

Локальные состояния ионов железа в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

© В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2008 г.)

Исследованы перовскиты $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9, 1.0$) методом эффекта Мёссбауэра при 295 и 87 К. Пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) в перовскитах BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ приводит к специфическому распределению сверхтонких полей $P(B)$ с двумя пиками. Замещение Bi на La в количестве $x = 0.2$ разрушает ПСМС. Измерены концентрационные зависимости сверхтонких полей (B), изомерных (ϵ) и квадрупольных (δ) сдвигов. Ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Определены локальные магнитные моменты $\mu(\text{Fe})$ на ионах Fe^{3+} .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-02-16636-а).

PACS: 76.80.+y, 75.80.+q

1. Введение

В настоящее время многих исследователей привлекают различные ферроэлектрические/ферромагнитные материалы (их называют мультиферроиками) как с фундаментальной, так и с практической стороны. Перовскиты, принадлежащие к этому классу веществ, представляют собой интересный объект для исследований магнитоэлектрического эффекта [1,2]. Эти материалы также рассматриваются как перспективные для создания разных приборов, например различных устройств памяти, использующих одновременно ферроэлектрические и ферромагнитные свойства. BiFeO_3 принадлежит к классу перовскитов и имеет дальнее антиферромагнитное ($T_N = 640$ К) и ферроэлектрическое ($T_C = 1083$ К) упорядочение [1]. Высокие значения T_N и T_C определяют привлекательность материала в контексте поиска новых веществ с высокими значениями электрической (P_0) и магнитной (M_0) поляризации при комнатной температуре. Однако эти параметры при комнатной температуре в BiFeO_3 остаются низкими; так, например, $P_0 \leq 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [1]. BiFeO_3 имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пространственная группа $R3c$). Методом нейтронографии в BiFeO_3 была обнаружена пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с периодом модуляции $\lambda = 620 \text{ \AA}$, несоизмеримым с кристаллической решеткой [3]. Низкие значения P_0 и M_0 в BiFeO_3 обусловлены тем, что пространственная спин-модулированная структура усредняет линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанную намагниченность [4]. Как отмечается в [4], разрушение ПСМС в соединении BiFeO_3 должно приводить к появлению магнитоэлектрического эффекта и спонтанной намагниченности. Этот эффект наблюдается, например, при высоком магнитном поле $H \approx 200$ кОе [5], изменении кристаллической решетки при замещении трехвалентных ионов Bi трех- или двухвалентными ионами редкоземельных ионов (см., например, [5]), а также в тонких пленочных мате-

риалах на основе BiFeO_3 [6,7]. Причем в последнем случае в тонких эпитаксиальных пленках BiFeO_3 с псевдотетрагональной структурой была получена электрическая поляризация с рекордно высоким значением $P_0 \approx 50\text{--}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Важными методами исследования и поиска перовскитов на основе феррита BiFeO_3 являются экспериментальные методы, которые позволяют обнаруживать ПСМС, ее разрушение при замещении ионов висмута или железа, изменении кристаллической структуры. Кроме нейтронографии к таким методам относятся методы сверхтонких взаимодействий (метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), эффекта Мёссбауэра и др.).

В перовските BiFeO_3 магнитные моменты ионов трехвалентного железа, которые упорядочены антиферромагнитно по G -типу, вращаются в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости, причем вектор распространения модулированной волны совпадает с осью c [3]. Существование ПСМС в BiFeO_3 было подтверждено методом ЯМР [8]. Спектр ЯМР для ПСМС специфический, он состоит из симметричной (или несимметричной) линии из двух максимумов (при значениях сверхтонких полей (СТП) B_{\parallel} и B_{\perp} или резонансных частот ν_{\parallel} и ν_{\perp}), разделенных плато. Для спектра ЯМР поля B_{\parallel} и B_{\perp} — это СТП на ядрах ^{57}Fe для направлений спинов в плоскости циклоиды, параллельно и перпендикулярно вектору распространения волны [8]. Исследования BiFeO_3 методом Мёссбауэра были выполнены в ряде работ [9–12], в которых существование ПСМС и ее влияние на параметры сверхтонких взаимодействий не рассматривались.

В настоящей работе исследовались локальные валентные и магнитные состояния ионов железа в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9, 1.0$) методом эффекта Мёссбауэра. В [3,13,14] были выполнены нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структуры соединений BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$. Методом ЯМР изучалась система перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0\text{--}1$) в [15]. ПСМС была

обнаружена и в соединении $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$. Было также установлено, что замещение Bi на La при $x = 0.2$ разрушает ПСМС. Спектр ЯМР этого соединения имел форму, характерную для коллинеарной спиновой структуры.

Два пика в спектре ЯМР в BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ должны также соответствовать распределению сверхтонких полей с двумя пиками при B_{\parallel} и B_{\perp} или двум секстетам в спектре эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe . Так как разрешающая способность в методе ЯМР выше, чем в методе эффекта Мёссбауэра, а разница между пиками в BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ в спектре ЯМР ≤ 7 кОе, методом эффекта Мёссбауэра без учета данных ЯМР трудно получить корректную информацию о параметрах сверхтонких взаимодействий в перовскитах BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, а также в других перовскитах системы на основе BiFeO_3 .

Цель работы — изучение области существования ПСМС, локальных валентных и магнитных состояний ионов Fe в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-1$) методом Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe .

2. Экспериментальные образцы и метод исследования

Образцы перовскитов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9$ и 1.0) изготавливались на воздухе методом обычной твердотельной керамической технологии [1]. Соответствующие количества сухих порошков Bi_2O_3 , LaCO_3 и Fe_2O_3 с чистотой не хуже 99.5% в необходимых количествах смешивались, перетирались и прессовались в таблетки. При синтезе окись Fe_2O_3 обогащалась стабильным изотопом ^{57}Fe (количество $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ составляло 10%). Образцы синтезировались в области температур 800–960°C с промежуточными размельчением и прессованием порошка в таблетки. Время промежуточных отжига составляло 3–6 ч. Окончательный отжиг проводился при 800°C в течение 3 ч, затем следовало быстрое охлаждение образцов на воздухе. Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгенографии. Образцы были однофазными. Отсутствие других кристаллических фаз в исследуемых образцах было подтверждено также мёссбауэровскими измерениями. Структура образцов составов $x = 0$ и 0.1 была ромбоэдрической с параметрами: $a = 3.969 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.48^\circ$ ($x = 0$), $a = 3.956 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.51^\circ$ ($x = 0.1$). Структура образцов при $x = 0.2-1.0$ была ромбической с параметрами решетки: $a = 5.596 \text{ \AA}$, $b = 5.619 \text{ \AA}$ и $c = 7.902 \text{ \AA}$ при $x = 0.2$; $a = 5.547 \text{ \AA}$, $b = 5.575 \text{ \AA}$ и $c = 7.864 \text{ \AA}$ при $x = 0.61$; $a = 5.544 \text{ \AA}$, $b = 5.562 \text{ \AA}$ и $c = 7.853 \text{ \AA}$ при $x = 0.9$; $a = 5.549 \text{ \AA}$, $b = 5.564 \text{ \AA}$ и $c = 7.859 \text{ \AA}$ при $x = 1.0$. Эти данные согласуются с результатами работы [15].

Измерения эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре и 87 К были выполнены в

геометрии поглощения с использованием источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ и спектрометра MS1104em (НИИ физики, Ростов-на-Дону). Обработка спектров проводилась по программам DISTRI-M (для восстановления функции распределения сверхтонких полей) и SPECTR (для модельной расшифровки мёссбауэровских спектров) [16].

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1–3 приводятся мёссбауэровские спектры при 295 и 87 К для соединений системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и результаты их модельной расшифровки по программе SPECTR (рис. 1) и DISTRI-M (рис. 2 и 3). Экспе-

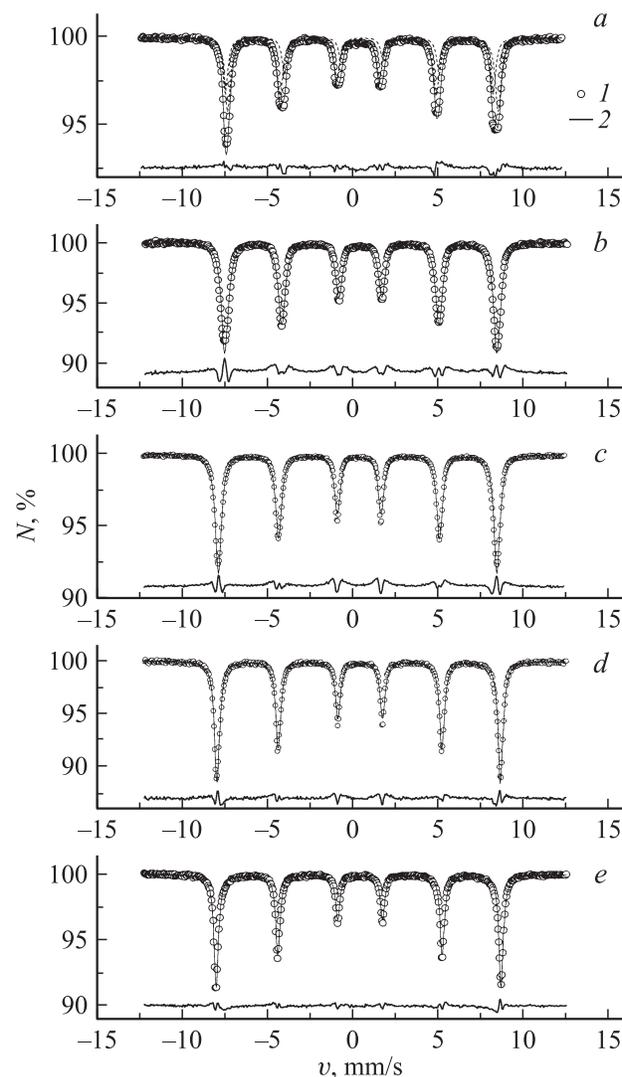


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры (экспериментальные точки 1) при комнатной температуре и результаты их модельной расшифровки по программе SPECTR (линии 2, проходящие через экспериментальные точки) для соединений BiFeO_3 (a), $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ (b), $\text{Bi}_{0.39}\text{La}_{0.61}\text{FeO}_3$ (c), $\text{Bi}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$ (d) и LaFeO_3 (e). Внизу показаны разности между экспериментальными и модельными спектрами.

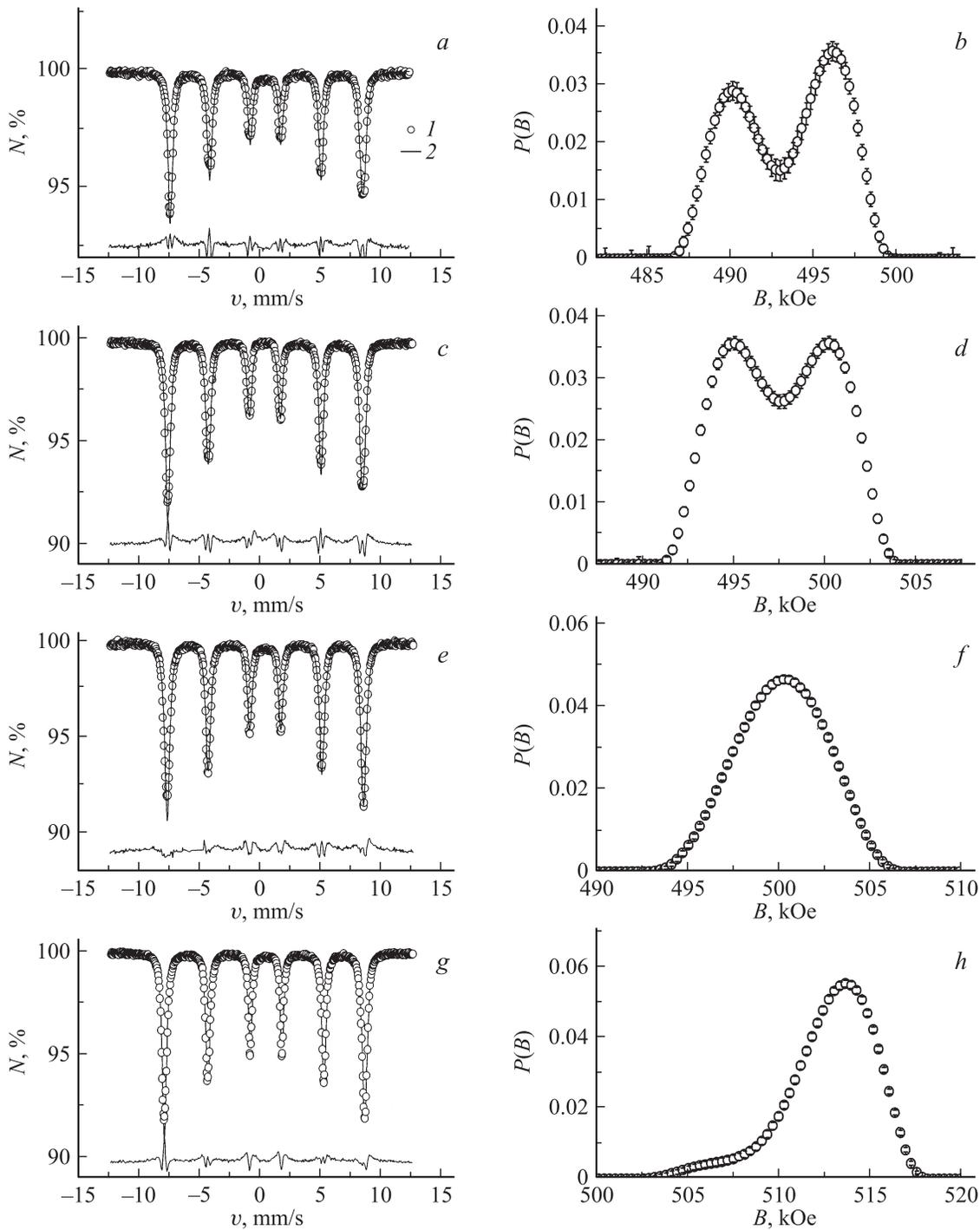


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры (экспериментальные точки 1 на частях *a, c, e, g*) при комнатной температуре и результат восстановления распределений сверхтонких полей $P(B)$ по программе DISTRI (*b, d, f, h*) для соединений BiFe_3O (*a, b*), $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (*c, d*), $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ (*e, f*), $\text{Bi}_{0.39}\text{La}_{0.61}\text{FeO}_3$ (*g, h*). Модельные мёссбауэровские спектры показаны на частях *a, c, e, g* линиями 2. Под мёссбауэровскими спектрами приводятся разности между экспериментальными и модельными спектрами.

риментальные мёссбауэровские спектры узкие, но, согласно данным ЯМР, в соединениях, содержащих $x = 0$ и 0.1 , спектры ЯМР содержат распределения СТП с двумя максимумами при B_{\perp} и B_{\parallel} ($B_{\perp} < B_{\parallel}$). Для определения параметров сверхтонких взаимодействий (сверхтонких полей B , изомерных δ и квадрупольных ϵ сдвигов)

по программе SPECTR значения СТП B_{\perp} и B_{\parallel} на ядрах ^{57}Fe для составов $x = 0$ и 0.1 при 295 и 87 K были взяты из данных ЯМР [17]. При модельной расшифровке мёссбауэровских спектров для составов $x = 0$ и 0.1 значения СТП B_{\perp} и B_{\parallel} фиксировались, а изомерных и квадрупольных сдвигов варьировались. Для других составов

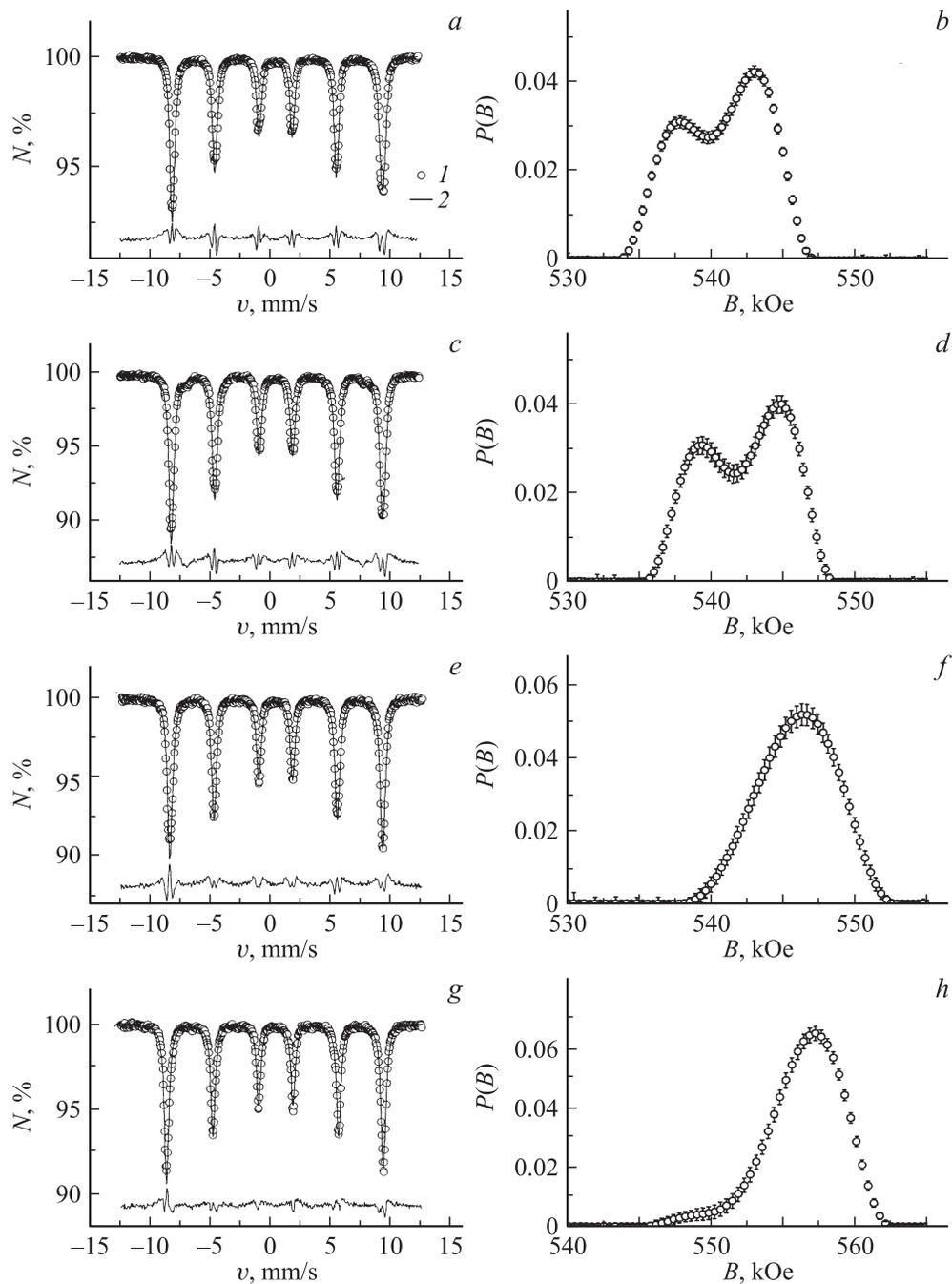


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры (экспериментальные точки 1 на частях *a, c, e, g*) при 87 К и результат восстановления распределений сверхтонких полей $P(B)$ по программе DISTRI (*b, d, f, h*) для соединений BiFe_3O (*a, b*), $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (*c, d*), $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ (*e, f*), $\text{Bi}_{0.39}\text{La}_{0.61}\text{FeO}_3$ (*g, h*). Модельные мёссбауэровские спектры показаны на частях *a, c, e, g* линиями 2. Под мёссбауэровскими спектрами приводятся разности между экспериментальными и модельными спектрами.

все сверхтонкие параметры варьировались. Значения сверхтонких параметров, полученные в рамках этих двух программ, в пределах ошибок совпадают. Для составов $x = 0$ и 0.1 значения изомерных сдвигов (δ_{\parallel} и δ_{\perp}) для ионов железа, магнитные моменты которых параллельны и перпендикулярны направлению распространения циклоиды соответственно, при комнатной температуре лежат в пределах 0.383–0.401 mm/s. Таким образом,

ионы железа находятся в трехвалентном состоянии Fe^{3+} . Значения квадрупольных сдвигов (ε_{\parallel} и ε_{\perp}) для этих же ионов железа в рассматриваемых перовскитах значительно различаются, что указывает на распределение ε по циклоиде; например, при 293 К для $x = 0$ $\varepsilon_{\perp} = -0.107 \pm 0.002$ mm/s и $\varepsilon_{\parallel} = 0.218 \pm 0.002$ mm/s, а для $x = 0.1$ $\varepsilon_{\perp} = -0.104$ mm/s и $\varepsilon_{\parallel} = 0.220$ mm/s.

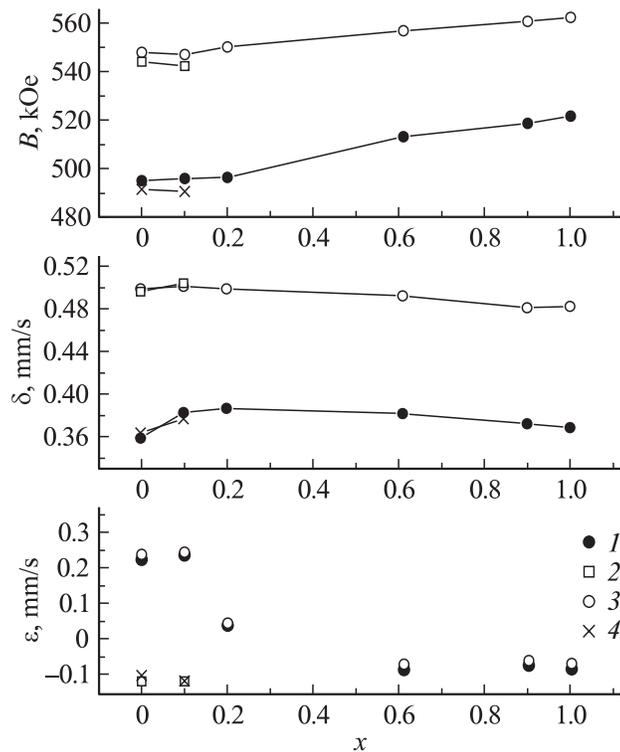


Рис. 4. Концентрационные зависимости сверхтонких полей B , изомерных δ и квадрупольных ϵ сдвигов в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при 295 (1, 2) и 87 К (3, 4). Экспериментальные точки (1, 3) и (2, 4) отвечают состояниям ионов железа, магнитные моменты которых перпендикулярны и параллельны соответственно оси циклоиды. Погрешности экспериментальных измерений B , δ и ϵ находятся в пределах размеров экспериментальных точек.

Распределение квадрупольных сдвигов ϵ , разница в значениях и знаках ϵ обусловлены вариациями угла между главными осями тензора градиента электрического поля и направлением спина. Отношение $\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}$ близко к величине -2 ; это подтверждает, что угол градиентом электрического поля и легкой осью намагничивания составляет 0 и 90° для двух положений спинов в максимумах спектра. Эти данные говорят в пользу существования ПСМС в $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ и 0.1 . Для других составов модельная расшифровка мёссбауэровских спектров проведена с помощью программы SPECTR в предположении наличия одного зеемановского секстета. В результате модельной расшифровки спектров были получены значения B , δ и ϵ при комнатной температуре и 87 К, и эти данные представлены на рис. 4.

На рис. 2, *a-d* и 3, *a-d* приведены мёссбауэровские спектры и восстановленные функции распределения СТП $P(B)$ для BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ при 295 и 87 К. Как видно из рис. 2, *b, d* распределения $P(B)$ практически совпадают по форме со спектрами ЯМР и диапазону СТП (резонансных частот для ЯМР), полученных для рассматриваемых составов при 77 и 300 К [8,15]. Так как разрешение в мёссбауэровской спектроскопии

несколько ниже, чем в методе ЯМР, пики в максимумах распределений $P(B)$ на рис. 2, *b, d* и 3, *b, d* слегка уширены (максимумы распределений $P(B)$ не имеют форму острых пиков, как в спектрах ЯМР) из-за усреднения распределения полей B в области максимумов, но значения B_{\parallel} и B_{\perp} в пределах ошибки, разность между этими полями $\Delta = B_{\parallel} - B_{\perp}$ и ширина распределения $\Delta P(B)$ совпадают с СТП B_{\parallel} и B_{\perp} , $\Delta = B_{\parallel} - B_{\perp}$ и $\Delta P(B)$ в спектрах ЯМР [8,15]. Заметим, что в перовскитах BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ распределение квадрупольных сдвигов $P(\epsilon)$ по циклоиде с разными по величине и знаку значениями ϵ в максимумах $P(\epsilon)$ также обуславливает разрешение максимумов в распределении $P(B)$, восстановленных из экспериментальных мёссбауэровских спектров. При 77 К разность ΔB между максимумами СТП в спектре ЯМР для BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ составляет $\Delta B = 5.5 - 6.5$ кОе [8,15], причем в этой же области лежат значения ΔB распределений $P(B)$, восстановленных из мёссбауэровских спектров (при 87 К).

Рассмотрим экспериментальные мёссбауэровские и ЯМР-данные для перовскита $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$. Спектр ЯМР уже не содержит острых пиков и плато, которые наблюдались в BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, и имеет форму спектра для однородной спиновой структуры, т.е. при замещении ионов висмута ионами лантана при $x = 0.2$ ПСМС разрушилась [15]. Ширина распределений резонансных частот спектра ЯМР для соединения $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ при 77 К составляет $\Delta\nu = 0.85$ МГц или 6.2 кОе [15]. На рис. 2, *b* и 3, *b* приведены распределения СТП $P(B)$, восстановленные из мёссбауэровских спектров, для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$. Форма и диапазон полей в распределении $P(B)$ совпадают с формой и диапазоном спектра ЯМР для $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$. Таким образом, мёссбауэровские исследования перовскита $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ также подтверждают отсутствие ПСМС в этом соединении. Среднее значение СТП при комнатной температуре в указанном соединении равно $B_{\text{av}}^s = 497.5 \pm 1.5$ кОе из результатов модельной расшифровки экспериментальных спектров и $B_{\text{av}}^d = 500.2 \pm 1.2$ кОе из восстановленных распределений $P(B)$, а при 87 К эти СТП соответственно равны $B_{\text{av}}^s = 543.6 \pm 2.2$ кОе и $B_{\text{av}}^d = 545.7 \pm 1.1$ кОе. Изомерные сдвиги δ в перовските $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$, полученные с помощью указанных способов обработки мёссбауэровских спектров, в пределах ошибки равны $\delta_{\text{av}} = 0.387 \pm 0.009$ мм/с при комнатной температуре и $\delta = 0.497 \pm 0.007$ мм/с при 87 К. Квадрупольные сдвиги в этом перовските в пределах ошибки были равны: $\epsilon_{\text{av}} = 0.021 \pm 0.002$ мм/с при комнатной температуре и 0.024 ± 0.003 мм/с при 87 К.

В [15] не удалось обнаружить спектр ЯМР на ядрах ^{57}Fe в перовските $\text{Bi}_{0.39}\text{La}_{0.61}\text{FeO}_3$. Авторы работы предположили, что этот эффект обусловлен размытием спектра ЯМР из-за большой неоднородности локальных СТП в области промежуточных ромбических фаз при $x = 0.61$. Однако из рис. 1, *c* видно, что линии секстета мёссбауэровского спектра на ядрах ^{57}Fe в

этом соединении узкие. Распределения СТП $P(B)$ для $\text{Bi}_{0.39}\text{La}_{0.61}\text{FeO}_3$ приведены на рис. 2, *h* и 3, *h*. Распределение $P(B)$ имеет слегка асимметричную форму. СТП в максимуме распределения $P(B)$ равно $B_m = 512.7 \pm 0.9$ кОе при комнатной температуре и 557.2 ± 1.1 кОе при 87 К. Ширина распределения СТП $\Delta P(B)$ при указанных температурах соответственно равна 5.1 ± 0.3 и 5.9 ± 0.3 кОе. В приближении линейной корреляции между сверхтонкими параметрами были получены также распределения изомерных $P(\delta)$ и квадрупольных $P(\varepsilon)$ сдвигов для этого соединения. Максимумы распределения $P(\delta)$ и $P(\varepsilon)$ лежат при $\delta_m = 0.392 \pm 0.022$ мм/с и $\varepsilon_m = -0.040 \pm 0.024$ мм/с при комнатной температуре и $\delta_m = 0.492 \pm 0.018$ мм/с, $\varepsilon_m = -0.033 \pm 0.018$ мм/с при 87 К. Ширины распределения изомерных $\Delta P(\delta)$ и квадрупольных сдвигов $\Delta P(\varepsilon)$ равны $\Delta P(\delta) = 0.054 \pm 0.022$ мм/с и $\Delta P(\varepsilon) = 0.082 \pm 0.022$ мм/с при комнатной температуре.

На рис. 1, *d, e* представлены мёссбауэровские экспериментальные спектры и результаты их модельной расшивки (по программе SPECTR) при комнатной температуре в перовскитах $\text{Bi}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$ и LaFeO_3 . Мёссбауэровские линии узкие и симметричные. При комнатной температуре параметры сверхтонких взаимодействий, полученные из модельной расшивки, равны $B_m = 519.0$ кОе, $\delta_m = 0.379$ мм/с и $\varepsilon_m = -0.028$ мм/с, $\Delta P(\varepsilon) = 0.112$ мм/с. Для соединения LaFeO_3 распределения сверхтонких параметров имели симметричную форму, а параметры сверхтонких взаимодействий приведены на рис. 4 и согласуются с данными работы [17].

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости СТП B , изомерных δ и квадрупольных ε сдвигов в системе перовскитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при 295 и 87 К. Для $x = 0$ и 0.1 СТП и квадрупольные сдвиги расщеплены на два значения для двух состояний ионов железа, магнитные моменты которых перпендикулярны и параллельны направлению распространения ПСМС. Мёссбауэровские спектры для составов $x = 0.2-1.0$ описываются одним секстетом и узкими распределениями сверхтонких параметров, одним состоянием ионов Fe. Значения изомерных сдвигов δ при комнатной температуре (относительно чистого железа) показывают, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

Природа СТП на ядрах ^{57}Fe в магнитоупорядоченных оксидах анализировалась во многих работах (см., например, [18–20]). СТП в оксидных магнитоупорядоченных веществах представляют в виде суммы трех вкладов

$$B = B_c + B_l + B_d, \quad (1)$$

где B_c , B_l и B_d соответствуют СТП Ферми-контактного, орбитального и дипольного взаимодействий соответственно. Поле B_c обусловлено поляризацией s -электронов внутренних замкнутых оболочек за счет обменного взаимодействия этих электронов с $3d$ -электронами ионов железа. Подробно этот вклад в СТП B рассмотрен в [18–20].

Вклад орбитального СТП равен нулю для ионов в s -состояниях, т.е. и для ионов Fe^{3+} . Для этих электронов полный орбитальный момент равен нулю. Сверхтонкие поля от различных электронов за счет орбитального движения компенсируют друг друга (см., например, [18–20]). Дипольный вклад также мал и обычно приводит к некоторому уширению резонансной линии ЯМР или спектра Мёссбауэра.

Итак, СТП на ядре железа в оксидных магнетиках определяется только поляризацией электронов заполненных оболочек за счет поляризации их спинов локальным магнитным моментом $\mu(\text{Fe})$ данного иона железа. СТП на ядрах ионов Fe в магнитоупорядоченных оксидах, в том числе и в рассматриваемых перовскитах, может быть представлено в виде

$$B(\text{Fe}) = P_c \mu(\text{Fe}), \quad (2)$$

где P_c — константа сверхтонкой связи, обусловленной поляризацией S -электронов внутренних заполненных оболочек, $\mu(\text{Fe})$ — магнитный момент иона железа, на ядре которого измерено СТП. Как было показано в [17,19], P_c в железе не зависит от электронной конфигурации, и оценка P_c давала значение $P_c \approx -110-130$ кОе на один неспаренный $3d$ -электрон.

Магнитный момент ионов железа Fe $\mu(\text{Fe})$ в соединении BiFeO_3 измерен методом нейтрографии в работе [3], причем $\mu(\text{Fe}) = 4.00 \mu_B$ при комнатной температуре и $4.35 \mu_B$ при 77 К. В [13,14] также были измерены магнитные моменты ионов железа в BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$ при комнатной температуре; значения $\mu(\text{Fe})$ оказались равными $\mu(\text{Fe}) = 3.70 \mu_B$ в BiFeO_3 , $3.79 \mu_B$ в $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$. Среднее СТП на ядрах ^{57}Fe в перовските BiFeO_3 равно $B_{av} = -493.8$ кОе при комнатной температуре. Как следует из рис. 4, СТП увеличивается при росте x , и, следовательно, должны увеличиваться локальные магнитные моменты на ионах Fe. Определим константу сверхтонкой связи P_c , используя формулу (2) и данные работ [3,13,14]. Константа P_c как отношение локального магнитного поля на ядрах ^{57}Fe к магнитному моменту $\mu(\text{Fe}) = 3.70 \mu_B$ равна $P_c = -133.5$ кОе/ μ_B . Если взять $\mu(\text{Fe}) = 4.0 \mu_B$, то $P_c = -124.1$ кОе/ μ_B . Магнитный момент ионов Fe^{3+} в перовските LaFeO_3 был измерен методом нейтрографии в [21] при 4.2 К; он равен $\mu(\text{Fe}) = 4.6 \pm 0.2 \mu_B$. Значение $T_N = 740$ К для перовскита LaFeO_3 [1] достаточно высокое, и величины СТП при 4.2 и 87 К будут почти равными. СТП в LaFeO_3 имеет величину $B = 562.0$ кОе при 87 К. В этом случае константа сверхтонкой связи P_c оценивается равной -122.2 кОе/ μ_B , что могло бы соответствовать магнитному моменту иона железа в BiFeO_3 $\mu(\text{Fe}) = 4.04 \mu_B$ при комнатной температуре, т.е. значению, измеренному в [3]. Как видно, константа P_c , полученная из эксперимента, хорошо согласуется с оценками P_c в [18–20].

Константа сверхтонкой связи P_c не зависит от температуры [18–20]. Используя константу сверхтонкой

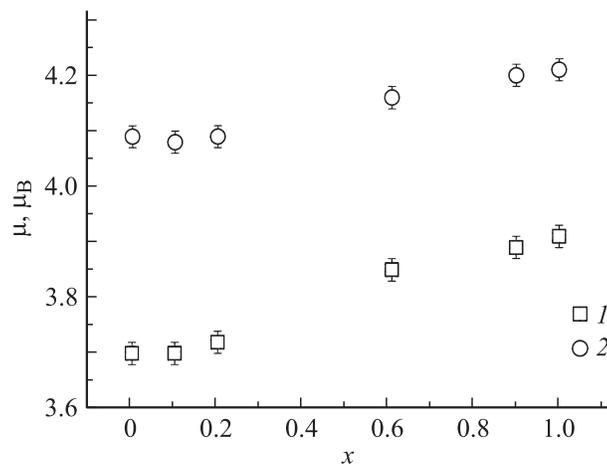


Рис. 5. Концентрационная зависимость магнитных моментов ионов Fe^{3+} в соединениях $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при комнатной температуре (1) и 87 К (2).

связи $P_c = -133.5 \text{ kOe}/\mu_B$ и экспериментальные значения СТП на ядрах ^{57}Fe , измеренные в настоящей работе (рис. 4), определим локальные магнитные моменты $\mu(\text{Fe})$ на ионах железа Fe^{3+} во всей области рассматриваемых перовскитов. На рис. 5 приводятся концентрационные зависимости $\mu(\text{Fe})$ при комнатной температуре и 87 К. Из этих зависимостей видно, что при замещении трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} трехвалентными ионами лантана La^{3+} $\mu(\text{Fe})$ растут от $3.70 \pm 0.04 \mu_B$ в BiFeO_3 до $3.91 \pm 0.04 \mu_B$ в LaFeO_3 при комнатной температуре.

Эффективный ионный радиус R трехвалентного висмута Bi^{3+} почти равен эффективному ионному радиусу трехвалентного лантана La^{3+} при одинаковом анионном окружении [22]; так, например, при координационном числе $N = 6$ $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.03 \text{ \AA}$ и $R(\text{La}^{3+}) = 1.032 \text{ \AA}$. Замещение трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} трехвалентными ионами лантана La^{3+} , имеющими почти равные эффективные ионные радиусы, не приводит к изменению объема элементарной ячейки [15], существенным изменениям от состава изомерных и квадрупольных сдвигов (рис. 4) в области существования ПСМС ($x = 0-1$) и в области $x = 0.2-1.0$. Однако СТП B на ядрах ^{57}Fe и локальные магнитные моменты трехвалентных ионов железа $\mu(\text{Fe})$ существенно растут при замещении ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} . Вероятно, это обусловлено тем, что при замещении ионов Bi^{3+} , имеющими внешнюю электронную оболочку из $6s^2 6p^3$ -электронов, ионами La^{3+} с внешней электронной оболочкой из $5d^1 6s^2$ -электронов в перовскиты $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ добавляется один d -электрон.

4. Заключение

Перовскиты $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9, 1.0$) исследованы методом эффекта Мёссбауэра при 295 и 87 К. Распределения СТП $P(B)$ для BiFeO_3 и

$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ имеют специфическую форму с двумя пиками, обусловленную пространственной спин-модулированной структурой. Замещение Bi на La в количестве $x = 0.2$ разрушает ПСМС. Оценена константа сверхтонкой связи между СТП и магнитным моментом ионов железа $P_c = -133.5 \text{ kOe}/\mu_B$ в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. Ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Определены локальные магнитные моменты $\mu(\text{Fe})$ на ионах Fe^{3+} и их концентрационная зависимость. При комнатной температуре магнитный момент ионов железа изменяется от $\mu(\text{Fe}) = 3.70 \pm 0.04 \mu_B$ в BiFeO_3 до $3.91 \pm 0.04 \mu_B$ в LaFeO_3 .

Список литературы

- [1] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. Сегнетомагнетики. Наука, М. (1982). С. 161.
- [2] А.М. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin. *Physica B* **211**, 327 (1995).
- [3] P. Fisher, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szimanski. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).
- [4] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **174**, 465 (2004).
- [5] Ю.Ф. Попов, А.М. Кадовцева, С.С. Крогов, Д.В. Белов, Г.П. Воробьев, П.Н. Махов, А.К. Звездин. *ФНТ* **27**, 649 (2001).
- [6] J. Wang, J.B. Neaton, H. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wutting, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [7] H. Uchida, R. Ueno, H. Nakaki, H. Funakubo, S. Koda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L 561 (2005).
- [8] A.V. Zalesky, A.A. Frolov, T.A. Khimich, A.A. Bush, V.S. Pokatilov, A.K. Zvezdin. *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
- [9] V.G. Bhide, M.S. Multani. *Solid State Commun.* **3**, 271 (1965).
- [10] К.П. Митрофанов, А.С. Висков, М.В. Плотникова, Ю.Н. Веневцев, В.С. Шпинель. *Бюл. АН СССР* **29**, 1865 (1965).
- [11] A. Biran, P.A. Montano, U. Simony. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 327 (1971).
- [12] C. Blaauw, F. van der Woude. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1422 (1973).
- [13] I. Sosnowska, R. Przenioslo, P. Fisher, V.A. Murashov. *J. Magn. Mater.* **160**, 384 (1996).
- [14] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Mater. Sci. Forum* **133-136**, 683 (1993).
- [15] А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш. *ФТТ* **45**, 134 (2003).
- [16] В.С. Русаков. Мёссбауэровская спектроскопия локально-неоднородных систем. Алматы (2000). 430 с.
- [17] T. Gibb. *J. Mater. Chem.* **4**, 1445 (1994).
- [18] R.E. Watson, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **123**, 20277 (1961).
- [19] M.V. Stearns. *Phys. Rev. B* **4**, 4081 (1971).
- [20] Г.А. Смоленский, В.В. Леманов, Г.М. Недлин, М.П. Петров, Р.В. Писарев. *Физика магнитных диэлектриков*. Наука, Л. (1974). С. 454.
- [21] T. Arima, Y. Tokura, J.B. Torrance. *Phys. Rev. B* **48**, 17096 (1993).
- [22] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).