

# Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным ЯМР на ядрах $^{57}\text{Fe}$

© А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

\* Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики,  
117454 Москва, Россия

E-mail: nmr@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2002 г.  
В окончательной редакции 26 апреля 2002 г.)

С помощью анализа формы линии ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  исследован переход пространственной спин-модулированной магнитной структуры  $\text{BiFeO}_3$  в обычную пространственную однородную магнитную структуру ортоферрита  $\text{LaFeO}_3$  в системе твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Измерения проведены методом спинового эха при температурах 77 и 4.2 К на керамических образцах составов с  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9$  и 1.0, обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Показано, что модулированная структура разрушается вблизи концентрации  $x = 0.2$ , при которой, согласно литературным данным, происходит переход с изменением симметрии элементарной ячейки  $R3c \rightarrow C222$ . Получена формула, описывающая профиль линии ЯМР-поглощения для спин-модулированной структуры с учетом локальной ширины линии. Теоретические спектры хорошо имитируют эволюцию экспериментального спектра в области  $0 \leq x \leq 0.2$ . Сильная неоднородность локальных полей у промежуточных составов не позволила обнаружить сигнал ЯМР в образце с  $x = 0.61$ . Однородная магнитная структура, характеризующая одиночной узкой линией, возникает в области существования фазы с симметрией  $Pnma$  чистого ортоферрита  $\text{LaFeO}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16369).

Структура и свойства соединения  $\text{BiFeO}_3$  и твердых растворов на его основе широко изучались в 60-е годы в связи с проявившимся в то время большим интересом к сегнетомагнетикам, т.е. соединениям с одновременным существованием магнитного спинового и электрического дипольного дальнего порядка (см. по этому поводу монографию [1]). Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  является наиболее типичным и широко изученным представителем этого класса соединений. На первоначальном этапе исследований  $\text{BiFeO}_3$  не было известно, что он обладает еще и уникальной магнитной структурой — пространственной спиновой модуляцией циклоидного типа, которая была обнаружена методом магнитной нейтронографии в 1982 г. [2]. В такой структуре антиферромагнитно упорядоченные спины поворачиваются в плоскости, содержащей ось третьего порядка (ось  $c$ ) ромбоэдрической ячейки  $\text{BiFeO}_3$ , с волновым вектором, перпендикулярным этой оси и периодом  $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$ , несоизмерным периоду решетки. Циклоида описывается уравнением [3,4]

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

где  $\theta$  — угол поворота спинов относительно оси  $c$ ;  $x$  — координата вдоль распространения циклоиды;  $\text{sn}(x, m)$  — эллиптическая функция Якоби;  $m$  — ее параметр,  $K(m)$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

Косвенные указания на существование пространственно-модулированной структуры (ПМС) в  $\text{BiFeO}_3$  следуют из результатов изучения магнитоэлектрического эффекта, который по-прежнему привлекает большое внимание [5–7].

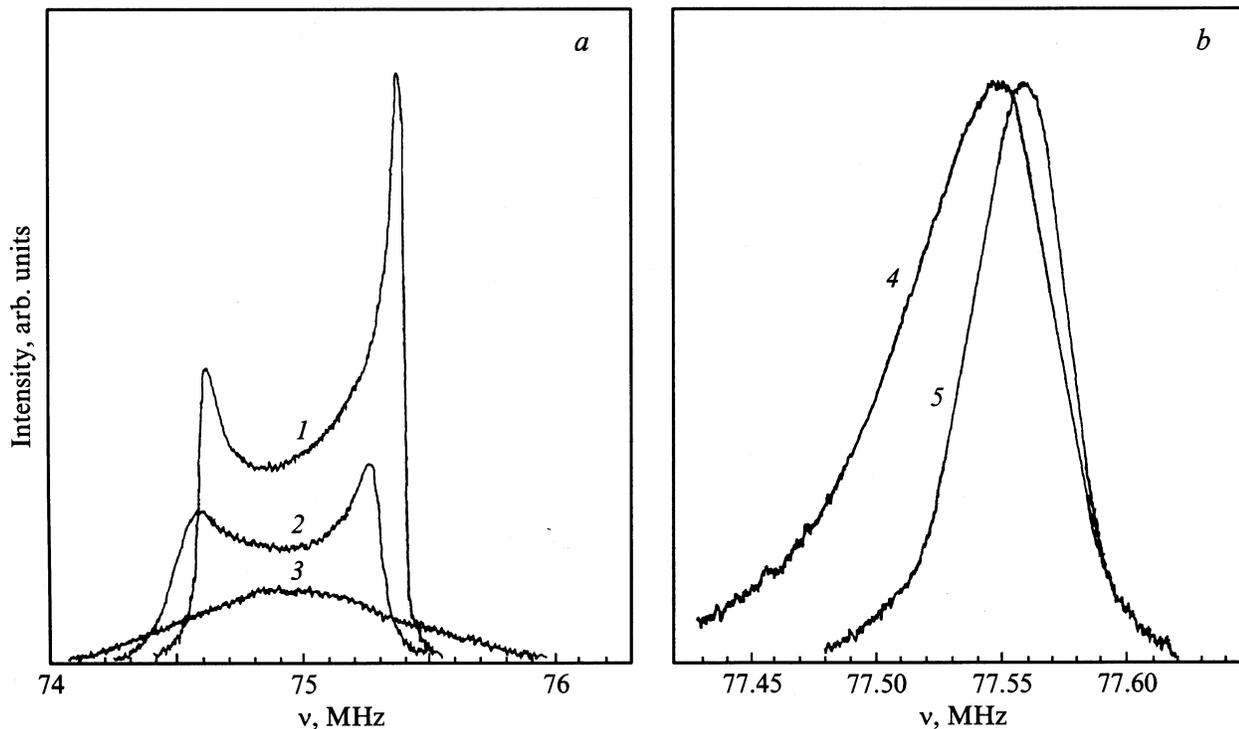
Существование ПМС в  $\text{BiFeO}_3$  недавно было подтверждено нами методом ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [8,9]. Поворот спинов в плоскости циклоиды вызывает появление полосы частот ЯМР за счет анизотропного вклада в локальное магнитное поле  $H_n$  на ядрах. Анизотропия частот ЯМР в  $\text{BiFeO}_3$  описывается формулой [8]

$$\nu(\theta) \approx \nu_{\parallel} - (\nu_{\parallel} - \nu_{\perp}) \sin^2 \theta = \nu_{\parallel} - \delta \nu \sin^2 \theta, \quad (2)$$

$\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$  — значения частот на участках циклоиды, на которых спины ориентированы соответственно параллельно и перпендикулярно оси  $c$ . Плотность распределения  $H_n$  (или частот ЯМР) по координате  $x$  или по углу  $\theta$  для циклоиды такова, что у полосы частот возникают два крайних пика поглощения на частотах  $\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$  с характерным „прогибом“ между ними. Экспериментальный спектр ЯМР для  $\text{BiFeO}_3$  при 77 К показан на рис. 1, а (кривая 1). Профиль такой линии ЯМР-поглощения  $P(\nu)$  в ПМС для случая, когда в качестве локальной формы линии используется  $\delta$ -функция, был рассчитан в [8]

$$P(\nu) \sim \left\{ (\nu_{\parallel} - \nu)^{1/2} (\nu - \nu_{\perp})^{1/2} [1/m - (\nu - \nu_{\perp})/\delta \nu]^{1/2} \right\}, \quad (3)$$

где  $\nu$  — текущая частота.



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  при 77 К.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.9, 5 — 1.0.

Важным свойством такого спектра является то, что по его форме можно судить о степени ангармоничности циклоиды. Из (1) и (3) следует, что при  $m \rightarrow 0$  циклоида становится синусоидальной и спектр должен иметь симметричную форму с равными по высоте крайними пиками и минимумом посередине. Когда  $m \rightarrow 1$ , ангармоничность циклоиды увеличивается, при этом отношение высоты высокочастотного пика на частоте  $\nu_{\parallel}$  к высоте пика при  $\nu_{\perp}$  возрастает, а минимум между ними смещается в сторону  $\nu_{\perp}$ . Спектр 1 на рис. 1,а свидетельствует о существенном ангармонизме магнитной циклоиды в  $\text{BiFeO}_3$ .

Из вышесказанного следует, что ЯМР позволяет (достаточно просто по сравнению с нейтронографией) по форме спектра поглощения не только идентифицировать ПМС, но и получить дополнительную информацию о ее свойствах.

В связи с этим целесообразно изучить с помощью данного метода переходы, связанные с возникновением или исчезновением ПМС, например переходы в обычную пространственно однородную магнитную структуру. По данным магнитоэлектрического эффекта [5–7] такой фазовый переход в  $\text{BiFeO}_3$  происходит в сильных магнитных полях ( $\approx 200$  кОе). К сожалению, в настоящее время мы не располагаем соответствующей методикой наблюдения ЯМР в сильных полях. Поэтому был выбран более простой вариант, когда переход в однородную магнитную структуру обусловлен изменением состава бинарного твердого раствора, одним из компонентов

которого является  $\text{BiFeO}_3$ , а другим — антиферромагнетик с однородной магнитной структурой. В качестве последнего был выбран ортоферрит лантана  $\text{LaFeO}_3$ . Структура и свойства системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  исследованы в ряде работ [10–14]. Керамические образцы этой системы изучены в [10–12]. В них установлены четыре примерно одинаковые концентрационные фазовые области:  $0 < x < 0.19$  (I),  $0.2 < x < 0.5$  (II),  $0.55 < x < 0.73$  (III),  $0.75 < x < 1.0$  (IV). В области I существует фаза с ромбоэдрической ячейкой (пр. гр.  $R3c$ ), свойственной чистому соединению  $\text{BiFeO}_3$ ; составы в области IV имеют ромбическую структуру (пр. гр.  $Pnma$ ), характерную для ортоферритов, промежуточные фазы II и III также определены в [12] как ромбические.

Во всем интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1.0$  сохраняется магнитоупорядоченное состояние, температура Нееля меняется с ростом  $x$  почти линейно: от 643 К для  $\text{BiFeO}_3$  до 738 К для  $\text{LaFeO}_3$ . Сегнетоэлектрические свойства исчезают по данным [10,11] при  $x = 0.5$ , по данным [12] — при  $x = 0.75$  (в окрестности границы между фазами III и IV).

В 1990–1991 гг. были опубликованы работы [13,14], выполненные на монокристаллах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , выращенных методом спонтанной кристаллизации из расплава. Вместо четырех (I–IV) было обнаружено шесть фаз, среди них в области  $0.06 < x < 0.24$  выявлена низкосимметричная триклинная фаза (пр. гр.  $P1$ ), в которую при  $x > 0.06$

**Таблица 1.** Данные о симметрии, параметрах  $a, b, c, \alpha$  и объеме  $V/z$  элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $z$  — число формульных единиц в ячейке)

$x$	Симметрия, пр. гр., фазовая область	$a, b, c, \text{Å}; \alpha, ^\circ$	$V/z, \text{Å}^3$
0	Ромбоэдрическая, $R3c, I$	$a = 3.963 (2); \alpha = 89.43 (3)$	$V/z = 62.2 (2), z = 1$
0.1	Ромбоэдрическая, $R3c, I$	$a = 3.959 (2); \alpha = 89.50 (3)$	$V/z = 62.1 (2), z = 1$
0.2	Ромбическая, $C222, II$	$a = 5.598 (5), b = 5.617 (5), c = 3.904 (2)$	$V/z = 61.4 (2), z = 2$
0.61	Ромбическая, $C222_1, III$	$a = 5.544 (5), b = 5.576 (5), c = 7.863 (3)$	$V/z = 60.8 (2), z = 4$
0.9	Ромбическая, $Pnma, IV$	$a = 5.543 (5), b = 5.564 (5), c = 7.856 (3)$	$V/z = 60.2 (2), z = 4$
1.0	Ромбическая, $Pnma, IV$	$a = 5.549 (5), b = 5.564 (5), c = 7.859 (3)$	$V/z = 60.7 (2), z = 4$

переходила структура  $\text{BiFeO}_3$ . Измельченные кристаллы одного из составов ( $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$ ) были исследованы методом нейтрографии [15]. Однако вопрос о наличии или отсутствии ПМС у этого состава не был решен.

Исследования спектров ЯМР в настоящей работе проводились для составов с  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.61, 0.9$  и  $1.0$ . В качестве образца с  $x = 0$  использовался поликристалл  $\text{BiFeO}_3$ , на котором проводились измерения в наших предыдущих работах по ЯМР [8,9]. Образцы изготавливались по обычной керамической технологии из исходных реактивов  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Во всех случаях использовалась окись железа, обогащенная изотопом  $^{57}\text{Fe}$  до 95.43 wt.%. Твердофазный синтез и спекание смесей осуществлялось путем ступенчатого обжига с последующим охлаждением образцов в выключенной печи. Температура обжига увеличивалась с ростом содержания La до  $800^\circ\text{C}$  ( $x = 0$ ) до  $1250^\circ\text{C}$  ( $x = 1$ ).

Контроль фазового состава полученных образцов и определение кристаллографических характеристик содержащихся в них фаз проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 ( $\lambda\text{Cu}_\alpha$ -излучение) методом порошка с использованием порошка Ge в качестве внутреннего эталона. Размер элементарной кубической ячейки Ge принимался равным  $a = 5.653 \text{ Å}$ .

Установлено, что образцы с точностью до 1–3% однофазны и состоят из перовскитоподобных фаз, представляющих собой твердые растворы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Структурные характеристики образцов приведены в табл. 1.

ЯМР наблюдался методом спинового эха в нулевом внешнем поле с помощью импульсного радиоспектра ИСШ-1-13М конструкции СКБ ИРЭ РАН, позволяющего

регистрировать сигнал ядерного эха путем непрерывной развертки по частоте. Измерения проводились при температурах 77 и 4.2 К.

На рис. 1, *a* показаны спектры (2, 3), полученные при 77 К для составов с  $x = 0.1$  и  $0.2$ . Для образца  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  сохраняется спектр с двумя пиками, характерный для ПМС. Для образца  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ , который по составу соответствует переходной области между фазами I и II, наблюдается размытый спектр без крайних пиков с одним широким максимумом на частоте  $\nu_{\text{max}} \approx 75 \text{ MHz}$ . Попытка обнаружить сигнал ЯМР на образце состава  $x = 0.61$  не увенчалась успехом, несмотря на почти стопроцентное содержание изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . По-видимому, это связано с большой неоднородностью локальных полей  $H_n$  в области промежуточных ромбических фаз. С приближением состава к ортоферриту лантана в области фазы IV появляется узкая одиночная линия, характерная для однородной магнитной структуры. Для чистого  $\text{LaFeO}_3$  наблюдается симметричная линия с полушириной всего 500–600 kHz (кривая 5 на рис. 1, *b*; заметим, что частотные масштабы на рис. 1, *a* и *b* отличаются в 10 раз). По режиму возбуждения сигнала эха (импульсы длительностью 15 и  $30 \mu\text{s}$  при большой мощности радиочастотного поля) линии ЯМР для составов с  $x = 0.9$  и  $1.0$ , обладающих слабым ферромагнетизмом, отвечают ядрам в доменах. Замещение лантана висмутом (состав с  $x = 0.9$ , кривая 4 на рис. 1, *b*) приводит лишь к асимметричному уширению линии и к незначительному смещению ее центра тяжести к меньшим частотам за счет возникновения неэквивалентного окружения анионов кислорода, участвующих в переносе спиновой плотности по сверхобменной связи Fe–O–Fe.

Спектры при 4.2 К сохраняют ту же форму, что и при 77 К, но все частоты смещены к более высоким значениям. Значения частот  $\nu_{\parallel}, \nu_{\perp}$  и  $\nu_{\text{max}}$  для исследованных образцов при температурах 4.2 и 77 К приведены в табл. 2.

Чтобы теоретически проанализировать изменения, происходящие в спектре ЯМР при замещении висмута лантаном, необходимо перейти от простейшей формулы (3), в которой в качестве локальной формы линии  $f[\nu - \nu(\theta)]$  используется  $\delta$ -функция, к учету конечной ширины. Воспользуемся методикой расчета формы линии ЯМР-поглощения, примененной Батлером [16] для

**Таблица 2.** Значения частот  $\nu_{\parallel}, \nu_{\perp}$  и  $\nu_{\text{max}}$  для образцов различного состава системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  при 77 и 4.2 К

$x$	$\nu_{\parallel}, \text{MHz}$		$\nu_{\perp}, \text{MHz}$		$\nu_{\text{max}}, \text{MHz}$	
	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К	77 К	4.2 К
0	75.35	75.58	74.60	75.00		
0.1	75.25	75.50	74.60	74.90		
0.2					74.9–75.0	75.3–75.4
0.9					77.55	77.80
1.0					77.56	77.81

анализа ЯМР в доменных границах, внутри которых также имеет место  $180^\circ$  периодичность магнитной структуры. В отличие от доменных границ в нашем случае не требуется учитывать коэффициент усиления, поскольку, как было установлено в [8], механизм усиления в  $\text{BiFeO}_3$  отсутствует. Согласно [16], выражение для профиля линии ЯМР-поглощения  $P(\nu)$  в случае  $180^\circ$  периодической структуры можно записать в виде

$$P(\nu) = \int_0^\pi I(\theta) [\nu - \nu(\theta)] d\theta, \quad (4)$$

где  $I(\theta)$  — интенсивность сигнала в той части циклоиды, где спины ориентированы под углом  $\theta$  относительно оси  $c$ . Функция  $I(\theta)$  для циклоидной магнитной структуры в  $\text{BiFeO}_3$  была рассчитана в [8] и имеет вид

$$I(\theta) \propto (m^{-1} - 1 + \sin^2 \theta)^{-1/2}. \quad (5)$$

Ширину локальной линии  $\Delta$  учтем введением лоренцевого профиля и будем считать ее не зависящей от угла  $\theta$

$$f[\nu - \nu(\theta)] = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{\Delta^2 + (\nu - \nu(\theta))^2}. \quad (6)$$

Подставляя (2) и (5) в (4), получаем

$$P(\nu) \propto \int_0^\pi (m^{-1} - 1 + \sin^2 \theta)^{-1/2} \times [\Delta^2 + (\nu - \nu_{\parallel} + \delta\nu \sin^2 \theta)^2]^{-1} d\theta. \quad (7)$$

Для интегрирования удобнее перейти к безразмерным параметрам

$$\xi = (\nu - \nu_{\parallel})/\delta\nu; \quad \delta\nu/\Delta. \quad (8)$$

Из (8) следует, что  $\xi = -1$  соответствует частоте  $\nu_{\perp}$  ( $\theta = \pi/2$ ), а  $\xi = 0$  — частоте  $\nu_{\parallel}$  ( $\theta = 0$ ). Интеграл (7) преобразуется к виду

$$P(\nu) \propto \int_0^\pi (m^{-1} - 1 + \sin^2 \theta)^{-1/2} \times [1 + (\delta\nu/\Delta)^2 (\sin^2 \theta - \xi)^2]^{-1} d\theta. \quad (9)$$

Кривыми 1–3 на рис. 2 показана имитация экспериментальных спектров 1–3 на рис. 1, а (значения параметров  $m$  и  $\delta\nu/\Delta$ , использованных при вычислении интеграла (9), приведены в подписи к рис. 2). Теоретические спектры хорошо отражают эволюцию формы линии при смещении атомов висмута лантаном в интервале составов  $0 < x < 0.2$ . Основная причина изменений в спектрах связана с возрастанием неоднородности локальных полей  $H_n$ , что проявляется в росте ширины линии  $\Delta$ . Так,

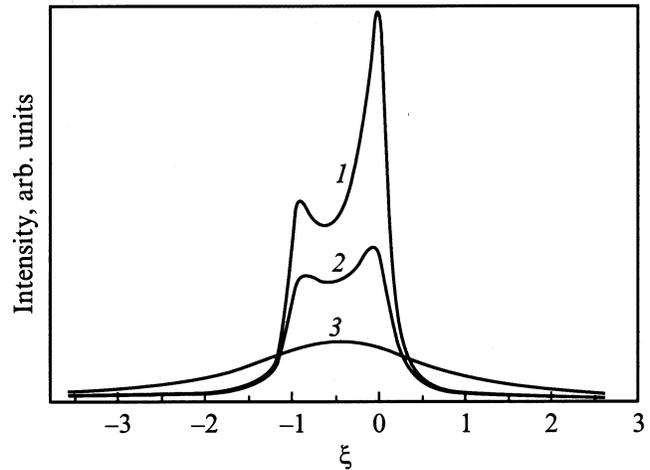


Рис. 2. Теоретический профиль спектров ЯМР, полученный вычислением интеграла (9) при различных значениях параметров  $\delta\nu/\Delta$  и  $m$ .  $\delta\nu/\Delta$  и  $m$ : 1 — 10 и 0.83; 2 — 6 и 0.5; 3 — 1 и 0.5.

если для чистого  $\text{BiFeO}_3$  величина  $\Delta$  в единицах частоты составляет 75 kHz, то для состава  $x = 0.1$   $\Delta = 125$  kHz. Кроме того, уравнение высот краевых пиков и уменьшение параметра  $m$  от 0.83 до 0.5 указывают на то, что циклоида становится более гармонической. Когда локальная ширина  $\Delta$  становится сравнимой с анизотропией частот  $\delta\nu = 0.75$  MHz, спектр „размывается“ в одну широкую линию (кривые 3 на рис. 1, а и 2) и теряет основной признак, присущий ПМС (наличие краевых пиков). Однако резонансные частоты в образце состава  $x = 0.2$  по-прежнему распределены в области частотной полосы между  $\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$ . Данный факт указывает на то, что в нем, по-видимому, сохраняются области со спинами, распределенными по различным углам  $\theta$ , хотя на основании результатов рентгеновского анализа кристаллическая структура при  $x = 0.2$  охарактеризована как ромбическая (табл. 1). Очевидно, что дальнейшее усиление неоднородности  $H_n$  с возрастанием концентрации La должно приводить к настолько сильному „размытию“ резонансных частот, что перестают выполняться условия для формирования отчетливой резонансной линии ЯМР. Этим можно объяснить тот факт, что ЯМР не удается наблюдать для образца состава  $x = 0.61$ . Такие условия вновь возникают лишь в области концентраций, близкой к чистому ортоферриту лантана.

Результаты настоящей работы позволяют утверждать, что по данным ЯМР разрушение ПМС происходит в области концентраций, близкой к  $x = 0.2$ , что коррелирует с выводами работ [10–12], согласно которым этот район концентраций соответствует переходу ромбической фазы I в ромбическую фазу II. Результаты не подтверждают существования в области  $0 < x < 0.2$  триклинной фазы, которая была идентифицирована в монокристаллических образцах в работах [13,14]. Для теоретического анализа спектров потребовался учет локальной ширины линии и ее зависимости от  $x$ . С уве-

личением содержания La более  $x = 0.2$  (в областях II и III) возникает сильная неоднородность  $H_n$ , препятствующая наблюдению ЯМР. Однородная антиферромагнитная структура возникает лишь в области IV, где появляется узкая одиночная резонансная линия.

## Список литературы

- [1] Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Р. Любимов. Сегнетомагнетики. Наука, М. (1982). 224 с.
- [2] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
- [3] I. Sosnowska, A.K. Zvezdin. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 167 (1995).
- [4] М.-М. Tehrani, N.F. Kubrakov, A.K. Zvezdin. Ferroelectrics **204**, 181 (1997).
- [5] Ю.Ф. Попов, А.К. Зvezdin, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, В.А. Мурашов, Д.Н. Раков. Письма в ЖЭТФ. **57**, 1, 65 (1993).
- [6] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin. Ferroelectrics **162**, 135 (1994).
- [7] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin. Physica B **211**, 327 (1995).
- [8] A.V. Zalesky, A.A. Frolov, T.A. Khimich, A.A. Bush, V.S. Pokatilov, A.K. Zvezdin. Europhys. Lett. **50**, 4, 547 (2000).
- [9] А.В. Залесский, А.К. Зvezdin, А.А. Фролов, А.А. Буш. Письма в ЖЭТФ **71**, 11, 682 (2000).
- [10] Ю.Е. Рогинская, Ю.Н. Веневцев, С.А. Федулов, Г.С. Жданов. Кристаллография **8**, 4, 610 (1963).
- [11] Ю.Е. Рогинская, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. ЖЭТФ **44**, 4, 1418 (1963).
- [12] M. Polomska, W. Kaczmarek, Z. Pajak. Stat. Sol. **23**, 567 (1974).
- [13] В.А. Мурашов, Д.Н. Раков, И.С. Дубенко, А.К. Зvezdin, В.М. Ионов. Кристаллография **35**, 4, 912 (1990).
- [14] Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.F. Murashov, D.N. Rakov, I.V. Krynetsky. Phys. Lett. A. **158**, 491 (1991).
- [15] I. Sosnowska, R. Przenioslo, F. Fisher, V.A. Murashov. J. Magn. Magn. Mater. **160**, 384 (1996).
- [16] M.A. Butler. Int. J. Magnetism **4**, 131 (1973).