

01,06

Мессбауэровские исследования пространственной спин-модулированной структуры и сверхтонких взаимодействий в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

© В.С. Покатилов¹, В.С. Русаков², А.С. Сигов¹, А.А. Белик³, М.Е. Мацнев², А.Е. Комаров²

¹ Московский технологический университет,
Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³ International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),
Tsukuba, Japan

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 10 августа 2016 г.)

В окончательной редакции 2 сентября 2016 г.)

Представлены результаты мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ в диапазоне температур 5.2–300 К. Объемные ромбоэдрические образцы получены методом твердотельного синтеза при высоком давлении. Анализ мессбауэровских спектров проводился в рамках модели пространственной несоразмерной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Получена информация о влиянии замещения катионов Fe катионами Cr на сверхтонкие параметры спектра: сдвиг и квадрупольное смещение мессбауэровской линии, изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое магнитное поле. Параметр ангармонизма m пространственной спин-модулированной структуры увеличивается почти в 1.7 раза при 5.2 К при допировании BiFeO_3 хромом. Из данных по m рассчитаны константы одноосной магнитной анизотропии и их температурные зависимости для чистого и допированного хромом BiFeO_3 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-01109а) и Минобрнауки РФ (госзадание № 2017/112 проект № 3.5859.2017/112).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44150.330

1. Введение

Материалы, которые одновременно обладают ферроэлектрическим и магнитным порядком, называемые мультиферроиками, привлекают большое внимание благодаря их многофункциональным приложениям при разработке новых приборов, а также в связи со значительным интересом к фундаментальным исследованиям природы их свойств [1,2]. Среди таких материалов BiFeO_3 со структурой перовскита (ABO_3) является одним из самых привлекательных, поскольку имеет относительно высокие температуры магнитного перехода (температуру Нееля $T_N = 640$ К) и сегнетоэлектрического перехода (температуру Кюри $T_C = 1100$ К) [1–3]. В феррите висмута методом магнитной нейтронографии высокого разрешения [4] обнаружена пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с большим периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, несоразмерным периоду кристаллической решетки. ПСМС в BiFeO_3 снижает магнитоэлектрический (МЭ) коэффициент и ограничивает практические приложения этого класса мультиферроиков. Подавление (или разрушение) ПСМС приводит к появлению линейного МЭ-эффекта и увеличивает намагниченность [5].

Улучшение электрических свойств и намагниченности при комнатной температуре обнаружено в нанострукту-

рах [6–8], пленках [9] ферритов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Улучшение магнитных и электрических свойств в таких образцах было получено как следствие различного типа дефектов, напряжений, примесей и других факторов [6–9].

Изучение влияния замещения катионов железа катионами хрома в объемных образцах мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ представляет значительный интерес. В объемных образцах, как правило, отсутствуют многие факторы, которые являются причиной изменения физических свойств, наблюдаемых в пленках и наноструктурах на основе BiFeO_3 , и которые маскируют истинные причины появления ангармонизма, подавления ПСМС, роста намагниченности, электрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта. При использовании стандартного метода твердотельного синтеза при нормальном давлении в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ синтезируются многофазные образцы. Однофазные объемные образцы в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ были получены твердотельным синтезом при высоких давлениях [10–12]. Как следует из работ [6–12], замещение катионов железа катионами хрома уменьшает параметры решеток, температуры магнитных переходов и увеличивает намагниченность.

Методом эффекта Мессбауэра образцы мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ были исследованы в [8,10]. Установлено, что катионы железа в объемных образцах нахо-

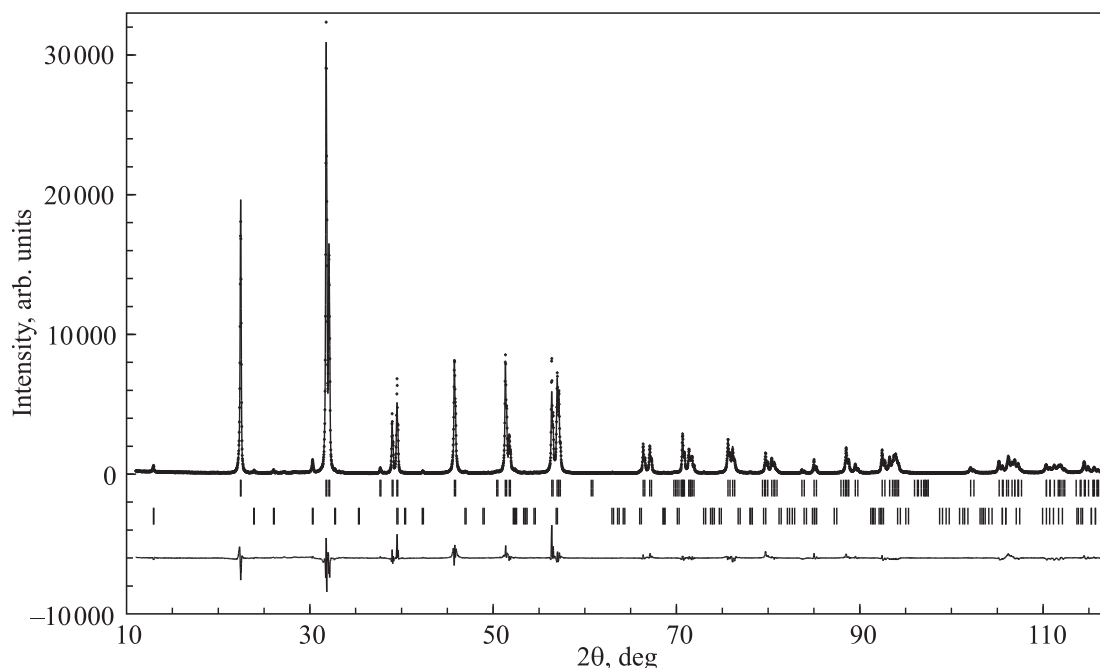


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного образца $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ при комнатной температуре. Точки — экспериментальные данные; линия, проходящая через эти точки, — вычисленная дифрактограмма; штрихи — брэгговские отражения для ромбоэдрической структуры (верхние штрихи) и примесной фазы (нижние штрихи); линия внизу — разность между экспериментальной и вычисленной дифрактограммами.

дятся в трехвалентном состоянии. Однако влияние примесей хрома на параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{57}Fe и ПСМС в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ не исследовалось.

В настоящей работе сообщается об исследовании влияния замещения катионов железа катионами хрома на кристаллическую структуру, локальные магнитные и валентные состояния катионов железа, а также параметры ПСМС методом эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в объемных образцах мультиферроика $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, полученных синтезом при высоких давлениях. Измерения проводились в области температур 5–300 К.

2. Образцы и методы измерений

Образцы мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ были приготовлены из стехиометрической смеси Bi_2O_3 (чистотой 99.9999%), Fe_2O_3 (99.999%), $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с 95.5% обогащением ^{57}Fe) и Cr_2O_3 (чистотой 99.99%). На начальном этапе смесь отжигалась при давлении 6 ГПа и температуре 1250 К в течение 1.5 h в герметичных золотых капсулах. Затем проводился гомогенизирующий отжиг при $T = 800$ К в течение 2 h. После температурного отжига образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Синтез был проведен в Международном центре наноархитектоники материалов при Национальном институте науки материалов в Японии. Данные рентгеновской дифракции получены при комнатной температуре на дифрактометре RIGAKU Ultima III.

Съемка осуществлялась в интервале углов дифракции $2\theta = 5\text{--}112^\circ$ с шагом 0.02° и временем регистрации 2–10 s на шаг (рис. 1).

Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника использовались ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Измерения проводились в интервале температур 5.2–300 К в гелиевом криостате замкнутого цикла SHI-850-5 производства JANIS RESEARCH и малогабаритном криогенном комплексе производства ВНИИФТРИ. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров был использован метод расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа, описанный в [13,14] и реализованный в программе SpectrRelax [15–17].

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведен рентгеновский дифракционный спектр образца $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. При комнатной температуре образец кристаллизуется в ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R\bar{3}c$. Параметры кристаллической решетки образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ равны $a = 5.57621$ Å,

$c = 13.8564 \text{ \AA}$. Эти данные находятся в согласии с работами [6–10]. Замещение части катионов железа катионами хрома в BiFeO_3 ($a = 5.5795(1) \text{ \AA}$ и $c = 13.8686(2) \text{ \AA}$) уменьшает параметры решетки. Этот эффект обусловлен тем, что эффективный радиус трехвалентного катиона хрома ($R(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$) значительно ниже эффективного радиуса трехвалентного катиона железа ($R(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$) [18]. В исследуемом образце было обнаружено небольшое количество примесной фазы $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а также следы фаз Fe_2O_3 и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Температура магнитного фазового перехода $T_N = 613.4 \pm 0.4 \text{ K}$ образца $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ определялась с помощью мессбауэровской спектроскопии методом температурного сканирования в области 300–650 K.

На рис. 2 в качестве примера представлены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ при температурах 5.2, 82 и 300 K. Основным вкладом в мессбауэровский спектр является асимметричный зеемановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. Резонансные линии в спектрах замещенного феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ оказались более уширенными, чем в спектре чистого феррита BiFeO_3 [15–17]. Парциальный спектр феррита во всех полученных спектрах обладает особенностями, связанными с наличием в нем положительной корреляции сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного смещения резонансных линий, вызванной вращением спина катиона Fe в несоразмерной ПСМС циклоидного типа и подробно рассмотренной в [15,16]. При ПСМС ориентация спина при перемещении вдоль направления спиновой модуляции меняется: изменяется угол ϑ между спином и осью симметрии, а следовательно, изменяются и значения $H_n(\vartheta)$ и $\varepsilon(\vartheta)$ [15,16].

Обработка мессбауэровских спектров образца $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, измеренных при 5–300 K, проведена в рамках модели ПСМС циклоидного типа [15,16]. Зависимость угла ϑ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре феррита висмута $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ от координаты x вдоль направления спиновой модуляции выбрана для положительного знака коэффициента одноосной магнитной анизотропии ($K_u > 0$) в виде уравнения [15]

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right), \quad (1)$$

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

Каждому значению угла $\vartheta(x)$ из диапазона изменения координаты $x \in [0, \lambda]$ соответствовала линия резонансного поглощения в виде зеемановского секстета со сдвигом δ , квадрупольными смещениями первого $\varepsilon(\vartheta)$ и

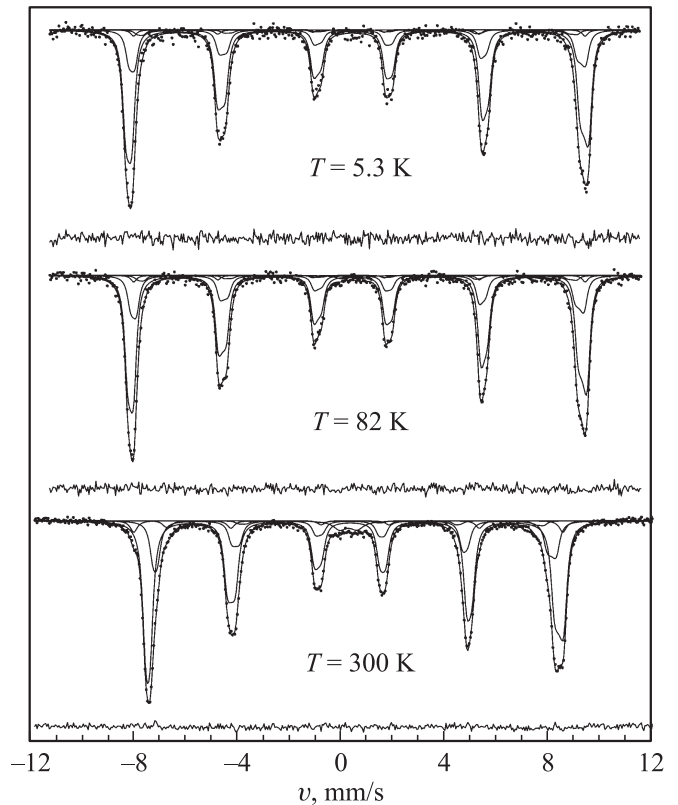


Рис. 2. Результат обработки в рамках модели ангармонической спиновой модуляции мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах ферритов $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, полученных при 5.3, 82 и 300 K.

второго $a_{\pm}(\vartheta)$ порядков малости в разложении по энергии квадрупольного взаимодействия, а также сверхтонкое магнитное поле (СТМП) $H_n(\vartheta)$. Детали алгоритма модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe для мультиферроиков на основе BiFeO_3 по программе SpectrRelax подробно изложены в работах [13–17].

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

При расшифровке мессбауэровских спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялся поиск оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия (δ — сдвиг зеемановского секстета, ε_{lat} — квадрупольное смещение, вызванное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро катионами, H_{is} — изотропный вклад в СТМП H_n , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s -электронами, поляризованными спином катиона, H_{an} — анизотропный вклад, обусловленный магнитным диполь-дипольным

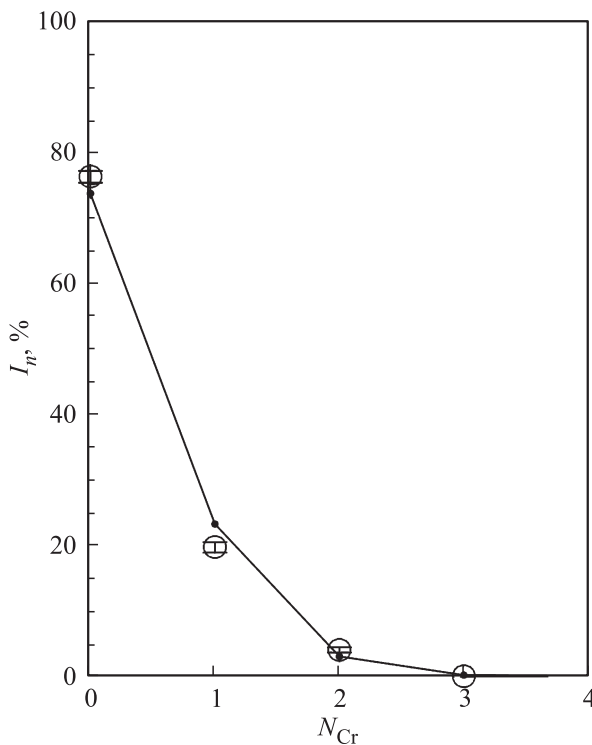


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ от числа N_{Cr} катионов Cr в ближайшем катионном окружении катиона Fe. Точки, соединенные линиями, — биномиальное распределение $P_6(N_{Cr})$ при 5.2 К.

взаимодействием с локализованными магнитными моментами катионов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами катионного остова собственного катиона) и параметра ангармонизма спиновой модуляции m .

Сдвиг линий δ , квадрупольные смещения ε_{lat} , анизотропные вклады H_{an} и параметры ангармонизма m для каждого парциального спектра принимались одинаковыми, а изотропные вклады H_{is} — разными. При поиске оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия (δ , ε_{lat} , H_{is} , H_{an}) и параметра ангармонизма спиновой волны m выдерживалось попарное равенство ширин I и интенсивностей I резонансных линий в секстеттах

$$\Gamma_1 = \Gamma_6, \Gamma_2 = \Gamma_5, \Gamma_3 = \Gamma_4$$

$$\text{и } I_1 = I_6, I_2 = I_5, I_3 = I_4.$$

На рис. 2 представлены результаты обработки мессбауэровских спектров с учетом двух слабоинтенсивных парциальных спектров примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (квадрупольный дублет) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (зеэмановский секстет). Как следует из рис. 2, модельные спектры хорошо согласуются с экспериментальными мессбауэровскими спектрами (нормированное значение функционала $\chi^2 = 1.0\text{--}1.2$ с учетом вкладов двух слабоинтенсивных парциальных спектров примесных фаз).

На рис. 3 приведена зависимость относительных интенсивностей парциальных спектров ядер ^{57}Fe в перовските $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ от числа N_{Cr} катионов Cr в ближайшем катионном окружении железа. Точки, соединенные линиями, соответствуют биномиальному распределению $P_6(N_{Cr})$. Таким образом, в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ катионы хрома случайно распределяются в решетке по позициям катионов железа.

В результате модельной расшифровки получены температурные зависимости изотропного вклада H_{is} в СТМП H_n для катионов ^{57}Fe с различным числом катионов Cr в ближайшем катионном окружении (рис. 4). Из рисунка видно, что изотропные вклады H_{is} при различном числе катионов хрома в ближайшем окружении катиона Fe различаются и с ростом температуры все эти вклады уменьшаются.

Замещение трехвалентного катиона железа трехвалентным катионом хрома в цепочках связи $\text{Fe}\text{--}6\text{O}\text{--}6(\text{Fe}/\text{Cr})$ существенно изменяет изотропный вклад на ядрах ^{57}Fe катионов железа. Замещение катиона Fe катионом Cr приводит к изменению поля H_{is} на $\Delta H_{\text{is}} \cong -13.9 \pm 0.8$ кОе при 5.2 К и -23.6 ± 0.3 кОе при 300 К. Дальнейшее замещение катионов Fe двумя катионами Cr в цепочках связи $\text{Fe}\text{--}6\text{O}\text{--}6(\text{Fe}/\text{Cr})$ уменьшает изотропный вклад H_{is} на $\Delta H_{\text{is}} \cong -20.4 \pm 4.1$ кОе при 5.2 К и на $\Delta H_{\text{is}} \cong 53.1 \pm 1.5$ кОе при 300 К (рис. 4).

В магнитоупорядоченных ферритах СТМП H_n на ядре ^{57}Fe катиона Fe^{3+} содержит два главных вклада [19–21]. Основной вклад H_{core} обусловлен поляризацией внутренних s -электронов локальным магнитным моментом $\mu(\text{Fe}^{3+})$ катиона Fe^{3+} . Этот вклад пропорционален локальному магнитному моменту катиона Fe^{3+} [19]. Другой вклад H_{cov} обусловлен эффектами ковалентности [20,21]. При замещении трехвалентных катионов Fe^{3+} с эффективным радиусом $R(\text{Fe}^{3+}) = 0.645$ Å и внешней электронной оболочкой $3d^5$ трехвалентными катионами Cr^{3+} с $R(\text{Cr}^{3+}) = 0.615$ Å и внешней электронной оболочкой $3d^3$ [18] происходит изменение длин связей соседних катионов, угла связи в цепочках $\text{Fe}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Fe}$ и $\text{Fe}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Cr}$, а также изменением эффективного числа d -электронов, формирующих локальные магнитные моменты катионов железа и хрома в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. Мы полагаем, что различие в наблюдаемых значениях изотропного вклада H_{is} в СТМП для состояний катионов железа, содержащих в ближайшей катионной координационной сфере катионы хрома (рис. 4), может быть связано как с возмущением (уменьшением) магнитных моментов катионов железа, когда в его ближайшей катионной сфере появляется катион хрома, так и с изменением параметров ковалентности.

При увеличении температуры анизотропный вклад ΔH_{an} в СТМП растет от $\Delta H_{\text{an}} = 2.6 \pm 0.2$ кОе при 5.2 К почти линейно до 4.6 ± 0.2 кОе при 300 К. В работе [16] величина дипольного вклада H_{dip} в СТМП для BiFeO_3 оценивалась в приближении локализованных

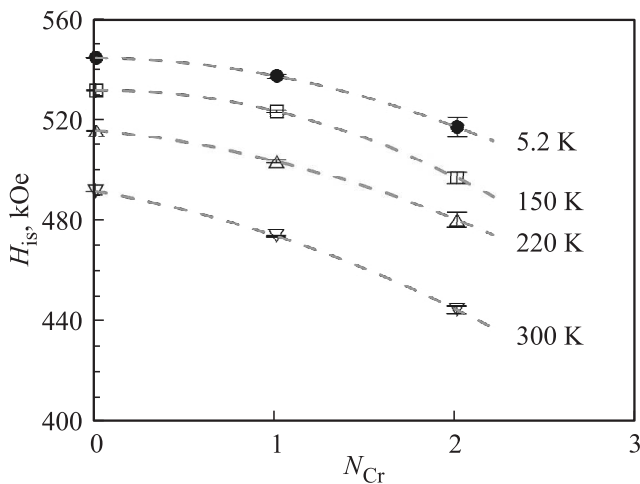


Рис. 4. Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ в зависимости от числа катионов Cr в ближайшей катионной координационной сфере Fe при различных температурах в области 5.2–300 К.

моментов катионов Fe: $H_{\text{dip}} \sim 0.04 \text{ kOe}$. Это значение H_{dip} существенно меньше экспериментальной величины анизотропного вклада, измеренного для перовскита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. Средние значения магнитных моментов катионов железа при уменьшении температуры должны уменьшаться; следовательно, рост $\Delta H_{\text{ан}}$ при увеличении температуры также не может быть обусловлен дипольным вкладом. Мы полагаем, что анизотропия сверхтонких магнитных взаимодействий в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ и ее температурная зависимость могут быть обусловлены внутренними электронными взаимодействиями, возникающими за счет эффектов ковалентности [20,21].

На рис. 5 представлены температурные зависимости значений сдвига δ и квадрупольного смещения ϵ_{lat} компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. На рисунке приводятся рассчитанная температурная зависимость сдвига δ в дебаевском приближении при $\nu_D = 420 \text{ K}$ (сплошная линия) и классический предел δ (штриховая линия) [22]. Квадрупольное смещение в интервале температур от 5 до 300 К практически не изменяется и равно $0.26 \pm 0.2 \text{ mm/s}$ (рис. 5). Замена катионов Fe катионами Cr не приводит к изменению квадрупольного смещения ϵ_{lat} (рис. 5) по сравнению с величиной ϵ_{lat} в BiFeO_3 . Также наблюдается слабое уменьшение квадрупольного смещения ϵ_{lat} с увеличением температуры, которое, по видимому, связано с тепловым расширением кристаллической решетки феррита.

На рис. 6 представлена зависимость параметра ангармонизма m спиновой волны в образце $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, полученная в рамках модельной расшифровки. На этом же рисунке приведены значения параметра m для чистого феррита висмута BiFeO_3 [15]. При замещении катионов Fe катионами Cr в структу-

ре BiFeO_3 параметр ангармонизма m спиновой волны увеличивается с 0.27 ± 0.03 при $T = 5.2 \text{ K}$ в BiFeO_3 до 0.46 ± 0.03 в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. Этот эффект указывает на усиление ангармонизма в ПСМС при замещении катионов железа катионами хрома в мультиферроиках BiFeO_3 . При этом с повышением температуры параметр ангармонизма m уменьшается от 0.46 ± 0.03 при 5.2 К до 0.290 ± 0.03 при 300 К.

Рассмотрим причины усиления ангармоничности ПСМС циклоидного типа при замещении катионов железа катионами хрома в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. Используем формулы, связывающие параметр ангармонизма m , длину волны λ ПСМС, константу одноосной магнитной анизотропии соответствия K_{\parallel} и энергию неоднородно-

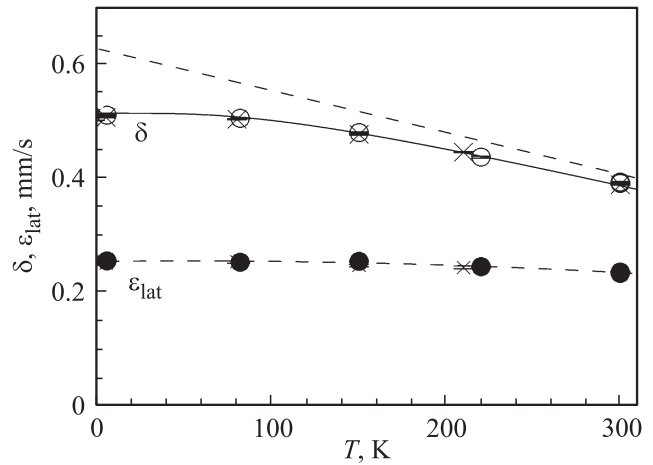


Рис. 5. Температурные зависимости сдвига δ и квадрупольного смещения ϵ_{lat} компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в обогащенном образце $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ (кружки) и BiFeO_3 (крестики), полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС. Сплошная линия — температурная зависимость сдвига δ в дебаевском приближении при $\nu_D = 420 \text{ K}$, штриховая линия — классический предел.

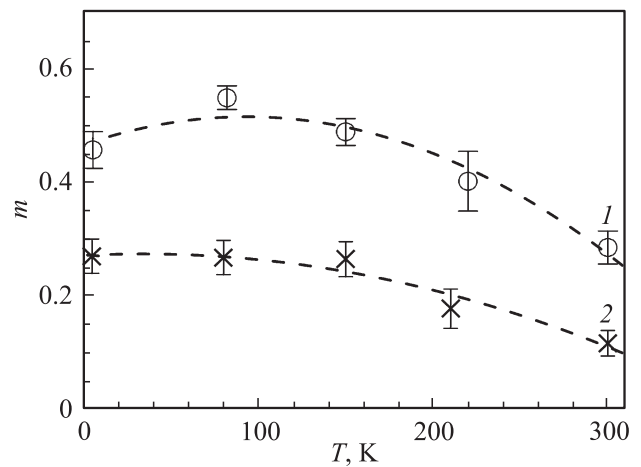


Рис. 6. Температурные зависимости параметра ангармонизма m для замещенного феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ (1) и BiFeO_3 (2).

го обменного взаимодействия E_{exch} (температуру Нееля T_N) [23], в виде

$$A = \frac{3}{2} k_B T_N / a_{\text{Fe-Fe}}, \quad (2)$$

$$E_{\text{exch}} = Aq^2 = 4\pi^2 \frac{A}{\lambda^2}, \quad (3)$$

$$K_u = \frac{24k_B T_N}{a_{\text{Fe-Fe}} \lambda^2} K^2(m)m, \quad (4)$$

где A — константа неоднородного обмена (обменная жесткость), $q = 2\pi/\lambda$ — волновое число, k_B — константа Больцмана, $a_{\text{Fe-Fe}}$ — межкасионное расстояние для катионов железа, T_N — температура Нееля. При оценке обменной жесткости A по формуле (2) использовались температуры Нееля T_N , измеренные для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ в этой работе ($T_N = 613.4 \text{ K}$) и для BiFeO_3 в работе [16] ($T_N = 633.1 \text{ K}$). При замещении катионов железа BiFeO_3 катионами хрома в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ параметры решетки слабо изменяются ($\Delta a = 0.004 \text{ \AA}$ и $\Delta c = 0.013 \text{ \AA}$). Температурные зависимости параметров решетки a и c в BiFeO_3 были измерены в [24]. В области 5–300 К при увеличении температуры изменения параметров решетки равны $\Delta a = 0.008 \text{ \AA}$ и $\Delta c = 0.034 \text{ \AA}$. Данные о параметрах решетки феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ в области температур 5–300 К в литературе отсутствуют. При расчетах константы неоднородного обмена A межкасионное расстояние $a_{\text{Fe-Fe}}$ принималось равным $a_{\text{Fe-Fe}} = 4 \text{ \AA}$ [23] для чистого и допированного хромом BiFeO_3 , а также для области температур 5–300 К. При оценках значений обменной энергии E_{exch} полагалось, что длина циклоиды для BiFeO_3 в соответствии с данными [4] равна $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$ и слабо изменяется в области температур 5–300 К [25]. Это значение λ использовалось также для расчетов E_{exch} в допированном хромом перовските $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ в области температур 5–300 К.

По формуле (4), используя экспериментальные значения, параметр m и табличные данные для $K(m)$, мы рассчитали значения константы магнитной одноосной анизотропии K_u для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ и их изменения в зависимости от температуры (рис. 7). Была также оценена константа K_u для BiFeO_3 с использованием данных работ [15–17]. Оцененные величины константы K_u приведены на рис. 7. При 300 К величина K_u равна $K_u \approx 0.42 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ для BiFeO_3 и увеличивается до $K_u \approx 1.1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, а при 5.2 К $K_u \approx 1.06 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ для BiFeO_3 и $\approx 2.01 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$. При замещении части катионов железа катионами хрома в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ константа K_u увеличивается в 1.7 раза. Таким образом, подавление пространственной спин-модулированной структуры или усиление ангармонизма (рост параметра ангармонизма m) при допировании BiFeO_3 катионами хрома в количестве 0.05 mol.% определяется в основном

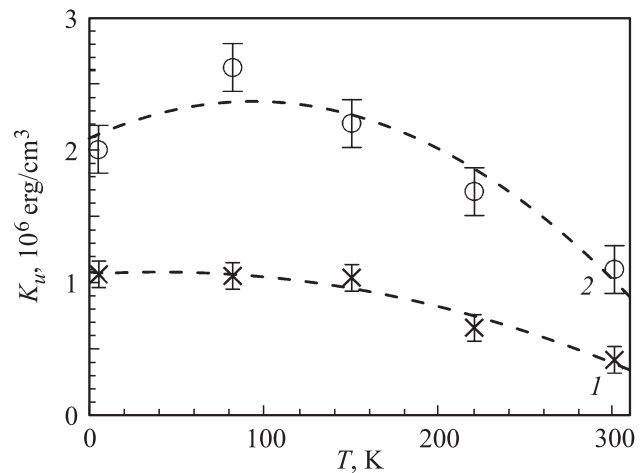


Рис. 7. Температурные зависимости константы одноосной магнитной анизотропии K_u для BiFeO_3 (1) и $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ (2).

увеличением константы одноосной магнитной анизотропии K_u . Мы полагаем, что наблюдаемые эффекты (уменьшение параметров кристаллической решетки, сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe , константы одноосной анизотропии) обусловлены как решеточными искажениями из-за сильной разницы катионных радиусов и как следствие изменением углов и длин связей в цепочках $\text{Fe}-6\text{O}-6(\text{Fe}/\text{Cr})$, так и уменьшением числа d -электронов в электронной структуре мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ при замещении катионов железа ($3d^5$) катионами хрома ($3d^3$), а также изменением степени ковалентности связей в цепочках $\text{Fe}-6\text{O}-6(\text{Fe}/\text{Cr})$.

4. Заключение

При комнатной температуре объемный образец мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, синтезированный при давлении при давлении 6 ГПа и температуре 1250 К, кристаллизуется в ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R3c$. Мессбауэровские резонансные линии в спектрах замещенного феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ более уширены, чем в спектре чистого феррита BiFeO_3 . В результате обработки мессбауэровских спектров образца $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, измеренных при 5.2–300 К, в рамках модели ПСМС циклоидного типа в структуре мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ обнаружены позиции катионов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены один и два катиона хрома. В $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ образуется ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Установлено, что замещение катиона Fe одним и двумя катионами Cr в ближайшем катионном окружении Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое маг-

нитное поле. Параметр ангармонизма m увеличивается при замещении в BiFeO_3 катионов Fe катионами Sr с 0.27 ± 0.03 при $T = 5.2 \text{ K}$ в BiFeO_3 до 0.46 ± 0.03 . При повышении температуры параметр ангармонизма m уменьшается от 0.46 ± 0.03 при 5.2 K до 0.290 ± 0.03 при 300 K . Подавление ПСМС (увеличение параметра ангармонизма m) при допировании феррита BiFeO_3 хромом обусловлено увеличением константы одноосной магнитной анизотропии.

Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov. *J. Appl. Phys.* **35**, 915 (1964).
- [2] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **8**, 1073 (1970).
- [3] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 24633 (2009) .
- [4] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [5] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov, D.V. Belov, G.P. Vorob'ev, P.N. Makhov, A.K. Zvezdin. *Low Temp. Phys.* **27**, 478 (2001).
- [6] B.-C. Luo, C.-L. Chen, Z. Xu, Q. Xie. *Phys. Lett. A* **374**, 4265 (2010).
- [7] J.B. Li, G.H. Rao, J.K. Liang, Y.H. Liu, J. Luo, J.R. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162513 (2007).
- [8] S. Layek, S. Saha, H.C. Verm. *AIP Adv.* **3**, 032140 (2013).
- [9] H. Deng, H.M. Deng, P.X. Yang, J.H. Chu. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 1215 (2012).
- [10] M.R. Suchomel, C.I. Thomas, M. Allix, M.J. Rosseinsky, A.M. Fogg, M.F. Thomas. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112909 (2007).
- [11] F.G. Chang, N. Zhang, F. Yang, S.X. Wang, G.L. Song. *J. Phys. D* **40**, 7799 (2007).
- [12] S.S. Arafat. *Chin. Phys. B* **23**, 066101 (2014).
- [13] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [14] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 40 (2014).
- [15] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мащнев, Т.В. Губайдулина. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 518 (2014).
- [16] V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, T. Gubaidulina. *J. Mater. Sci. Eng. B* **4**, 302 (2014).
- [17] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мащнев, А.М. Гапочка, Т.Ю. Киселева, А.Е. Комаров, М.С. Шатохин, А.О. Макарова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **79**, 1097 (2015).
- [18] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [19] R.E. Watson, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
- [20] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **4**, 3159 (1971).
- [21] N.L. Huang, R. Orbach, E. Šimakek, J. Owen, D.R. Taylor. *Phys. Rev.* **156**, 383 (1967).
- [22] Я.А. Иосилевский. *ЖЭТФ* **54**, 927 (1968).
- [23] А.В. Залесский, А.К. Зvezdin, А.А. Фролов, А.А. Буш. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 682 (2000).
- [24] P. Fischer, M. Poiomsra, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C* **13**, 1931(1980).
- [25] R. Przenioslo, A. Palewicz, M. Regulski, I. Sosnowska, R.M. Ibberson, R.S. Knight. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2069 (2006).