

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИН-
МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ И СВЕРХТОНКИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НИКЕЛЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ
ВИСМУТА**

Выполнил студент
группы 205М
Кулаков Кирилл Вячеславович

подпись студента

Научный руководитель
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

подпись научного руководителя

Допущена к защите «___» _____ 2018 г.
Зав. кафедрой общей физики
проф. Салецкий Александр Михайлович

подпись зав. кафедрой

Москва

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор	5
1.1. Особенности кристаллической структуры BiFeO_3	5
1.2. Пространственная спин-модулированная структура BiFeO_3	6
1.3. Исследования никель-замещенных ферритов висмута	8
1.4. Данные мессбауэровских исследований	10
ГЛАВА 2. Методика эксперимента	13
2.1. Синтез образцов никель-замещенных ферритов висмута	13
2.2. Мессбауэровский спектрометр	15
2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров	16
2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров	16
2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа	17
ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута	20
3.1. Результат восстановления распределения сверхтонких электри- ческих и магнитных параметров мессбауэровских спектров	20
3.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин- модулированной структуры	40
ВЫВОДЫ	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	62

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута BiFeO_3 является одним из наиболее перспективных мультиферроиков в связи с широкими возможностями его практического применения. В частности, многообещающим является его применение при создании ферроэлектрической оперативной памяти (FeRAM) [1], в качестве фотокатализатора для использования солнечной энергии [2] и в спинтронике [3]. Кроме того, благодаря своей относительно простой химической и кристаллической структуре и большому разнообразию наблюдаемых в нем магнитоэлектрических эффектов, феррит висмута удобен как модельный объект для теоретических исследований.

BiFeO_3 имеет относительно высокие температуры магнитного (температуру Нееля $T_N = 643$ К [4]) и сегнетоэлектрического (температуру Кюри $T_C = 1083$ К [5]) переходов. В нем возможно одновременное существование слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического эффекта, однако реализуемая в нем пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, несоразмерным периоду кристаллической решетки [6], препятствует проявлению магнитоэлектрических эффектов и ограничивает практические приложения данного мультиферроика. Одним из эффективных методов подавления ПСМС и улучшения магнитоэлектрических свойств является замещение катионов Bi или Fe катионами переходных $3d$ -элементов (см., например, [7-9]).

Основными методами, позволяющими обнаружить, исследовать и зафиксировать разрушение ПСМС при замещении ионов железа или висмута, служат нейтронография, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и мессбауэровская спектроскопия.

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Ni на пространственную спин-модулированную структуру и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) в широком интервале температур (5 – 740 К), включающем

температуры магнитного фазового перехода. Данная задача решалась методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в связи с ее высокой эффективностью при исследовании локальных состояний атомов и сверхтонких взаимодействий их ядер. Методы мессбауэровской спектроскопии, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получать информацию об особенностях ПСМС в мультиферроиках, в частности с достаточной точностью определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Особенности кристаллической структуры BiFeO_3

Кристаллическая структура BiFeO_3 была неоднократно изучена в многочисленных работах (см, например, [4, 10-13]) различными методами. Феррит BiFeO_3 имеет ромбоэдрическую искаженную перовскитоподобную структуру, относящуюся к пространственной группе $R3c$. Элементарная ячейка в гексагональном представлении приведена на рисунке 1, параметры элементарной ячейки – в таблице 1:

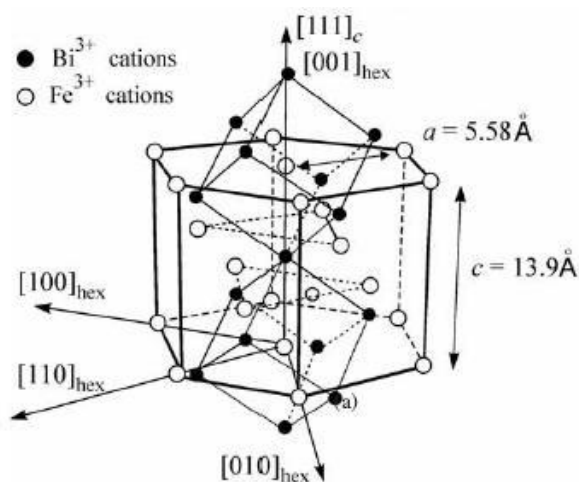


Рисунок 1 – Кристаллическая структура BiFeO_3

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки BiFeO_3

$a_{\text{hex}}, \text{Å}$	$c_{\text{hex}}, \text{Å}$	Авторы, год
5,5876 (3)	13,8670(5)	Moreau <i>et al.</i> , 1971 [10]
5,5799 (3)	13,8670(5)	Bucci, Robertson & James, 1972 [11]
5,561	13,824	Jacobson & Fender, 1975 [12]
5,585(7)	13,884 (18)	Fischer <i>et al.</i> , 1980 [4]
5,57874(16)	13,8688(3)	F. Kubel and h. Schmid, 1990 [13]

В гексагональном представлении в структуре BiFeO_3 присутствует ось симметрии третьего порядка: ось $[0,0,1]_{\text{hex}}$ (см. рисунок 1). Атомы Bi и Fe располагаются в кристаллографических позициях $6a$ с разными свободными параметрами структуры z , а атомы O – в позиции $18b$. При этом каждый атом

Fe расположен в октаэдре из шести атомов кислорода. В ближайшем катионном окружении атома Fe – шесть других атомов Fe.

1.2. Пространственная спин-модулированная структура ViFeO_3

Методом магнитной нейтронографии было обнаружено [6], что феррит ViFeO_3 обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа. Период волны спиновой модуляции – $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$ (см. рисунок 2) много больше периода кристаллической решетки.

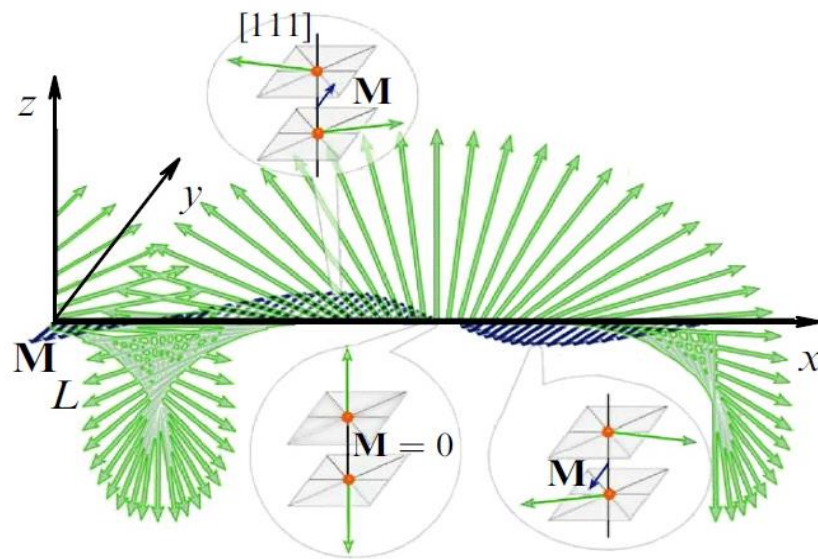


Рисунок 2 – ПСМС циклоидного типа в ViFeO_3 [14];
ось z соответствует оси $[001]_{\text{hex}}$, ось x – $[110]_{\text{hex}}$

Теоретическое описание пространственной спин-модулированной структуры приведено в [15-17]. Рассмотрим подробнее рассуждения, приведенные в работе [17].

Введем вектор антиферромагнетизма \vec{L} :

$$\vec{L} = V_0^{-1} \sum_{i=1}^6 (-1)^i \vec{M}_i,$$

где \vec{M}_i – магнитные моменты шести ионов Fe^{3+} в элементарной ячейке объема

V_0 . Далее мы будем рассматривать $\vec{l} = \frac{\vec{L}}{L}$ – единичный вектор

антиферромагнетизма. Его положение будем задавать полярным и азимутальными углами (ϑ, φ) в сферической системе координат с осью c :

$$\vec{l} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta).$$

Объемная плотность термодинамического потенциала системы представляется в виде:

$$F = F_{el} + F_{me} + F_m + F_{exch} + F_{an} + F_L,$$

где F_{el} – плотность свободной энергии электрической подсистемы;

F_{me} – плотность энергии магнитоэлектрического взаимодействия;

F_m – плотность магнитной энергии во внешнем поле;

$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2$ – плотность энергии неоднородного обменного

взаимодействия, A – обменная жесткость ($A \cong 3 \cdot 10^7$ эрг/см для BiFeO_3);

$F_{an} = -K_u \cos^2 \vartheta$ – плотность энергии магнитной анизотропии, K_u – коэффициент одноосной магнитной анизотропии;

$F_L = \alpha_{ijkl} P_i l_j \nabla_k l_l$ – инвариант Лифшица – плотность энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (зависит от симметрии кристалла),

$\{\alpha_{ijkl}\}$ – тензор неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

Выражение для плотности свободной энергии в отсутствие внешнего поля можно привести к виду:

$$F = A[(\nabla \vartheta)^2 + \sin^2 \vartheta (\nabla \varphi)^2] - K_u \cos^2 \vartheta - \\ - \alpha P_z (\cos \varphi \nabla_x \vartheta + \sin \varphi \nabla_y \vartheta - \cos \vartheta \sin \vartheta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi))$$

Антиферромагнитная структура $\vec{l}(\vartheta, \varphi)$, соответствующая минимуму энергии, определяется уравнениями Лагранжа-Эйлера:

$$A \nabla^2 \vartheta - \frac{\alpha}{2} \sin^2 \vartheta (\cos \varphi \partial_y \varphi - \sin \varphi \partial_x \varphi) - \sin \vartheta \cos \vartheta [K_u + A(\nabla \varphi)^2] = 0,$$

$$A \nabla (\sin^2 \vartheta \nabla \varphi) + \frac{\alpha}{2} \sin^2 \vartheta (\cos \varphi \partial_y \vartheta - \sin \varphi \partial_x \vartheta) = 0.$$

Решение для $\cos\vartheta$ или $\sin\vartheta$ в зависимости от знака коэффициента магнитной анизотропии могут быть записаны через функцию Якоби:

$$\cos \vartheta(x) = \operatorname{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \text{ при } K_u > 0,$$

$$\sin \vartheta(x) = \operatorname{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \text{ при } K_u < 0,$$

где x – координата по оси, направленной вдоль распространения волны, λ – длина волны спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – параметр эллиптической функции Якоби $\operatorname{sn}(x, m)$ (параметр ангармонизма), $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Физический смысл параметра m следующий: чем больше значение параметра ангармонизма m , тем больше отличие $\cos\vartheta(x)$ от гармонической функции (при $m = 0$). В пределе $m \rightarrow 1$ спиновая структура становится похожей на антиферромагнитную с ориентацией спинов вдоль оси симметрии кристалла в случае $K_u > 0$ (поэтому данный тип магнитной анизотропии называют «легкая ось»), и в перпендикулярной ей плоскости при $K_u < 0$ (тип магнитной анизотропии «легкая плоскость»).

1.3. Исследования никель-замещенных ферритов висмута

Структурные, магнитные и диэлектрические свойства нанокристаллических порошков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) рассматриваются в работе [18]. Результаты рентгеновских измерений показали, что образцы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической перовскитовой фазе при $0.05 \leq x \leq 0.15$, кроме того, была обнаружена дополнительная примесная фаза, соответствующая $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$. Диэлектрические аномалии, обнаруженные в трех керамиках при $\sim 450^\circ\text{C}$, 425°C и 410°C , соответственно, авторы относят к фазовым превращениям из антиферромагнитного в парамагнитное состояние.

Магнитные измерения Ni- и Ti-содержащих ферритов приведены в работе [19]. Авторы обращают внимание на то, что в результате синтеза

легированных ферритов на позиции Fe^{3+} встают двухвалентные ионы Ni^{2+} . Компенсация заряда может быть реализована либо созданием анионных вакансий (т.е. вакансий кислорода), либо через увеличение валентности катиона (преобразование Fe^{2+} в Fe^{3+} , если присутствует Fe^{2+} , или окисление Fe^{3+} до Fe^{4+} , что маловероятно, так как Fe^{4+} является нестабильным). Таким образом, легирование Ni^{2+} может приводить к увеличению количества кислородных вакансий и предотвращению образования Fe^{2+} , что позволяет предполагать, что ионы железа находятся только в трехвалентном состоянии.

Рентгеновские измерения $\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ приведены в [20]. Установлено, что образец находится в одной фазе с ромбоэдрической структурой перовскита с пространственной группой $R3c$, также обнаружены малые примесные пики, соответствующие $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$. Постоянные решетки a и c $\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ немного увеличились по сравнению с исходным BiFeO_3 , что связано с большим ионный радиусом катиона Ni^{2+} (0.069 нм) по сравнению с Fe^{3+} (0.0645 нм). Сделан вывод, что малые примеси Ni не влияют на кристаллическую структуру BiFeO_3 , за исключением небольшого увеличения постоянной решетки, однако существенно изменяют температуры магнитного перехода и намагниченность насыщения.

Работа [21] посвящена исследованиям магнитных и оптических свойств тонких пленок $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ и 0.2). При замещении $x = 0.20$ зафиксировано увеличение остаточной поляризации в 3.5 раза по сравнению с чистым BiFeO_3 . Запрещенная зона увеличивается с 2.85 до 3.18 эВ при замещении до $x = 0.05$, а при дальнейшем увеличении концентрации никеля плавно уменьшается (до ~ 3.05 эВ). Рамановские спектры и спектры инфракрасного поглощения подтвердили, что замещение Fe на Ni приводит к структурным искажениям, приводящим к значительным изменениям сегнетоэлектрических и оптических свойств пленок BiFeO_3 .

1.4. Данные мессбауэровских исследований

Ранние мессбауэровские исследования BiFeO_3 проводились без предположений о существовании спин-модулированной структуры. В работах [22-25] наблюдалось расщепление спектра при температурах ниже температуры Нееля на шесть компонент при неоднородном уширении резонансных линий. Модельная расшифровка проводилась путем представления мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 в виде одного или суперпозиции двух зеемановских секстетов. Во всех этих работах в рамках данной модели определялись сверхтонкие параметры парциальных спектров, а именно: значения сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного расщепления. Несоответствие друг другу результатов, полученных в этих работах, свидетельствовало о неполноте выбранной модели описания.

Использование новой модели, учитывающей наличие волны спиновой модуляции, впервые было осуществлено в работе [26]. Авторами исследовались мессбауэровские спектры, полученные при 90 К и комнатной температуре. Было сделано предположение о наличии дополнительного постоянного "магнитного" вклада в квадрупольное расщепление, вызванного локальной магнитострикцией. В результате авторам удалось дать лучшее описание мессбауэровского спектра, чем при использовании модели двух зеемановских секстетов. В рамках модели для обеих температур был получен параметр ангармонизма: $m \approx 0.5$ для комнатной температуры и $m \approx 0.6$ для $T = 90$ К.

В статье [27] проводилась обработка экспериментальных спектров ЯМР и мессбауэровских спектров BiFeO_3 в рамках модели ПСМС циклоидного типа. Спектры были обработаны для случаев $K_u > 0$ (магнитная анизотропия типа «легкая ось») и $K_u < 0$ (анизотропия типа «легкая плоскость»). Авторы замечают, что есть достаточные основания полагать, что в феррите висмута при низких температурах реализуется случай положительного значения константы магнитной анизотропии $K_u > 0$. В обоих случаях параметр ангармонизма был найден: $m = 0.26 \pm 0.06$. Было показано, что с помощью

мессбауэровской спектроскопии можно определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа с не меньшей точностью, чем с помощью ЯМР. Также с помощью мессбауэровской спектроскопии было установлено, что значение сдвига δ соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования ПСМС в феррите висмута при различном замещении атомов Fe атомами других элементов. Мессбауэровские исследования $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) представлены в работе [28]; установлено, что катионы железа присутствуют в валентном состоянии $3+$, однако обработка результатов в рамках модели, учитывающей существование ПСМС, не проводилась. Также мессбауэровские исследования $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ представлены в работах [29-31], однако использованные в них образцы с высокой степенью замещения ($x = 0.5$ и более) не проявили признаков существования ПСМС.

Модель ПСМС использовалась в работе [32] при рассмотрении пространственной спин-модулированной структуры и сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ для степени замещения $x = 0.05$, исследования проводились в диапазоне температур $5 - 300$ К. Мессбауэровские спектры расшифровывались в предположении о наличии нескольких парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов примеси. Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При замещении атомов Fe атомами Sc или Mn в структуре BiFeO_3 параметр ангармонизма спиновой модуляции увеличивается: при $T = 5.2$ К с 0.27 ± 0.03 до $0.5 - 0.6$. С повышением температуры от 5.2 до 300 К, как и в случае BiFeO_3 , параметр ангармонизма уменьшается на $0.1 - 0.2$. Замещение одного атома Fe атомом Mn или Sc в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле

(на 22 ± 2 кЭ при 300 К и на 10 ± 3 кЭ при 5.2 К), но при этом не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

В работе [33] приведены мессбауэровские исследования ПСМС для Cr-замещенных ферритов. На основе зависимости параметра ангармонизма от степени замещения сделано предположение, что в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ПСМС циклоидного типа разрушается при содержании хрома $x = 0.26$.

Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута ранее не проводились.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов никель-замещенных ферритов висмута

Исследованные в настоящей работе образцы были приготовлены Беликом А.А. в Международном центре наноархитектоники материалов при Национальном институте науки материалов в Японии. Твердые растворы $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) были синтезированы из стехиометрических смесей Bi_2O_3 (99,9999%), Fe_2O_3 (99,999%), Fe_2O_3 (95,5% обогащен ^{57}Fe) и NiO (99,9%) в две стадии. На первой стадии смеси прессовали в таблетки и отжигали в Pt цилиндрах (чтобы свести к минимуму контакты между Pt и образцами) на воздухе при температуре 993 К (2 ч) и 1073 К (2 ч). Полученные образцы представляли собой смеси BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и NiFe_2O_4 . На второй стадии эти многофазные смеси смешивали с 5% избытком KClO_4 для окисления Ni^{2+} до Ni^{3+} . Полученные смеси запечатывались в Au капсулы и отжигались при 6 ГПа и 1600 К в течение 1 ч в аппарате высокого давления ленточного типа (время нагрева до заданной температуры составляло 10 мин).

После такой тепловой обработки образцы были закалены до комнатной температуры, а давление медленно понижали. После синтеза при высоком давлении, образцы состояли из фаз BiFeO_3 типа (пространственная группа R3c) и очень малых количеств примесных фаз $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и BiOCl (не содержащих атомов Fe и потому не дающих вкладов в экспериментальный мессбауэровский спектр; см. Главу 3). При этом параметры элементарной ячейки оказались равны: $a = 5.5781(1) \text{ \AA}$, $c = 13.8563(2) \text{ \AA}$ для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $a = 5.5706(1) \text{ \AA}$, $c = 13.8273(2) \text{ \AA}$ для $\text{BiFe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с чистым BiFeO_3 ($a = 5,585(7) \text{ \AA}$ и $c = 13,884(18) \text{ \AA}$ [4]) свидетельствует о том, что ионы никеля находятся в трехвалентном, а не двухвалентном, состоянии (ионный радиус $\text{Ni}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{3+} = 0.56 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ [20]).

Рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов приведены на рисунках 3 и 4.

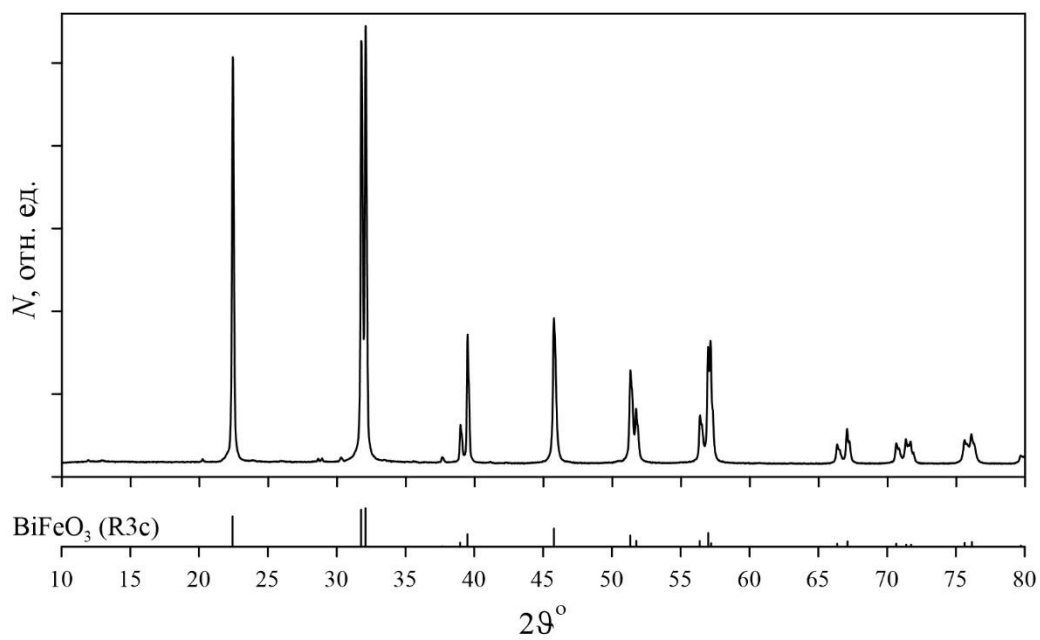


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

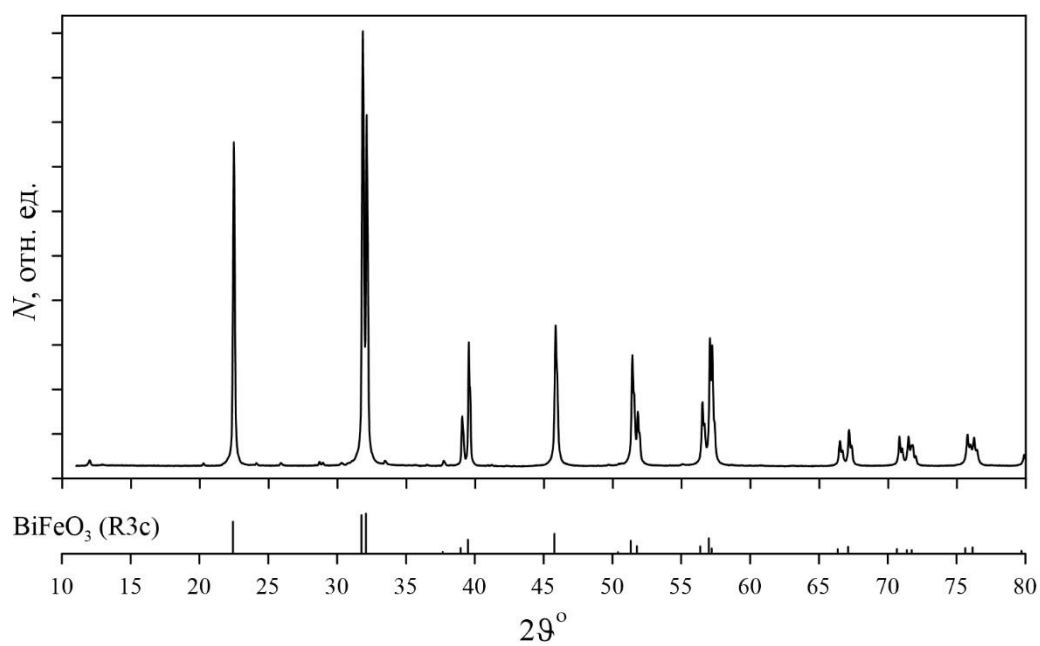


Рисунок 4 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

2.2. Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em. Функциональная схема мессбауэровского спектрометра изображена на рисунке 5 [34].

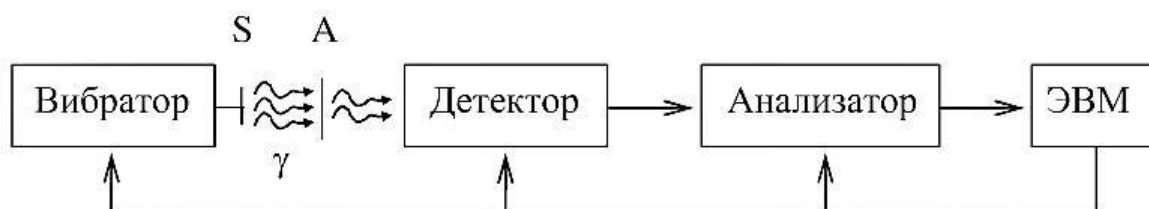


Рисунок 5 – Схема мессбауэровского спектрометра

Основными частями установки являются:

- вибратор – движитель электродинамического типа, который обеспечивает заданную временную зависимость доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя, и служит для регулируемого изменения энергии γ -квантов;

- S – источник γ -квантов мессбауэровского перехода;

- A – поглотитель (исследуемый образец);

- детектор – сцинтиллятор NaI(Tl) с фотоэлектронным умножителем, предназначенные для детектирования актов резонансного поглощения γ -квантов и формирования электрических импульсов;

- анализатор – электронная схема дискриминации, сортировки и накопления электрических импульсов;

- ЭВМ – персональный компьютер для сбора информации и управления электронными блоками мессбауэровского спектрометра.

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровских скоростей движения источника относительно поглотителя. В качестве источника γ -излучения использовался ^{57}Co в матрице Rh. Исследования при температуре 5.2 К проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла SHI-850-5 производства JANIS RESEARCH, при 81 – 300 К – с помощью азотного

криостата производства ВНИИФТРИ, при 300 – 740 К – с помощью мессбауэровской печи MBF-1100-TR производства Wissenschaftliche Elektronik GmbH для образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и мессбауэровской печи МРП - 750К производства Научно-исследовательского института физики ФГАУО ВПО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону) для $\text{BiFe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров

Мессбауэровский спектр – зависимость интенсивности счета зарегистрированных актов резонансного поглощения от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя [34]. В настоящей работе спектры исследуемых образцов обрабатывались методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС). В области существования парамагнитного состояния обработка проводилась одним квадрупольным дублетом. Рассмотрим далее использованные методы обработки.

2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров

Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра – часто применяемый метод обработки мессбауэровских спектров [34]. Его используют, в основном, когда не удается описать спектр малым числом парциальных спектров или если нет физически обоснованной модели.

Метод основан на минимизации функционала $\chi^2(a,p)$:

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

где, вклад $\chi_{\text{sp}}^2(a, p)$ определяет несоответствие огибающей экспериментальному спектру, а с помощью вклада $\chi_u^2(p)$ накладываются условия на гладкость распределения.

В процессе восстановлений распределений $\{p_k^s\}$ ($s = 1, 2, \dots, t$, t – общее число распределений) может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров:

$$N_0, c, \nu_0; \{\delta L^s, \delta R^s, \varepsilon L^s, \varepsilon R^s, H_n L^s, H_n R^s, \Gamma^s, \alpha^s\}.$$

Первые три параметра описывают базовую линию $N_\infty(\nu)$ в спектре. Совокупность параметров в фигурных скобках задает начала и концы интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии ($\delta L^s, \delta R^s$), квадрупольного смещения ($\varepsilon L^s, \varepsilon R^s$), сверхтонкого магнитного поля ($H_n L^s, H_n R^s$), ширину резонансной мессбауэровской линии (Γ^s) и коэффициент (α^s), задающий форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функции Лоренца $W_L(z, \Gamma)$ и Гаусса $W_G(z, \Gamma)$ одинаковой ширины Γ :

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

2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа

Согласно [15,16], зависимость угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии третьего порядка в структуре висмута BiFeO_3 от координаты x вдоль направления спиновой модуляции представляется выражением (см. п. 1.2):

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

или

$$\sin \vartheta(x) = \text{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m\right) \text{ при } K_u < 0,$$

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

Так как λ много больше параметров элементарной ячейки a и c в ViFeO_3 ($\lambda \approx 620 \text{ \AA}$, $a = 5,585(7) \text{ \AA}$ и $c = 13,884(18) \text{ \AA}$ [4]), диапазон изменения координаты $0 \leq x \leq \lambda$ можно (см. [35]) разбить на большое число одинаковых по величине интервалов, ставя в соответствие каждой точке разбиения определенное значение угла $\vartheta(x)$ и парциальный мессбауэровский спектр в виде зеемановского секстета с собственными значениями квадрупольного смещения резонансных линий $\varepsilon(\vartheta)$ и сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра $H_n(\vartheta)$, зависящими от угла $\vartheta(x)$ как [27, 35]:

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

$$H_n(\vartheta(x)) = H_{\text{is}} + H_{\text{an}} \frac{3\cos^2(\vartheta(x)) - 1}{2},$$

где ε_{lat} – квадрупольное смещение, обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, H_{is} и H_{an} – изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое магнитное поле H_n . Сдвиг мессбауэровской линии δ принимается не зависящим от угла $\vartheta(x)$. Совокупность вышеописанных зеемановских секстетов, соответствующих всем значениям угла $\vartheta(x)$, представляют собой парциальный спектр в рамках модели ПСМС. Его варьируемыми параметрами являются: m , ε_{lat} , H_{is} , H_{an} и δ .

Если возможно несколько кристаллографически неэквивалентных позиций атомов Fe при рассмотрении в рамках модели ПСМС, мессбауэровский спектр следует расшифровывать с помощью большего числа парциальных спектров (см. п. 3.2), соответствующих модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. Для таких парциальных спектров принимаются различными только изотропные вклады H_{is} (из-за большой величины H_{is} и возможности регистрировать ее относительные изменения), а сдвиги линий δ , квадрупольные смещения ε_{lat} , анизотропные вклады в сверхтонкое магнитное поле H_{an} и параметры ангармонизма m предполагаются одинаковыми.

При поиске оптимальных значений параметров сверхтонкого взаимодействия (δ , ϵ_{lat} , H_{is} , H_{an}) и параметра ангармонизма спиновой волны m выдерживалось попарное равенство ширин Γ и интенсивностей I резонансных линий в секстеттах:

$$\Gamma_1 = \Gamma_6, \Gamma_2 = \Gamma_5, \Gamma_3 = \Gamma_4 \text{ и } I_1 = I_6, I_2 = I_5, I_3 = I_4.$$

ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута

В данной главе представлены экспериментальные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в никель-замещенных мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$), результаты восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe и обработки в рамках модели ПСМС. При температурах от 5.2 до ~ 600 К основным вкладом в спектр служит асимметричный секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. Также в спектре присутствует малоинтенсивный ($\sim 0,5 - 4\%$) дублет, который может соответствовать примесным фазам $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Его интенсивность возросла в спектрах $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ при температурах выше 350 К; что объясняется особенностями оборудования: экспериментальный спектр представляет собой совокупность спектра образца и спектра окон и кюветы, использующихся в мессбауэровской печи MBF-1100-TR, состоящих из железосодержащей алюминиевой фольги.

При приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа, качество спектров ухудшается. Наблюдается перекачка интенсивностей крайних резонансных линий в спектре к средним и внутренним парам линиям. При более высоких температурах ($T > 619$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $T > 600$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$) мессбауэровский спектр переходит в один квадрупольный дублет.

3.1. Результат восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров

На рисунках 6 – 9 приведены мессбауэровские спектры исследованных ферритов и результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ в интервале температур 5.2 – 619 К, на рисунке 10 – спектры, полученные в интервале

630 – 740 К и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета.

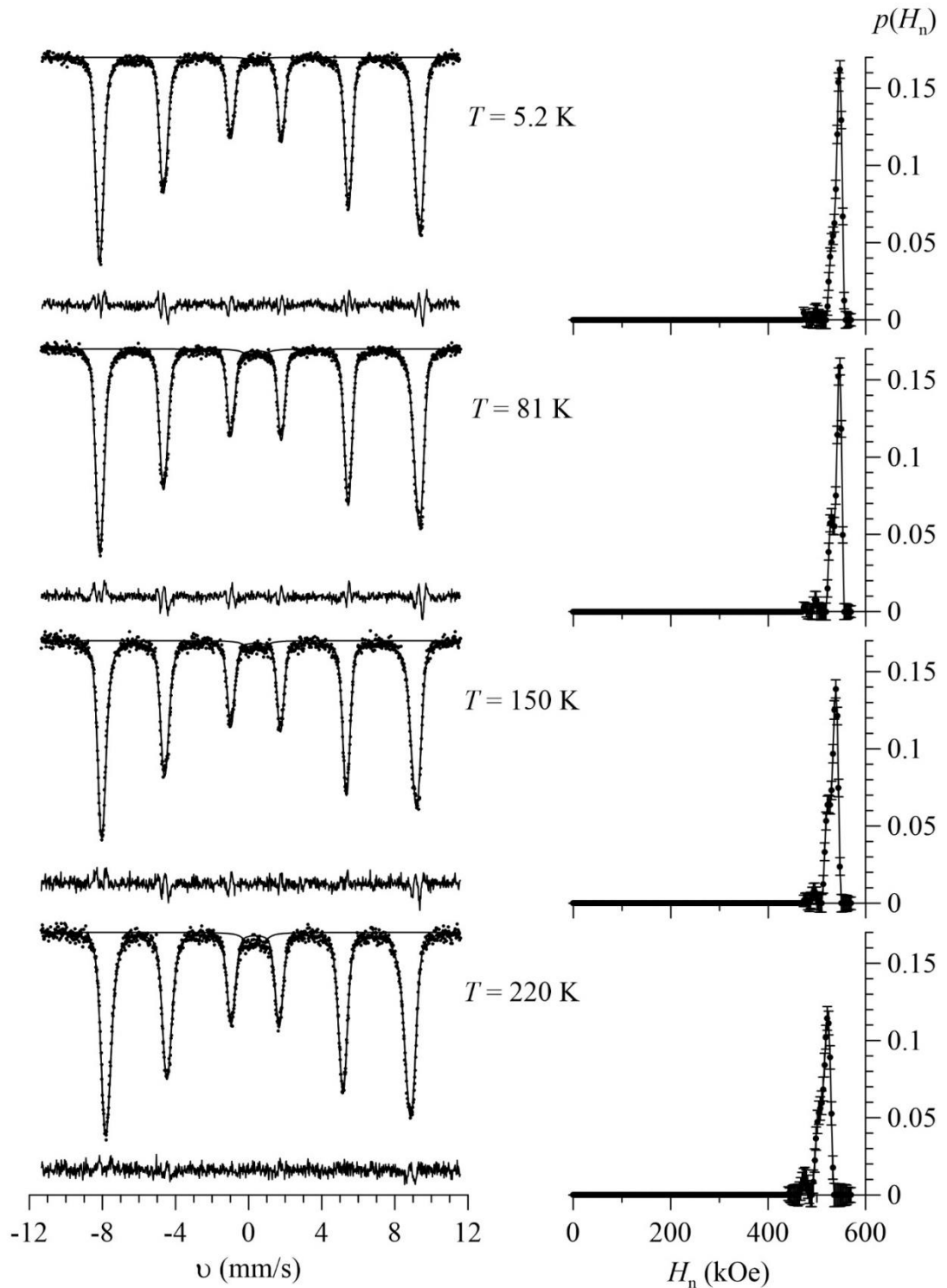


Рисунок 6 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

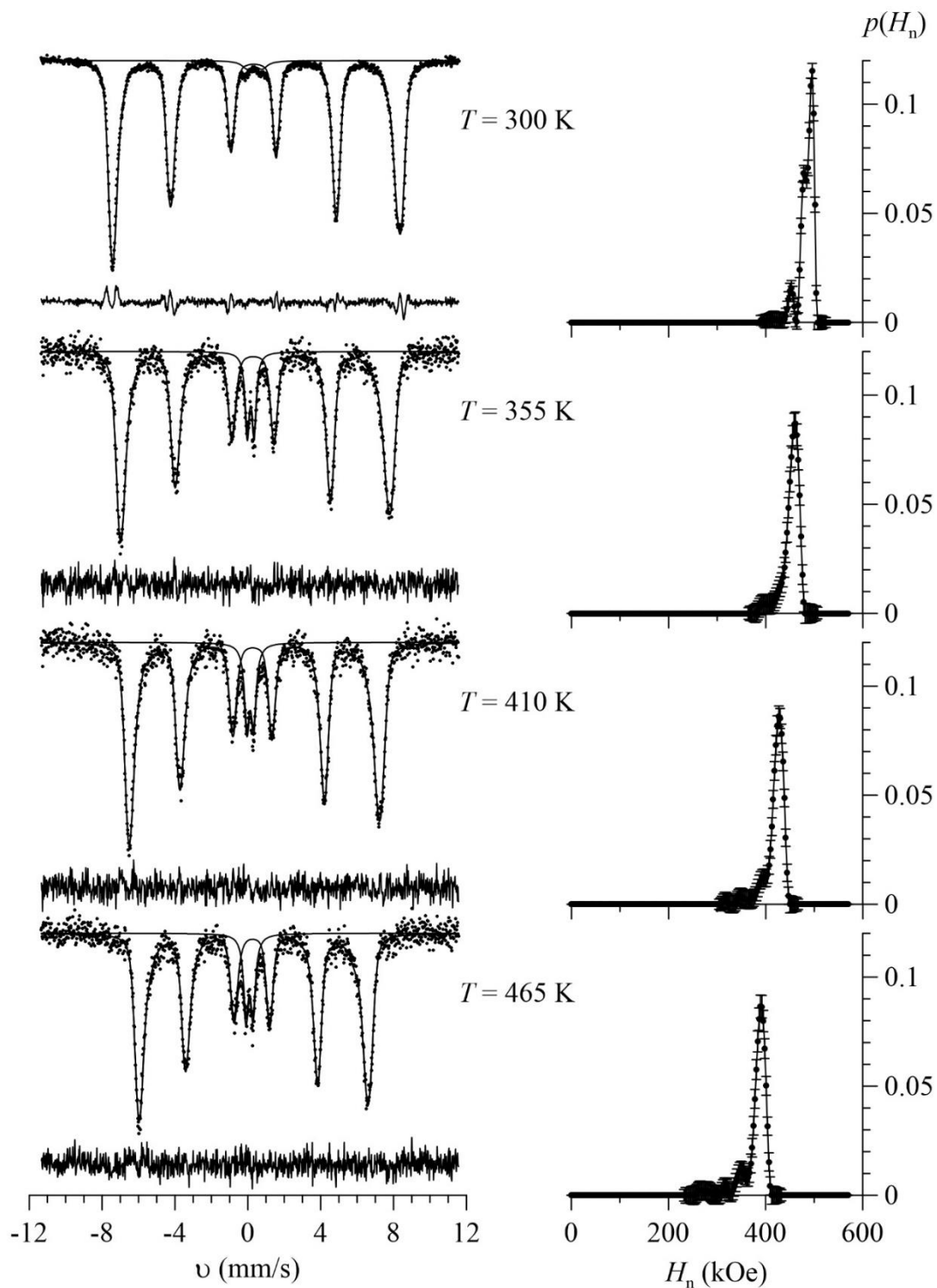


Рисунок 7 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 300 – 465 К

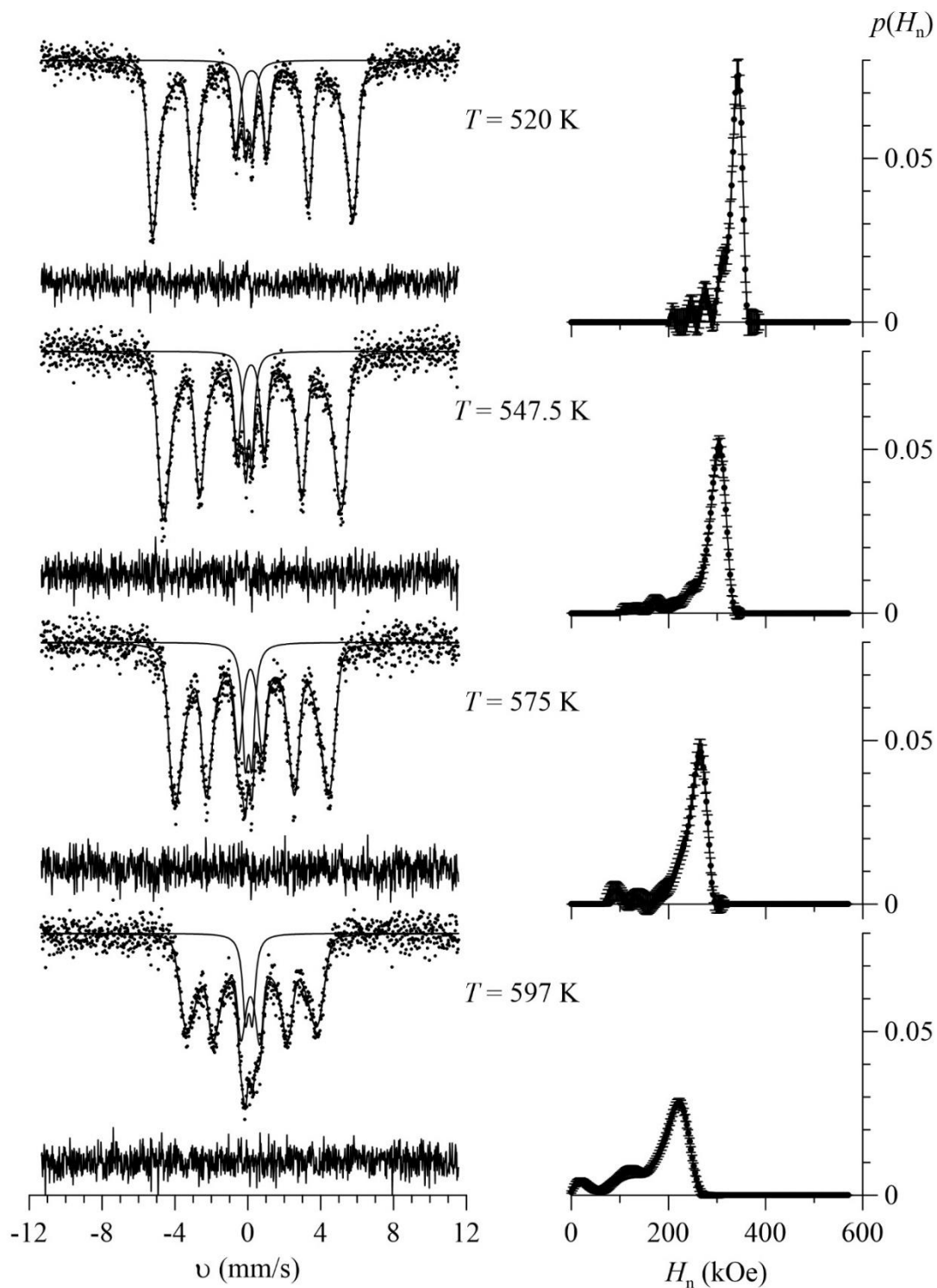


Рисунок 8 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 520 – 597 К

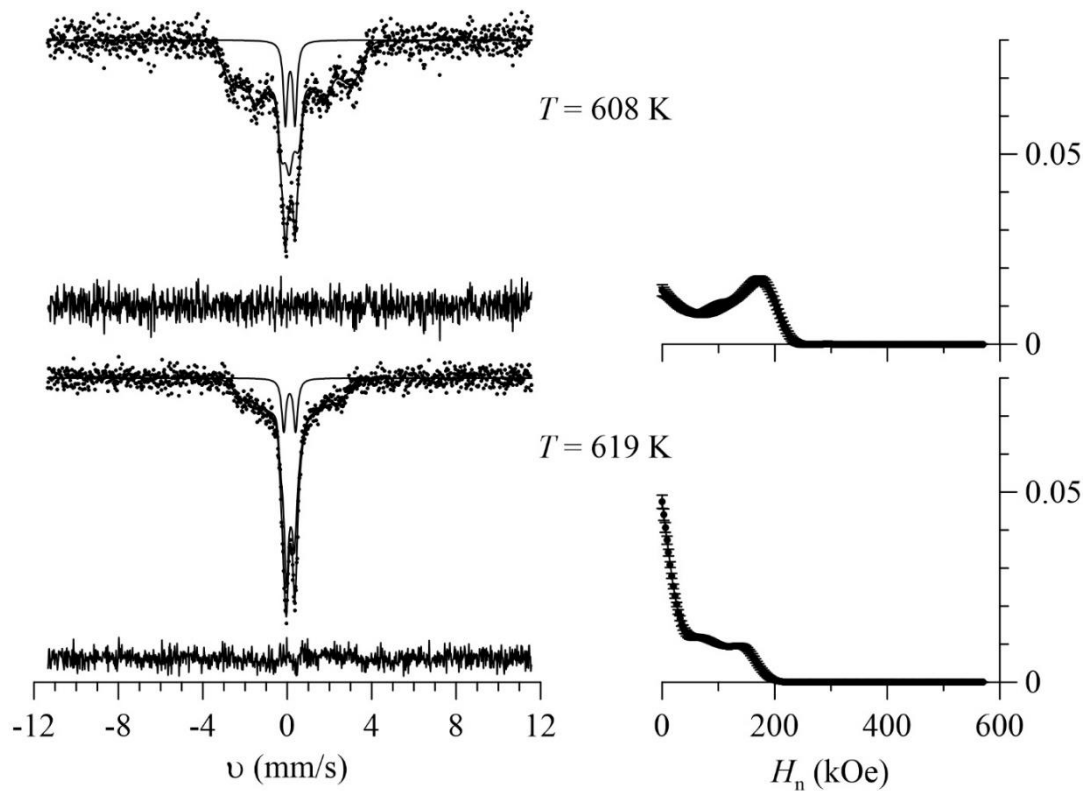


Рисунок 9 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных при температурах 608 и 619 К

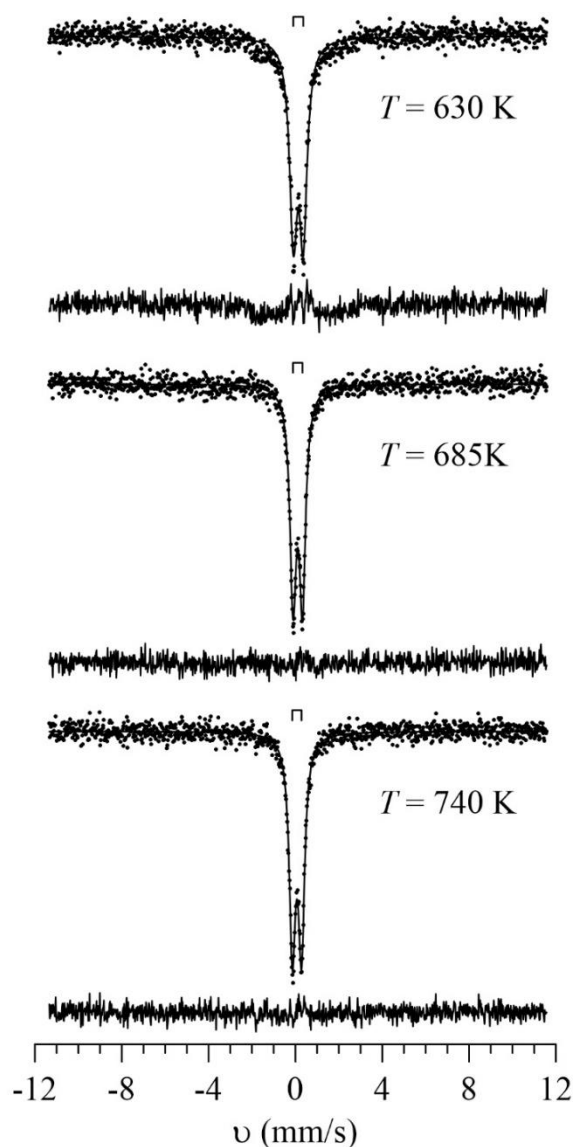


Рисунок 10 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 630 – 740 К, и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета

На рисунках хорошо видны характерные особенности восстановленного распределения $p(H_n)$: асимметрия с преобладанием низких значений сверхтонкого магнитного поля, увеличение ширины его распределения с ростом температуры. С ростом температуры также уменьшается максимальное значение $p(H_n)$, при этом величина поля, соответствующая максимуму распределения, также монотонно уменьшается.

На основе температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля и ширины спектра на половине видимой величины эффекта

можно оценить температуру магнитного фазового перехода с точностью до половины шага по температуре (см. рисунок 11). Ниже будет проведен более точный анализ и уточнено значение температуры Нееля T_N .

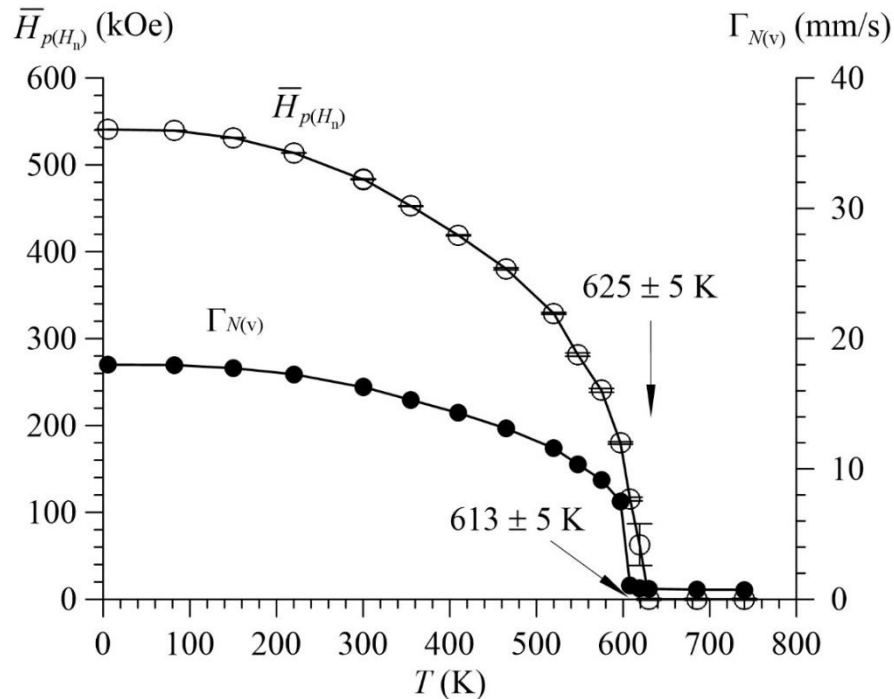


Рисунок 11 – Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученного при восстановлении распределения $p(H_n)$, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

Аналогично, на рисунках 12 – 16 представлены спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, дополненные оценкой температуры Нееля, представлены на рисунке 17.

Следует отметить, что увеличение концентрации никеля привело к заметному увеличению ширины распределения, в особенности при температурах, выше комнатной.

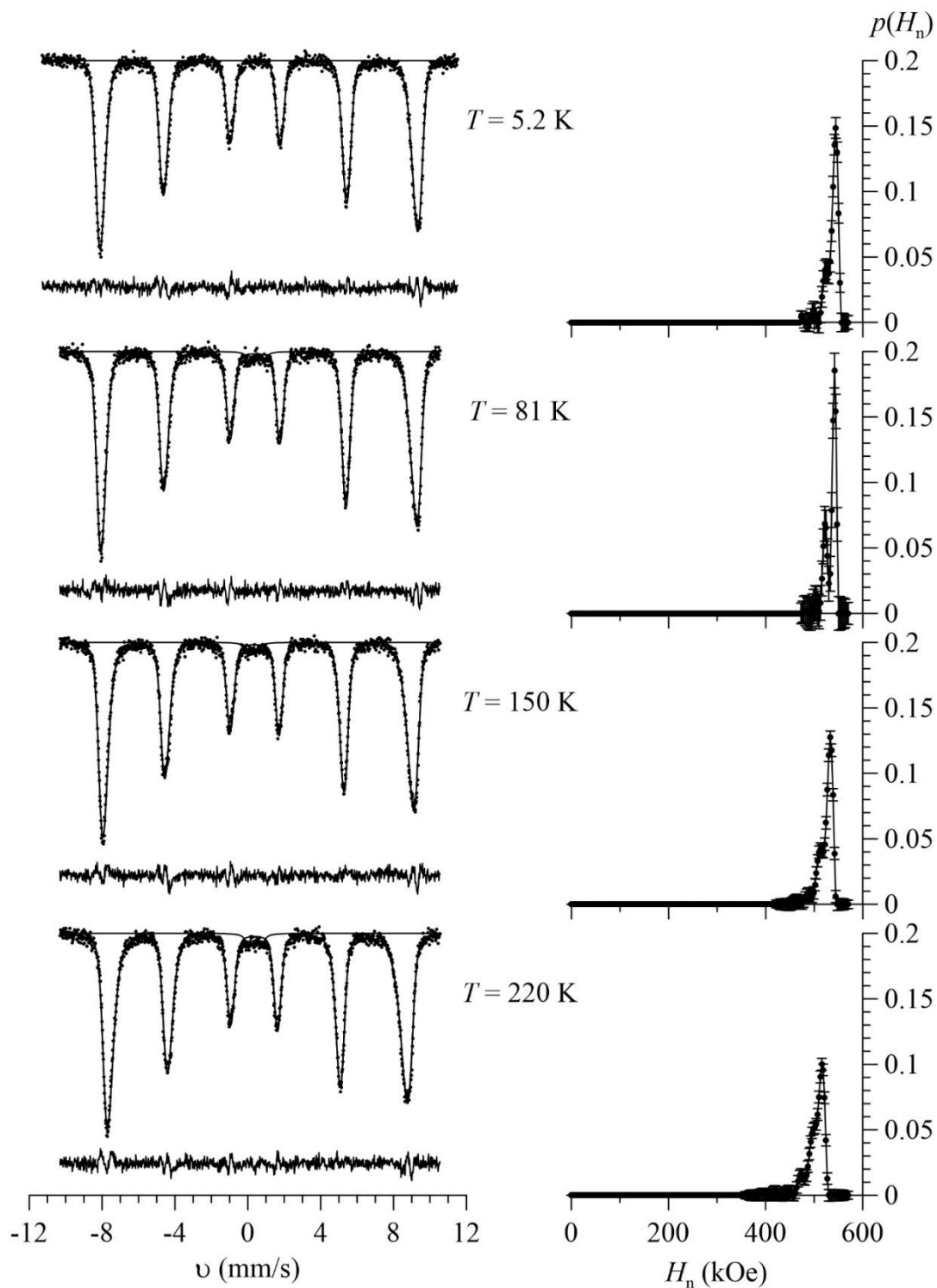


Рисунок 12 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

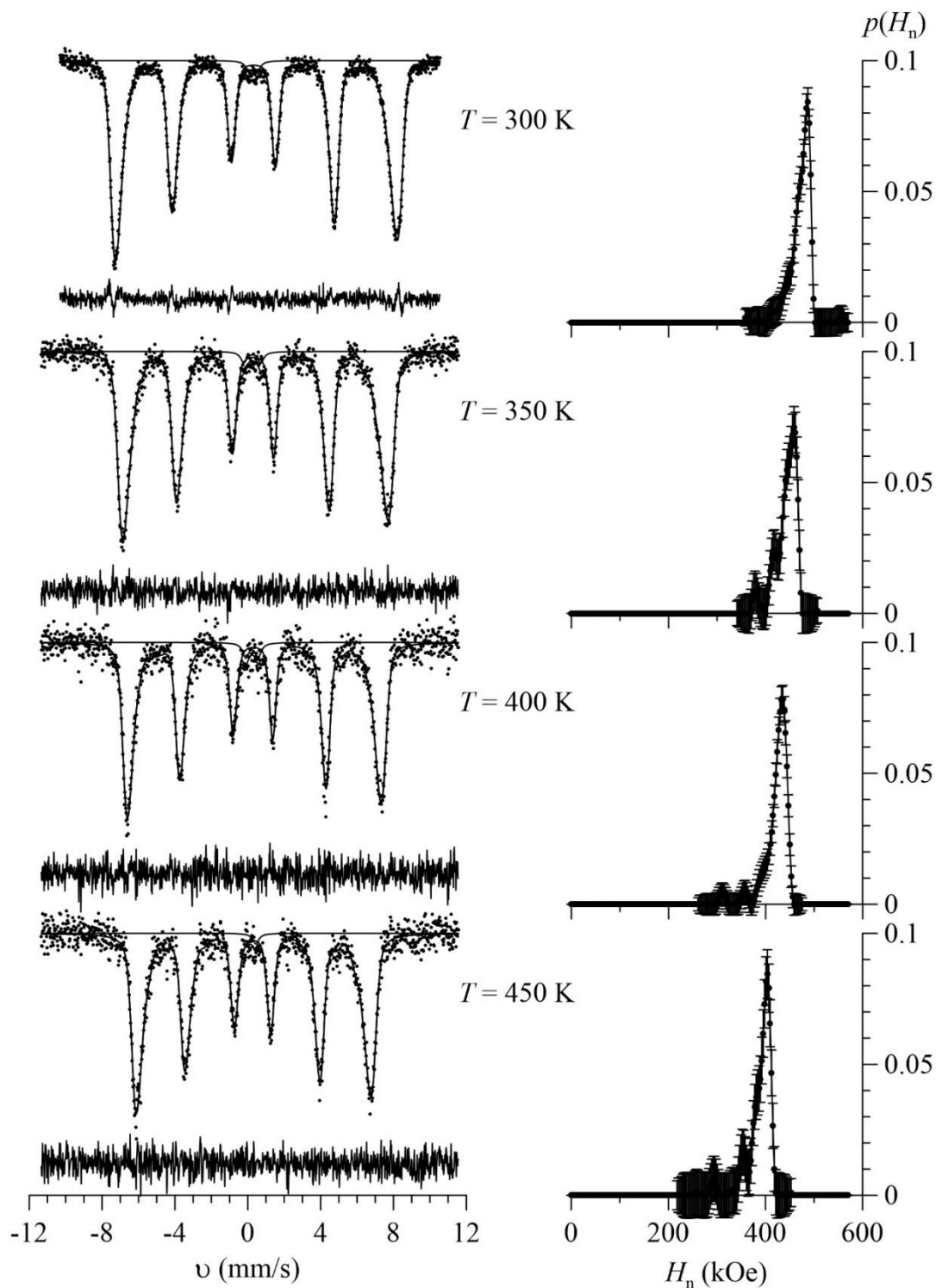


Рисунок 13 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 300 – 450 К

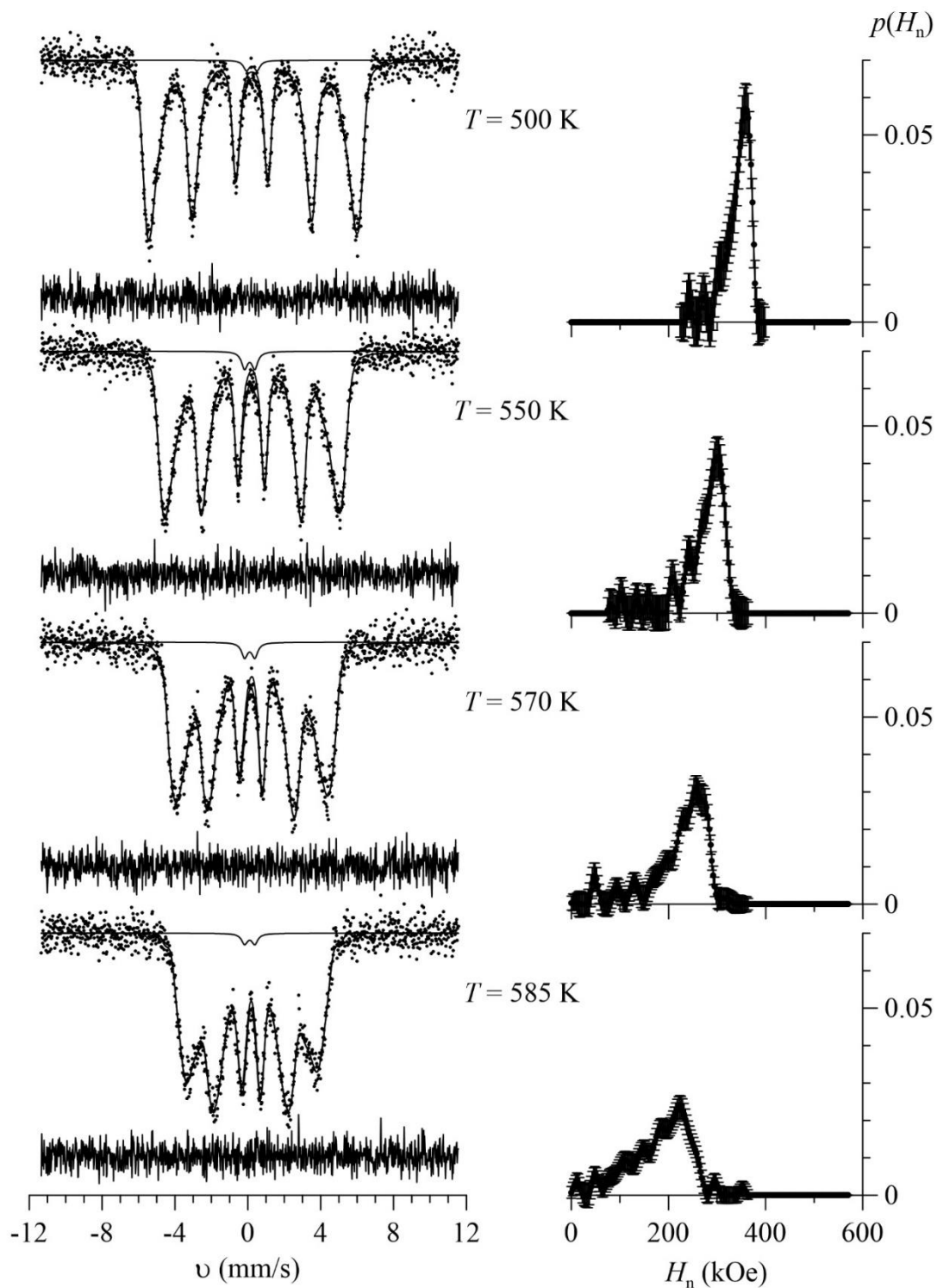


Рисунок 14 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 500 – 585 К

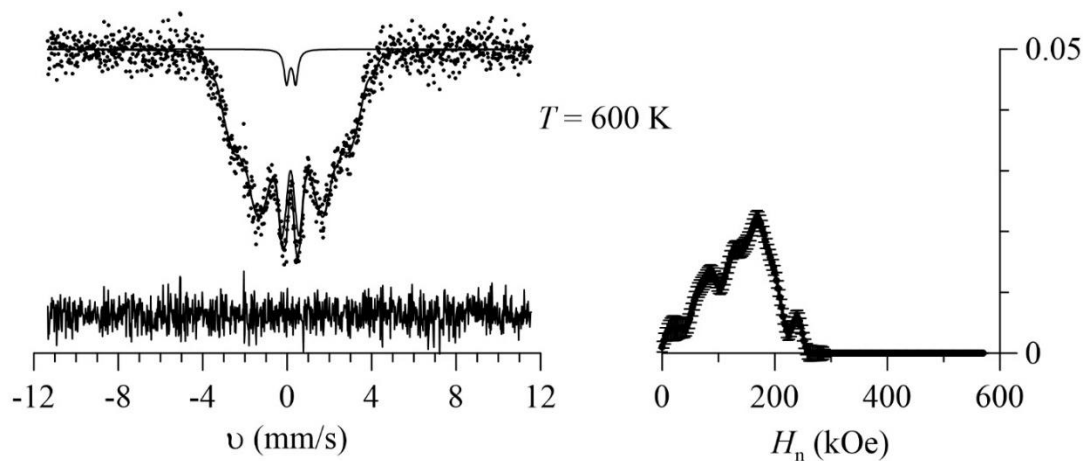


Рисунок 15 – Результаты восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровского спектра, полученного при температуре 600 К

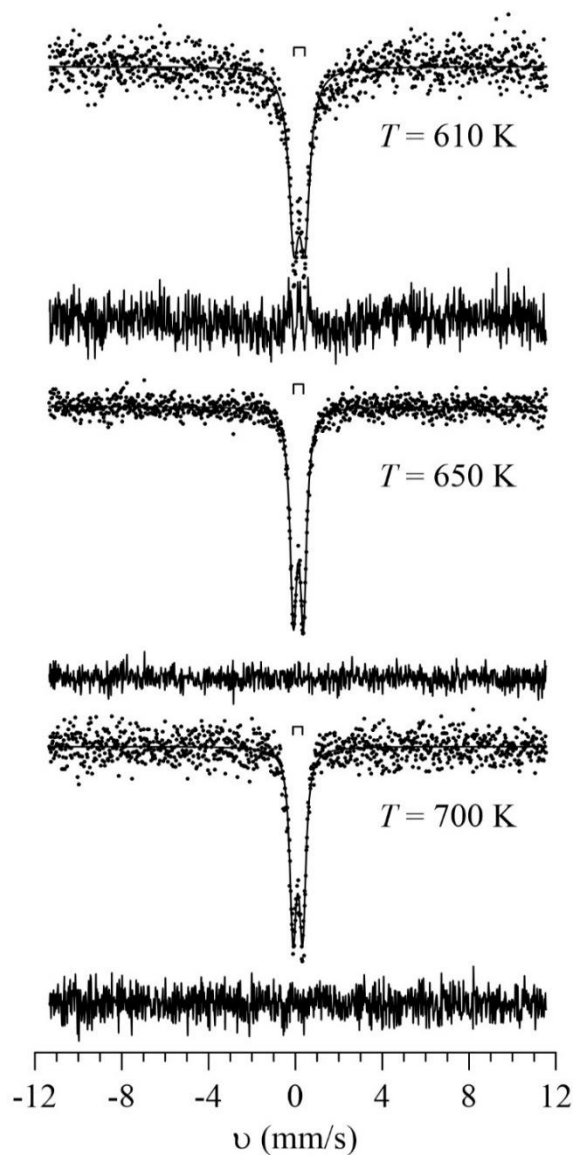


Рисунок 16 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 610 – 700 К, и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета

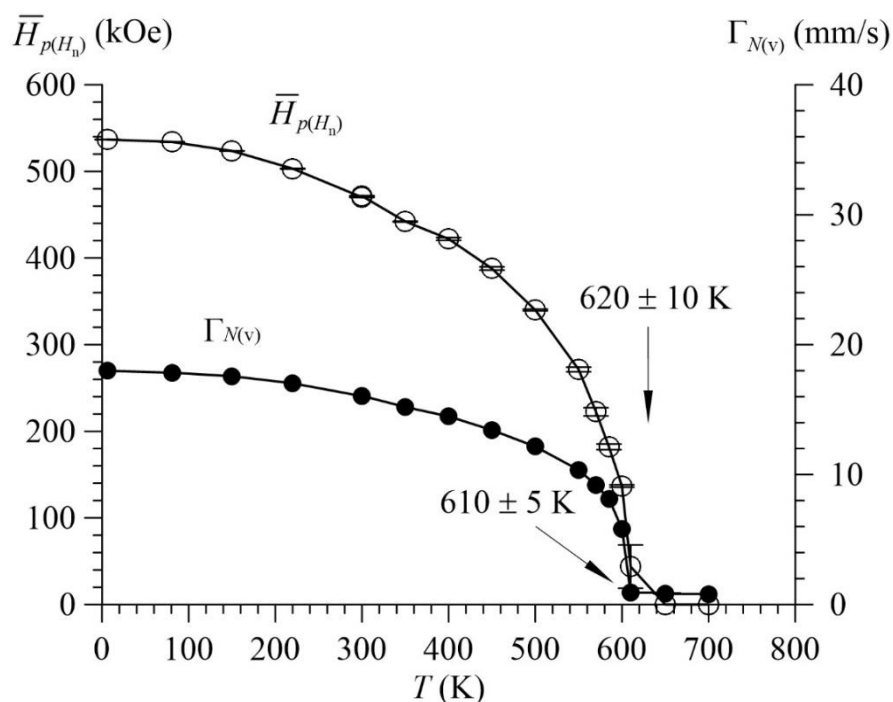


Рисунок 17 – Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученного при восстановлении распределения $p(H_n)$, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

На рис. 18 – 19 представлены температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ на ядрах ^{57}Fe , для которых основным вкладом в поле H_n является взаимодействие Ферми с локализованными на ядре s-электронами остова собственного атома [34], и их обработка в рамках различных моделей.

В области температур, близких к температуре магнитного фазового перехода, данная зависимость была обработана в рамках гипотезы подобия ("Scaling") (см., например, [36,37]). Величина сверхтонкого магнитного поля на ядре принимается пропорциональной намагниченности $M(T)$, поэтому температурная зависимость в области температур, близких к температуре Нееля, считается схожей с аналогичной функцией для намагниченности

$$\frac{M(T)}{M(0)} = Bt^\beta,$$

и может быть записана как

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = Bt^\beta,$$

где $t = 1 - T/T_N$, B – численная константа, зависящая только от симметрии решетки и значения спина магнитоактивного атома, β – критический индекс (показатель), описывающий поведение намагниченности вблизи критической точки (температуры магнитного фазового перехода) при условиях отсутствия внешнего поля и $t \rightarrow 0$ [36].

В результате обработки определены оптимальные значения параметров $H_{0sc} = H_0 B$, критических индексов β , а также температур Нееля T_N для исследованных образцов (результаты приведены в таблице 2). Температуры Нееля T_N использовались далее в качестве фиксированных параметров при обработке температурных зависимостей поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн ("Spin wave", [38]) в области низких температур.

В рамках модели спиновых волн возможно несколько реализаций поведения намагниченности с ростом температуры в зависимости от выбранной области температур T и величины эффективного магнитного поля ($H_k + H_{внеш}$). Используя оценку коэффициента магнитной анизотропии [38] $K_u \sim 10^5 - 10^6$ эрг/см³, поля магнитной анизотропии $H_k \sim 10^2$ Э и, учитывая отсутствие внешнего поля, а также $T \gg 1$ К, мы получаем случай $\mu_B(H_k + H_{внеш}) \ll kT$, что приводит нас к формуле:

$$\frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} = \left[1 - b \left(\frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

также известной как «закон Блоха 3/2». В результате обработки в интервале температур 5 – 81 К были получены значения сверхтонкого магнитного поля H_0 при $T \rightarrow 0$ и параметр b .

Для качественного описания поведения сверхтонкого магнитного поля во всем интервале температур воспользуемся приближением среднего, или молекулярного, поля Вейсса [39]. Магнитные атомы в веществе принимаются

как свободные ионы, находящиеся в эффективном магнитном поле, которое зависит от намагниченности вещества.

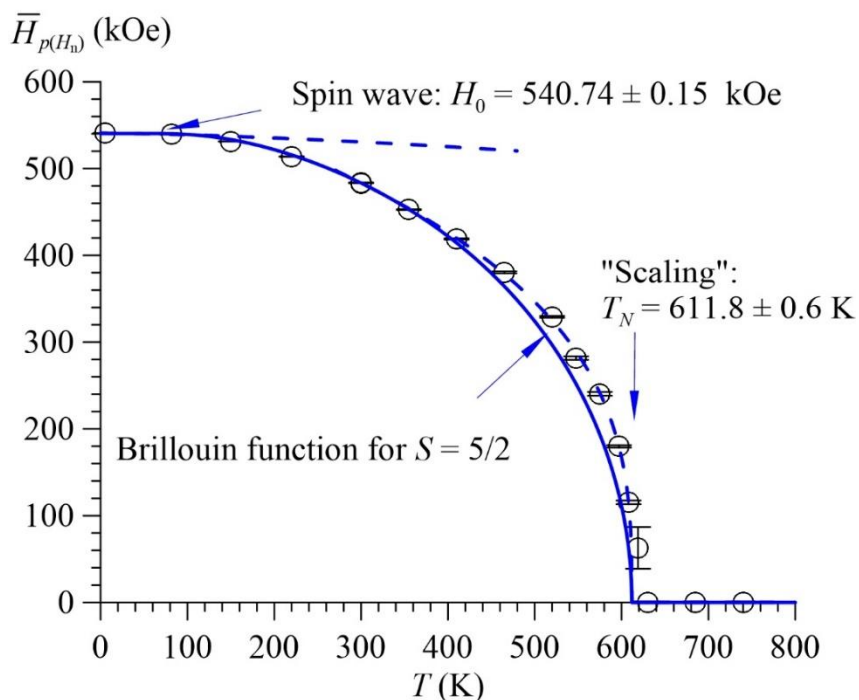


Рисунок 18 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна ($\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$)

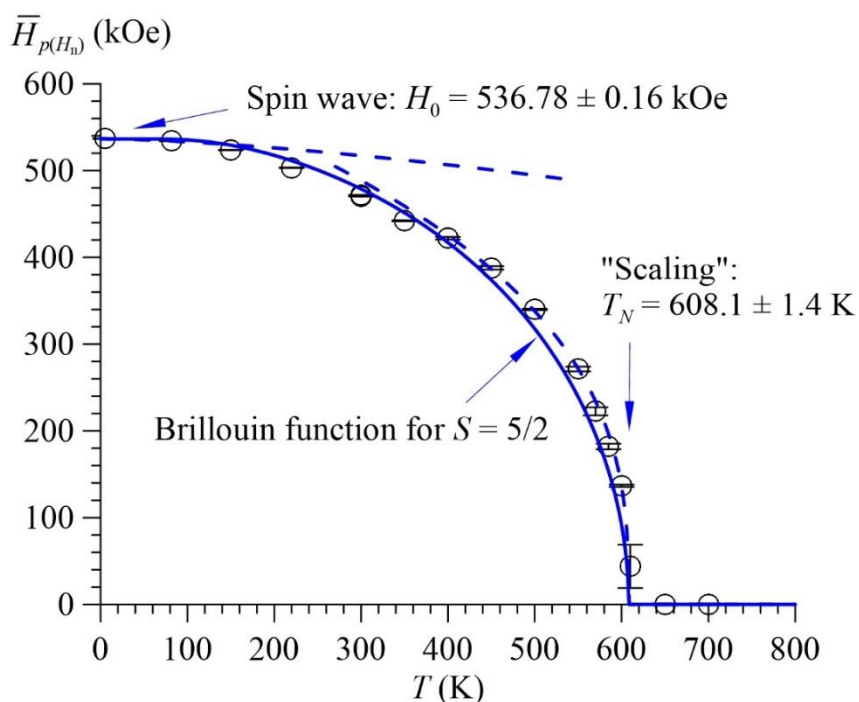


Рисунок 19 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна ($\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$)

Таблица 2. Параметры и критические индексы моделей. Величины, представленные без погрешностей, фиксировались.

Модель	Параметр или крит. индекс	BiFe _{1-x} Ni _x O ₃	
		x = 0.05	x = 0.10
Scaling	$H_{0sc} = H_0B$, кЭ	602.0 ± 1.7	620.6 ± 13.9
	B	0.325 ± 0.004	0.352 ± 0.016
	T_N , К	611.8 ± 0.6	608.1 ± 1.4
Spin wave	H_0 , кЭ	540.76 ± 0.15	536.78 ± 0.16
	T_N , К	611.80743	608.08032
	b	0.054 ± 0.007	0.106 ± 0.009

Рассмотрим всю цепочку рассуждений подробнее. Для простого парамагнетика, когда атомы взаимодействуют только с приложенным полем, магнитный момент образца из N атомов может быть представлен как:

$$M = Ng\mu_B j B_j(x),$$

где $B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \text{cth}\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \text{cth}\left(\frac{1}{2j}x\right)$ – функция Бриллюэна,

$x = \frac{g\mu_B j H_Z}{kT}$ – отношение магнитной и тепловой энергий, g – g -фактор Ланде,

j – полный момент количества движения атомов, μ_B – магнетон Бора, H_Z – приложенное поле. При $T \rightarrow 0$ намагниченность достигает своего максимального значения $M_0 = Ng\mu_B j$.

К описанию ферромагнитной системы можно перейти, произведя замену приложенного поля H_Z на эффективное H_{eff} :

$$H_Z \rightarrow H_{\text{eff}} = H_Z + \gamma M \text{ и } j \rightarrow S,$$

где $\gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2}$ – постоянная, называемая коэффициентом молекулярного

поля Вейсса (z – число ближайших соседей в кристаллической решетке, J – обменная энергия). С физической точки зрения мы рассматриваем один

магнитный атом, взаимодействия которого с остальным кристаллом заменяется действием эффективного поля. При повышении температуры спонтанная намагниченность уменьшается, исчезая при температуре магнитного перехода, которую в рамках данного рассмотрения можно определить как $T_C = \frac{2zJS(S+1)}{3k}$. С учетом данных обозначений, в отсутствие приложенного поля $H_Z = 0$ получаем самосогласованное уравнение для намагниченности:

$$\frac{M(T)}{M_0} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{M(T)}{M_0} \cdot \frac{T_C}{T} \right).$$

Принимая, как и ранее, значение сверхтонкого магнитного поля на ядре пропорциональным намагниченности, спин атома железа в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$, понимая температуры магнитного перехода как температуры Нееля T_N и используя полученные выше значения поля H_0 и T_N , была рассчитана температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках молекулярного поля Вейсса во всем интервале температур:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right),$$

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2S} x \right).$$

На рисунках 18 – 19 видно хорошее описание функцией Бриллюэна экспериментальных данных при температурах ниже 400 К, при этом она проходит заметно ниже экспериментальных точек в области более высоких температур.

На рисунках 20 – 21 представлены температурные зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии основного вклада, соответствующего атомам Fe в ферритах $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

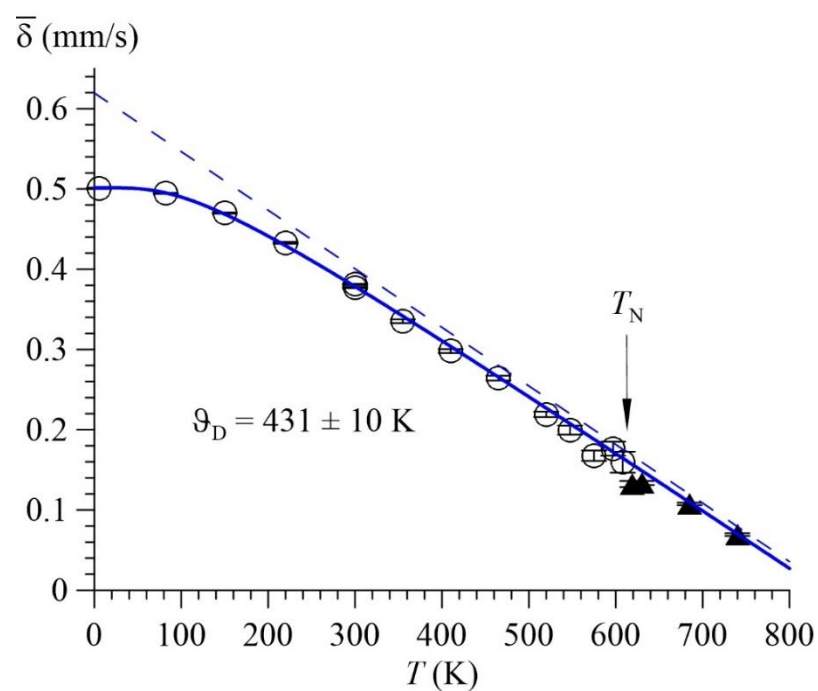


Рисунок 20 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

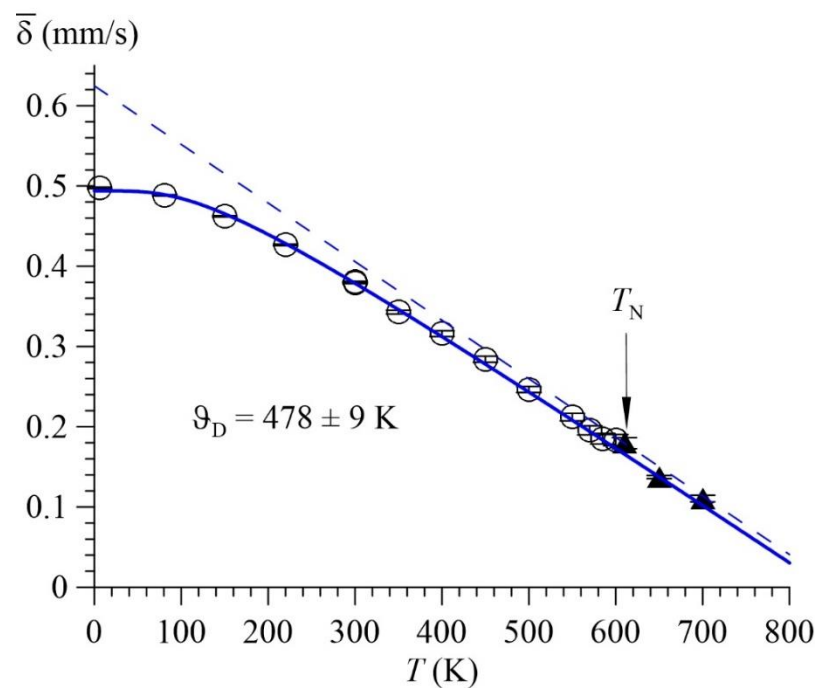


Рисунок 21 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

Сдвиг мессбауэровской линии δ состоит из суммы двух вкладов: изомерного сдвига δ_I , обусловленного электронной плотностью в области расположения мессбауэровского ядра, и температурного сдвига δ_T , связанного с динамическими свойствами мессбауэровского атома:

$$\delta(T) = \delta_I(T) + \delta_T(T).$$

Зависимость сдвига δ от температуры определяется главным образом температурным сдвигом $\delta_T(T)$. Это утверждение подтверждается тем, что на рисунках 20 и 21 не наблюдается аномалии при переходе в парамагнитную область.

В дебаевском приближении температурный сдвиг представляется в виде [34]:

$$\delta_T(T) = -\frac{3}{4mc} \int_0^{\infty} g(\omega) \hbar \omega \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) d\omega.$$

По температурной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии в рамках однопараметрического описания колебательного спектра $g(\omega)$ атомов Fe ($g(\omega) \sim \omega^2$) удалось определить эффективные температуры Дебая исследованных ферритов: $\vartheta_D = 431 \pm 10$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\vartheta_D = 478 \pm 9$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ (рис. 20 и 21).

Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ приведены на рисунках 22 и 23. Штриховая линия соответствует аппроксимации экспериментальных точек полиномом и приведена для качественного описания. Как видим на рисунках, с ростом температуры $\bar{\epsilon}$ монотонно убывает. Характерной особенностью полученных зависимостей является наличие точек перегиба при ~ 360 К для $x = 0.05$ и ~ 400 К для $x = 0.10$.

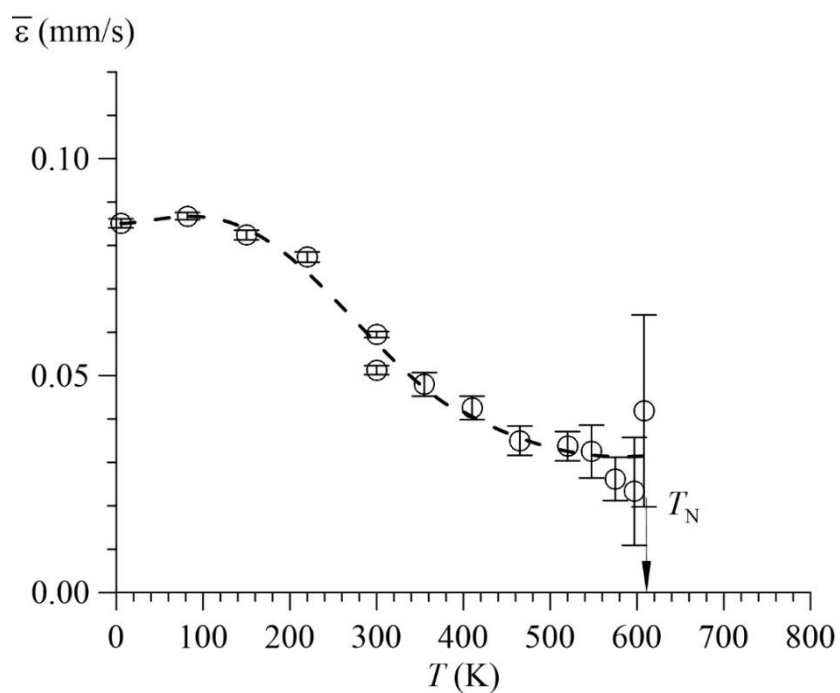


Рисунок 22 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

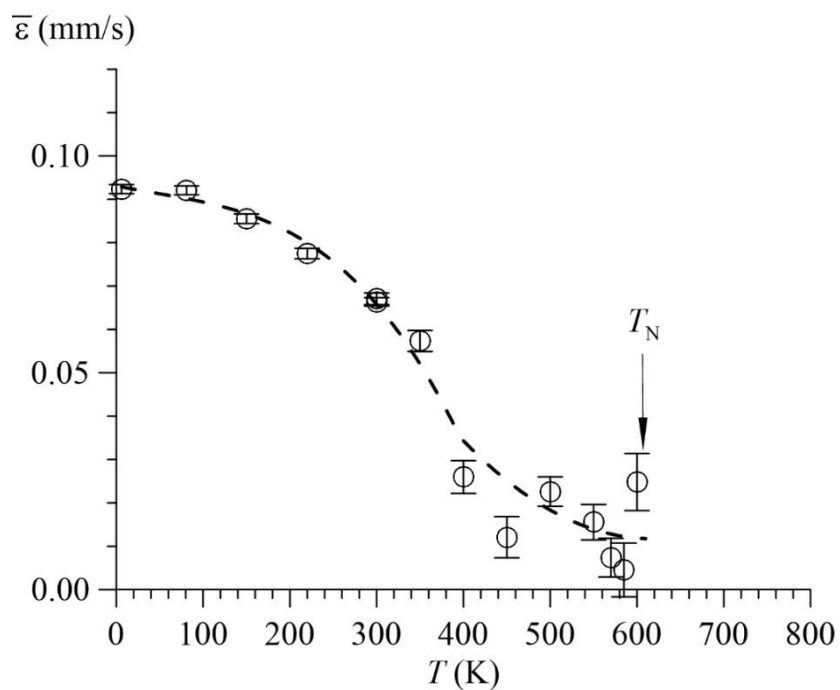


Рисунок 23 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

В результате восстановления распределений сверхтонких параметров спектра в предположении линейной корреляции получены температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения компонент зеемановских секстетов $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем, представленных на рис. 24 – 25.

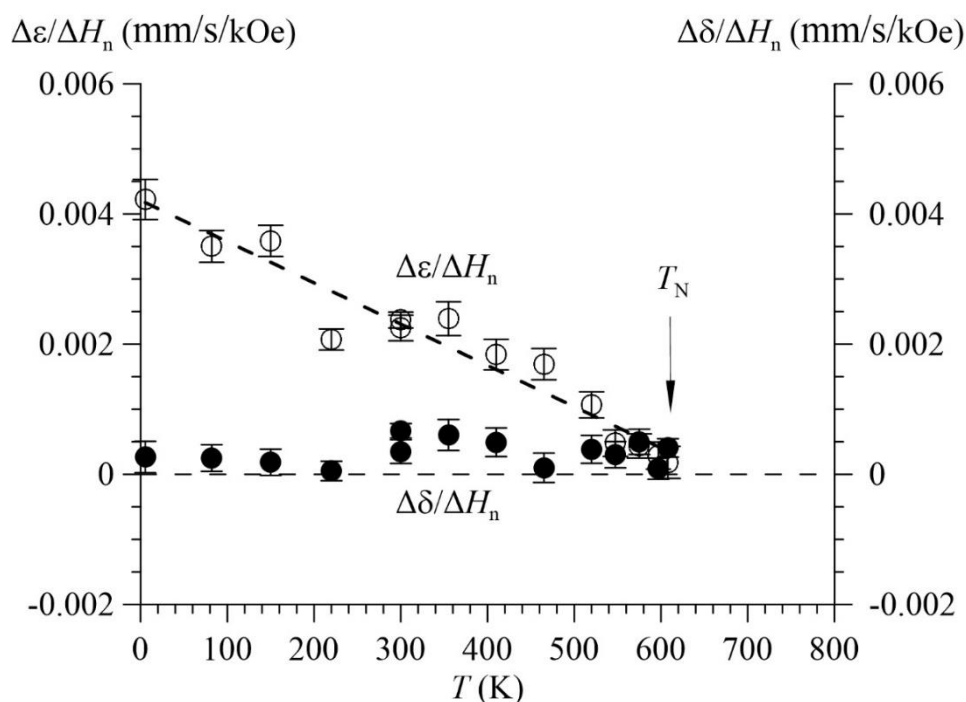


Рисунок 24 – Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

На рисунках хорошо видно наличие положительной корреляции квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля. Коэффициенты корреляции $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ убывают при повышении температуры, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля. В то же время корреляция для сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$ и сверхтонкого магнитного поля ΔH_n практически отсутствует, что свидетельствует о независимости сдвига мессбауэровской линии от ориентации спина атома железа в магнитной структуре исследованных ферритов. Такое поведение коэффициентов корреляций соответствует модели ангармонической ПСМС ферритов (см главу 2).

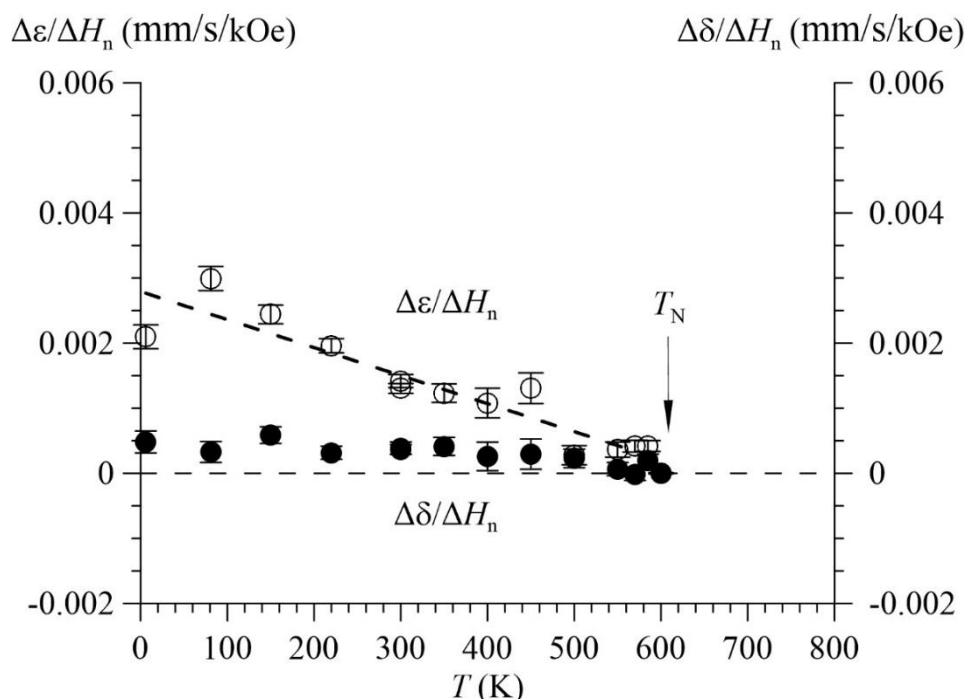


Рисунок 25 – Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

3.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры

На рисунках 26 – 31 представлены мессбауэровские спектры исследованных мультиферроиков и результаты их расшифровки в рамках модели ПСМС (см п. 2.3.2) и малоинтенсивного квадрупольного дублета. Также приведены зависимость синуса угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в ферритах от координаты x вдоль направления распространения ангармонической волны спиновой модуляции с волновым числом q , значение параметра ангармонизма m и тип магнитной анизотропии.

Для чистого BiFeO_3 в ближайшем катионном окружении атома железа находится 6 других атомов Fe (см. п. 1.1). Поскольку атомы примеси в исследуемых замещенных ферритах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) распределены по позициям атомов железа, в ближайшем катионном окружении атома железа может находиться от 0 до 6 атомов Ni.

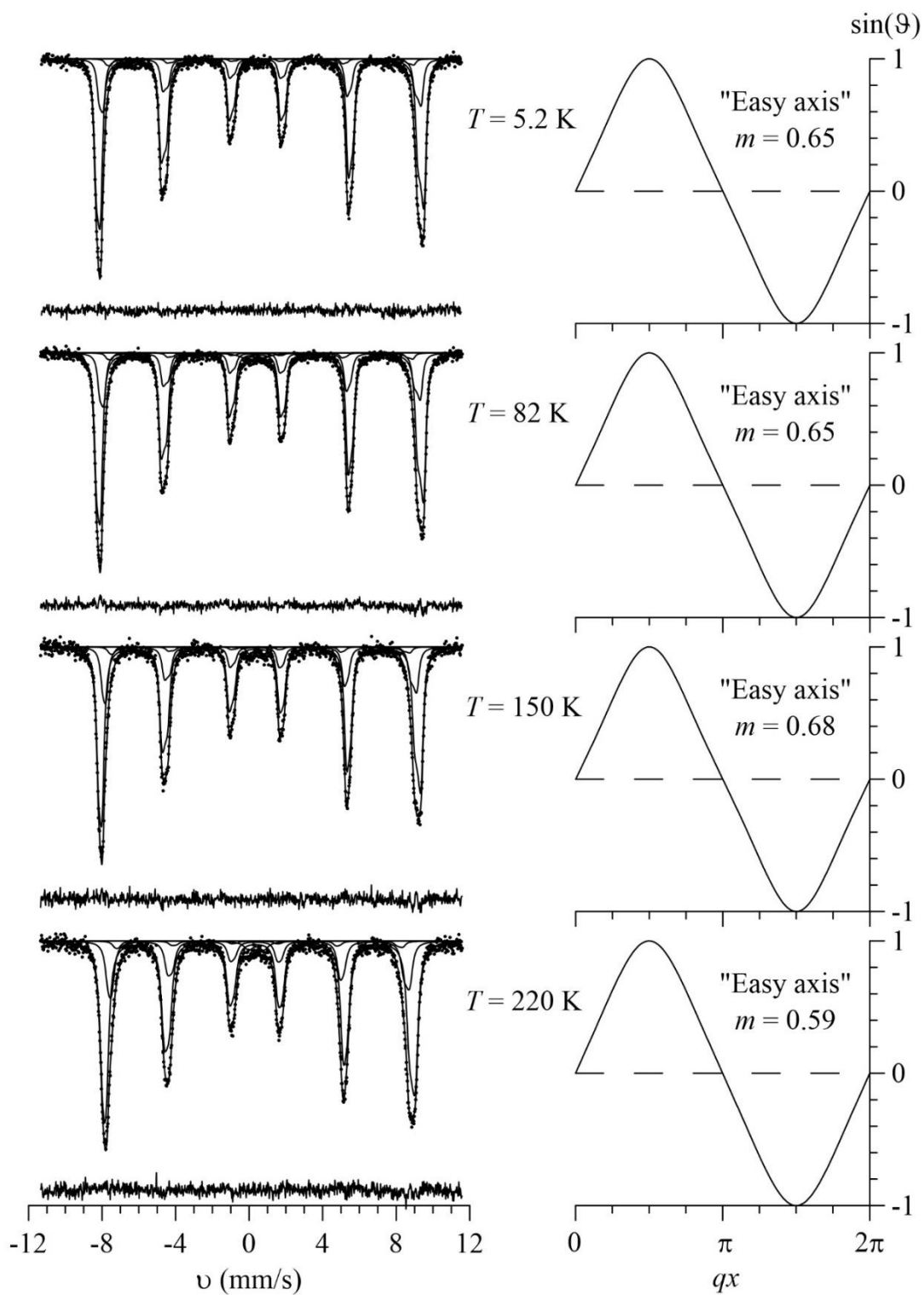


Рисунок 26 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

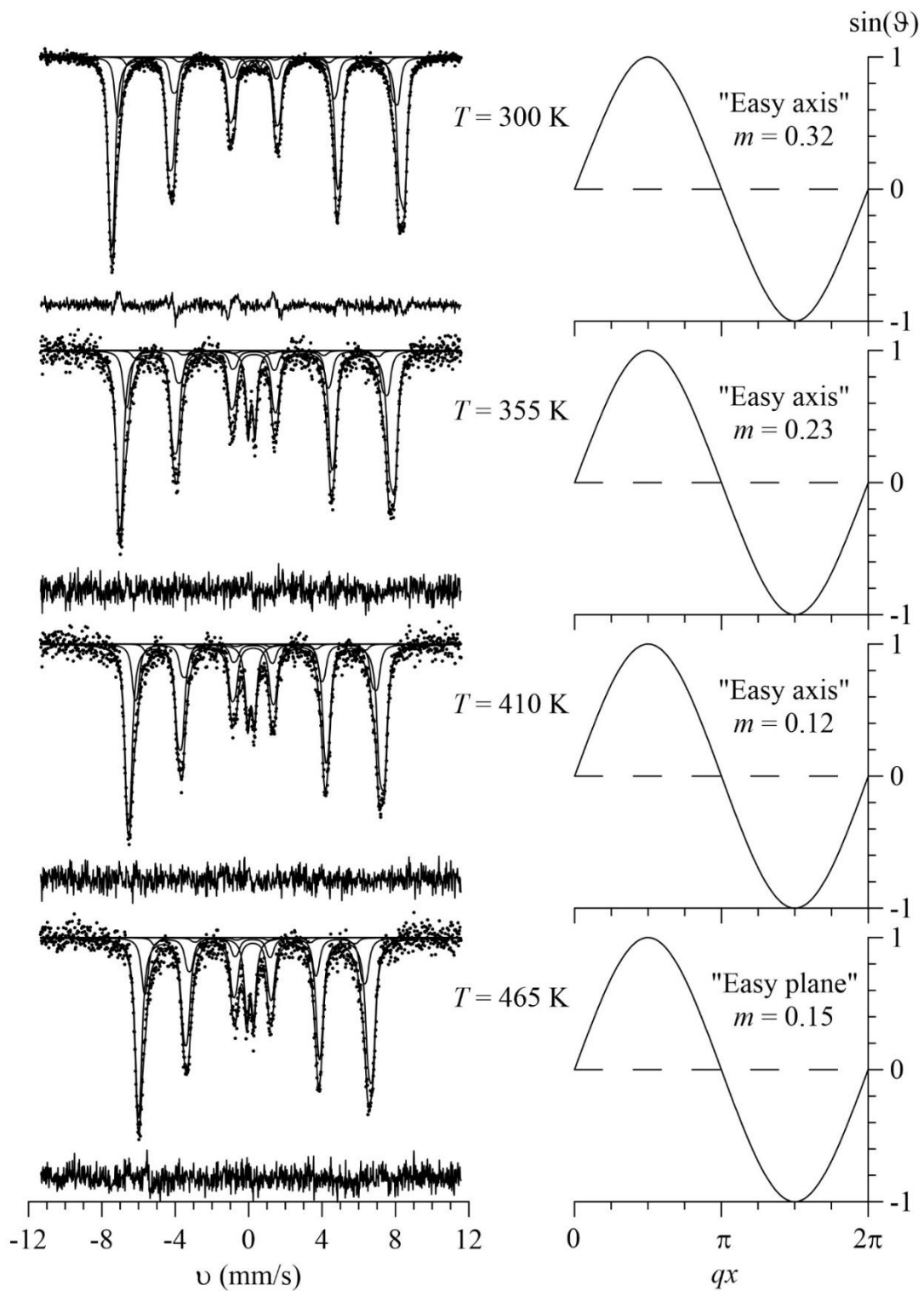


Рисунок 27– Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 300 – 465 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

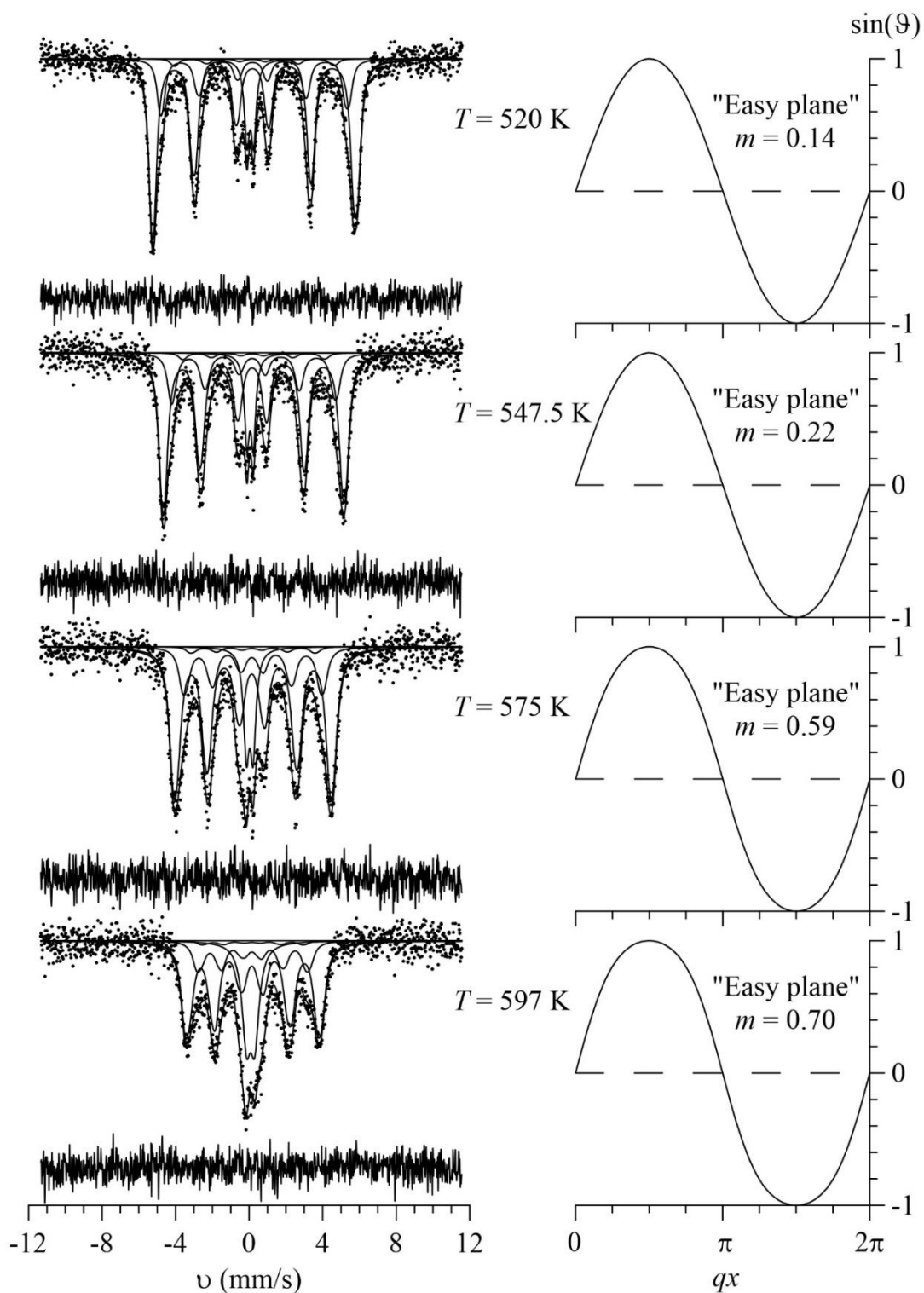


Рисунок 28 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 520 – 597 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

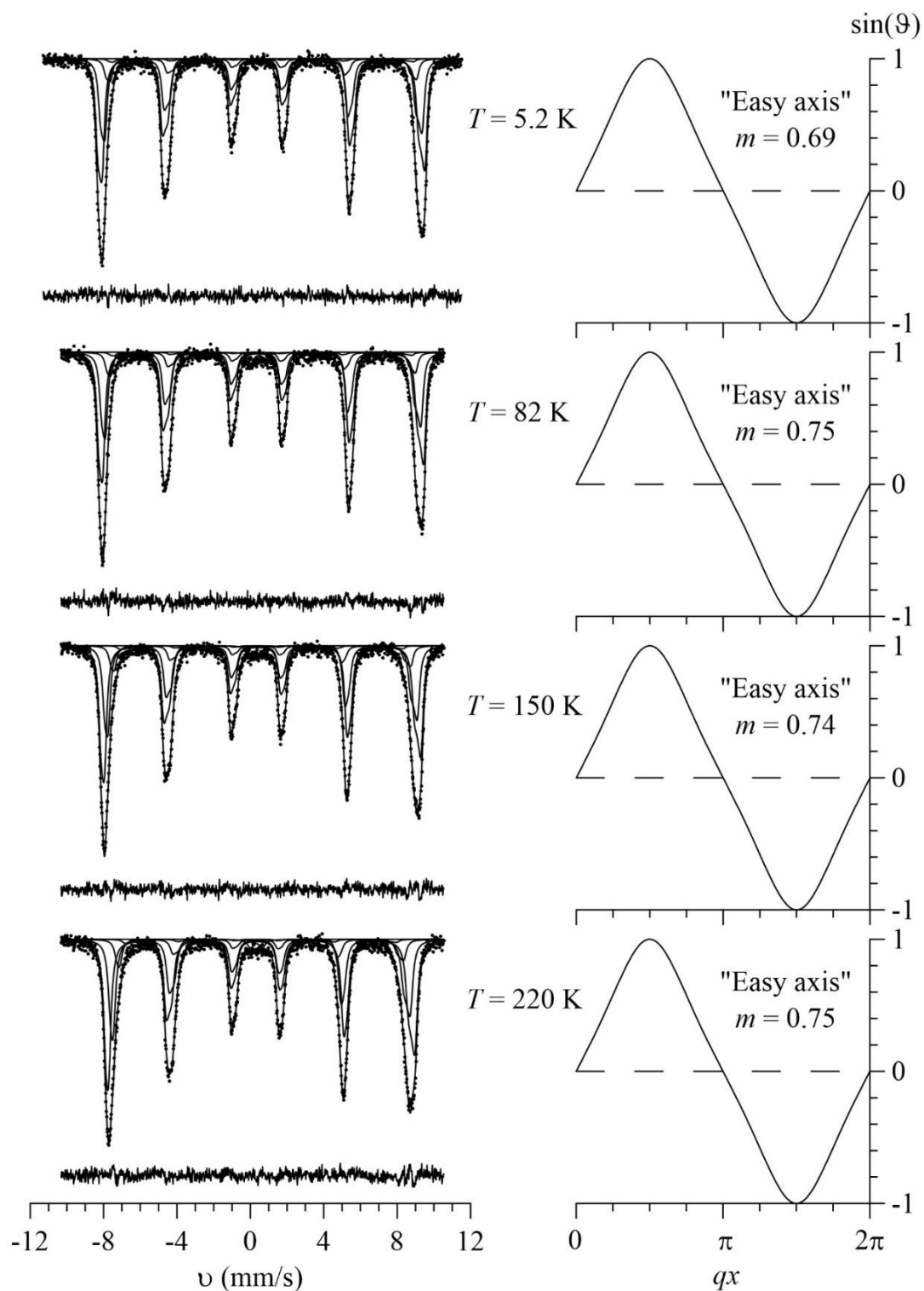


Рисунок 29 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

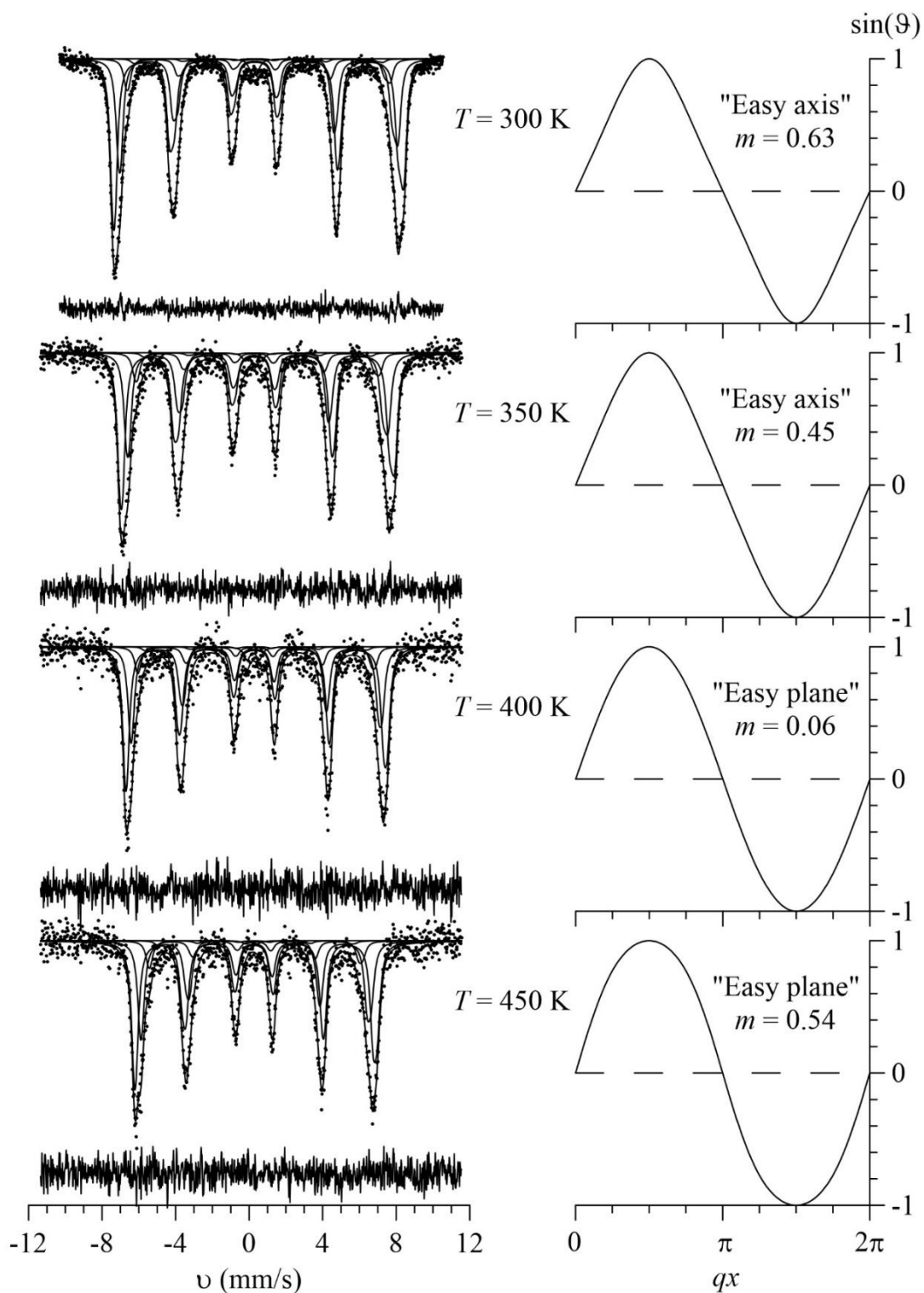


Рисунок 30 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 300 – 450 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

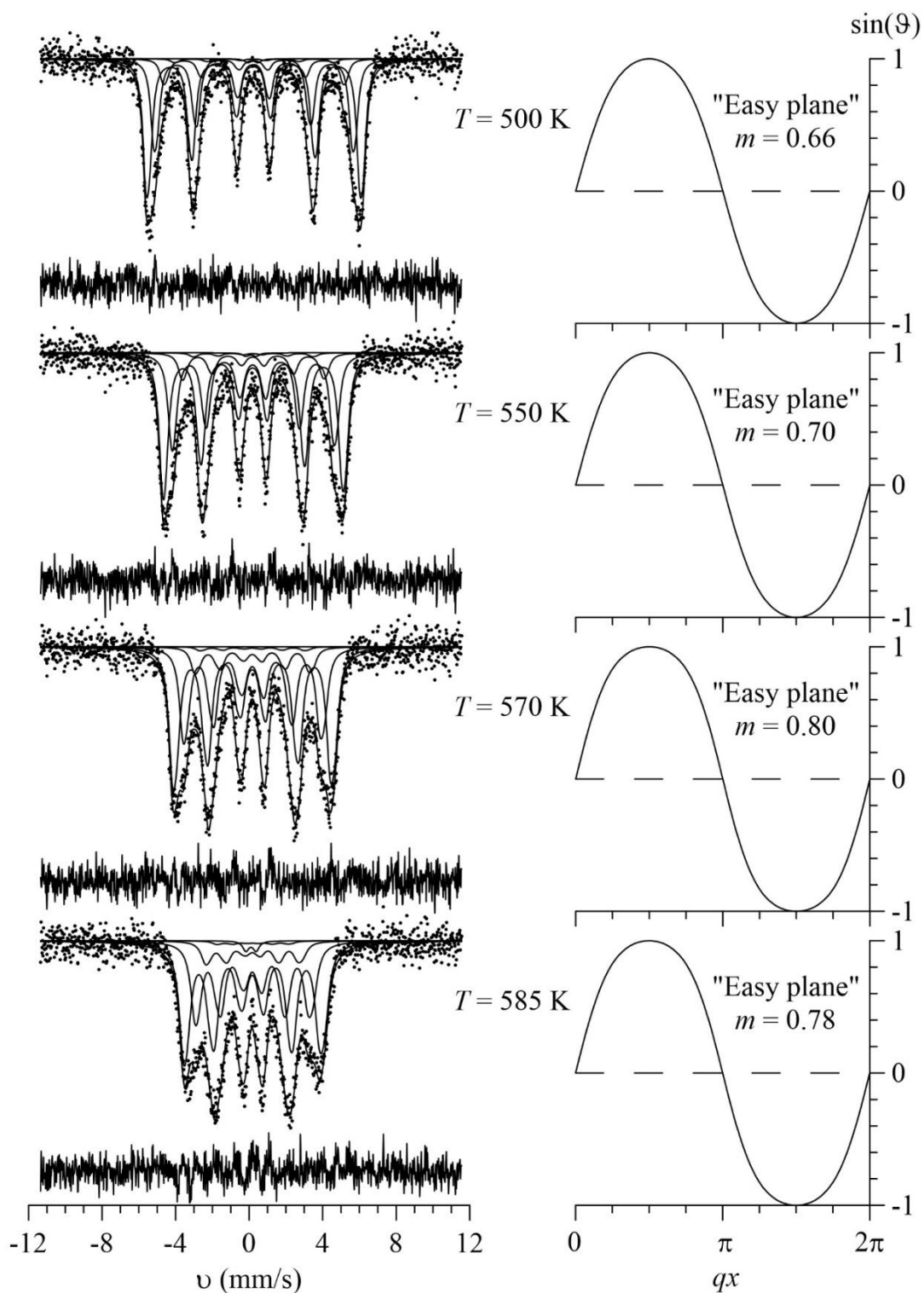


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 500 – 585 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

В предположении о случайном распределении атомов Ni по позициям атомов Fe в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ для $x = 0.05$ число атомов Fe с 3, 4, 5 и 6 атомами примеси в окружении можно считать пренебрежимо малым, таким образом, обработка мессбауэровских спектров $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялась в предположении о наличии трех парциальных спектров, соответствующих атомам железа с $m_{\text{Ni}} = 0, 1, 2$ атомами примеси в ближайшем катионном окружении (рис. 26 – 28).

Аналогично, для обработки спектров $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ в рамках данной модели использовались 4 парциальных спектра для атомов Fe с $m_{\text{Ni}} = 0, 1, 2, 3$ и квадрупольный дублет (рис. 29 – 31).

Для подтверждения правильности использованной обработки рассмотрим мессбауэровские спектры исследованных ферритов, полученные при комнатной температуре. Выбор спектров обусловлен их высоким качеством и хорошо набранной статистикой, что позволяет найти интенсивности парциальных спектров независимо. Сравнение интенсивности отдельных парциальных спектров ядер ^{57}Fe и биномиального распределения (см. рис. 32 – 33), описываемого формулой:

$$P_6(m) = \frac{6!}{m!(6-m)!} x^m (1-x)^{6-m},$$

свидетельствует о том, что атомы Ni действительно распределены по позициям атомов железа в структуре $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ случайным образом. Чтобы уменьшить число варьируемых параметров при обработке спектров, полученных при других температурах, соотношение интенсивностей парциальных спектров фиксировались в соответствии с биномиальным распределением.

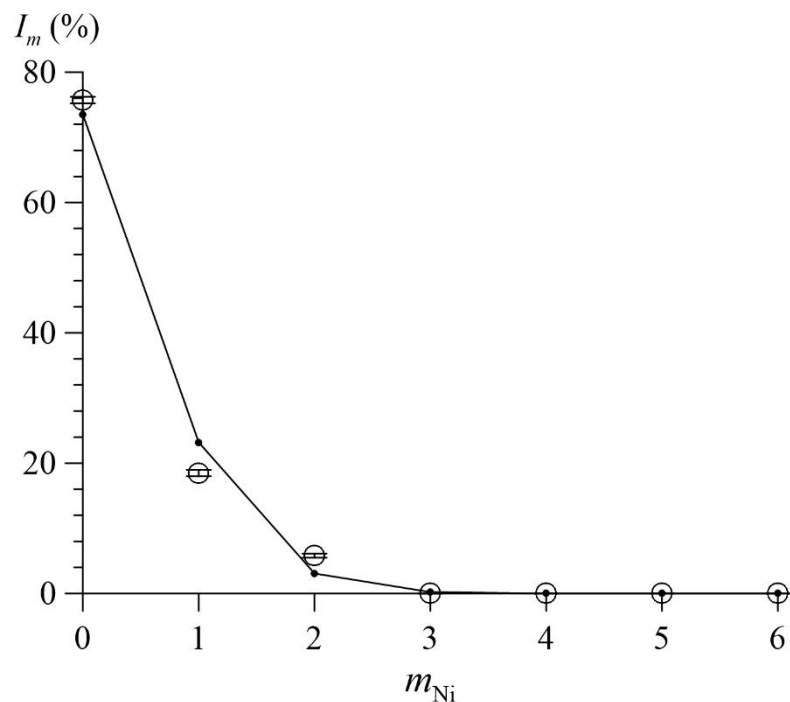


Рисунок 32 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ от числа m_{Ni} атомов Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение $P_6(m_{\text{Ni}})$

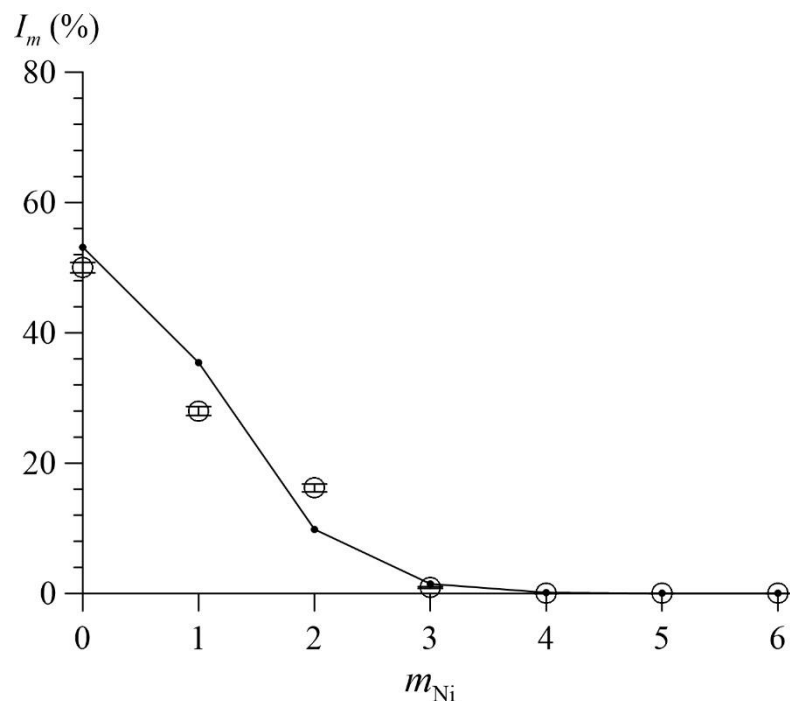


Рисунок 33 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ от числа m_{Ni} атомов Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение $P_6(m_{\text{Ni}})$

В рамках модели ПСМС циклоидного типа удалось установить тип магнитной анизотропии и определить значения параметров ангармонизма спиновой модуляции m в исследованных ферритах (см. рис. 34 – 35). На этих же рисунках приведены данные для чистого BiFeO_3 [40]. Как видим, с увеличением температуры от ~ 5 К значение параметра ангармонизма ПСМС убывает, достигая около нулевых значений при ~ 460 К и ~ 400 К для $x = 0.05$ и $x = 0.10$ соответственно, а затем возрастает вплоть до $\sim 0.7 - 0.8$. Подобное поведение температурной зависимости $m(T)$ подтверждает переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» («easy axis») к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость» («easy plane») при ~ 460 К для мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и ~ 400 К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

Появление атомов примеси в структуре феррита привело к значительному увеличению температуры смены типа магнитной анизотропии по сравнению с BiFeO_3 , для которого она составляла ~ 330 К [40].

На рисунках хорошо видно, что допирование атомами Ni привело к увеличению параметра ангармонизма в областях низких и высоких температур.

На рисунках 36 – 37 приведены температурные зависимости сдвига мессбауэровской линии, полученные в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и квадрупольного дублета для температур выше T_N . Аналогично представленному в п. 3.1, для данных зависимостей в рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов были определены эффективные температуры Дебая: $\Theta_D = 434 \pm 15$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\Theta_D = 473 \pm 10$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Хорошее согласие с полученными при безмодельной обработке результатами (431 ± 10 К для $x = 0.05$ и 478 ± 9 К для $x = 0.10$) свидетельствует о корректности используемой модели.

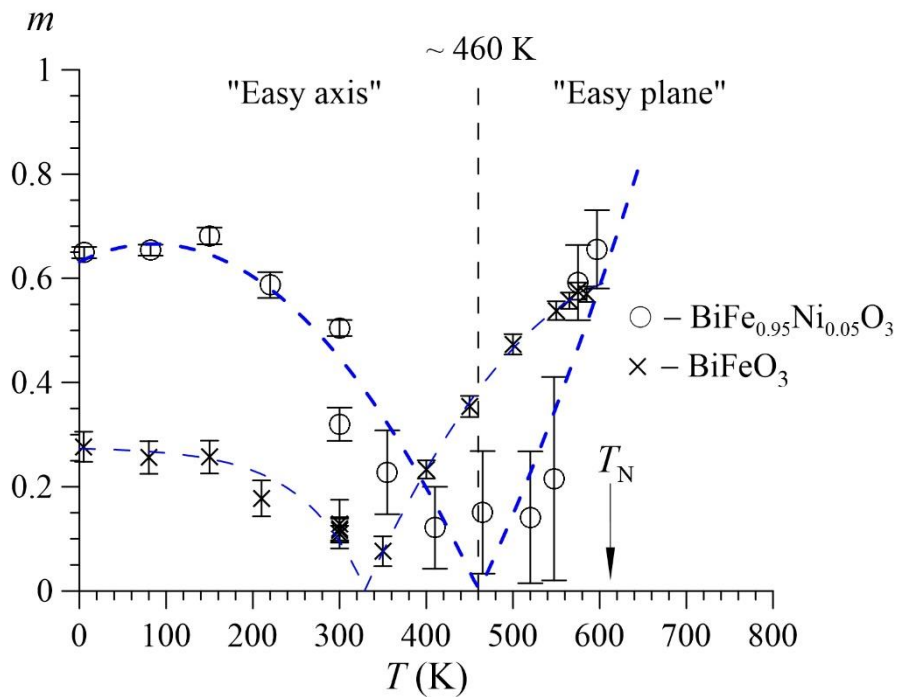


Рисунок 34 – Температурная зависимость параметра ангармонизма m для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

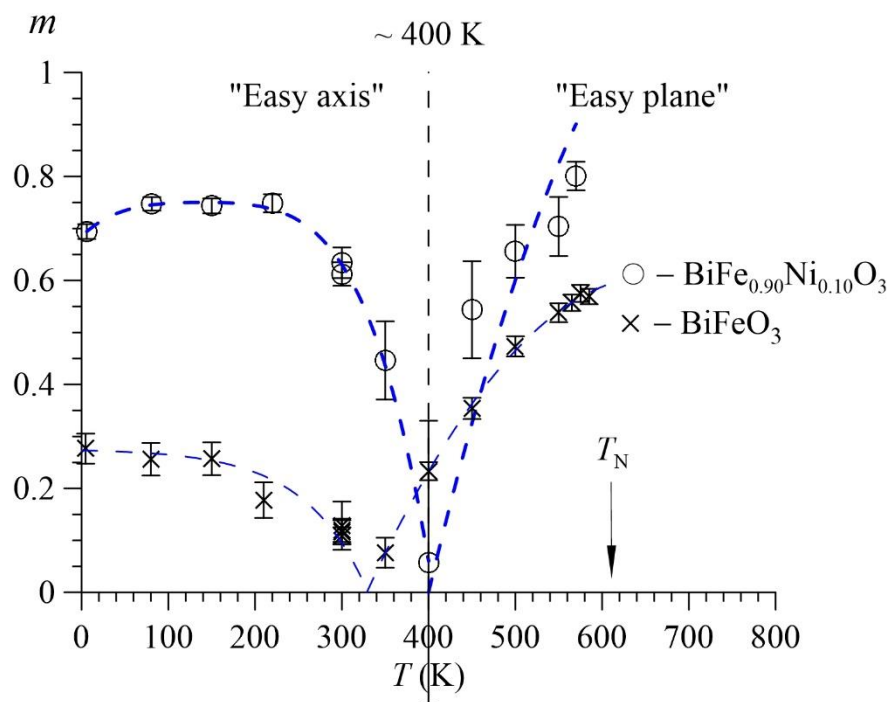


Рисунок 35 – Температурная зависимость параметра ангармонизма m для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

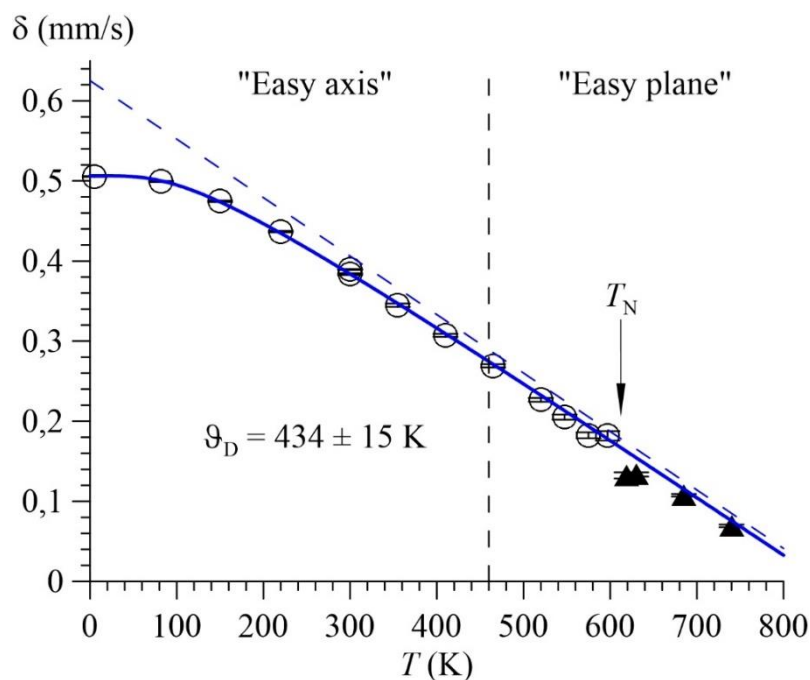


Рисунок 36 – Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии δ для ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

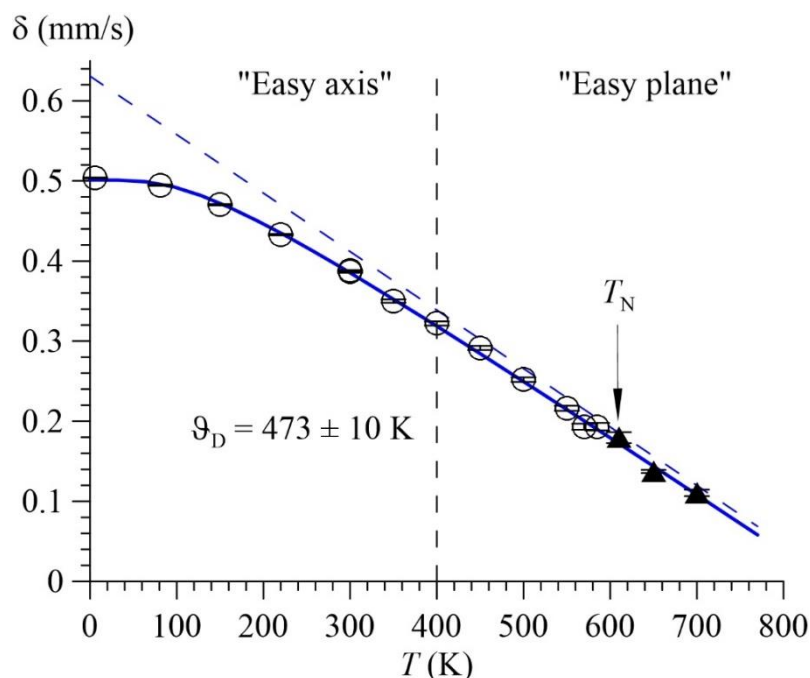


Рисунок 37 – Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии δ для ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

На рисунках 38 – 39 представлены температурные зависимости квадрупольного смещения мессбауэровского спектра, полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур ε_{lat} (см. п. 2.3.2) и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур ε_{par} .

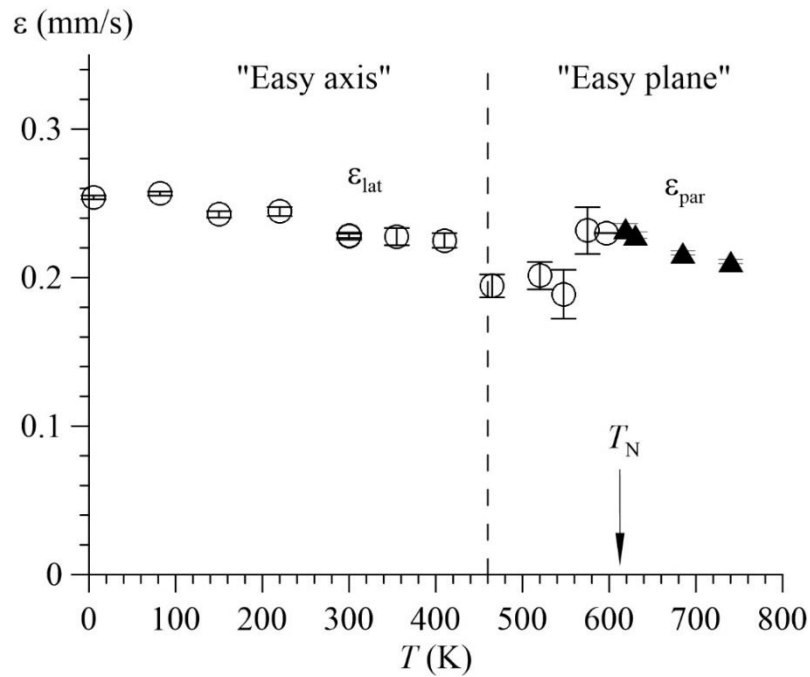


Рисунок 38 – Температурная зависимость квадрупольного смещения ε компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

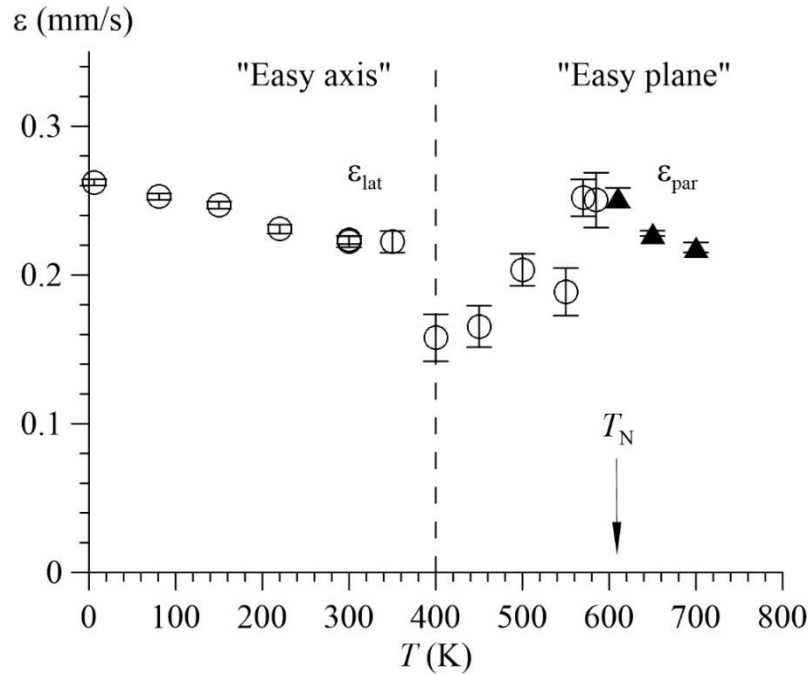


Рисунок 39 – Температурная зависимость квадрупольного смещения ε компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

В целях интерпретации нетривиальных температурных зависимостей среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}(T)$, полученных в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля, проведем усреднение по всем возможным реализациям угла $\vartheta(x)$ (см. п. 2.3.2) и получим средние значения квадрупольного смещения в рамках модели ПСМС:

$$\overline{\varepsilon(T, \vartheta(x, m))} = \varepsilon_{\text{lat}}(T) \frac{3 \overline{\cos^2 \vartheta(x, m)} - 1}{2},$$

где:

$$\overline{\cos^2 \vartheta(x, m)} = \overline{\text{sn}^2 \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right)} \text{ при } K_u > 0 \text{ ("Easy axis")},$$

$$\overline{\cos^2 \vartheta(x, m)} = 1 - \overline{\text{sn}^2 \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right)} \text{ при } K_u < 0 \text{ ("Easy plane").}$$

Сравнение с результатами, полученными при восстановлении распределения сверхтонких параметров парциальных спектров в п. 3.1. (см. рис. 40 – 41) показывает хорошее согласие этих зависимостей, что подтверждает корректность использованной модели и правильность сделанных выводов о смене типа магнитной анизотропии при вышеуказанных

температурах в исследованных образцах. На рисунках также приведена зависимость (черные точки, соединенные сплошной линией) $\overline{\varepsilon}_{\text{lat}}(T)/4$, которая соответствует случаю $m = 0$ во всем интервале температур, т.е. гармоническому виду спиновой волны:

$$\overline{\varepsilon}(T, \vartheta(x, m = 0)) = \varepsilon_{\text{lat}}(T) \frac{3 \overline{\cos^2 \vartheta(x, m=0)} - 1}{2} = \frac{\varepsilon_{\text{lat}}(T)}{4}.$$

В низкотемпературной области результат усреднения $\overline{\varepsilon}(T, \vartheta(x, m))$ располагается выше значений $\varepsilon_{\text{lat}}(T)/4$ (рис. 40-41), что означает смещение распределения по углам ϑ в сторону больших значений, и это соответствует магнитной анизотропии типа «легкая ось». В высокотемпературной области наблюдается смещение распределения по углам ϑ в сторону меньших ϑ , и это соответствует магнитной анизотропии типа «легкая плоскость» (рис. 40 – 41).

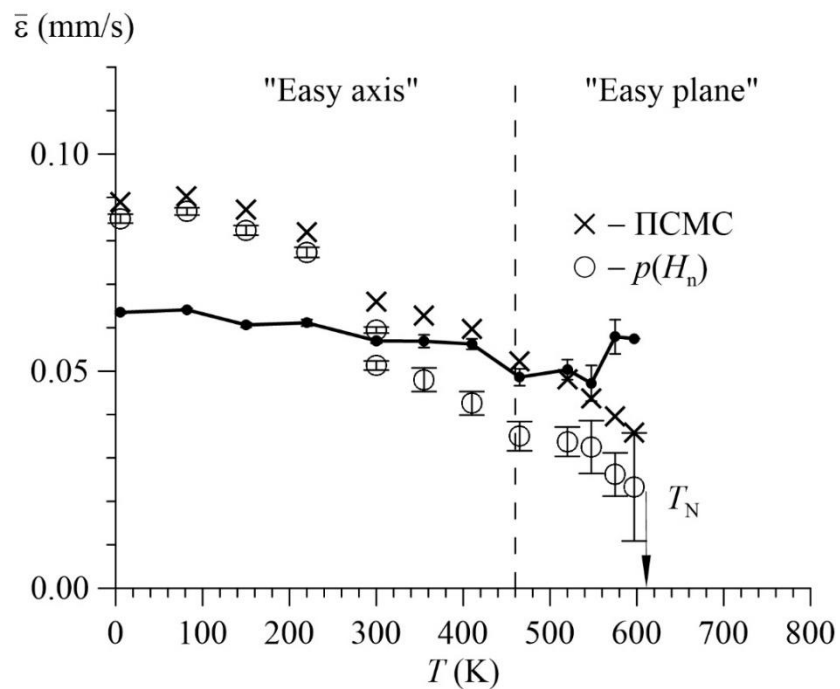


Рисунок 40 – Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\overline{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в результате расшифровки спектров в рамках модели ПСМС и восстановления распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$

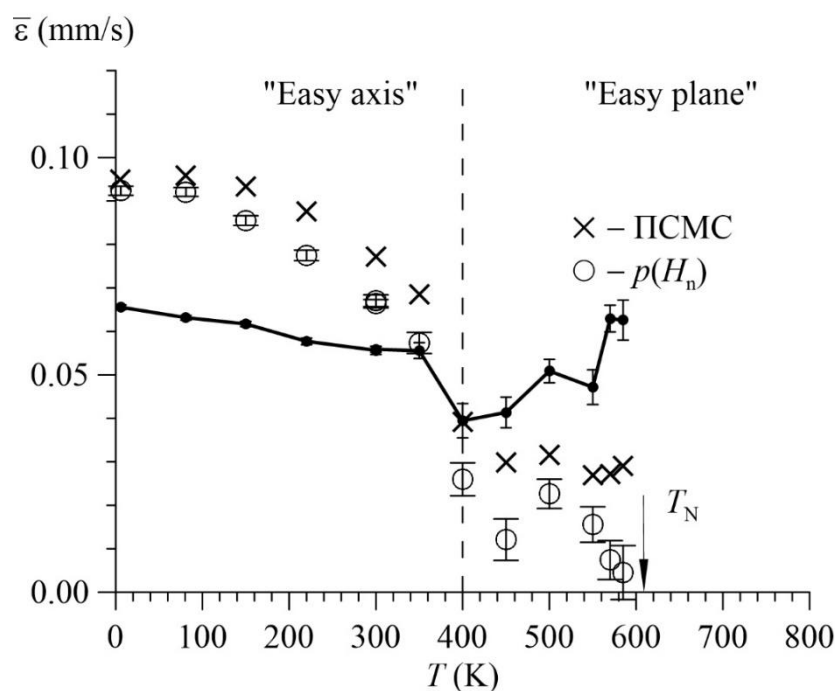


Рисунок 41 – Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ для феррита $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в результате расшифровки спектров в рамках модели ПСМС и восстановления распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$

Обработка в рамках модели ПСМС позволила также определить вклады в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe : изотропный вклад H_{is} (см. рис. 42 – 43) и анизотропный вклад H_{an} (рис. 44 – 45). Напомним, что в рамках модели ПСМС изотропные вклады предполагались различными для парциальных спектров, соответствующих атомам железа с различным катионным окружением, а анизотропные, ввиду их малости, принимались равными (см. п. 2.3.2). Изотропный вклад H_{is} обусловлен преимущественно контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа [34]. На рисунках 42 и 43 хорошо видно, что появление атома Ni в ближайшем окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле на 10 – 20 кЭ, причем это изменение увеличивается с ростом температуры. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в [32] для замещений в феррите BiFeO_3 атомов Fe на атомы Sc или Mn.

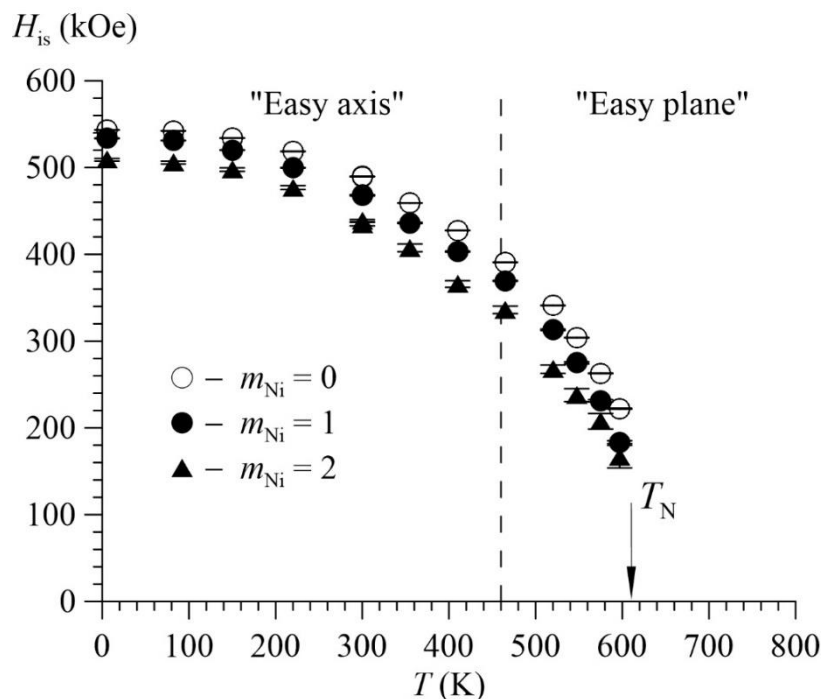


Рисунок 42 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

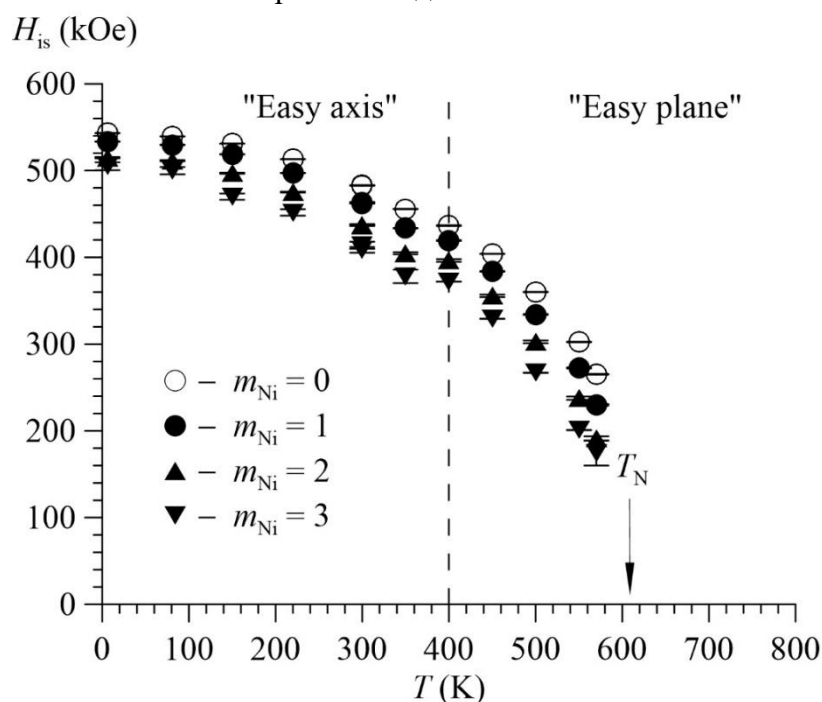


Рисунок 43 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

Анизотропный вклад $H_{\text{ан}}$ связан с магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами окружающих

атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома [34].

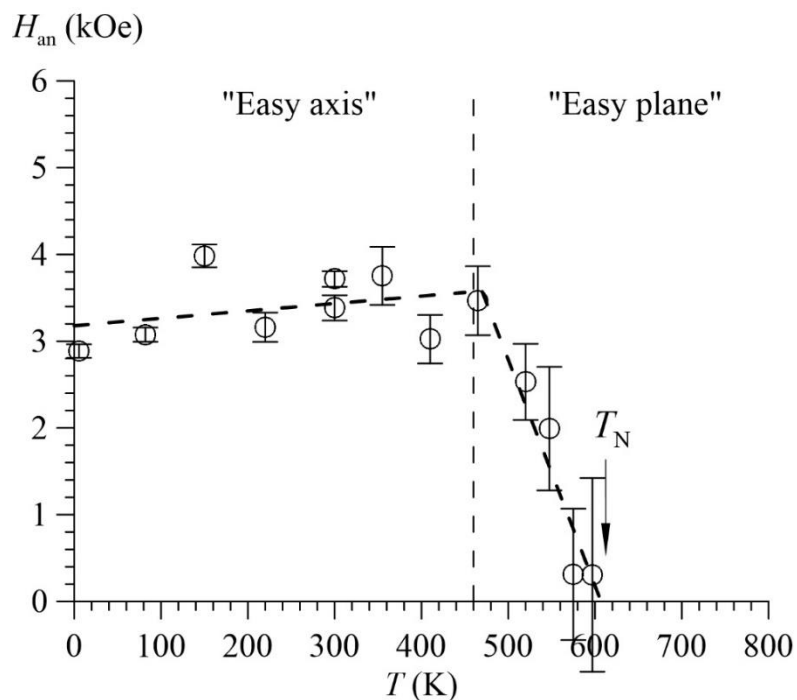


Рисунок 44 – Температурная зависимость анизотропного H_{an} вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

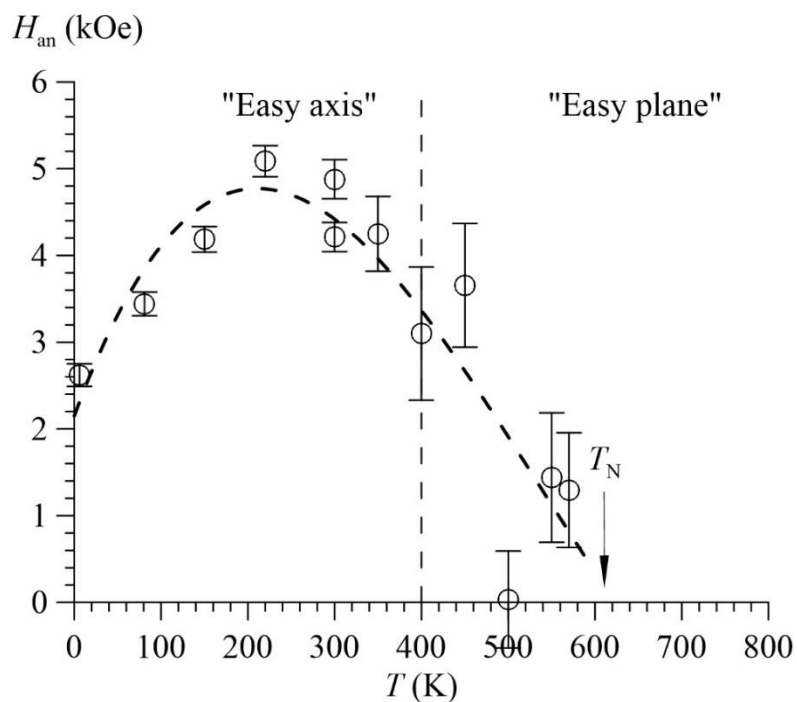


Рисунок 45 – Температурная зависимость анизотропного H_{an} вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

Для $x = 0.05$ этот вклад медленно возрастает с повышением температуры до ~ 460 К, а затем резко убывает, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля $T_N = 611.8$ К (см. табл. 2). Для образца с $x = 0.10$ температурная зависимость анизотропного вклада оказалась более плавной, с большим максимальным значением, хотя и сходной по поведению: монотонное увеличение, затем убывание до нуля при приближении к $T_N = 608.1$ К.

ВЫВОДЫ

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследована пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) и сверхтонкие взаимодействия (СТВ) ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$). Исследования проводились в широкой области температур (5 – 740 K), включающей температуры магнитного упорядочения.

В структуре исследованных ферритов зафиксировано появление атомов железа с 0, 1, 2 для $x = 0.05$ и 0, 1, 2 и 3 для $x = 0.10$ атомами никеля в ближайшем катионном окружении. При этом показано, что примесные атомы Ni распределены по позициям атомов Fe в структуре BiFeO_3 случайным образом.

В результате восстановления распределений сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров получены температурные зависимости их средних значений. Установлены линейные корреляции сверхтонких параметров спектров, обусловленные особенностями ПСМС.

Обработка температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках моделей спиновых волн и гипотезы подобия позволила определить сверхтонкие магнитные поля при $T \rightarrow 0$, температуры Нееля, параметры и критические индексы моделей.

Установлено, что при температурах ниже температуры Нееля образуется несоразмерная ангармоническая ПСМС циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением.

Проведена обработка мессбауэровских спектров исследуемых ферритов в рамках модели ПСМС. В температурном интервале существования ПСМС определен параметр ангармонизма, получены температурные зависимости изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe .

Изотропный вклад с увеличением температуры монотонно убывает, что связано с уменьшением среднего значения магнитного момента атома железа.

При этом анизотропный вклад с повышением температуры сначала возрастает, а затем убывает, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля.

Установлено, что замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле на 10 – 20 кЭ и не оказывает существенного влияния на другие параметры спектра: анизотропный вклад, квадрупольное смещение и сдвиг мессбауэровской линии.

Замещение атомов Fe на атомы Ni в мультиферроике BiFeO_3 приводит в области низких температур к увеличению параметра ангармонизма на ~ 0.4 .

В области температур 400 – 460 К происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость». С увеличением температуры наблюдалось уменьшение параметра ангармонизма ПСМС до нуля при ~ 460 К для $x = 0.05$ и ~ 400 К для $x = 0.10$, при дальнейшем увеличении температуры параметр ангармонизма увеличивается.

В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe в дебаевском приближении по температурным зависимостям сдвига мессбауэровской линии определены эффективные температуры Дебая: 433 ± 13 К для $x = 0.05$ и 476 ± 10 К для $x = 0.10$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована эффективность мессбауэровской спектроскопии как метода исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких взаимодействий (СТВ) в мультиферроиках. Обработка и анализ мессбауэровских спектров методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволили получить новую информацию о влиянии замещения атомов Fe атомами Ni в структуре BiFeO_3 на параметры СТВ и ПСМС. Хорошее согласование значений физических величин, полученных независимо различными методами обработки и анализа мессбауэровских спектров, свидетельствует о корректности используемой модели ПСМС. Благодаря применению мессбауэровской спектроскопии с использованием современных методов обработки и анализа спектров впервые удалось получить температурные зависимости параметра ангармонизма ПСМС и обнаружить смену типа магнитной анизотропии в исследованных Ni-замещенных ферритах BiFeO_3 , что представляет большой научно-исследовательский интерес.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ChangChun Chen, ChuanFu Yu, ZhongHai Tang, ZhiXuan Liu and YiLin Yan. Study on the ferroelectric and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ polycrystalline ceramics dependence on the Mn content. // Journal of Ceramic Processing Research, 2014, Vol. 15, No. 6, pp. 424-427.
2. Zhang Ning, Wei Qinhu, Qin Laishun, Chen Da, Chen Zhi, Niu Feng, Wang Jiangying, Huang Yuexiang. Crystal Structure, Magnetic and Optical Properties of Mn-Doped BiFeO_3 by Hydrothermal Synthesis. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 17, No. 1, 2017, pp. 544-549(6).
3. H. Béa and P. Paruch. // Nature Materials 8, 168–169 (2009).
4. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 . // J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) 1931-40.
5. J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James // 1970 Solid St. Commun. 8 1073-4.
6. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.J. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C 15, 4835, 1982.
7. V.A. Khomchenko, M. Kopcewicz, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, J.M. Vieira, A.L. Kholkin. J. Phys. D 41, 102003 (2008).
8. V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, M.I. Kovetskaya, M. Kopcewicz, J.A. Paixao Effect of Mn substitution on crystal structure and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ multiferroics. // J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 045302.
9. V.A. Khomchenko, L.C.J. Pereira, J.A. Paixao. J. Appl. Phys. 115, 034102 (2014).
10. J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. // J. Phys. Chem. Solids 1971. Vol. 32, pp. 1315-1320.
11. J D Bucci, B K Robertson, W J James. // 1972 J. Appl. Crystallogr. 5 187-91.

12. A.J. Jacobson and B.E.F. Fender. A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO_3 . // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 8, 1975.
13. F. Kubel, H. Schmid. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3 . // *Acta Cryst.* (1990). B46, 698-702.
14. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты. // *УФН*, 2009, т. 179, № 8, стр. 897-904.
15. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144 (1995) 167-168.
16. Tehranchi M.-M., Kubrakov, Zvezdin A.K. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. // *Ferroelectrics*. 1997, Vol. 204, pp. 181- 188.
17. А.Г. Жданов, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Т.Б. Косых, D. Viehland. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоизмерная – соизмерная фаза» в мультиферроике типа BiFeO_3 . // *Физика твердого тела*, 2006, т. 48, вып. 1, стр. 83-89.
18. Y. A. Chaudhari, C. M. Mahajan, P. P. Jagtap, S. T. Bendre // *Journal of Advanced Ceramics* 2013, 2(2): 135–140.
19. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll // *APPLIED PHYSICS LETTERS* 86, 062903 (2005).
20. Y. J. Yoo, J. S. Hwang, Y. P. Lee, J. S. Park, J.-H. Kang, J. Kim, B. W. Lee, M. S. Seo // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 114, 163902 (2013).
21. G. N Sharma, S. Dutta, S. K. Singh, R. Chatterjee // *Mater. Res. Express* 3 (2016) 106202
22. Biran A. Mossbauer measurements of BiFeO_3 and $\text{BiFeO}_3\text{-PbZrO}_3$ systems. // *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 1971, Vol. 32, pp.327-374
23. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A. On the mossbauer parameters of BiFeO_3 . // *Solid State Commun.* 18 (1976) 645.
24. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A., Robbrecht G. On the magnetic properties of the basic compounds in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$ system. // *Physica* 86-88B+C (1977) 919.

25. Blaauw C., Van derWoude F., Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . // J. Phys C: Solid State Phys. 6 (1973) 1422.
26. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I. Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mossbauer studies. // Solid State Communications. 2006. V. 140. P. 359–363.
27. 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.
28. D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, D.M. Phase, N. Lakshmi, S.K. Deshpande and A.M. Awasthi. Study of the effect of Mn doping on the BiFeO_3 system. // J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 136202.
29. P. Mandal, Shridevi S. Bhat, Y. Sundarayya, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, V. Caignaert, B. Raveau and E. Suard. Structure and complex magnetic behavior of disordered perovskite $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$. // RSC Advances, 2012, 2, 292–297.
30. D. Delmonte, F. Mezzadri, C. Pernechele, G. Calestani, G. Spina, M. Lantieri. Thermally activated magnetization reversal in bulk $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. // PHYSICAL REVIEW B 88, 014431, 2013.
31. Iana S. Glazkova, Alexey A. Belik, Alexey V. Sobolev, and Igor A. Presniakov. ^{57}Fe Mössbauer Investigation of Multiferroics $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ and $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. // Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2014 AIP Conf. Proc. 1622, pp. 109-113.
32. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Гапочка А.М., Киселева Т.Ю., Комаров А.Е., Шатохин М.С., Макарова А.О. Пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$. // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 1. с. 102–107.
33. В.С. Покатилов 1, В.С. Русаков 2, А.С. Сигов 1, А.А. Белик. Исследование мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) методом эффекта Мессбауэра // Физика твердого тела, 2017, том 59, вып. 8. с. 1535–1541.

34. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии/ Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. 292 с.
35. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conference Proceedings 1622, 40-49 (2014).
36. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир. 1973. 425 с.
37. H. Keller and I. M. Savic. Mossbauer studies of the static and dynamic critical behavior of the layered antiferromagnets RbFeF_4 and KFeF_4 // PHYSICAL REVIEW B VOLUME 28 (1983).
38. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с.
39. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. - М.: Мир. 1968. 271 с.
40. Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Pyatakov A.P. Temperature Mössbauer study of the spatial spin-modulated structure in the multiferroic BiFeO_3 . // Moscow International Symposium on Magnetism, MISM 2017. Book of Abstracts (2017) p. 914.