

06,05

## Исследование мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ( $x = 0-0.20$ ) методом эффекта Мессбауэра

© В.С. Покатилов<sup>1</sup>, В.С. Рушаков<sup>2</sup>, А.С. Сигов<sup>1</sup>, А.А. Белик<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский технологический университет,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),  
Tsukuba, Ibaraki, Japan

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2016 г.)

В окончательной редакции 9 февраля 2017 г.)

Представлены результаты мессбауэровских исследований на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) при комнатной температуре. Образцы системы мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) с ромбоэдрической структурой  $R3c$  получены методом твердотельного синтеза при высоких давлениях. Исследовано влияние замещения катионов Fe катионами Cr на пространственную спин-модулированную структуру, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$ . В замещенных ферритах образуется ангармоническая модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Параметр ангармонизма циклоиды линейно увеличивается от  $m = 0.10$  при  $x = 0.00$  до  $m = 0.78 \pm 0.02$  при  $x = 0.20$ . Оценены константы магнитной одноосной анизотропии  $K_u$  в зависимости от содержания хрома: при комнатной температуре  $K_u \approx 0.36 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  для  $x = 0.0$  и увеличивается до  $K_u \approx 4.22 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  при  $x = 0.20$ .

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

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44754.438

### 1. Введение

В настоящее время материалы, которые называют мультиферроиками, привлекают огромный интерес исследователей. Этот интерес обусловлен как природой фундаментальных физических свойств, так и громадным потенциалом этих материалов для практических применений [1–4]. Мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  вызывает наибольший интерес, так как он имеет температуры магнитного и электрического переходов выше комнатной [1–4].

Однако из-за пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа с длиной волны  $620 \text{ \AA}$  [5], несоизмерной периоду кристаллической решетки, в  $\text{BiFeO}_3$  отсутствует слабый ферромагнетизм и, как следствие, линейный магнитоэлектрический эффект [6]. Разрушение или подавление гармоничности циклоиды ПСМС, например, внешним магнитным полем  $200 \text{ kOe}$  приводит к росту намагниченности и появлению линейного магнитоэлектрического эффекта [7]. Улучшение магнитоэлектрических свойств в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  достигается также при замещении катионов Bi или Fe катионами различных групп периодической таблицы элементов (см., например, [8–10]).

Большой интерес вызывают двойные перовскиты типа  $\text{A}_2\text{BV}'\text{O}_6$ , особенно система  $\text{BiFeO}_3-\text{BiCrO}_3$ . Согласно работе [11] при замещении катионов железа на катионы хрома в двойных перовскитах спиновая связь  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  может создать ферромагнитное упоря-

дочение. В [12] была рассчитана магнитная структура и ферроэлектрическая поляризация в упорядоченном  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ . Было предсказано, что в двойном перовските магнитные и электрические свойства могут быть улучшены при упорядочении катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Экспериментальные исследования объемных образцов перовскита  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  не обнаружили улучшения магнитных и электрических свойств, так как оказалось, что в объемных образцах  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  случайным образом распределяются по позициям  $B$  и  $B'$  [13]. Высокие значения электрической поляризации и намагниченности обнаружены при комнатной температуре в тонких пленках, наноструктурах и сверхрешетках [14–18] перовскитов  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Однако эти эффекты были получены не за счет упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , а как следствие влияния различного типа дефектов, напряжений, решеточных искажений, примесей, других кристаллических примесных фаз и других факторов. Рост намагниченности в тонких пленках, наноструктурах и сверхрешетках объяснялся ферро- и антиферромагнитными связями в цепочках  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}/\text{Cr}$ , так как эти связи сильно зависят от величины и угла сверхобменных взаимодействий между катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  (например, [14–18]).

Исследование магнитных состояний катионов железа и ПСМС в объемных образцах перовскитов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) представляет определенный интерес, так как в объемных образцах этой

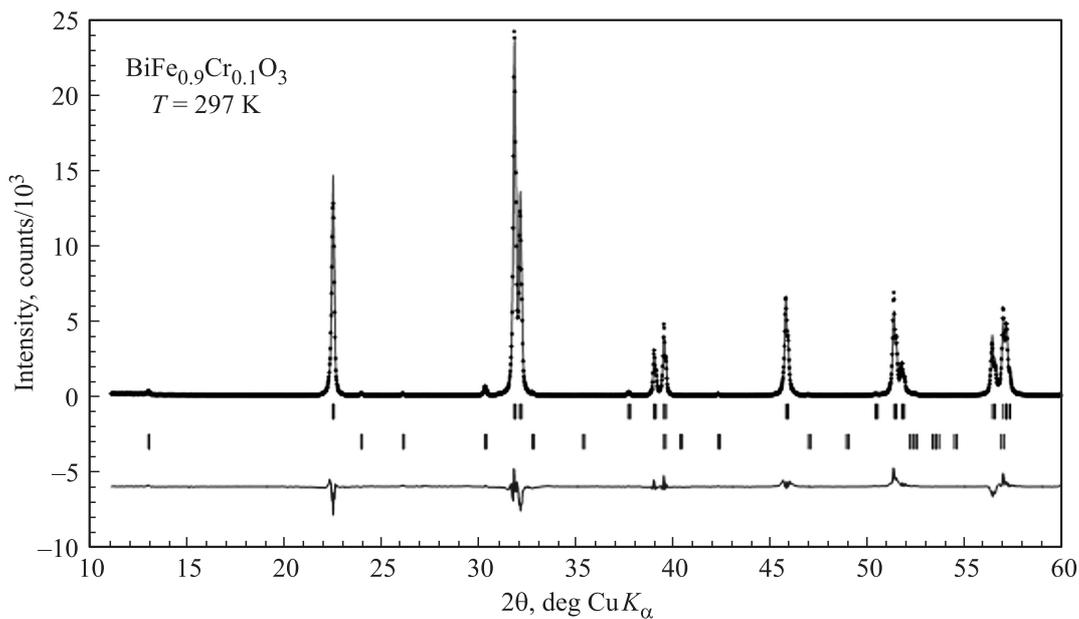


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ .

системы могут отсутствовать различного типа дефекты, напряжения и другие факторы, которые являются причиной изменения физических свойств, наблюдаемых в пленках, наноструктурах и сверхрешетках. Однофазные образцы двойных перовскитов в системе  $\text{BiFeO}_3\text{--BiCrO}_3$  трудно получить обычными технологиями твердотельного синтеза при нормальном давлении. Однофазные объемные образцы в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  были получены твердотельным синтезом при высоких давлениях [13,15], золь-гель методом и методом сгорания [16–18]. Как следует из работ [13–15], замещение катионов железа на катионы хрома уменьшает параметры решеток и увеличивает намагниченность. В [13,18] методом эффекта Мессбауэра исследованы образцы мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и установлено, что катионы железа в массивных образцах и наночастицах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) находятся в трехвалентном состоянии. Однако влияние замещения катионов железа катионами хрома на параметры ПСМС и сверхтонких взаимодействий на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  не исследовалось.

В настоящей работе представлены результаты исследований при комнатной температуре кристаллической структуры и эффекта Мессбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  синтезированных при высоких давлениях объемных образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ).

## 2. Образцы и методы исследования

Образцы мультиферроика  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) были приготовлены из стехиометрической смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.9999%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.9999%),  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с 95.5% обогащением  $^{57}\text{Fe}$ ) в количестве 10 mol.% и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.99%). На начальном

этапе смесь отжигалась при температуре 1250 К в течение 1.5 ч при давлении 6 ГПа в герметичных золотых капсулах. Затем проводился гомогенизирующий отжиг при  $T = 800$  К в течение 2 ч. После температурного отжига образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Синтез проведен в Международном центре наноархитектоники материалов при Национальном институте науки материалов в Японии. Данные рентгеновской дифракции получены при комнатной температуре на дифрактометре RINGAKU Ultima III. Съемка осуществлялась в интервале углов дифракции  $0\text{--}65^\circ$  с шагом и временем регистрации 2–10 s/step.

Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной форой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника использовались ядра  $^{57}\text{Co}$  в матрице *Rh*. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Спектры образцов измерялись при комнатной температуре. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров был использован метод расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа, описанный в [19,20] и реализованный в программе SpectrRelax [21,22].

## 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведен рентгеновский дифракционный спектр образца  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_3$ , измеренный при комнатной температуре (в качестве примера). В табл. 1 приведены параметры решеток образцов мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ). Структура

**Таблица 1.** Параметры решеток в ромбоэдрических образцах системы мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ )

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
0.00	5.5795(1)	13.8686(2)
0.05	5.5762(1)	13.8564(2)
0.10	5.5730(1)	13.8410(2)
0.20	5.5674(1)	13.8130(2)

образцов была ромбоэдрическая. Увеличение содержания хрома уменьшает параметры решетки. Эти данные находятся в согласии с работами [13–18]. Замещение катионов железа на катионы хрома в области составов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) уменьшает параметры решетки. Этот эффект обусловлен тем, что эффективный катионный радиус трехвалентного катиона хрома ( $R(\text{Cr}^{+3}) = 0.615 \text{ \AA}$ ) значительно ниже эффективного катионного радиуса трехвалентного катиона железа ( $R(\text{Fe}^{+3}) = 0.645 \text{ \AA}$ ) [23]. В исследуемых образцах было обнаружено небольшое количество примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры образцов мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ). В спектрах образцов, обладающих ПСМС циклоидного типа, измеренных при температурах ниже температуры Нееля, наблюдаются особенности, которые были обнаружены в мессбауэровских спектрах в  $\text{BiFeO}_3$  [19,20] и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $T = \text{Sc, Mn}$ ) [24], а именно, асимметрия зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями. Такие особенности связаны с наличием в спектре положительной корреляции сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного смещения резонансных линий, вызванной вращением спина атома Fe в ПСМС циклоидного типа, и подробно рассмотренной в [19–22,24]. Резонансные линии в спектрах замещенных перовскитов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) оказались более уширенными по сравнению со спектром чистого  $\text{BiFeO}_3$  [19,20] и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $T = \text{Sc, Mn}$ ) [24].

Зависимость угла  $\vartheta(x)$  между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  от координаты  $x$  вдоль направления спиновой модуляции для положительного знака коэффициента одноосной магнитной анизотропии  $K_u$  (подробнее о знаке  $K_u$  см. [25]) описывается уравнением

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \quad \text{при} \quad K_u > 0, \quad (1)$$

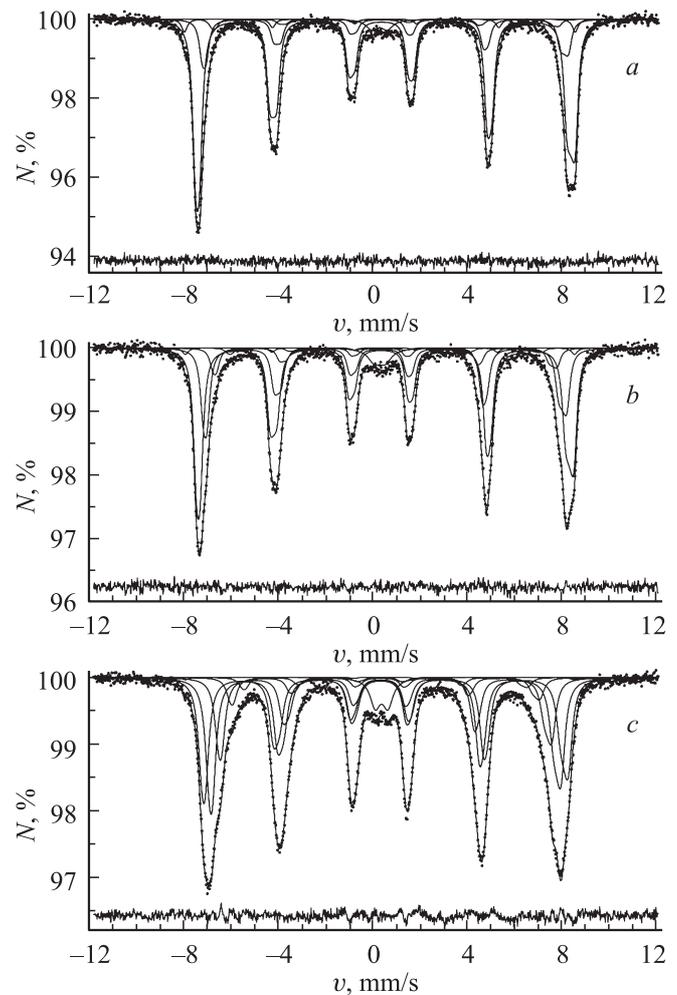
где  $\lambda$  — длина волны ангармонической спиновой модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  — параметр эллиптической функции Якоби  $\text{sn}(x, m)$  (параметр ангармонизма несоразмерной спиновой модуляции),  $K(m)$  — полный эллиптический интеграл первого рода. Длина волны  $\lambda$  ПСМС связана формулой (2) с энергетическими константами термодинамического потенциала: с константой одноосной маг-

нитной анизотропии  $K_u$ , характеризующей энергию одноосной магнитной анизотропии  $E_a = K_u \sin^2 \vartheta$ ; обменной жесткостью  $A$ , характеризующей энергию неоднородного обменного взаимодействия  $E_{\text{exch}} = Aq^2$ , где  $A$  — константа неоднородного обмена (обменная жесткость) и  $q = 2\pi/\lambda$  — волновое число.

$$\lambda = 4(A/K_u)^{1/2} K(m) m^{1/2}. \quad (2)$$

Обработка мессбауэровских спектров образцов системы  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) проведена в рамках модели ПСМС циклоидного типа. Основные положения этой модели для расшифровки мессбауэровских спектров в перовскитах на основе  $\text{BiFeO}_3$  изложены в работах [19,20,24].

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



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ферритах  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  (a),  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_3$  (b) и  $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$  (c), измеренных при комнатной температуре, и результаты обработки спектров в рамках модели ангармонической спиновой волны.

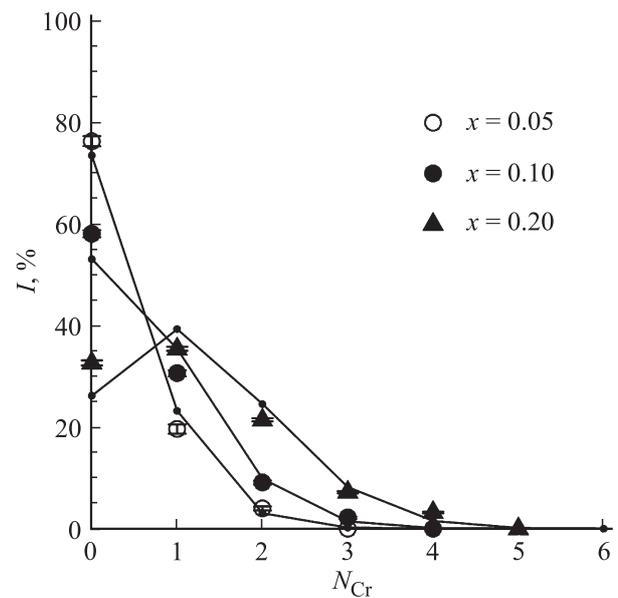
и второго  $a_{\pm}(\vartheta)$  порядков малости в разложении по энергии квадрупольного взаимодействия и сверхтонким магнитным полем (СТМП)  $H_n(\vartheta)$ . Рассматривалось квадрупольное смещение  $\varepsilon$ , равное квадрупольному смещению, вызванному градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами  $\varepsilon_{\text{lat}}$ , и не учитывалось дополнительное возможное смещение  $\varepsilon_{\text{magn}}$ , которое обусловлено локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия [21], поскольку, как было нами показано в [19,20], этим дополнительным смещением в случае феррита висмута можно пренебречь.

В случае одноосной анизотропии сверхтонкого взаимодействия, когда она достаточно мала, как в случае ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFeO}_3$ , сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_n(\vartheta)$  можно представить в виде

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

где  $H_{\text{is}}$  — изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$ , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре  $s$ -электронами, поляризованными спином атома;  $H_{\text{an}}$  — анизотропный вклад, обусловленный магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома. Из (3) следует, что значения сверхтонких магнитных полей в случае ориентации магнитного момента атома железа параллельно ( $H_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $H_{\perp}$ ) оси симметрии кристалла, которые фигурируют в работах [19,20,26], связаны с изотропным и анизотропным вкладами простыми соотношениями:  $H_{\parallel} = H_{\text{is}} + H_{\text{an}}$  и  $H_{\perp} = H_{\text{is}} - H_{\text{an}}/2$ . При расшифровке мессбауэровских спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялся поиск оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия ( $\delta$ ,  $\varepsilon_{\text{lat}}$ ,  $H_{\text{is}}$ ,  $H_{\text{an}}$ ) и параметра ангармонизма спиновой модуляции ( $m$ ).

В феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  мессбауэровскому спектру при расшифровке соответствовал один частичный спектр в модели ПСМС циклоидного типа [19,20]. Для адекватного описания мессбауэровских спектров в замещенных ферритах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) и в соответствии с распределением катионов хрома по позициям катионов железа, в ближайшем окружении которых находится разное число  $N_{\text{Cr}}$  примесных катионов хрома, рассматривалось существование нескольких наиболее вероятных частичных магнитных спектров. Эти частичные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой волны, в которой принимают участие спины всех атомов железа в исследуемых перовскитах. При этом сдвиги линий  $\delta$ , квадрупольные смещения  $\varepsilon_{\text{lat}}$ , анизотропные вклады  $H_{\text{an}}$  и параметры ангармонизма  $m$  для этих частичных спектров принимались одинаковыми, изотропные вклады  $H_{\text{is}}$  варьировались. Выдерживалось попарное равенство ширин ( $\Gamma$ )

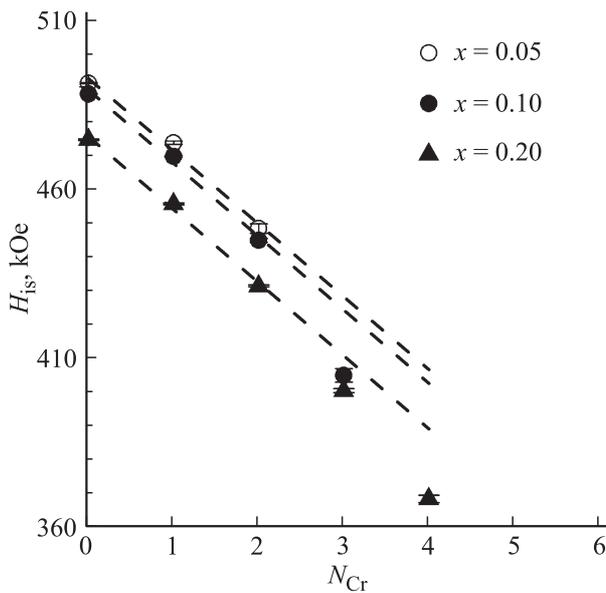


**Рис. 3.** Зависимости относительных интенсивностей частичных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ферритах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) от числа  $N_{\text{Cr}}$  атомов Cr в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные линиями, — биномиальное распределение  $P_6(N_{\text{Cr}})$ .

и интенсивностей ( $I$ ) резонансных линий в секстетах:  $\Gamma_1 = \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5$ ,  $\Gamma_3 = \Gamma_4$  и  $I_1 = I_6$ ,  $I_2 = I_5$ ,  $I_3 = I_4$ .

Для адекватного описания спектров в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) достаточно было трех частичных спектров для спектра образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , четырех частичных спектров для спектра  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_3$  и пяти частичных спектров для  $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$  (см. рис. 2). Огибающие модельных спектров хорошо соответствуют экспериментальным мессбауэровским спектрам (нормированный квадрат функционала  $\chi_2 = 1.0-1.2$ ), с учетом вкладов двух слабоинтенсивных частичных спектров примесных фаз. На рис. 3 приведена зависимость относительных интенсивностей частичных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в перовскитах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) от числа  $N_{\text{Cr}}$  катионов Cr в ближайшем катионном окружении катиона Fe; точки, соединенные линиями, обусловленные биномиальным распределением  $P_6(N_{\text{Cr}})$ . Эти данные показывают, что в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) катионы хрома случайно распределяются в решетке по позициям атомов железа.

В результате модельной расшифровки получено, что сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$  ( $0.39 \pm 0.01$  mm/s) практически не зависит от концентрации катионов хрома в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ ) и соответствует высоко спиновому состоянию катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Квадрупольное смещение  $\varepsilon_{\text{lat}}$ , обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро катионами, слегка уменьшается при увеличении концентрации катионов Cr от  $\varepsilon_{\text{lat}} = 0.236 \pm 0.002$  mm/s при  $x = 0.05$



**Рис. 4.** Зависимость изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ ) от числа  $N_{\text{Cr}}$  атомов Cr в ближайшем катионном окружении атома Fe.

до  $\varepsilon_{\text{lat}} = 0.219 \pm 0.009$  mm/s при  $x = 0.20$ . Поскольку с увеличением концентрации атомов Cr уменьшаются средние расстояния между атомами, то вклады от локализованных зарядов и дипольных моментов ионов должны увеличиваться. По-видимому, уменьшение квадратурного смещения связано с уменьшением электронного вклада [27], вызванного изменением количества электронов, участвующих в переносе, и степени перекрытия орбиталей атомов железа и кислорода.

Замещение трехвалентного катиона железа на трехвалентный катион хрома в цепочках связи Fe—O—Fe/Cr существенно изменяет СТМП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  катионов железа. На рис. 4 представлена зависимость изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  в СТМП от числа  $N_{\text{Cr}}$  катионов Cr в ближайшем окружении катиона Fe в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ). Видно, что эти зависимости для первых трех значений  $N_{\text{Cr}}$  (0, 1, 2) хорошо описываются в линейном приближении. Другими словами, при малом замещении атомов Fe на атомы Cr в ближайшем окружении атомов Fe справедлива модель аддитивных вкладов в  $H_{\text{is}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от атомов ближайшего окружения. При этом замещение атома Fe на атом Cr приводит к изменению поля  $H_{\text{is}}$  на  $\Delta H_{\text{is}} \cong -21.6$  кОе. Дальнейшее замещение катионов Fe на 3 и 4 катиона Cr в цепочках связи Fe—O—Fe/Cr уменьшает изотропный вклад  $H_{\text{is}}$  на величину  $H_{\text{is}} \cong 30-40$  кОе (рис. 4). Значения анизотропного вклада  $H_{\text{an}}$  в СТМП для мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) близки и равны  $H_{\text{an}} = 4.5 \pm 0.2$  кОе.

Согласно работам [28–30] СТМП ( $H_{\text{is}}$ ) на катионе  $\text{Fe}^{3+}$  содержит два главных вклада. Основной вклад  $H_{\text{core}}$  обусловлен поляризацией внутренних  $s$ -электронов

локальным магнитным моментом  $\mu(\text{Fe}^{3+})$  катиона  $\text{Fe}^{3+}$ . Этот вклад пропорционален локальному магнитному моменту катиона  $\text{Fe}^{3+}$  [28] и имеет отрицательный знак по отношению к направлению момента  $\mu(\text{Fe}^{3+})$ . Второй вклад  $H_{\text{cov}}$  обусловлен эффектами ковалентности и состоит из двух вкладов [29,30]. Первый вклад в  $H_{\text{cov}}$  — это  $H_{\text{STHF}}$  (supertransferred hyper fine field), т.е. СТМП на центральном катионе  $\text{Fe}^{3+}$ , вызванное косвенным влиянием соседних катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  на центральный катион  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом величина  $H_{\text{STHF}}$  определяется параметрами ковалентности химических связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ , а также углом в цепочках Fe—O—Fe и Fe—O—Cr. Второй вклад  $H_c$  зависит от перекрытия  $2p$ -орбиталей  $\text{O}^{2-}$  с  $ns$ -орбиталями  $\text{Fe}^{3+}$  и переноса спина электронов от металлического катиона  $\text{Fe}^{3+}$  через кислород к другому металлическому катиону  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ . Уменьшение изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  (рис. 4) может быть обусловлено тем, что замещение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  на катионы  $\text{Cr}^{3+}$  с меньшим ионным радиусом в октаэдрических позициях приводит к искажению кислородных октаэдров, к изменению длин и углов связи Fe—O—Fe и Fe—O—Cr и изменению параметров ковалентности. Различие в наблюдаемых значениях сверхтонких магнитных полей для состояний ионов железа, содержащих в ближайшей катионной координационной сфере ионы хрома (рис. 4), связано с различными положительными парциальными вкладами  $H_{\text{STHF}}$  и  $H_c$  в СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Влияние замещения  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  на локальный магнитный момент катиона  $\text{Fe}^{3+}$   $\mu(\text{Fe}^{3+})$  в исследуемой системе перовскитов трудно оценить, так как в литературе отсутствуют данные о магнитных моментах катионов в позициях  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ . Магнитные моменты  $\mu(\text{Fe}^{3+})$  в  $\text{BiFeO}_3$  были измерены методом нейтронографии в [31] ( $\mu(\text{Fe}) = 3.5 \mu_B$  при комнатной температуре и  $\mu(\text{Fe}) = 4.0 \mu_B$  при температуре 4.2 K). Моменты катионов хрома  $\mu(\text{Cr})$  в  $\text{BiCrO}_3$  были измерены методом нейтронографии в работах [32,33] ( $\mu(\text{Cr}) = 2.55 \mu_B$  при 7 K и  $\mu(\text{Cr}) = 2.09 \mu_B$  при 80 K [32],  $\mu(\text{Cr}) = 2.6 \mu_B$  при жидком гелии и  $2.04 \mu_B$  при 90 K [33]). Вероятно, при комнатной температуре в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) локальные магнитные моменты  $\mu(\text{Cr})$  имеют меньшую величину, чем моменты железа  $\mu(\text{Fe}) = 3.5 \mu_B$ .

Зависимость параметра ангармонизма  $m$  ПСМС циклоидного типа в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ ) от концентрации катионов Cr при комнатной температуре приведена на рис. 5. В  $\text{BiFeO}_3$  параметр  $m$  при комнатной температуре был измерен методом эффекта Мессбауэра в работах [19,20] и равен  $m = 0.10 \pm 0.03$ . При замещении катионов железа на катионы хрома в перовскитах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) наблюдается линейное увеличение параметра  $m$  от  $m = 0.26$  при  $x = 0.05$  до  $m = 0.78 \pm 0.02$  при  $x = 0.20$ . Этот эффект указывает на усиление ангармонизма в ПСМС при замещении катионов железа на катионы хрома в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

Экстраполяция значений параметра ангармонизма на значение  $m = 1$  показывает, что в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ПСМС циклоидного типа, вероятно, разрушается при содержании хрома  $x = 0.26$ , т.е. ПСМС циклоидная структура с магнитным порядком  $G$ -типа изменится на коллинеарную антиферромагнитную структуру  $G$ -типа.

Изменение параметра ангармонизма  $m$  при замещении катионов железа катионами хрома обусловлено изменением константы одноосной магнитной анизотропии  $K_u$  и энергии неоднородного обменного взаимодействия  $E_{\text{exch}}$ . В соответствии с [34] оценим обменную жесткость и константу одноосной магнитной анизотропии по формулам:

$$A \approx \frac{3}{2} \frac{k_B T_N}{a_{\text{Fe-Fe}}}, \quad (4)$$

$$K_u = \frac{16AK^2(m)m}{\lambda^2}, \quad (5)$$

где  $k_B$  — константа Больцмана,  $a_{\text{Fe-Fe}}$  — межатомное расстояние,  $T_N$  — температура Нееля.

Значения обменной жесткости и константы одноосной магнитной анизотропии приведены в табл. 2. Предполагалось, что параметр  $a_{\text{Fe-Fe}} = 4 \text{ \AA}$  [35] и слабо изменяется в исследуемой системе перовскитов. Концентрационная зависимость  $T_N$  в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  в области составов  $x = 0-0.20$  приведена в табл. 2. Эти данные взяты из работы [15]. При расчетах полагалось, что длина циклоиды, в соответствии с данными [5], равна  $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$  и не изменяется от содержания хрома. По формуле (5), используя параметр  $m$  и  $K(m)$  (см. табл. 2), мы оценили значения константы магнитной одноосной анизотропии  $K_u$  в зависимости от содержания хрома в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.20$ ) (табл. 2). При комнатной температуре величина  $K_u$  равна

**Таблица 2.** Концентрационные зависимости температуры Нееля  $T_N$  (данные из работы [15]), константы обменной жесткости  $A$ , параметра ангармонизма  $m$ , полного эллиптического интеграла первого рода  $K(m)$ , константы магнитной одноосной анизотропии  $K_u$ , периода ПСМС  $\lambda$  [5] в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ )

$x$	$T_N$ , К	$A$ ( $10^{-6}$ erg/cm)	$m$	$K(m)$	$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$K_u$ ( $10^{-6}$ erg/cm <sup>3</sup> )
0.00	643	3.33	0.10	1.61	620	0.36
0.05	608.5	3.15	0.26	1.69	620	0.99
0.10	580	3.00	0.49	1.85	620	2.08
0.20	510	2.64	0.78	2.22	620	4.22

$K_u \approx 0.36 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  для  $x = 0.0$  и увеличивается до  $K_u \approx 4.22 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  при  $x = 0.20$ . В табл. 2 также приведены оценки константы одноосной магнитной анизотропии  $K_u$  и плотности обменной энергии  $E_{\text{exch}}$  в зависимости от состава. Как видно из табл. 2, в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  рост параметра ангармонизма  $m$  при увеличении концентрации хрома определяется в основном увеличением константы одноосной магнитной анизотропии  $K_u$ .

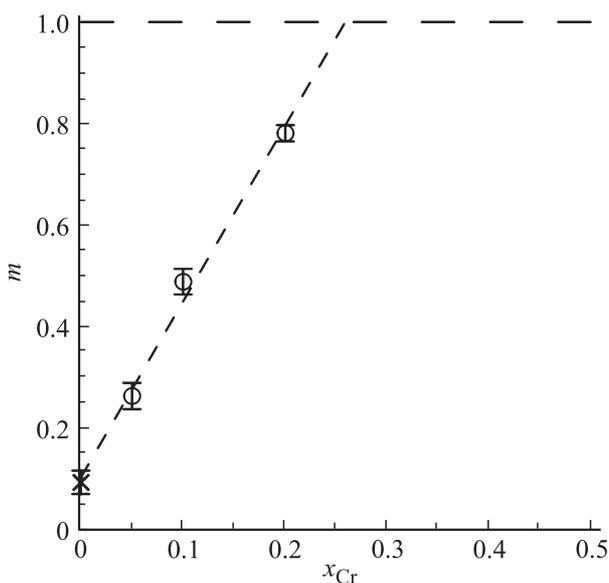
Мы полагаем, что наблюдаемые эффекты (уменьшение параметров кристаллической решетки, СТМП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , константы одноосной анизотропии) обусловлены как значительными решеточными искажениями из-за сильной разницы ионных радиусов, так и уменьшением количества  $d$ -электронов в электронной структуре мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  при замещении атомов железа ( $3d^5$ ) на атомы хрома ( $3d^3$ ) и, как следствие, изменением углов и длин связей в цепочках  $\text{Fe-O-Fe/Cr}$ , а также изменением степени ковалентности связей.

## 4. Заключение

Рентгенографические исследования образцов мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ), полученных методом твердотельного синтеза при высоких давлениях, показали, что кристаллическая структура образцов ромбоэдрическая с пространственной группой  $R3c$ . Параметры решетки уменьшаются при увеличении концентрации хрома.

Методами мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре исследованы влияния замещения атомов Fe атомами Cr на пространственную спин-модулированную структуру, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ).

Обнаружено, что в структуре замещенных ферритов появляются позиции атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположено от одного до пяти атомов хрома в зависимости от содержания хрома в образце. Атомы хрома случайно распределяются по позициям атомов железа.



**Рис. 5.** Зависимость параметра ангармонизма  $m$  спиновой модуляции в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ ).

Зависимость изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  в СТМП от числа  $N_{\text{Cr}}$  катионов Cr в ближайшем окружении катиона Fe в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) описывается в линейном приближении для первых трех значений  $N_{\text{Cr}}$  (0, 1, 2). При этом замещение атома Fe на атом Cr приводит к изменению поля  $H_{\text{is}}$  на  $\Delta H_{\text{is}} \cong -21.6$  кОе. Значения анизотропного вклада  $H_{\text{ан}}$  в СТМП близки и равны  $H_{\text{ан}} = 4.5 \pm 0.2$  кОе. Заметных изменений анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии не обнаружено.

В замещенных ферритах образуется ангармоническая модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Параметр ангармонизма линейно увеличивается от  $m = 0.10$  при  $x = 0.00$  до  $m = 0.78 \pm 0.02$  при  $x = 0.20$ . Оценены константы магнитной одноосной анизотропии  $K_u$  в зависимости от содержания хрома: при комнатной температуре  $K_u \approx 0.36 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> для  $x = 0.0$  и увеличивается до  $K_u \approx 4.22 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при  $x = 0.20$ .

## Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov. *J. Appl. Phys.* **35**, 915 (1964).
- [2] H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [3] N.A. Hill. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [4] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [5] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [6] C. Tabares-Munoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, H. Schmid. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 2, 1051 (1985).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, J.A. Paixão. *J. Mater. Sci.* **47**, 1578 (2012).
- [10] V.A. Khomchenko, L.C.J. Pereira, J.A. Paixão. *J. Appl. Phys.* **115**, 034102 (2014).
- [11] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley & Sons, N.Y. (1963).
- [12] P. Baettig, N. Spaldin. *Phys. Lett.* **86**, 025505 (2005).
- [13] M.R. Suchomel, C.I. Thomas, M. Allix, M.J. Rosseinsky, A.M. Fogg, M.F. Thomas. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112909 (2007).
- [14] F.G. Chang, N. Zhang, F. Yang, S.X. Wang, G.L. Song. *J. Phys. D* **40**, 7799 (2007).
- [15] S.S. Arafat. *Chin. Phys. B* **23**, 066101 (2014).
- [16] Luo Bing-Cheng, Chen Chang-Le, Xu Zhi, Xie Qian. *Phys. Lett. A* **374**, 4265 (2010).
- [17] J.B. Li, G.H. Rao, J.K. Liang, Y.H. Liu, J. Luo, J.R. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162513 (2007).
- [18] S. Layek, S. Saha, H.C. Verm. *AIP Adv.* **3**, 032140 (2013).
- [19] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мащнев, Т.В. Губайдулина. *Письма в ЖЭТФ*, **100**, 518 (2014).
- [20] V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, T. Gubaidulina. *J. Mater. Sci. Eng. B* **4**, 302 (2014).
- [21] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [22] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 40 (2014).
- [23] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [24] 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. *ФТТ* **58**, 102 (2016).
- [25] I. Sosnowska, A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 167 (1995).
- [26] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przenioslo, I. Sosnowska, I. Margiolaki. *Solid State Commun.* **140**, 359363 (2006).
- [27] R.R. Sharma. *Phys. Rev. B* **6**, 4310 (1972).
- [28] R.E. Watson, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
- [29] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev., B* **4**, 3159 (1971).
- [30] Nai Li Huang, R. Orbach, Šimakek, J. Owen, D.R. Taylor. *Phys. Rev.* **156**, 383 (1967).
- [31] I. Sosnowska, A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 167 (1995).
- [32] A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.* **20**, 3765 (2008).
- [33] C. Darie, C. Goujon, M. Bacia, H. Klein, P. Toulemonde, P. Bordet, E. Syard. *Solid State Sci.* **12**, 660 (2010).
- [34] А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, А.А. Буш. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 682 (2000).
- [35] J.M. Moreau, C. Michel, R. Gersdon, W.J. James. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1315 (1971).