, \Gamma). \quad (11)$$

### 2.3.2 Расшифровка спектра в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры

Основной парциальный спектр висмутовых ферритов во всех полученных спектрах обрабатывался в рамках модели ПСМС циклоидного типа [8, 13-15]. Согласно этой модели и в соответствии с работами [16, 17] пространственная зависимость угла  $\mathcal{G}(x)$  между вектором

антиферромагнетизма и осью симметрии [001] в структуре феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  для положительного знака коэффициента одноосной анизотропии  $K_u$  (в работе [8] было показано, что в висмутовом феррите  $K_u > 0$ ) представляется уравнением:

$$\cos \mathcal{G}(x) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_u > 0, \quad (5)$$

где  $x$  – координата вдоль направления распространения волны,  $\lambda$  – длина ангармонической волны спиновой модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  – параметр (ангармонизма) эллиптической функции Якоби  $\text{sn}(x, m)$ ,  $K(m)$  – полный эллиптический интеграл первого рода.

Весь диапазон изменения координаты  $x \in [0, \lambda]$  разбивался на достаточно большое число одинаковых по величине интервалов, каждому из которых соответствовало определенное значение угла  $\mathcal{G}(x)$ . Каждому значению угла  $\mathcal{G}(x)$  соответствовала линия резонансного поглощения в виде зеемановского секстета, форма каждой резонансной линии которого описывалась функцией псевдо-Фойгта  $W_{\text{PV}}(z, \Gamma)$  – линейной комбинацией функций Лоренца  $W_{\text{L}}(z, \Gamma)$  и Гаусса  $W_{\text{G}}(z, \Gamma)$  одинаковой ширины  $\Gamma$  и параметром  $\alpha$ :

$$W_{\text{PV}}(z, \Gamma) = (1 - \alpha)W_{\text{L}}(z, \Gamma) + \alpha W_{\text{G}}(z, \Gamma) \quad (6)$$

Зная это значение угла  $\mathcal{G}(x)$ , рассчитывалась величина сверхтонкого магнитного поля  $H_n(\mathcal{G}(x))$  в области расположения ядра. Для одноосной анизотропии сверхтонкого взаимодействия, когда она достаточно мала, как в случае ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFeO}_3$ , сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  можно представить в виде:

$$H_n(\mathcal{G}(x)) = H_{\text{is}} + H_{\text{an}} \left( 3 \cos^2(\mathcal{G}(x)) - 1 \right) / 2, \quad (7)$$

где  $H_{\text{is}}$  – изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$ , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома; а  $H_{\text{an}}$  – анизотропный вклад, обусловленный магнитным диполь-дипольным взаимодействием с

локализованными магнитными моментами атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома.

Для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFeO}_3$  энергия сверхтонкого электрического квадрупольного взаимодействия ядра заметно меньше энергии его магнитного монопольного взаимодействия, при этом параметр асимметрии тензора градиента электрического поля равен нулю. В этом случае квадрупольное смещение резонансных линий неоднородного электрического поля в первом  $\varepsilon(\vartheta)$  и втором  $a_{\pm}(\vartheta)$  порядках малости разложения по энергии квадрупольного взаимодействия равны:

$$\varepsilon(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \cdot \frac{3\cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad (8)$$

$$a_{\pm}(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \cdot \frac{3\varepsilon_{\text{lat}}}{g_{\text{ex}} \mu_n H_n} \left( \cos^2 \vartheta \pm \frac{1}{8} \cdot \sin^2 \vartheta \right) \sin^2 \vartheta, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_{\text{lat}}$  – квадрупольное смещение, обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами (в том числе и в парамагнитной области температур),  $\mu_n$  – ядерный магнетон,  $g_{\text{ex}}$  –  $g$ -фактор возбужденного состояния мессбауэровского ядра  $^{57}\text{Fe}$ . Как было показано нами в работе [18], дополнительное возможное смещение  $\varepsilon_{\text{magn}}$ , обусловленное локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия практически отсутствует в феррите  $\text{BiFeO}_3$ .

Сдвиг  $\delta$  зеемановского секстета по шкале доплеровских скоростей, который определяется степенью ковалентности связей и динамическими свойствами мессбауэровских атомов, принимался независимым от угла  $\vartheta$ .

При поиске оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия ( $\delta$ ,  $\varepsilon_{\text{lat}}$ ,  $H_{\text{is}}$ ,  $H_{\text{an}}$ ) и параметра ангармонизма спиновой волны ( $m$ ) выдерживалось попарное равенство ширин ( $\Gamma$ ) и интенсивностей ( $I$ ) резонансных линий в секстетах:  $\Gamma_1 = \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5$ ,  $\Gamma_3 = \Gamma_4$  и  $I_1 = I_6$ ,  $I_2 = I_5$ ,  $I_3 = I_4$ .

## ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ .

### 3.1 Результаты исследования $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

#### 3.1.1 Восстановление распределения параметров сверхтонкого магнитного поля на ядрах $^{57}\text{Fe}$

Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , измеренные в интервале температур 5.2 – 670 К, представлены на рисунках (см. рис. 5 – рис. 9). На рисунках 5 – 9 видно, что в интервале температур  $T = 5.2 - 575$  К основным вкладом в спектр является ассиметричный земановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. Характер ассиметрии указывает на существование положительной корреляции между квадрупольным смещением  $\varepsilon$  и сверхтонким магнитным полем  $H_n$ . По мере возрастания температуры наблюдается сближение резонансных линий и увеличение их ширины. Начиная с  $T \geq 615$  К, мессбауэровский спектр представляет собой одиночный квадрупольный дублет.

Спектры обрабатывались методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля с учетом небольшого вклада от квадрупольного дублета, объясняемого наличием фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  в образце и примеси в окнах используемой мессбауэровской печи. При этом предполагалось наличие линейной корреляции между всеми сверхтонкими параметрами спектра: сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\varepsilon$  и магнитного поля  $H_n$ . Результаты восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля представлены на рисунках (см. рис. 5 – рис. 9). В восстановлении распределения наблюдается четко выраженный локальный максимум. По мере роста температуры максимальное значение величины магнитного поля, при котором распределение максимально, уменьшается.

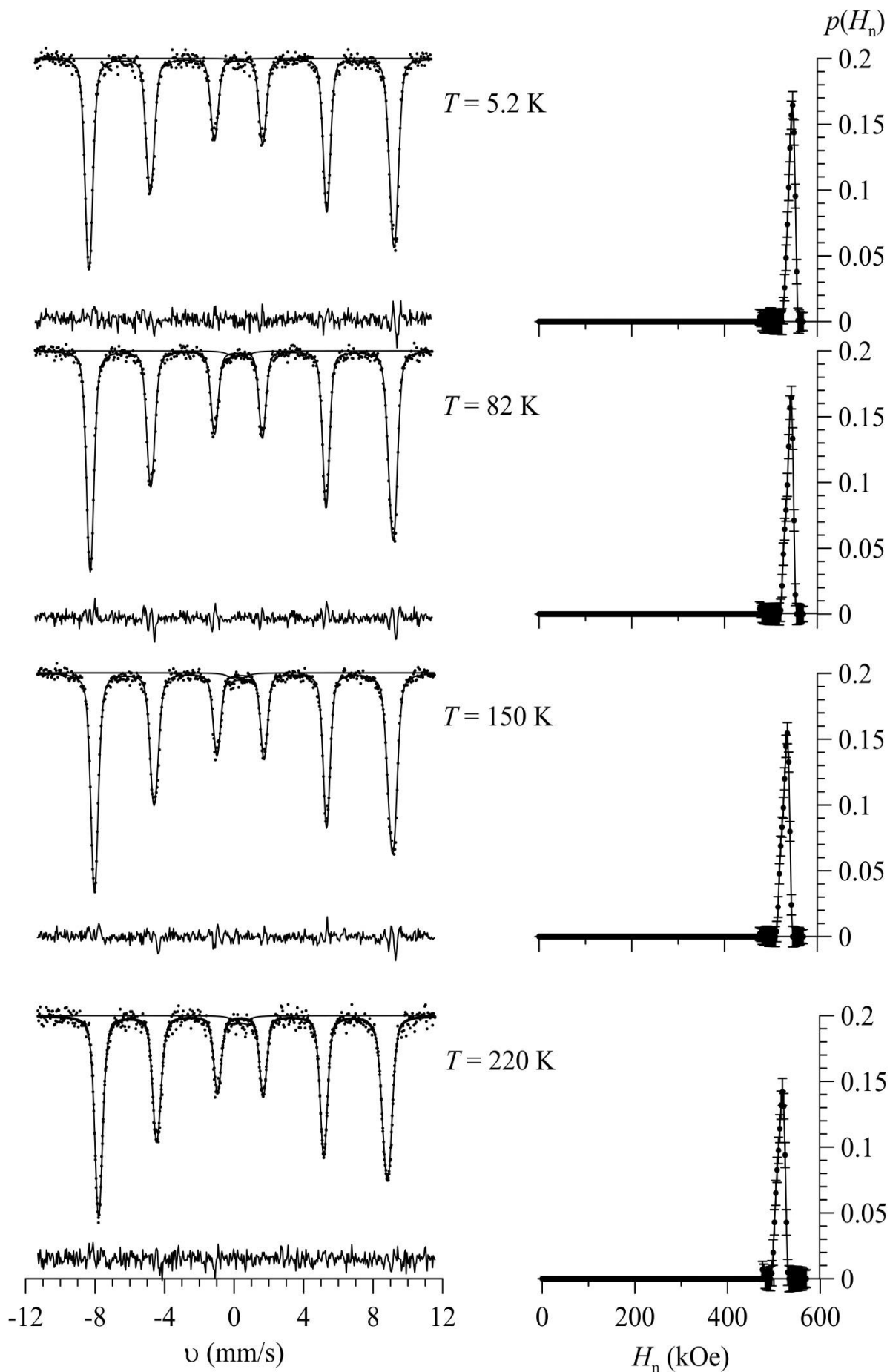


Рисунок 5. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$



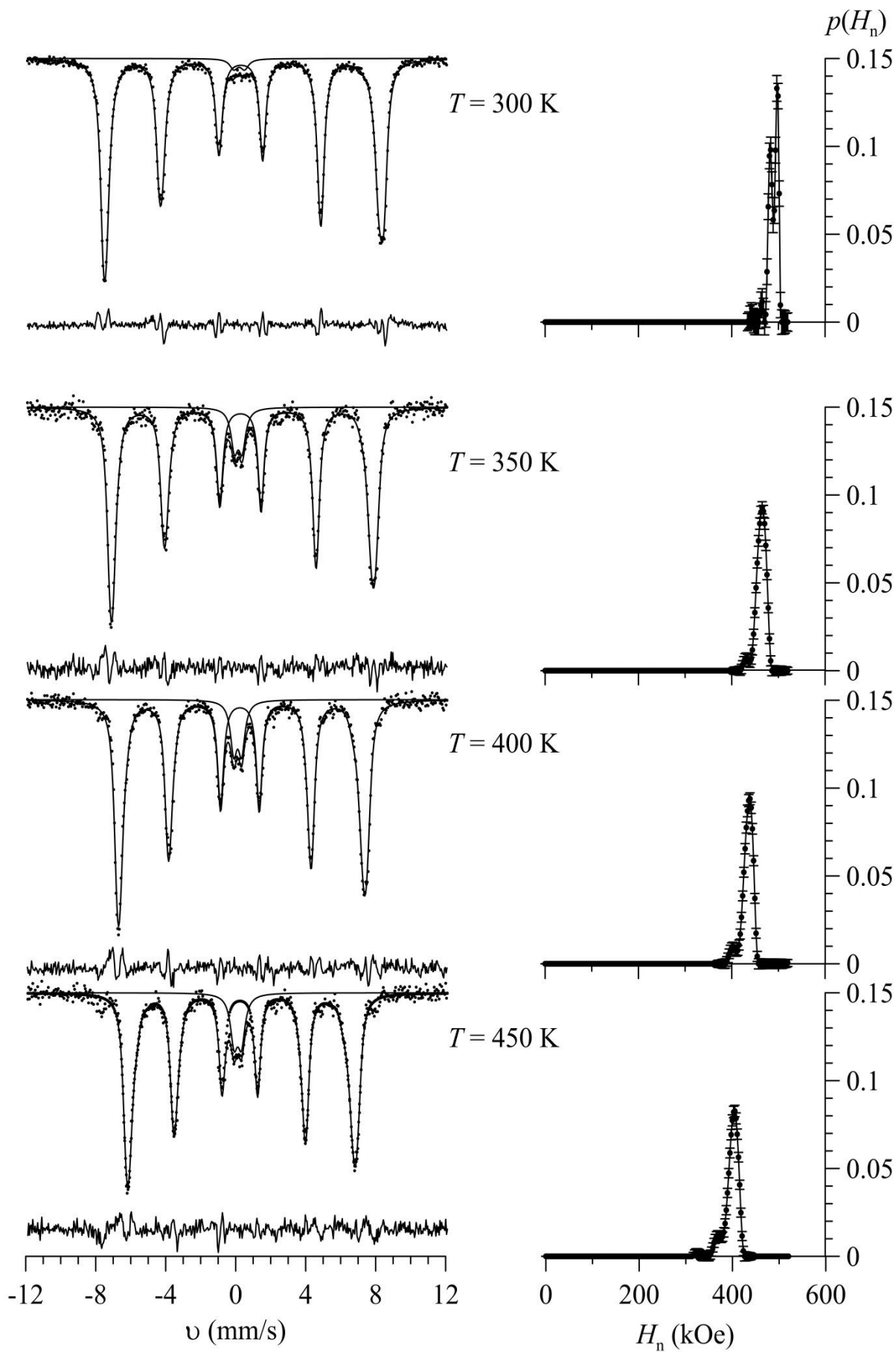


Рисунок 6. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 300 – 450 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

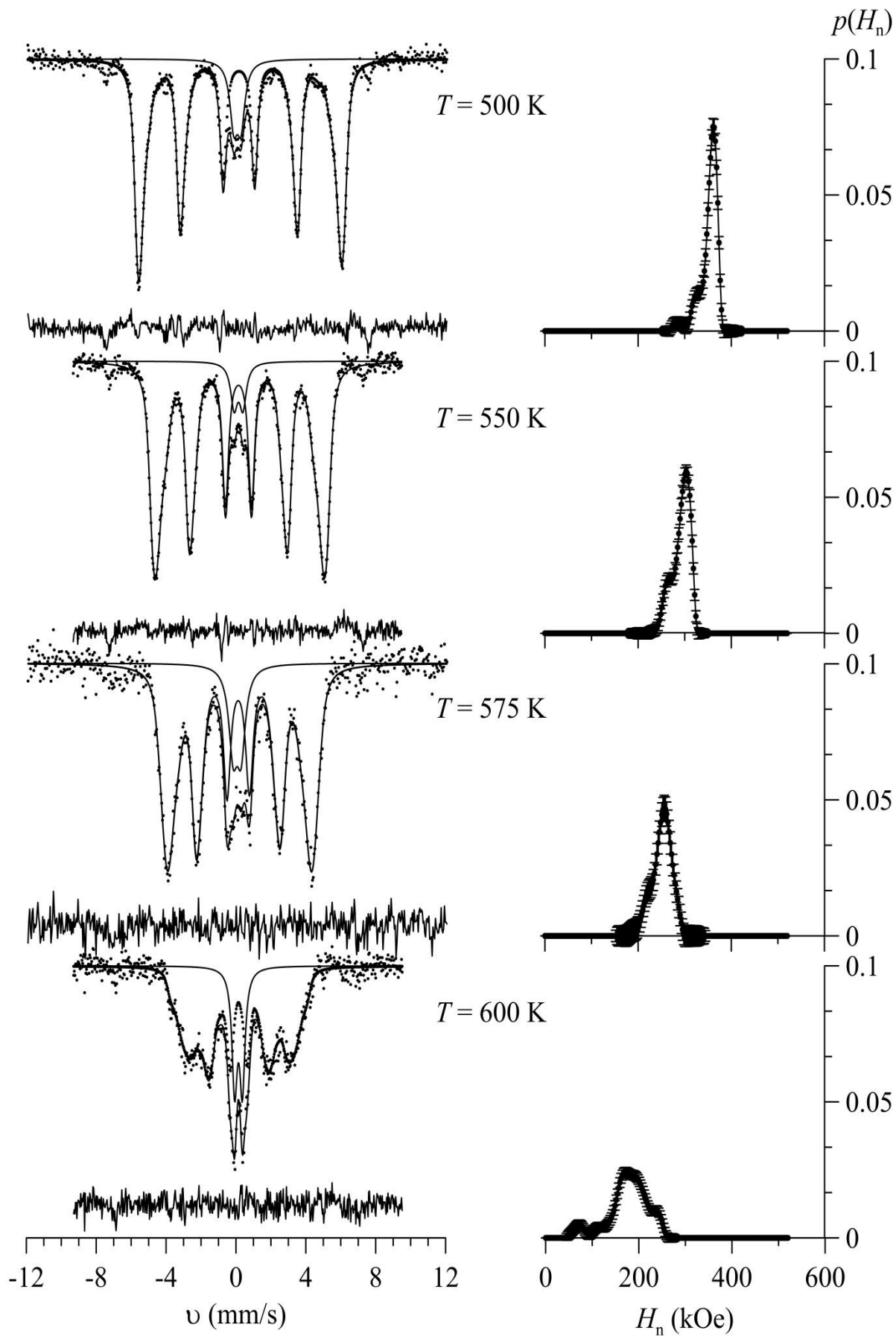


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 500 – 600 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

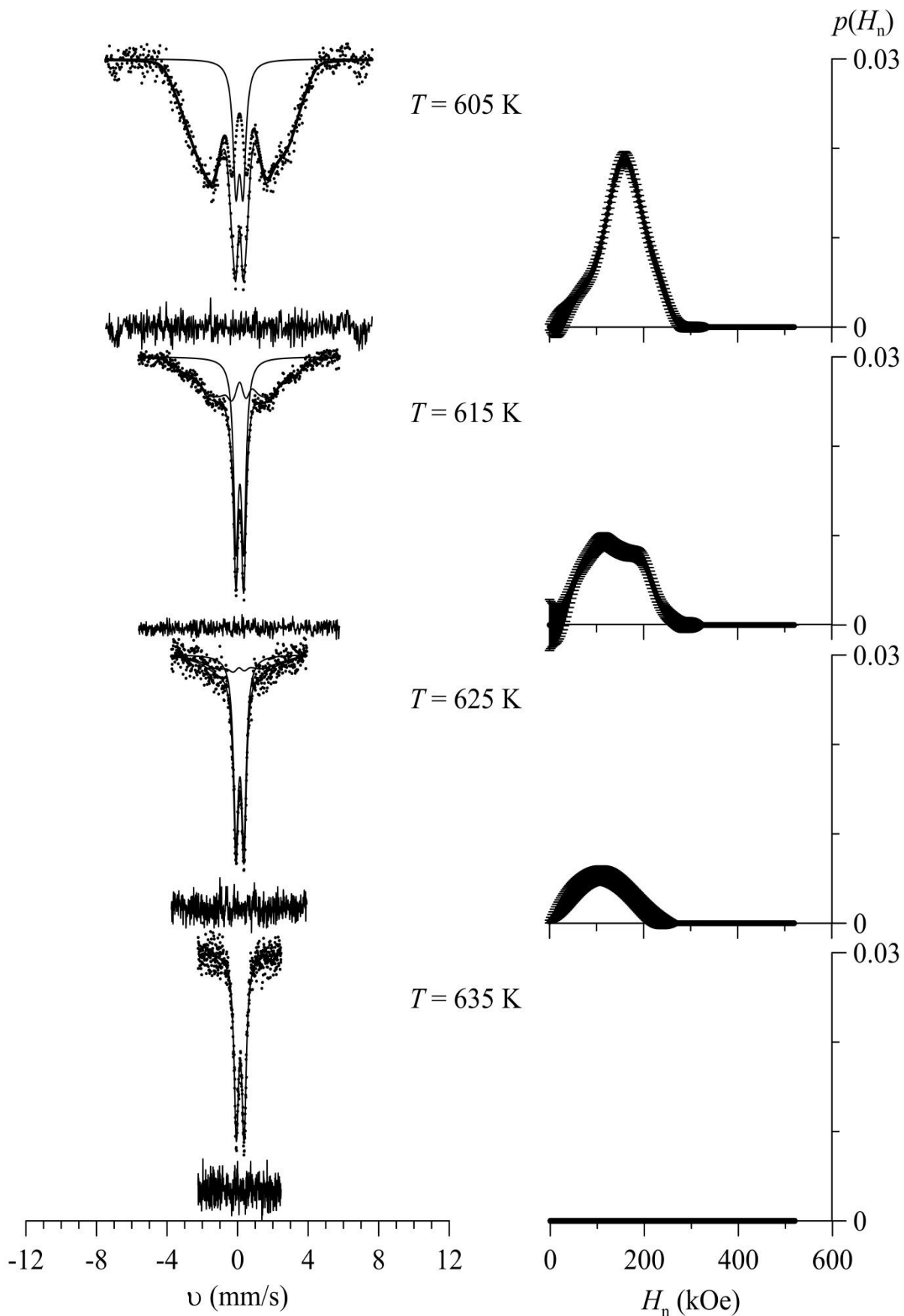


Рисунок 8. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 605 – 635 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

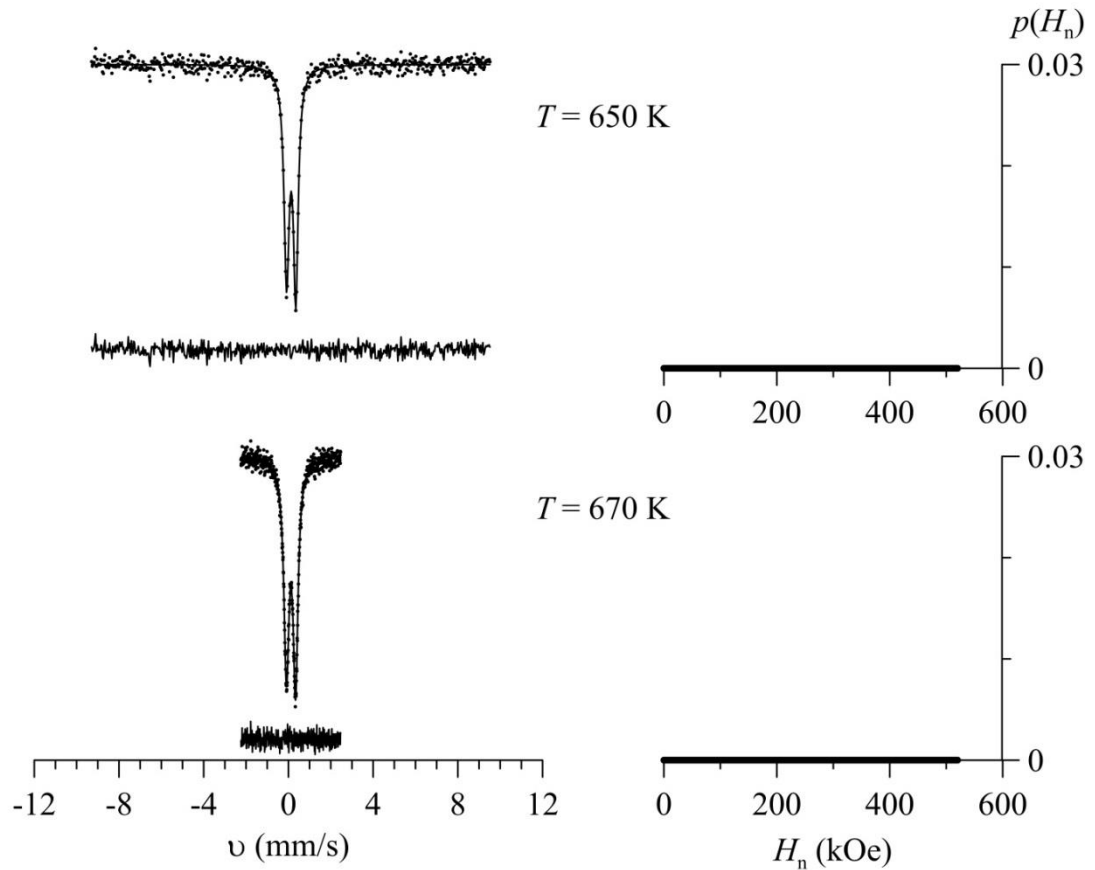


Рисунок 9. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 650 – 670 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

На рис. 10 видно, что среднее значение напряженности магнитного поля  $\overline{H}_n$  уменьшается по мере роста температуры и достигает нуля при температуре  $T = 630 \pm 4$  К. Аналогичная тенденция наблюдается на зависимости ширины мессбауэровской линии от температуры, при этом ширина линии становится равной нулю при  $T = 610 \pm 4$  К.

Зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля от температуры обработана в рамках трех моделей и представлена на рис. 11:

1) "Гипотеза Скейлинга" [18]:

$$\frac{H_n(T)}{H_0} = D \left( 1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta, \quad (10)$$

где  $H_0$  – сверхтонкое магнитное поле при температуре близкой к  $T = 0$  К,  $D$  – не обладающий размерностью коэффициент,  $T_N$  – температура магнитного

фазового перехода (в нашем случае – температура Нееля),  $\beta$  – критический параметр теории подобия.

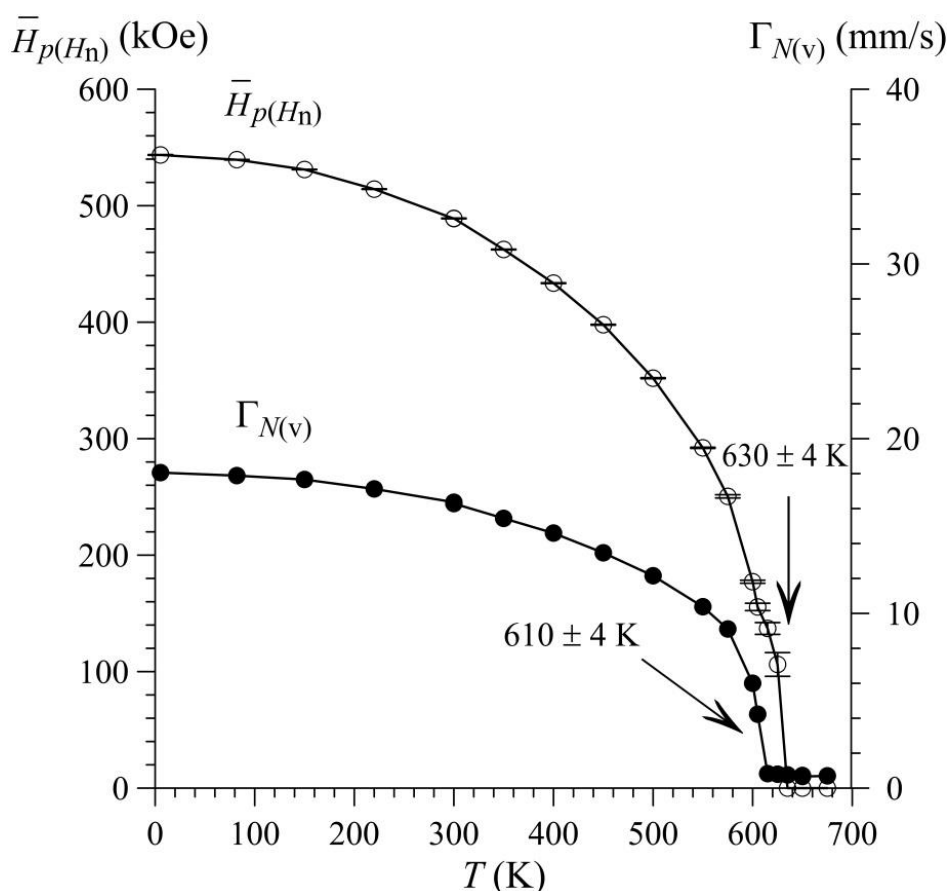


Рисунок 10. Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_p(H_n)$ , полученного при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта  $\Gamma_{N(v)}$ , полученной при безмодельной обработке

В результате обработки зависимости  $\bar{H}_n(T)$  в интервале температур  $T = 5-650$  К (рис. 11) были найдены значения температуры магнитного фазового перехода  $T_N = 613.4 \pm 0.4$  К, критического параметра  $\beta = 0.319 \pm 0.05$  К и сверхтонкого магнитного поля  $H_0 D = 603 \pm 5$  К.

2) *Спиновая волна.* Для нахождения значения сверхтонкого магнитного поля  $H_0$  при температуре, близкой к 0 К, зависимость значения среднего магнитного поля  $\bar{H}_p(H_n)$  от температуры обрабатывалась в соответствии с теорией спиновых волн. Если принять, что сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  на

ядрах  $^{57}\text{Fe}$  пропорционально магнитному моменту атомов Fe, то согласно работе [19] зависимость  $H_n(T)$  при низких температурах можно представить в следующем виде:

$$\frac{H_n(T)}{H_0} = \left[ 1 - A \left( \frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{D}{T}} \right], \quad (11)$$

где температура магнитного фазового перехода  $T_N = 613.4 \pm 0.4 \text{ K}$  была определена из теории Скейлинга. В результате обработки в интервале температур  $T = 5.2 - 300 \text{ K}$  (рис. 11) были получены значения сверхтонкого магнитного поля  $H_0 = 542.6 \pm 0.2 \text{ K}$ , а также параметров  $A = 0.462 \pm 0.009$  и  $D = 141 \pm 7 \text{ K}$ .

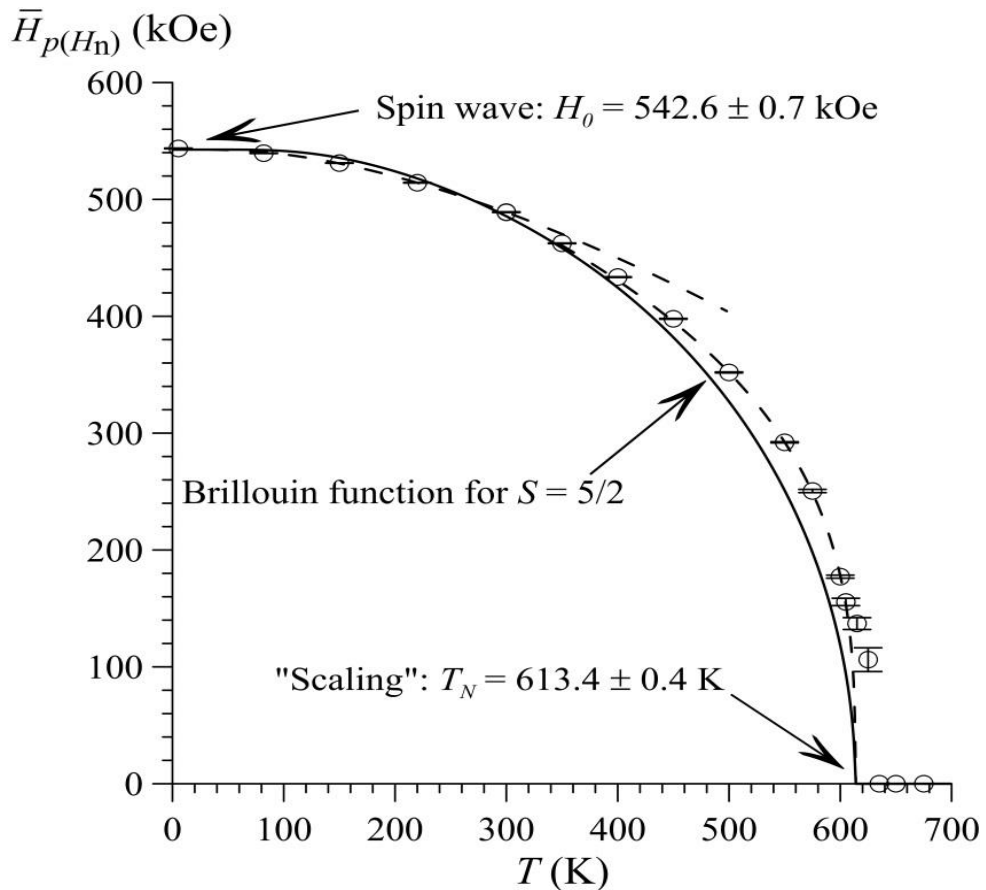


Рисунок 11. Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_{p(H_n)}$ , полученного при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля, в трех моделях

3) В рамках теории эффективного молекулярного поля Вейсса, для  $S = 5/2$  ( $S$  – спин атома Fe) [20]:

$$\frac{H_n(T)}{H_0} = B_s \left( \frac{3S}{3S-1} \cdot \frac{H_n}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right), \quad (12)$$

где  $B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left( \frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left( \frac{1}{2S} x \right)$  – функция Бриллюэна.

Параметры  $H_0 = 542.6 \pm 0.2 \text{ K}$  и  $T_N = 613.4 \pm 0.4 \text{ K}$  в формуле (12) были взяты из расчетов в рамках теории Скейлинга и спиновых волн. Как видим (см. рис. 11), в области низких температур наблюдается хорошее описание экспериментальных значений в рамках данной теории, в противоположность области высоких температур, где экспериментальные значения заметно превышают теоретические значения.

В дебаевском приближении выражение для температурного сдвига  $\delta$  можно представить в следующем виде [12]:

$$\delta_T = -\frac{9k_B}{4mc\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x^3 \cdot \operatorname{cth} \left( \frac{x}{2T} \right) dx. \quad (13)$$

По формуле (13) была рассчитана температура Дебая –  $\vartheta_D = 420 \pm 14 \text{ K}$  (рис. 12).

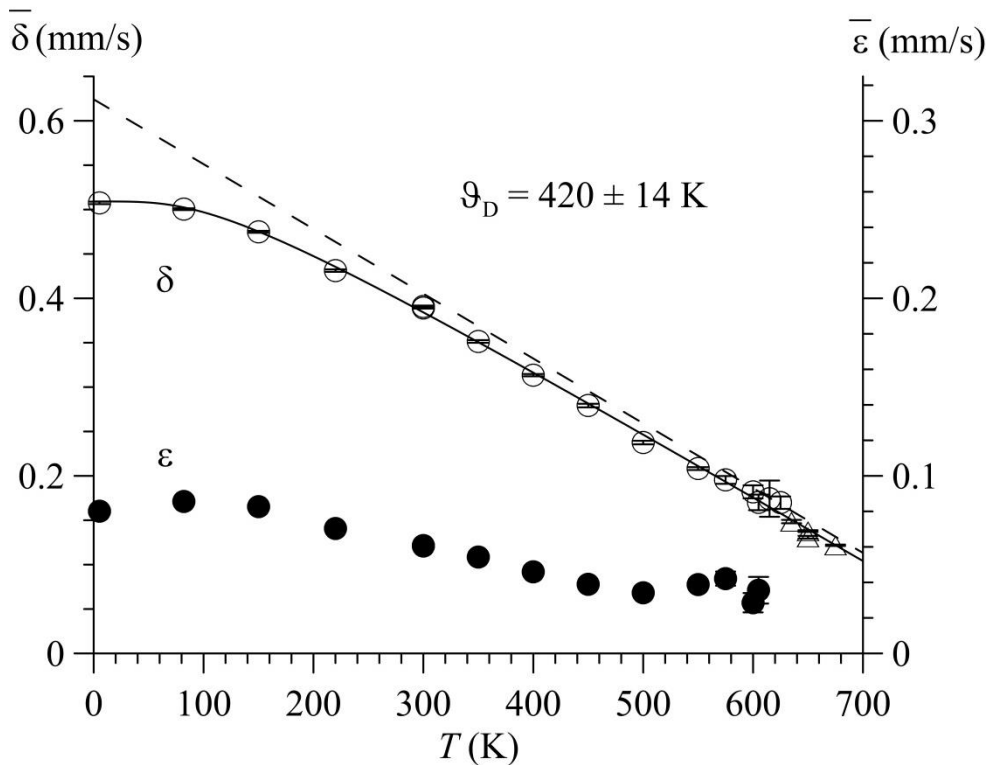


Рисунок 12. Температурные зависимости средних значений сдвига  $\bar{\delta}$  и квадрупольного смещения  $\bar{\varepsilon}$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ ; сплошная линия – температурная зависимость сдвига  $\delta$  в дебаевском приближении при  $\vartheta_D = 420 \text{ K}$ , штриховая линия – классический предел

Квадрупольное смещение в интервале температур от 82 К до 450К уменьшается со значения 0.086 мм/с до 0.038 мм/с (см. рис. 12).

На рис. 13 представлена температурная зависимость интенсивности  $I_n$  и вероятности мессбауэровского эффекта  $f$  от температуры, для которых в случае "тонкого образца" справедливо следующее выражение:

$$I_n = const \cdot f, \quad (14)$$

где

$$f(\vartheta_D, T) = e^{-2W(\vartheta_D, T)}. \quad (15)$$

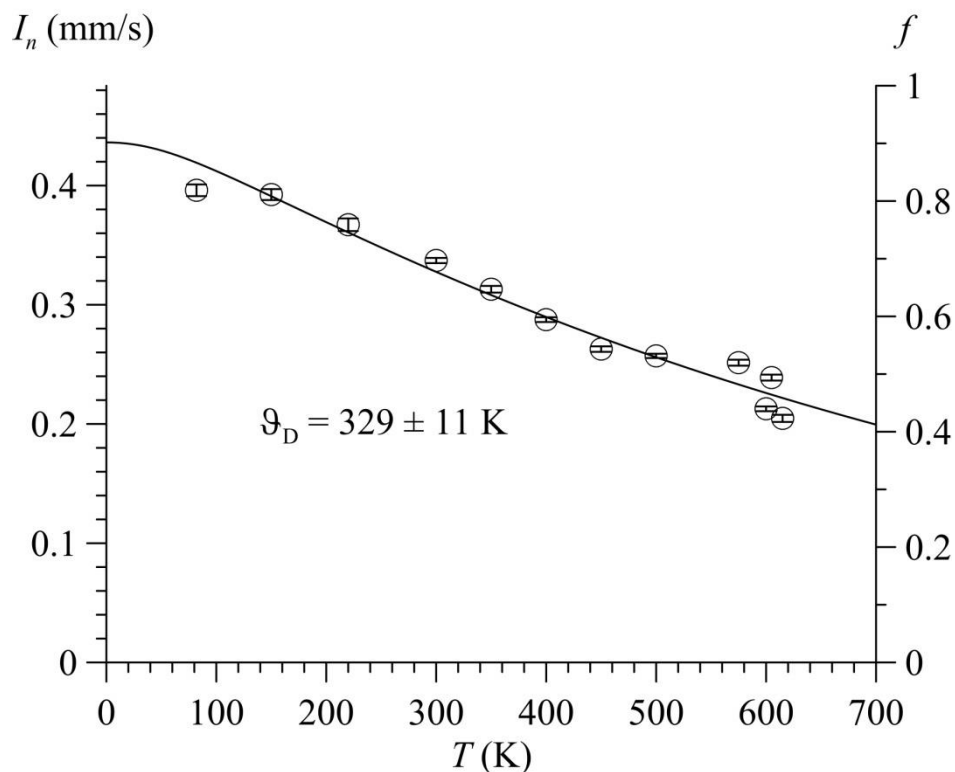


Рисунок 13. Температурная зависимость интенсивности мессбауэровского спектра  $I_n$  и вероятности эффекта Мессбауэра  $f$ , полученные при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля

Для показателя экспоненты вероятности эффекта Мессбауэра в дебаевском приближении верно следующее выражение:

$$2W = \frac{3R}{k_B \vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x \cdot \text{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx. \quad (16)$$

На рис. 14 видна зависимость показателя экспоненты  $2W$  от температуры. В результате обработки температурной зависимости



интенсивности мессбауэровского спектра в дебаевском приближении была найдена температура Дебая –  $\vartheta_D = 329 \pm 11 \text{ K}$ .

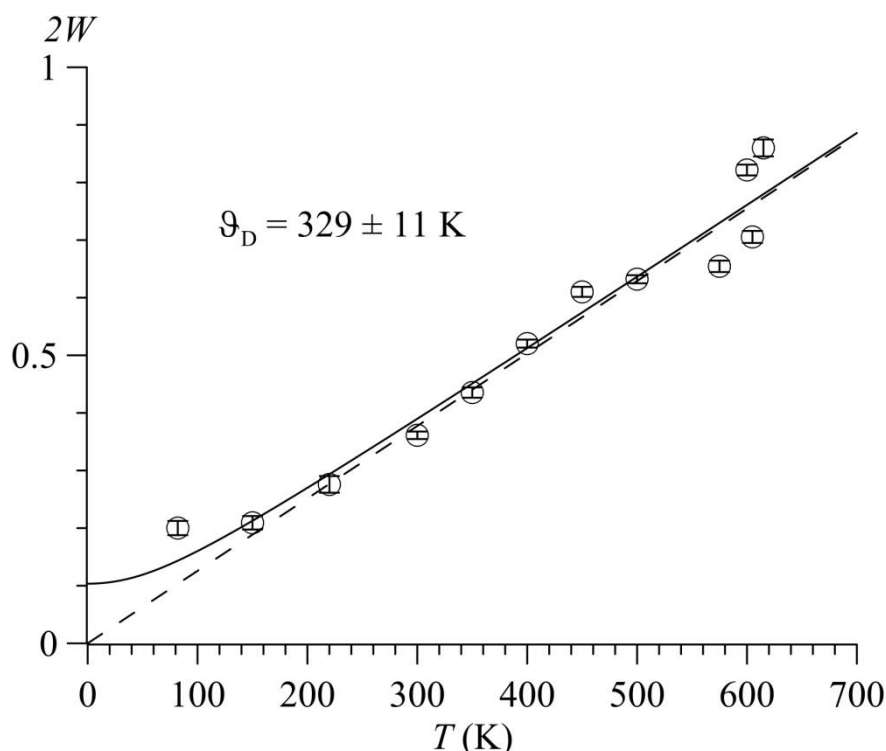


Рисунок 14. Температурная зависимость показателя экспоненты  $2W$ , описанная в дебаевском приближении при  $\vartheta_D = 329 \text{ K}$

Существующая корреляция между квадрупольным смещением и сверхтонким магнитным полем (см. рис. 15) указывает на спин-модулированную магнитную структуру в исследованном феррите. При ПСМС ориентация спина в пространстве меняется, меняется угол  $\vartheta$  между спином и осью симметрии, следовательно, изменяются и значения  $H_n(\vartheta)$  и  $\varepsilon(\vartheta)$  в соответствии с формулами (7) и (8) (см. п. 2.3.2). Поэтому последующая обработка мессбауэровских спектров проводилась в предположении о существовании в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа.

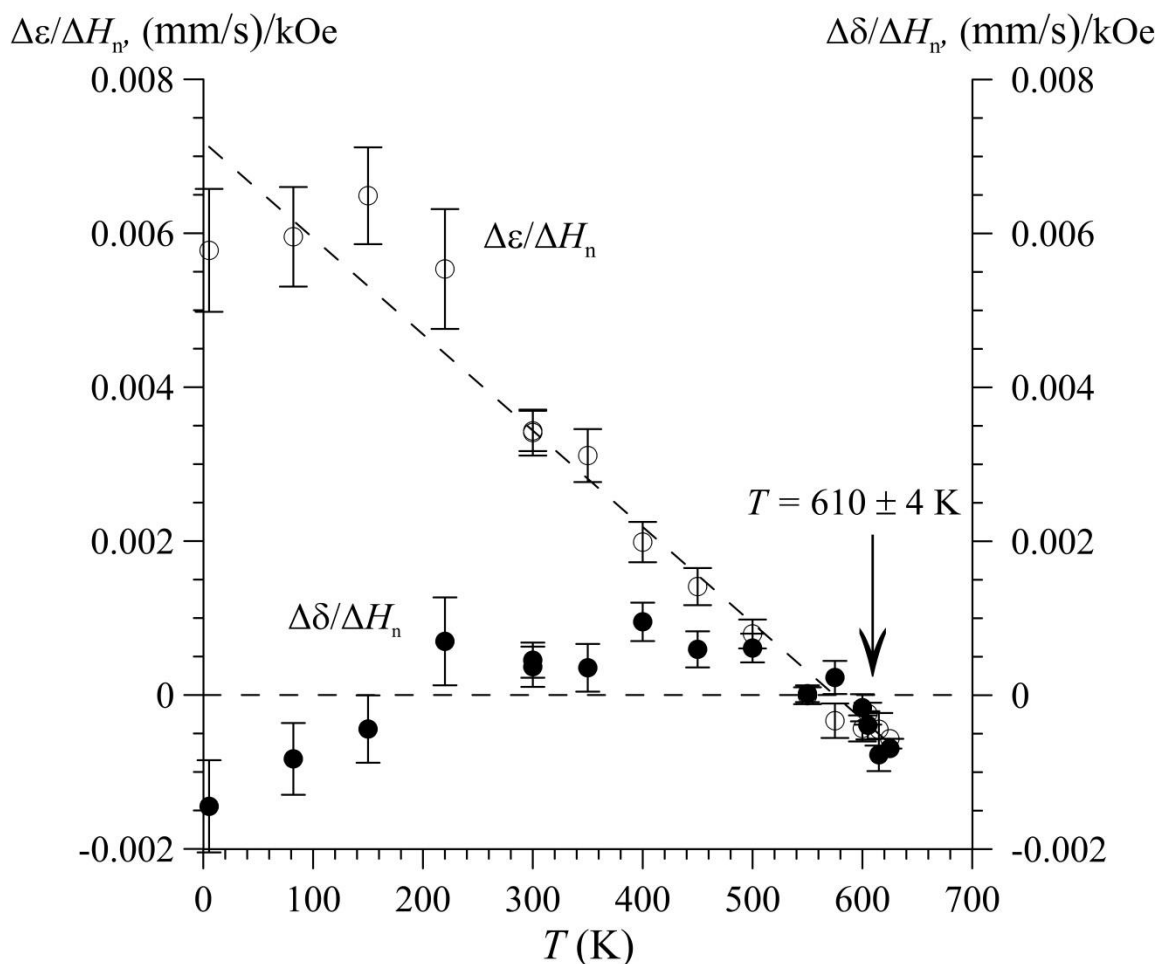


Рисунок 15. Температурная зависимость степени линейной корреляции квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  и сдвига  $\Delta\delta/\Delta H_n$  и значением сверхтонкого магнитного поля

### 3.1.2 Расшифровка в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры

Характерные мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образцах феррита  $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  представлены на рис. 16 – 18. Для данного соединения при температурах  $T = 5.2 - 575$  К характерен спектр, представляющий из себя зеемановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. В связи с этим обработка спектра проводилась в предположении существования ПСМС циклоидного типа (см. пункт 2.3.2).

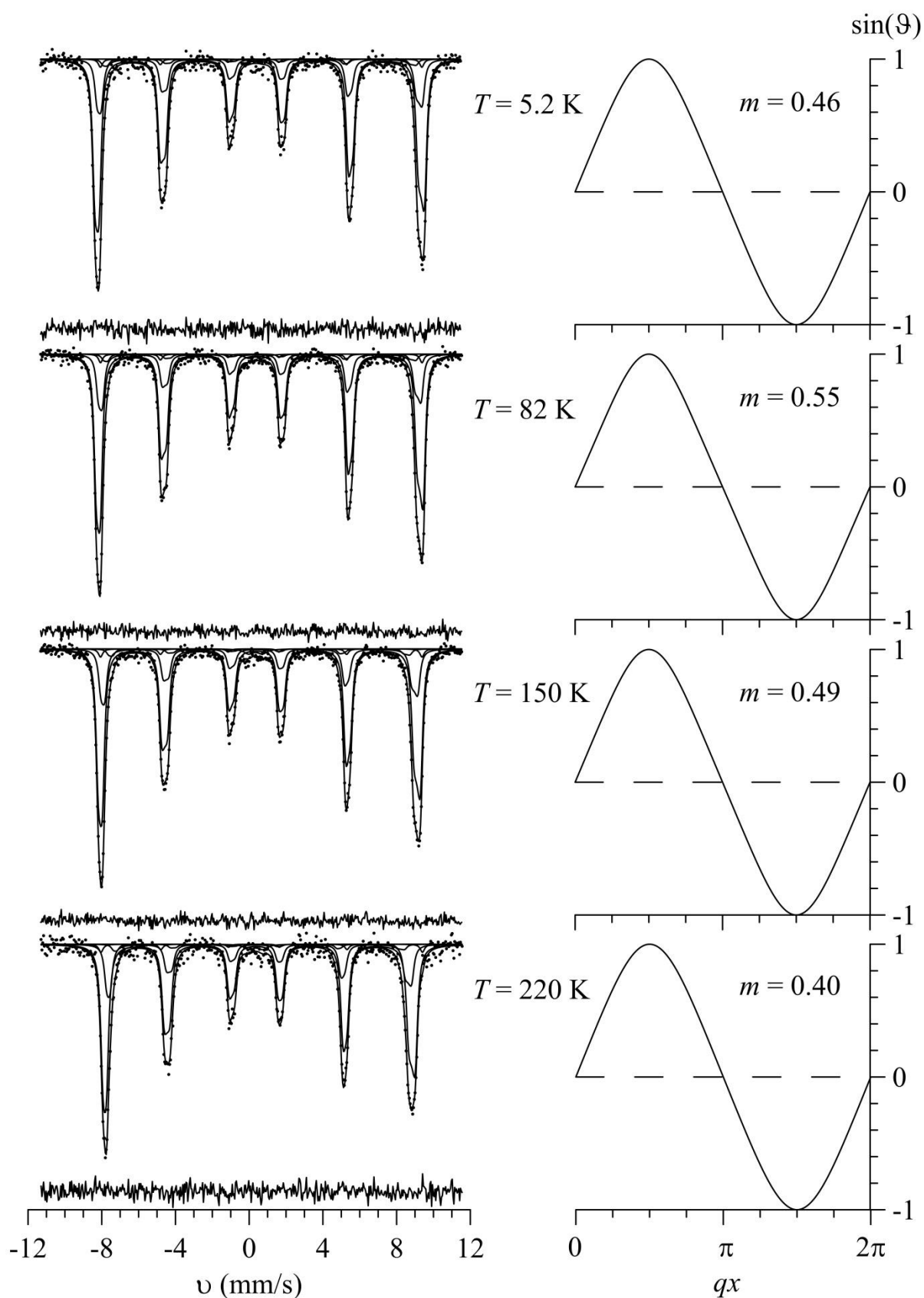


Рисунок 16. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, а также значения параметра ангармонизма  $m$  в интервале температур  $T = 5.2 - 220 \text{ K}$

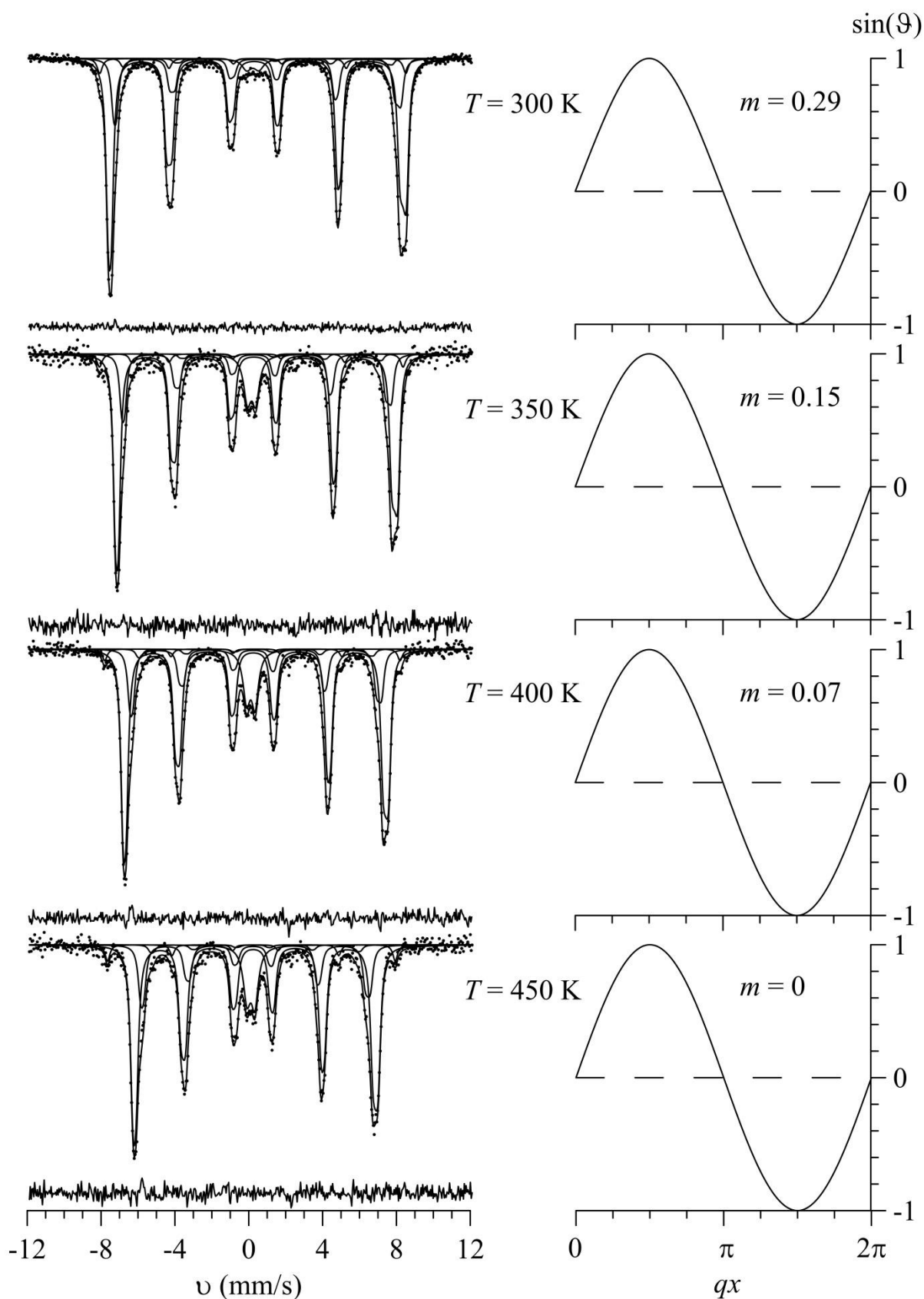


Рисунок 17. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, а также значения параметра ангармонизма  $m$  в интервале температур  $T = 300 - 450\text{ K}$

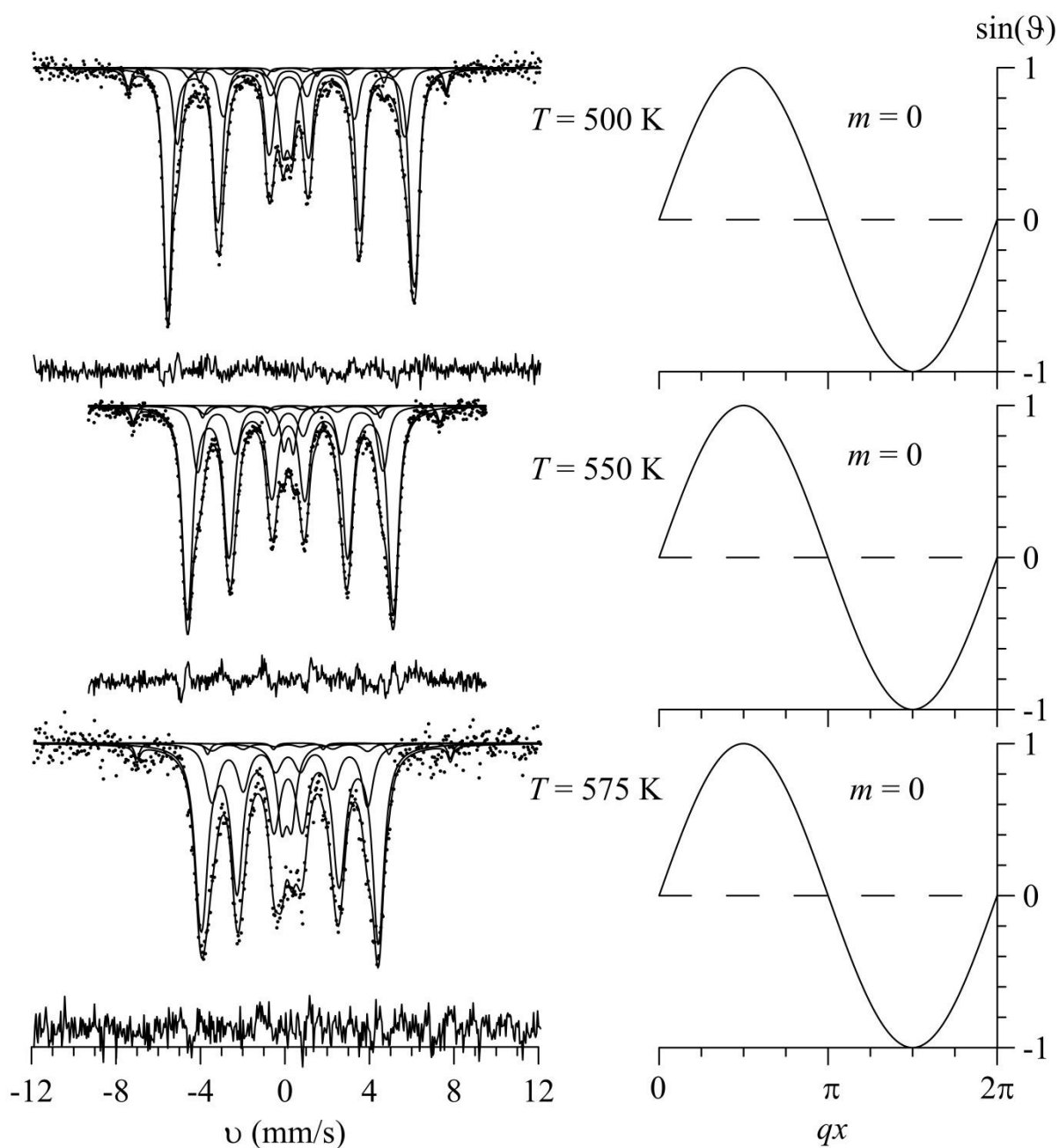


Рисунок 18 Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, а также значения параметра ангармонизма  $m$  в интервале температур  $T = 500 - 575 \text{ K}$

Мессбауэровские спектры феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  обрабатывались несколькими парциальными спектрами, так как было сделано предположение о наличии позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены  $m = 0, 1$  и  $2$  атома примеси Cr. Все три парциальных спектра соответствовали модели ангармонической спин-модулированной волны циклоидного типа. Исследования феррита висмута, допированного атомами Cr, проводились в

интервале температур  $T = 5.2 \div 575$  К, так как для температур  $T > 575$  К вследствие проявления релаксационных эффектов модель ASM давала плохое описание.

На рис. 16 – 18 представлены результаты обработки мессбауэровских спектров с учетом двух слабоинтенсивных парциальных спектров примесных фаз  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (квадрупольный дублет) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (зеemanовский секстет). В правой части рисунков изображена зависимость синуса угла  $\vartheta$  между направлением спина атома железа и [001] в структуре феррита висмута спиновая волна от координаты вдоль направления распространения волны  $x$  ( $q = 2\pi/\lambda$  – волновое число) при найденном значении параметра ангармонизма  $m$  (см. рис.).

При модельной расшифровке мессбауэровского спектра при комнатной температуре  $T = 300$  К были получены соотношения интенсивностей парциальных спектров  $I(m_{\text{Cr}})$  феррита  $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ . Найденные значения относительных интенсивностей парциальных спектров (см. рис. 19) хорошо согласуются с биномиальным распределением  $P_6(m_{\text{Cr}})$  ( $X = 0.05$ ):

$$P_6(m_{\text{Cr}}) = \frac{6!}{m_{\text{Cr}}!(6 - m_{\text{Cr}})!} X^{m_{\text{Cr}}} (1 - X)^{6 - m_{\text{Cr}}}, \quad (17)$$

Это означает, что атомы примеси распределены по позициям атомов железа в структуре висмутового феррита случайным образом. Поэтому для спектров с плохим разрешением эти соотношения фиксировались в соответствии с биномиальным распределением  $P_6(m_{\text{Cr}})$ .

В результате модельной расшифровки была получены температурные зависимости изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{n}}$  (см. п. 2.3.2) для атомов  $^{57}\text{Fe}$  с различным количеством атомов Cr в ближайшем катионном окружении. Для сравнения приведена соответствующая зависимость для феррита  $\text{ViFeO}_3$  [15] (см. рис. 20). На рисунке видно, что изотропные вклады  $H_{\text{is}}$  при различном числе атомов хрома в ближайшем

окружении атома Fe отличаются, но при этом с ростом температуры все эти вклады уменьшаются.

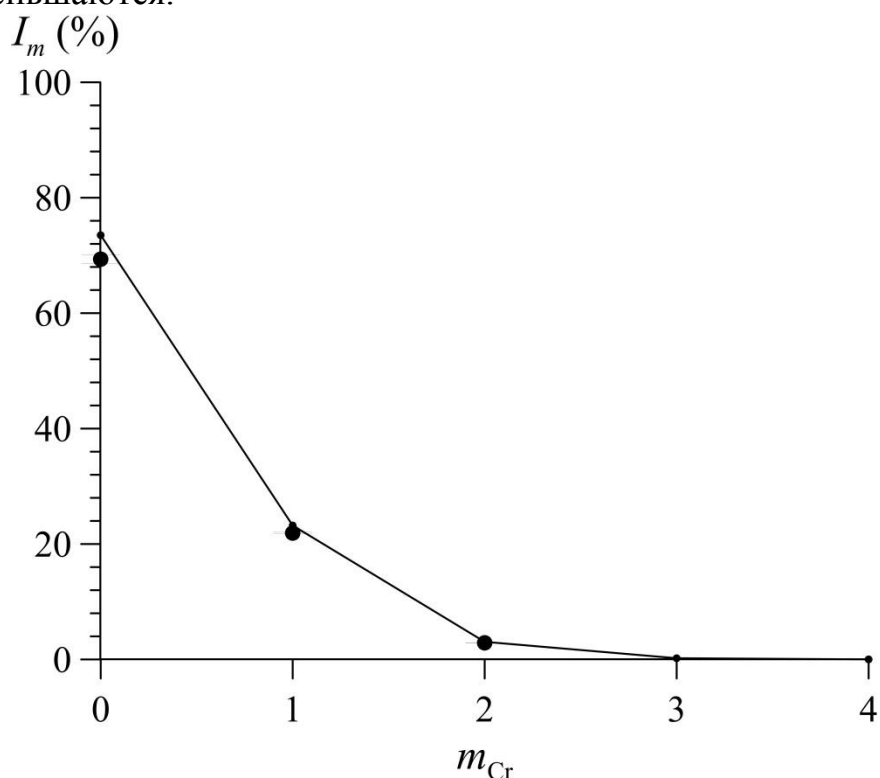


Рисунок 19. Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  от числа  $m_{Cr}$  атомов Cr в ближайшем катионном окружении атома Fe

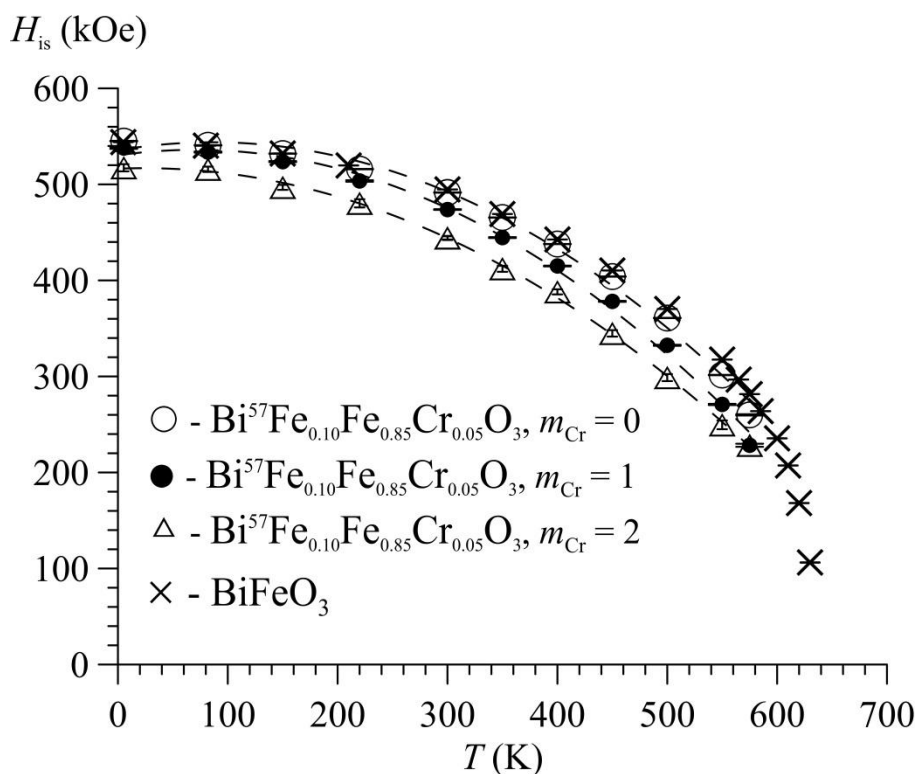


Рисунок 20. Температурные зависимости изотропных вкладов  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле с различным числом атомов примеси в катионном окружении Fe для ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , а также для беспримесного феррита  $\text{BiFeO}_3$

На рис. 21 отображена зависимость изотропного вклада сверхтонкого магнитного поля в зависимости от количества замещенных атомов Fe на атомы Cr в катионной координационной сфере атомов Fe при температурах 5.2 К и 300 К. Линейная зависимость, полученная методом наименьших квадратов, показала, что при замещении одного атома Fe примесным атомом Cr изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле уменьшается на  $\Delta H_{is} = 8.4 \pm 0.8$  kOe при 5.2 К и  $\Delta H_{is} = 17.0 \pm 0.2$  kOe при 300 К.

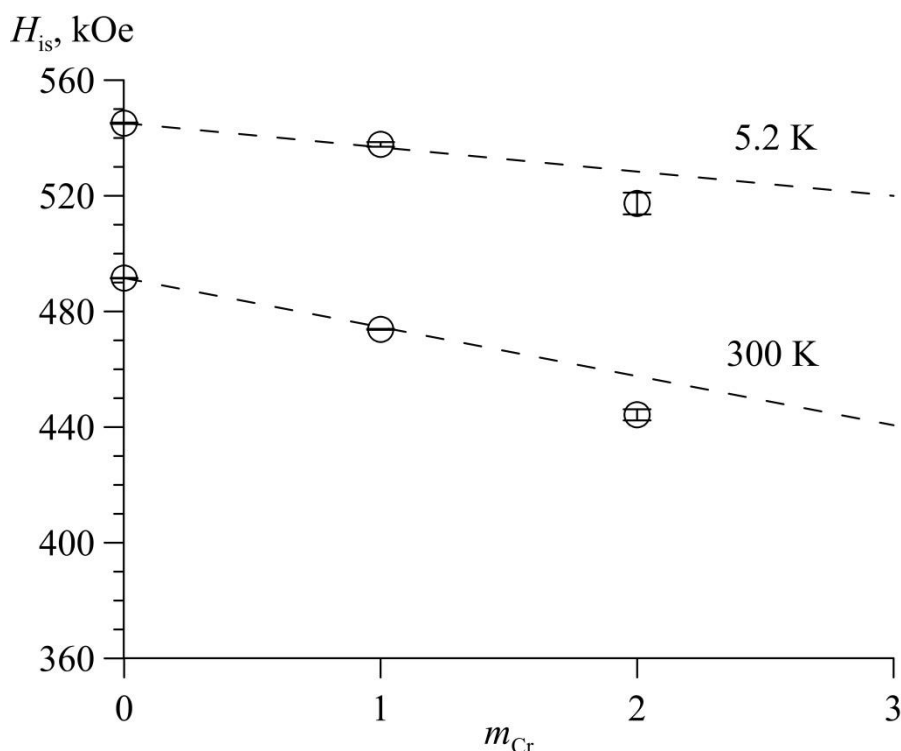


Рисунок 21. Значения изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле в зависимости от числа атомов хрома  $m_{Cr}$  в первой катионной координационной сфере атома Fe

В результате обработки температурной зависимости  $H_{is}$  (см. рис. 22) в соответствии с теорией подобия [19] (см. п. 3.1.1, формула 10) в интервале температур  $T = 5 - 650$  К, были найдены значения температуры магнитного фазового перехода  $T_N = 612.4 \pm 2.2$  К, критического параметра  $\beta = 0.304 \pm 0.02$  К и сверхтонкого поля  $H_0 D = 604 \pm 1$  К. Найденное значение температуры магнитного фазового перехода практически совпадает со значением  $T_N = 613.4 \pm 0.4$  К, полученным в результате обработки зависимости  $\bar{H}_{p(H)}$  (см. п. 3.1.1).



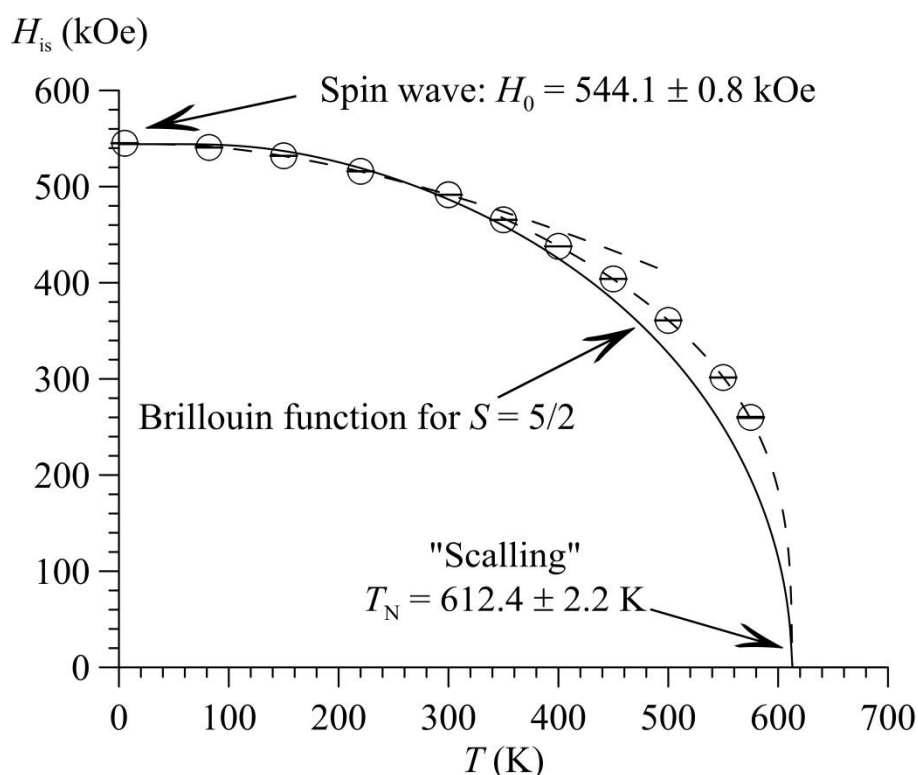


Рисунок 22. Результат обработки температурной зависимости изотропного вклада  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле, полученного при модельной расшифровке в рамках модели ПСМС, в трех моделях

В соответствии с теорией спиновых волн (см. п. 3.1.1, формула 11) была проведена обработка температурной зависимости изотропного вклада сверхтонкого магнитного поля  $H_{is}$  при низких температурах. При этом использовалась температура магнитного фазового перехода, которая была определена из теории подобия. В результате в интервале температур  $T = 5.2 - 300$  К были получены значения сверхтонкого магнитного поля  $H_0 = 544.1 \pm 0.2$  К, а также параметров  $A = 0.424 \pm 0.006$  и  $D = 123 \pm 5$  К, которые оказались близки к значениям, полученным в результате анализа температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля (см. п. 3.1.1).

Была проведена обработка значений изотропного вклада  $H_{is}$  сверхтонкого магнитного поля и в рамках теории эффективного молекулярного поля Вейсса для  $S = 5/2$  ( $S$  – спин атома Fe) во всем интервале температур (формула 12). Параметры  $H_0 = 544.1$  и  $T_N = 613.4$  в формуле (12) были взяты из расчетов в рамках теорий Скейлинга и спиновых волн. Как

видим, в области низких температур наблюдается хорошее описание экспериментальных значений в рамках данной теории, в противоположность области высоких температур, где наблюдаются значительные отклонения.

При этом анизотропный вклад  $H_{an}$  в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  практически совпадает с соответствующими значениями для феррита  $\text{BiFeO}_3$  [14,15] (см. рис 23). На рисунке видно, что при повышении температуры анизотропный вклад  $H_{an}$  сначала (до 300 К) возрастает с  $\sim 3$  кЭ до  $\sim 4$  кЭ, а затем уменьшается, стремясь к нулю при 600 К.

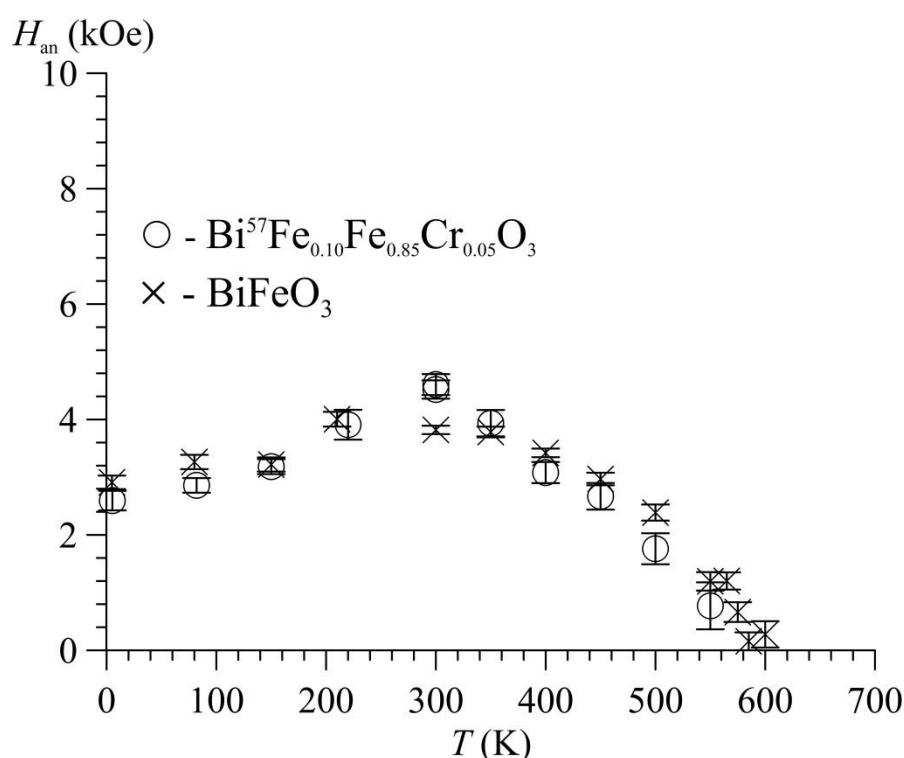


Рисунок 23. Температурные зависимости анизотропных вкладов  $H_{an}$  в сверхтонкое магнитное поле, полученные в рамках модели ПСМС, для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$

Для исследованного феррита температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  уменьшается с повышением температуры (см. рис. 24) в соответствии с изменением температурного сдвига мессбауэровского спектра.

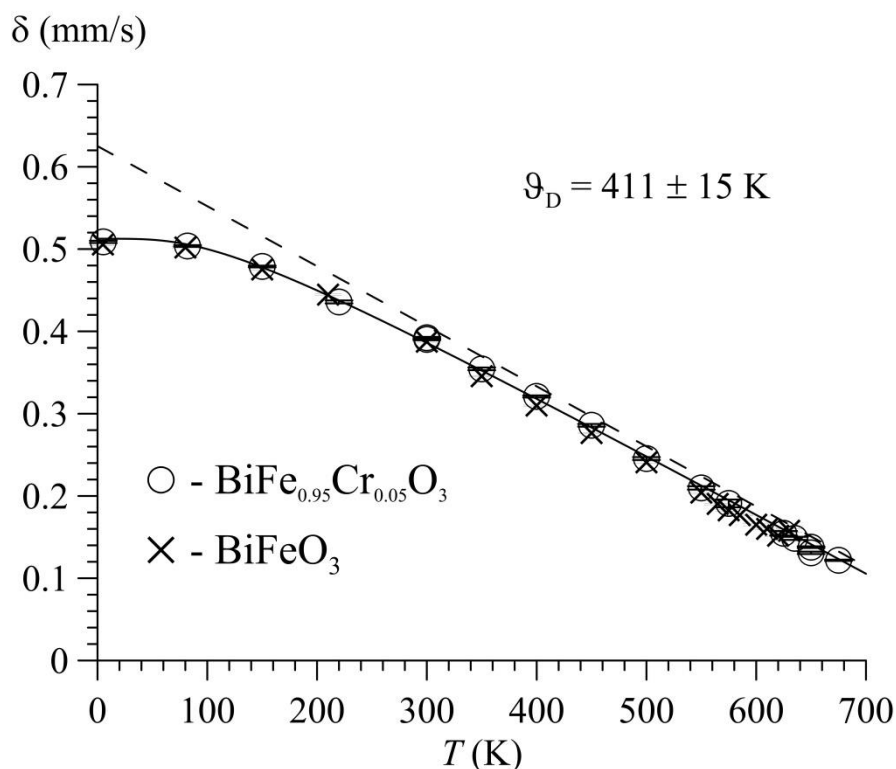


Рисунок 24. Температурные зависимости сдвига  $\delta$  мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при модельной расшифровке в рамках модели ПСМС; сплошная линия – обработка в приближении Дебая, штриховая линия – классический предел

На рисунке видно, что замещение атомов железа на атом примеси Cr не приводит к существенному изменению сдвига мессбауэровской линии. В результате обработки температурной зависимости сдвига мессбауэровской линии  $\delta(T)$  была рассчитана температура Дебая –  $\Theta_D = 411 \pm 15 \text{ K}$ , которая с учетом погрешности хорошо согласуется со значением  $\Theta_D = 420 \pm 14 \text{ K}$ , рассчитанным в результате обработки температурной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии, полученной методом восстановления распределения параметров сверхтонкого магнитного поля (п.3.1.1).

Замещение атомов Fe на атомы Cr не приводит к сильному изменению квадрупольного смещения (см. рис. 25). Также наблюдается слабое уменьшение квадрупольного смещения с увеличением температуры, которое, по-видимому, связано с тепловым расширением кристаллической решетки феррита.

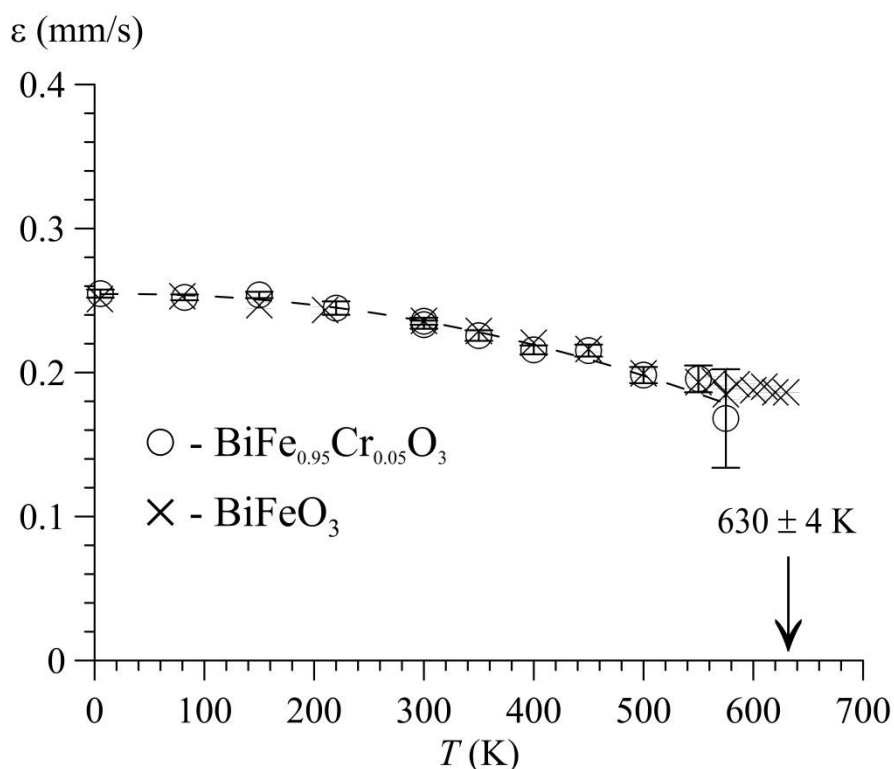


Рисунок 25. Температурная зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , полученная в результате расшифровки в рамках модели ПСМС

На рис. 26 представлена температурная зависимость интенсивности  $I_n$  и вероятности мессбауэровского эффекта  $f$  от температуры, для которых в случае "тонкого образца" справедливы формулы (14,15) в п. 3.1.1.

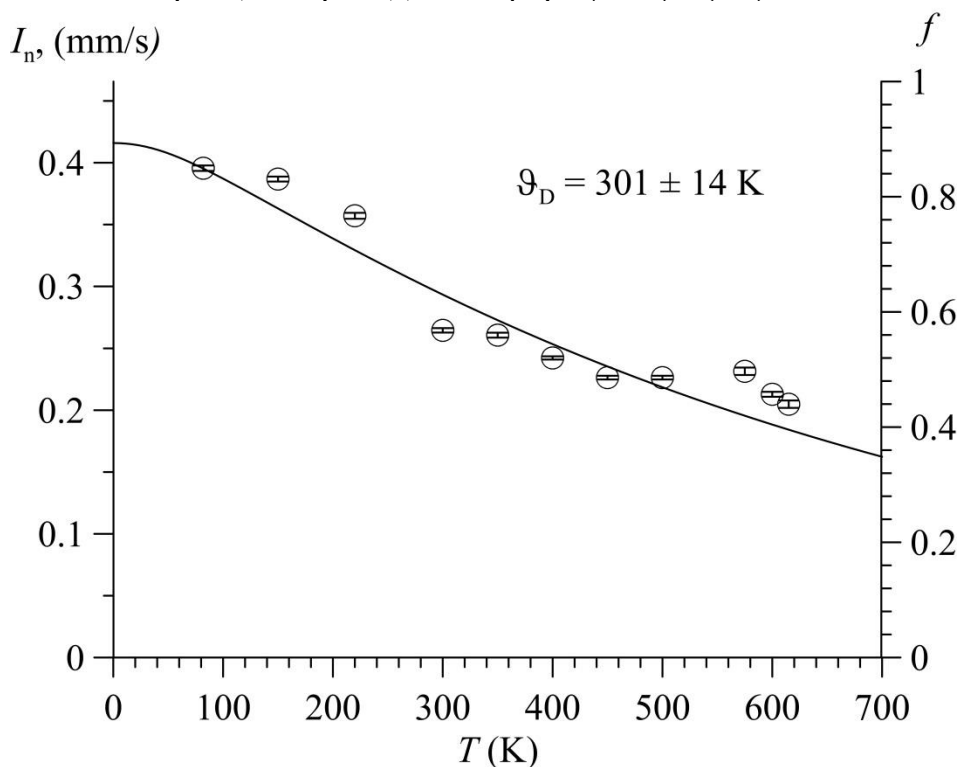


Рисунок 26. Температурная зависимость интенсивности мессбауэровского спектра  $I_n$  и вероятности эффекта Мессбауэра  $f$  ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , полученные из модельной расшифровки в рамках модели ПСМС

На рис. 27 представлена зависимость показателя экспоненты  $2W$  от температуры, полученная в результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ПСМС. По формуле (16) была рассчитана температура Дебая –  $\vartheta_D = 301 \pm 14\text{K}$ , которая оказалась близка к значению  $\vartheta_D = 329 \pm 11\text{K}$ , полученному при восстановлении распределения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра.

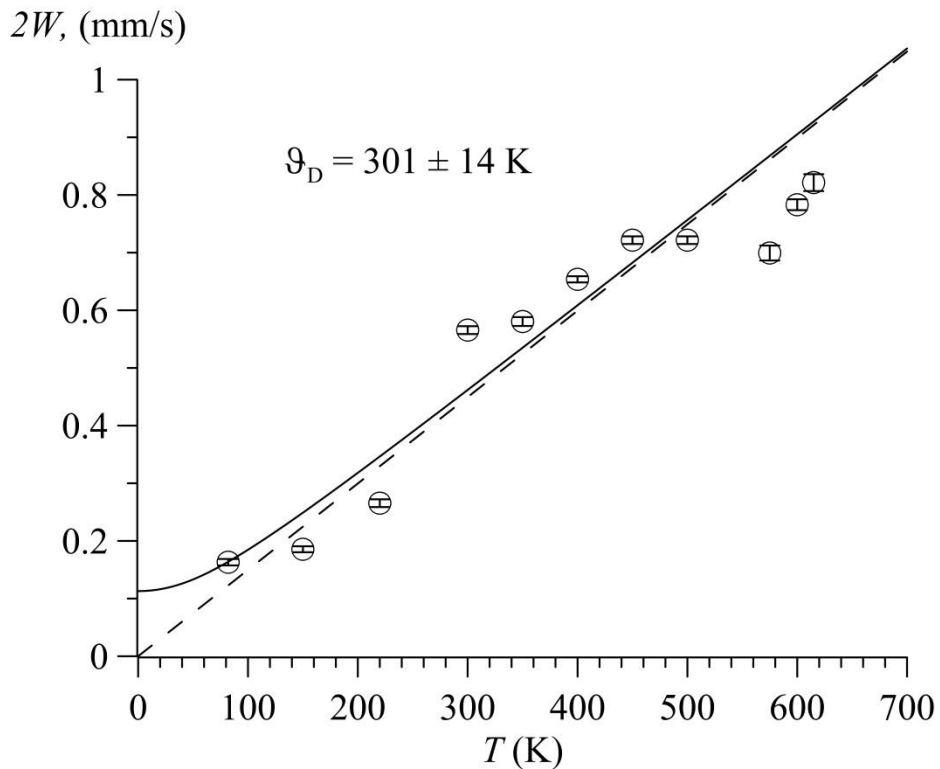


Рисунок 27. Температурная зависимость показателя экспоненты  $2W$ , описанная в дебаевском приближении (см. формулу 16)

На рис. 28 представлена зависимость параметра ангармонизма  $m$  спиновой волны в образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , полученная в рамках модельной расшифровки. На этом же рисунке приведены данные для чистого феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , взятые из работы [15].

Как видим на рис. 28, при замещении атомов Fe на атомы Cr в структуре  $\text{BiFeO}_3$  параметр ангармонизма  $m$  спиновой волны увеличивается при  $T = 5.2\text{K}$  с  $0.27 \pm 0.03$  до  $0.46 \pm 0.03$ . При этом с повышением температуры параметр ангармонизма  $m$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

уменьшается, стремясь к нулю при  $\sim 450$  К. В отличие от чистого  $\text{BiFeO}_3$ , для которого параметр ангармонизма  $m$  стремится к нулю при  $\sim 350$  К.

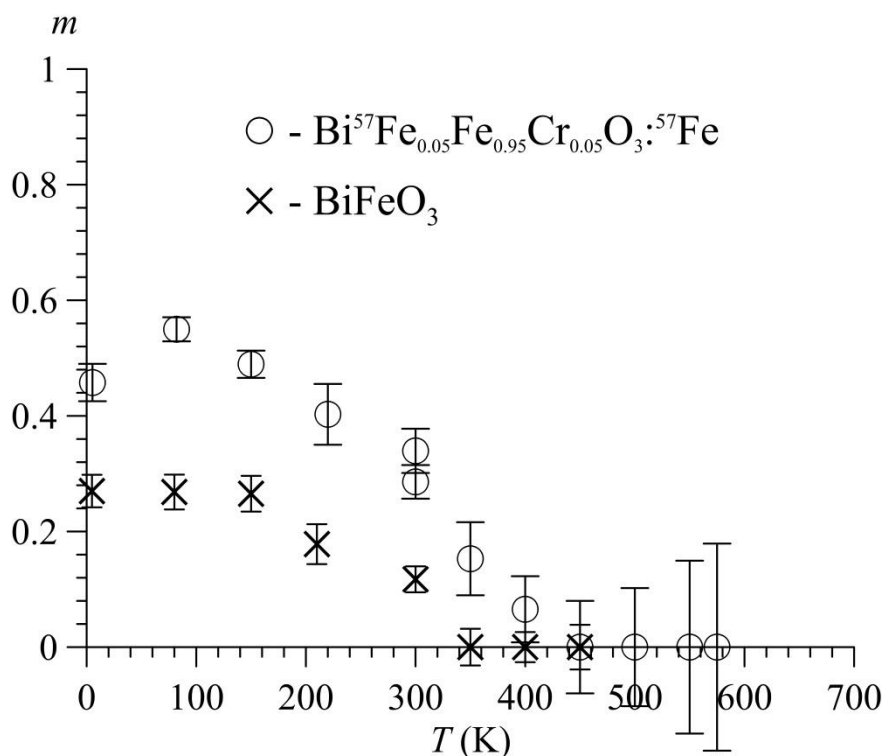


Рисунок 28. Температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  спиновой волны в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$  [15], полученная из модельной расшифровки в рамках модели ПСМС

### 3.2 Результаты исследования $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$

Ниже представлены мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  (см. рис. 29 – 30). При  $T = 5.2$  К для феррита характерен спектр, представляющий из себя зеемановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. Исходя из предположения о сохранении ПСМС структуры в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ , допированным Sc, обработка спектра проводилась в рамках аналогичной модели (см. п. 2.3.2), как и для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ .

Мессбауэровские спектры феррита  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  обрабатывались несколькими парциальными спектрами, так как было сделано предположение о наличии позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены  $m = 0, 1$  и  $2$  атома примеси Sc. Все три

парциальных спектра соответствовали модели ангармонической спин-модулированной волны циклоидного типа.

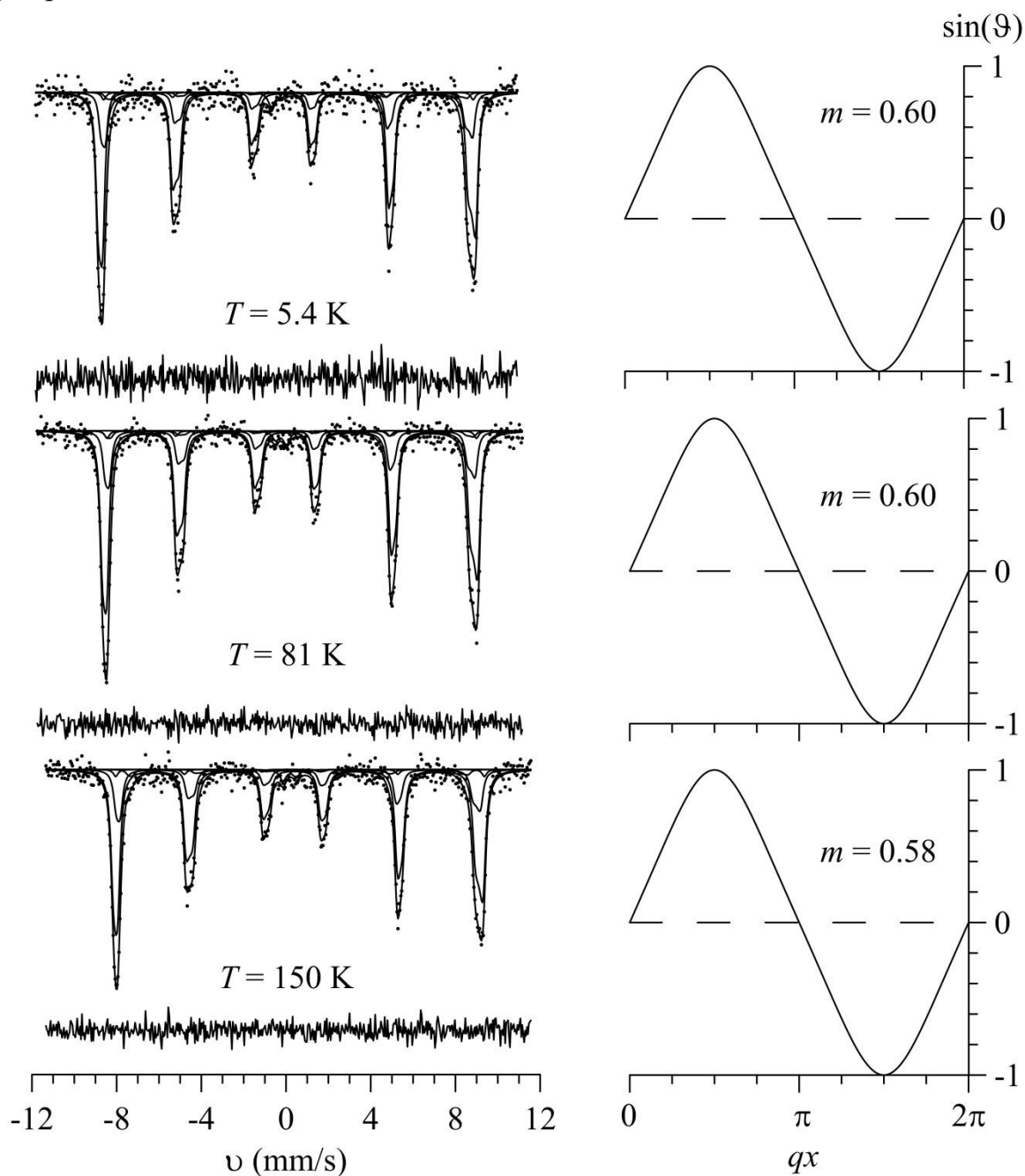


Рисунок 29. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, а также значения параметра ангармонизма  $m$  в интервале температур  $T = 5.2 - 150$  К

При модельной расшифровке мессбауэровского спектра при комнатной температуре  $T = 300$  К были получены соотношения интенсивностей парциальных спектров  $I(m_{\text{Sc}})$  феррита  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  (см. рис. 31). Найденные значения хорошо согласуются с биномиальным распределением  $P_6(m_{\text{Sc}})$  (см. рис. 31). Следовательно, примесные атомы

распределены по позициям атомов железа в структуре феррита  $\text{BiFeO}_3$  случайным образом. Поэтому для спектров с плохим разрешением эти соотношения фиксировались в соответствии биномиальным распределением  $P_6(m_{Sc})$  (см. формулу (17)).

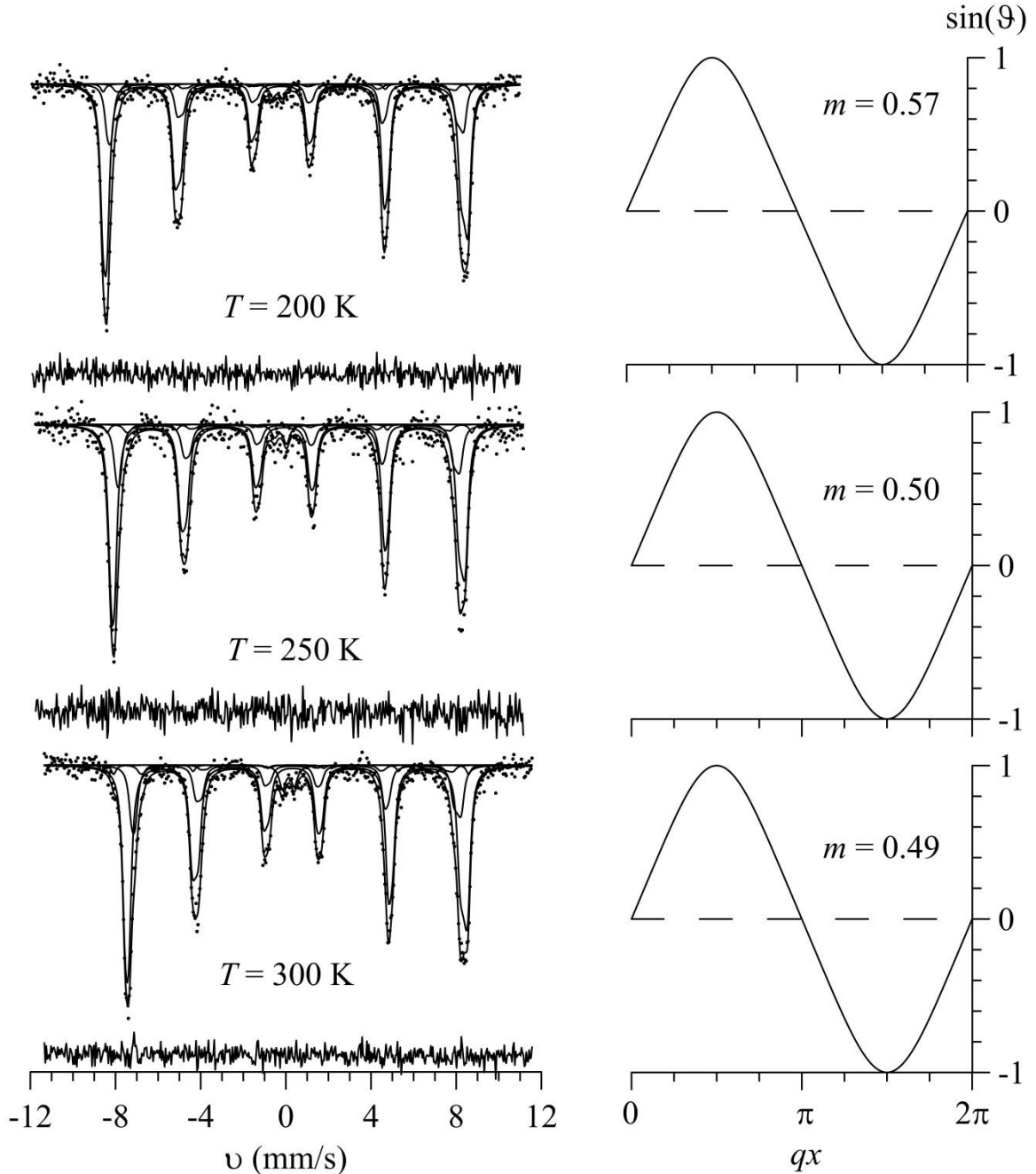


Рисунок 30. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, а также значения параметра ангармонизма  $m$  в интервале температур  $T = 5.2 - 150$  К

В результате модельной расшифровки были получены значения изотропного вклада  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  (см. п. 2.3.2) для атомов  $^{57}\text{Fe}$  с различным количеством атомов Sc в ближайшем катионном



окружении. Для сравнения на рис. 32 приведена соответствующая зависимость для феррита  $\text{BiFeO}_3$  [15].

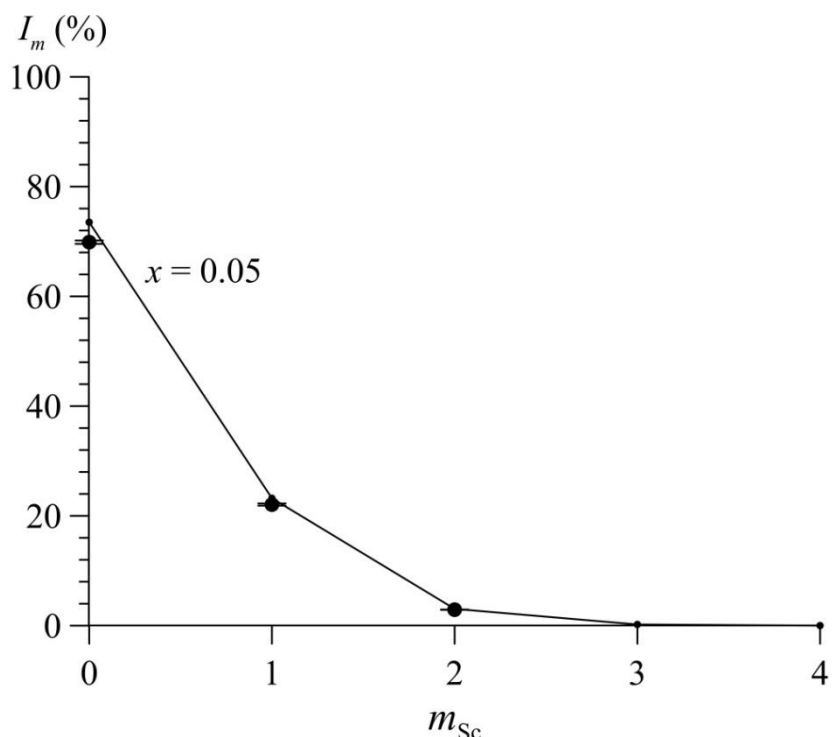


Рисунок 31. Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  от числа  $m_{\text{Sc}}$  атомов Sc в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные линиями, - биномиальное распределение  $P_6(m_{\text{Sc}})$

На рис. 32 видно, что во всем исследованном нами интервале температур  $T = 5.2 - 300$  К наблюдается уменьшение изотропных вкладов  $H_{\text{is}}$  с повышением температуры. Выявлено, что у ферритов с различным катионным окружением отличаются значения изотропных вкладов  $H_{\text{is}}$  - с увеличением числа атомов Sc (как и в случае атомов Cr; см. п. 3.1.2) в ближайшем катионном окружении атомов Fe изотропный вклад уменьшается.

На рис. 33 представлена зависимость изотропного вклада сверхтонкого магнитного поля от числа  $m_{\text{Sc}}$  атомов Sc в первой катионной координационной сфере Fe при температурах 5.2 К и 300 К.

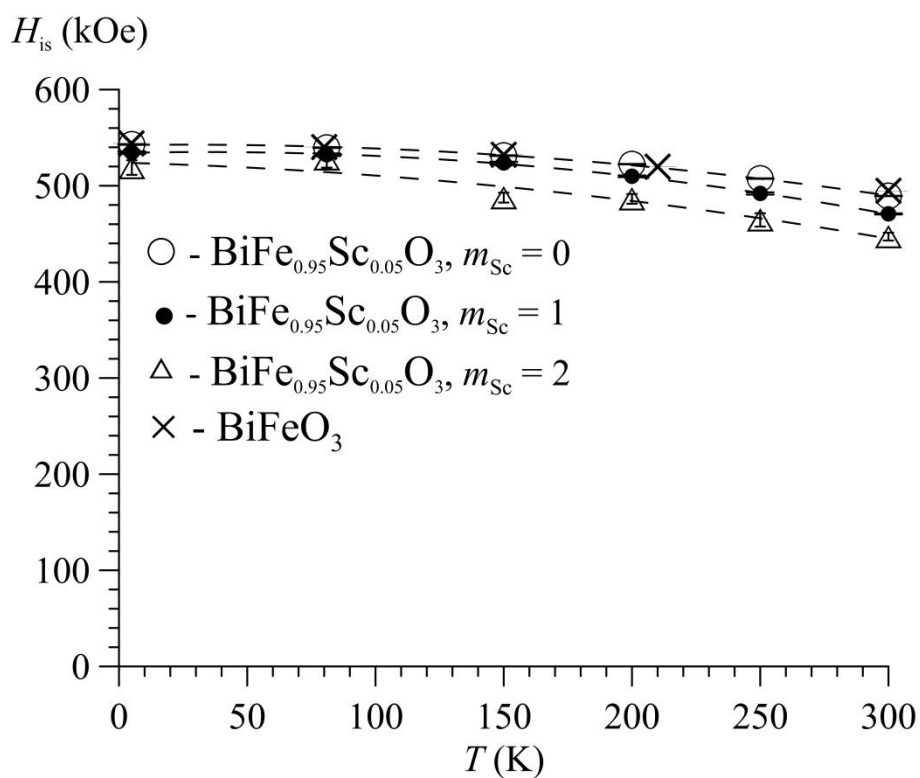


Рисунок 32. Температурные зависимости изотропных вкладов  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле с различным числом атомов примеси в катионном окружении Fe для ферритов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ , а также феррита  $\text{BiFeO}_3$

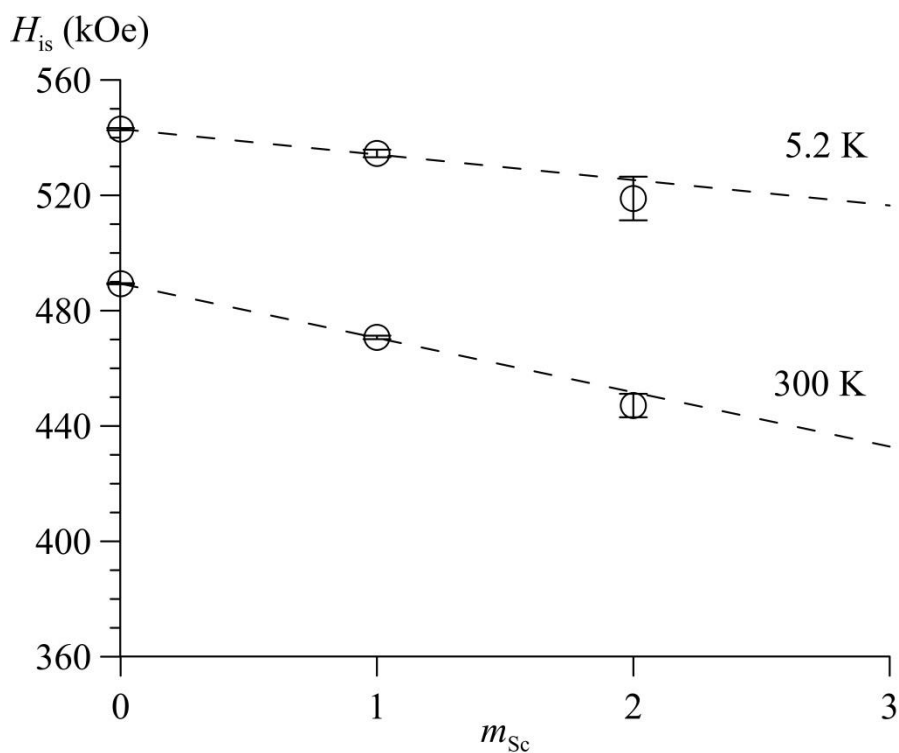


Рисунок 33. Значения изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле в зависимости от числа  $m_{\text{Sc}}$  атомов скандия в первой катионной координационной сфере атома Fe

Линейная зависимость, полученная методом наименьших квадратов, показала, что при замещении одного атома Fe в ближайшем катионном окружении примесным атомом Cr изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле уменьшается на  $\Delta H_{is} = 8.8 \pm 1.3$  kOe при 5.2 К и  $\Delta H_{is} = 20.8 \pm 0.2$  kOe при 300 К (см. рис. 33).

Наблюдается незначительный рост анизотропного вклада  $H_{an}$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  с ростом температуры от 5.2 до 300 К (см. рис. 34).

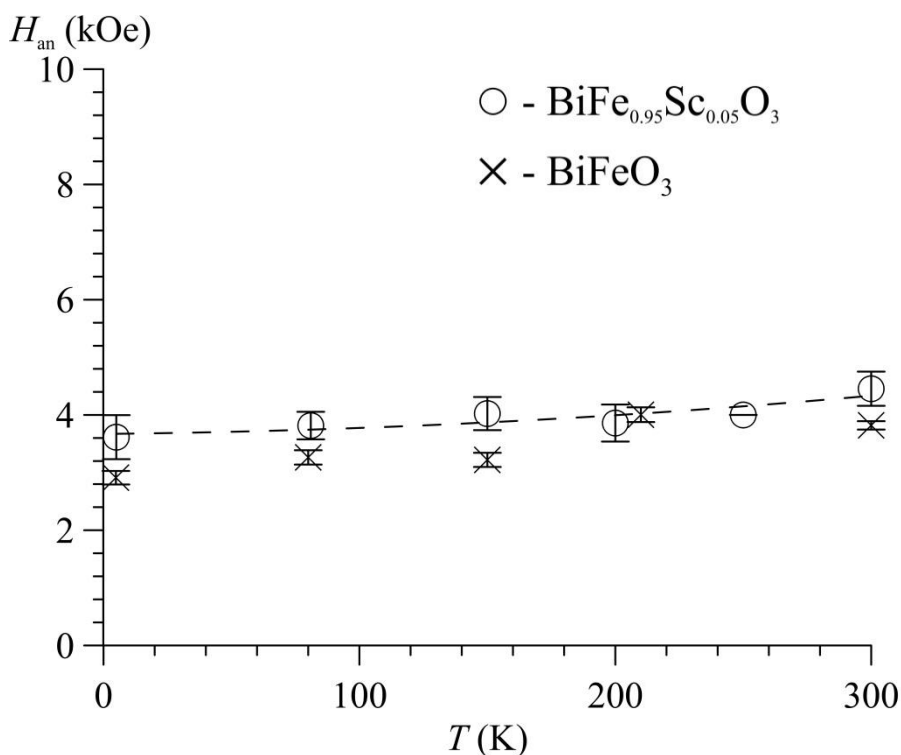


Рисунок 34. Температурные зависимости анизотропного  $H_{an}$  вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$

Для исследованных ферритов температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  уменьшается с повышением температуры во всем исследованном интервале  $T = 5.2 - 300$  К в соответствии с изменением температурного сдвига мессбауэровского спектра. Экспериментальные точки хорошо описываются в рамках приближения Дебая (формула (13)) (см. рис. 35).

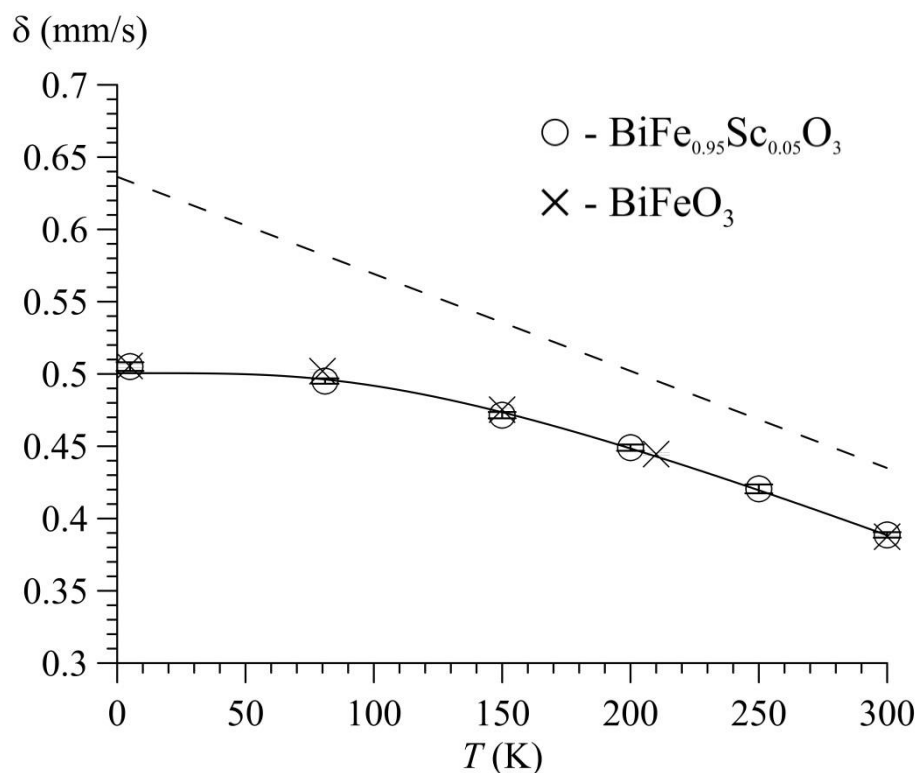


Рисунок 35. Температурные зависимости сдвига  $\delta$  мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при модельной расшифровке в рамках модели ПСМС; сплошная линия – обработка в приближении Дебая при  $\Theta_D = 400$  К, штриховая линия – классический предел

На рисунке рис. 36 представлена температурная зависимость квадрупольного смещения  $\epsilon_{\text{ан}}$  мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ . Выявлено уменьшение значения квадрупольного смещения  $\epsilon_{\text{ан}}$  в интервале температур  $T = 5.2 - 300$  К, которое, по-видимому, связано с тепловым расширением кристаллической решетки феррита.

На рис. 37 представлена зависимость параметра ангармонизма  $m$  спиновой волны в образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ , полученная в рамках модельной расшифровки. На этом же рисунке приведены данные для чистого феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , взятые из работы [15].

Как видим на рис. 37, и при замещении атомов Fe на атомы Sc (как и в случае с замещением на атомы Cr; см. п. 3.1.2) в структуре  $\text{BiFeO}_3$  параметр ангармонизма  $m$  спиновой волны увеличивается: при  $T = 5.2$  К с  $0.27 \pm 0.03$  до  $0.60 \pm 0.06$ .

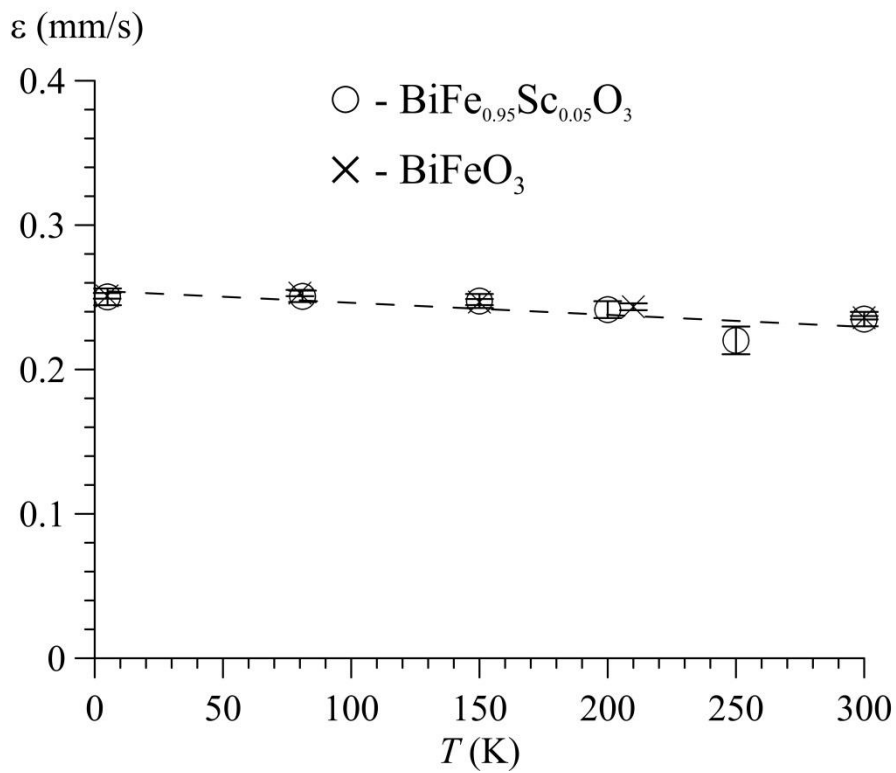


Рисунок 36. Температурная зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ .

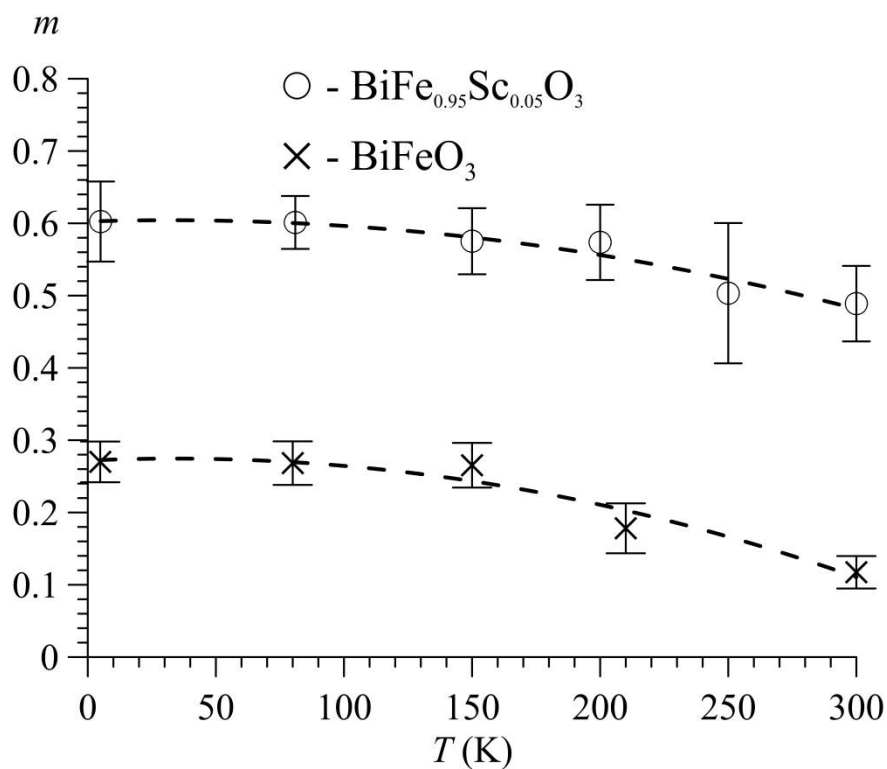


Рисунок 37. Температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  спиновых волн в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$  [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проведены исследования мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ , допированного атомами Sc и Cr. В результате проведенных исследований установлено следующее.

Обнаружено, что в образцах синтезированных ферритов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  2–3% атомов железа принадлежат фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а ~2% – фазе  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , образовавшихся в процессе синтеза.

В структуре допированных ферритов зафиксировано появление позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены один и два атома примеси (Sc или Cr).

Показано, что примесные атомы Sc и Cr распределены по позициям атомов Fe в структуре  $\text{BiFeO}_3$  случайным образом.

Установлено, что в исследованных допированных ферритах образуется ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением.

Обнаружено увеличение параметров ангармонизма  $m$  спиновой модуляции при замещении атомов Fe на атомы Sc и атомы Cr (при  $T = 5.2$  К с  $0.27 \pm 0.03$  для  $\text{BiFeO}_3$  до  $0.60 \pm 0.06$  для  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и до  $0.46 \pm 0.03$  для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ ).

Установлено, что параметр ангармонизма спиновой волны в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  при повышении температуры уменьшается и достигает нуля при ~450 К.

Установлено, что замещение одного атома Fe на атом Sc или атом Cr в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (для атома Sc на  $20.8 \pm 0.2$  кЭ при 300 К и  $8.8 \pm 1.3$  кЭ при 5.2 К; для атома Cr на  $18.4 \pm 0.4$  при 300 К и  $8.4 \pm 0.8$  при 5.2 К). При этом не наблюдается заметного изменения анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, а также сдвига и квадрупольного смещения компонент мессбауэровского спектра.

В результате анализа температурных зависимостей среднего значения и изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле определена температура магнитного фазового перехода ( $T_N = 612.4 \pm 2.2$  К) для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ .

Рассчитана температура Дебая для колебательного спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  из температурных зависимостей сдвига мессбауэровской линии ( $\vartheta_D = 416 \pm 5$  К) и интенсивности мессбауэровского спектра ( $\vartheta_D = 318 \pm 14$  К).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. "Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики" УФНТ. 2012, **182**, с.593-620.
2. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.// J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 4835–4846.
3. Biran A.// Mossbauer measurements of  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{BiFeO}_3\text{-PbZrO}_3$  systems. J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 1971, Vol. 32, pp.327-374.
4. Blaauw C. and van der Woude F. Magnetic and structural properties of  $\text{BiFeO}_3$ . // J. Phys. C: Solid State Phys., 1976, Vol. 6.
5. J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert. On the Mössbauer parameters in  $\text{BiFeO}_3$ . // Solid State Communications, 1976, Vol. 18, pp. 645-646.
6. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in  $\text{BiFeO}_3$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 167-168.
7. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I., Solid State Communications. 2006. V. **140**. P. 359–363.
8. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. // Письма в ЖЭТФ, 2014, том 100, вып. 7, с. 518 – 524.
9. Покатилов В.С., Сигов А.С. Исследование мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. Вып. 3. С. 498-504.
10. Chung F.H., Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. J. Appl. Cryst (1974), 7, 513-519
11. Belik A.A., Abakumov A.M., Tsirlin A.A., Hadermann J., Kim J., Van Tendeloo G., and Takayama-Muromachi E. // Chem. Mater. 2011. V. 23, P. 4505–4514.



12. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии/ Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. 292 с.
13. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc., **1489**, 2012, 178-185; Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conference Proceedings **1622**, 2014, 40-49.
14. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Температурные исследования пространственной спин-модулированной структуры мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии. // Изв. РАН. Серия физическая (2015) т.79, № 6, с. 775–778.
15. Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A., Matsnev M., and Gubaidulina T.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Study of Spatial Spin-Modulated Structure in  $\text{BiFeO}_3$ . // Journal of Materials Science and Engineering B. 2014. 4 (10) 302-309.
16. Sosnowska I., Zvezdin A.K. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1995. V. 140-144. P. 167–168.
17. Tehranchi M.-M., Kubrakov N. F. and Zvezdin A. K. // Ferroelectrics. 1997. V. 204. P. 181-188.
18. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир. 1973. 119 с. (Теория подобия – «гипотеза скейлинга»)
19. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с. (Теория спиновых волн)
20. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. - М.: Мир. 1968. 271 с. (Теория эффективного молекулярного поля Вейсса)

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Хочу выразить благодарность коллективу, в котором я работал во время написания диплома. Приношу благодарность доктору физико-математических наук, профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу за чуткое руководство, терпение и огромное трудолюбие, помощь советами и замечаниями при написании научной работы. Выражаю признательность доктору физико-математических наук, профессору Силонову Валентину Михайловичу за внимательное рассмотрение данной работы и конструктивную критику. Спасибо доктору физико-математических наук, профессору МИРЭА Покатилову Вячеславу Серафимовичу и доктору химических наук Белику Алексею Александровичу за синтезирование изученных материалов. Отдельную благодарность хочу выразить кандидату физико-математических наук, доценту Чистяковой Наталье Игоревне за моральную поддержку во время написания работы и подготовки к защите. Спасибо аспиранту Ярославцеву Сергею за помощь в разборе тяжелого для понимания материала и поддержку в трудную минуту.