

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА  
МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИН-  
МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ И СВЕРХТОНКИХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФЕРРИТЕ  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

Выполнил студент  
405 группы  
Кулаков Кирилл Вячеславович

---

подпись студента

Научный руководитель  
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

---

подпись научного руководителя

Допущена к защите «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Зав. кафедрой общей физики  
проф. Салецкий Александр Михайлович

---

подпись зав. кафедрой

Москва  
2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор .....	4
1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$ ....	4
1.2. Пространственная спин-модулированная структура $\text{BiFeO}_3$ .....	5
1.3. Данные мессбауровских исследований .....	7
ГЛАВА 2. Методика эксперимента .....	10
2.1. Синтез образцов соединения $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ .....	10
2.2. Мессбауровский спектрометр .....	11
2.3. Методы обработки мессбауровских спектров .....	12
2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров .....	12
2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа .....	14
ГЛАВА 3. Мессбауровские исследования феррита $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ .....	17
3.1. Результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля .....	17
3.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин- модулированной структуры .....	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы .....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	39

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вызывают повышенный интерес исследования ферритов висмута  $\text{BiFeO}_3$ , допированных атомами переходных металлов.  $\text{BiFeO}_3$  имеет высокие температуры магнитного ( $T_N = 643 \text{ K}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_C = 1103 \text{ K}$ ) переходов, что обуславливает возможность его широкого практического применения, основанного на магнитоэлектрических эффектах [1].

Известно [2], что в  $\text{BiFeO}_3$  реализуется несоразмерная пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа, которая определяет его магнитные свойства.

В последние годы было установлено, что частичное замещение атомов Fe атомами переходных  $3d$ -элементов, существенно не уменьшая температуру Нееля  $T_N$  и сегнетоэлектрическую температуру Кюри  $T_C$ , приводит к заметному изменению его электрических и магнитных свойств [3]. Перспективность использования мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  с небольшим количеством примеси переходных металлов в магнитоэлектрических устройствах вызывает повышенный интерес к изучению данных веществ.

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Mn на пространственную спин-модулированную структуру и сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии.

Данная задача решалась методами мессбауэровской спектроскопии в связи с ее высокой эффективностью при исследовании локальных состояний атомов и сверхтонких взаимодействий их ядер, что делает ее эффективным методом диагностики и исследования ПСМС. Методы мессбауэровской спектроскопии, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получать информацию об особенностях ПСМС в мультиферроиках, в частности с достаточной точностью определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа.

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

### 1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$

Кристаллическая структура  $\text{BiFeO}_3$  была изучена в работах [4] и [5]. С помощью рентгеновской и нейтронной дифракции было показано, что  $\text{BiFeO}_3$  имеет ромбоэдрически искаженную перовскитоподобную структуру, относящуюся к пространственной группе  $R3c$ . Элементарная ячейка может быть представлена как в гексагональном, так и в ромбоэдрическом виде (рисунок 1).

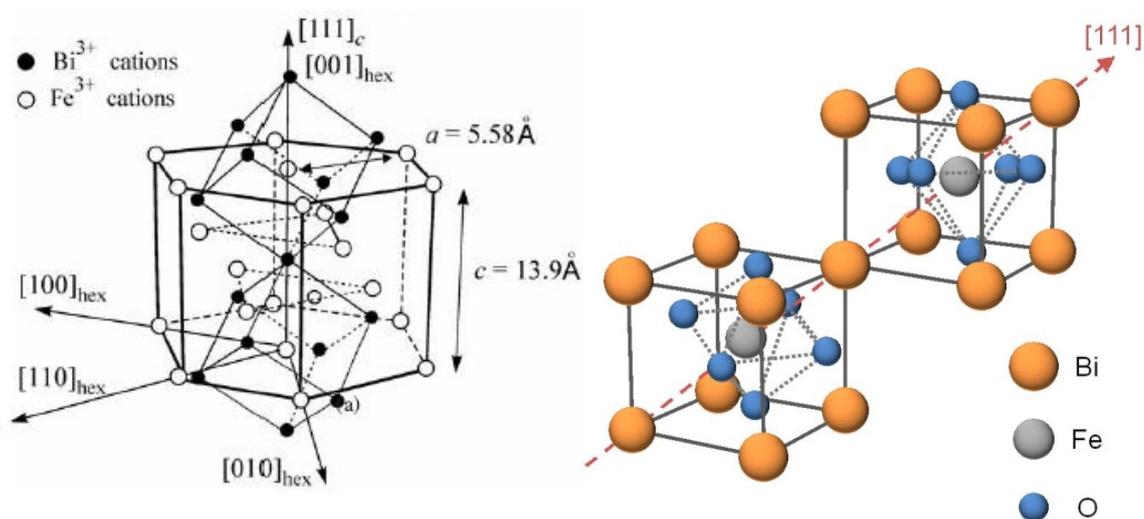


Рисунок 1 – Элементарная ячейка феррита висмута в гексагональном и ромбоэдрическом представлениях.

В ромбоэдрическом представлении атомы кислорода располагаются в центрах граней кубического каркаса из ионов висмута, в то время как гексагональную ячейку можно представить как ячейку, образованную диагоналями граней ячейки перовскита. В структуре  $\text{BiFeO}_3$  присутствует ось симметрии третьего порядка: ось  $[0,0,1]$  в гексагональном и  $[1,1,1]$  в псевдокубическом представлениях (см. рисунок 1).

В гексагональном представлении атомы  $\text{Bi}$  и  $\text{Fe}$  располагаются в позиции  $6a$ , а  $\text{O}$  — в позиции  $18b$  структуры (см. табл. 1). При этом каждый атом  $\text{Fe}$  расположен в октаэдре из шести атомов кислорода. В ближайшем катионном окружении атома  $\text{Fe}$  — шесть других атомов  $\text{Fe}$ .

Таблица 1 Пространственная позиция группы R3c

Атом	Позиция	Координаты
		$(0,0,0) + (2/3,1/3,1/3) + (1/3,2/3,2/3) +$
O	18b	$(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z)$ $(-y,-x,z+1/2) (-x+y,y,z+1/2) (x,x-y,z+1/2)$
Bi	6a	$(0,0,z) (0,0,z+1/2)$
Fe		

Также были найдены параметры элементарной ячейки  $\text{BiFeO}_3$  в гексагональной установке:  $a = 5.5827(9) \text{ \AA}$  и  $c = 13.882(1) \text{ \AA}$ .

### 1.2. Пространственная спин-модулированная структура $\text{BiFeO}_3$

В феррите висмута была обнаружена локальная антиферромагнитная структура G типа [6]. При таком виде упорядочения магнитный момент каждого иона железа окружен шестью магнитными моментами ионов железа с антипараллельным направлением спина.

В работе [7] методом магнитной нейтронографии было обнаружено, что перовскит  $\text{BiFeO}_3$  обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с большим периодом  $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$  (см. рисунок 2), несоизмерным с периодом кристаллической решетки.

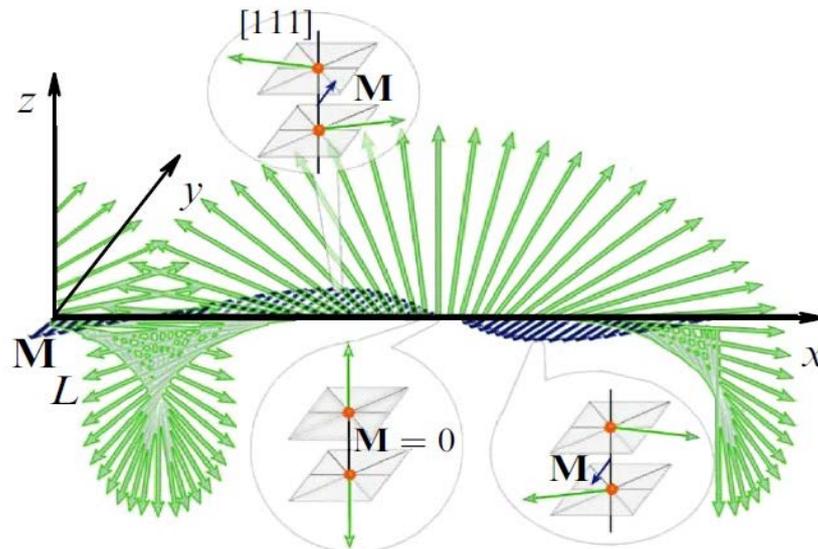


Рисунок 2 – Схематическое изображение ПСМС циклоидного типа в  $\text{BiFeO}_3$  [7]

Теоретическое рассмотрение пространственных спин-модулированных структур приведено в [8,9]. В этих работах определена пространственная зависимость угла  $\vartheta$  между вектором антиферромагнетизма  $L$  и осью распространения циклоиды с помощью эллиптической sn-функции Якоби. Рассмотрим более подробно рассуждения, приведенные в работе [8]:

Магнитная упорядоченная структура характеризуется векторами ферро- ( $m$ ) и антиферро- ( $L$ ) магнетизма:

$$m = V_0^{-1} \sum_{i=1}^6 M_i, \quad L = V_0^{-1} \sum_{i=1}^6 (-1)^i M_i$$

где  $M_i$  — магнитные моменты шести ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в элементарной ячейке объема  $V_0$ .

Энергия кристалла Гинсбурга-Ландау записывается как

$$F(\varphi, \vartheta) = \int f(\varphi, \vartheta) dV = \int (f_{\text{exch}}(\varphi, \vartheta) + f_{\text{an}}(\varphi, \vartheta) + f_L(\varphi, \vartheta)) dV = \\ = V^{-1} \int (A[(\nabla\vartheta)^2 + \sin^2(\nabla\varphi)^2] + K_u \sin^2 \vartheta - \alpha \sin^2 \vartheta (\cos \varphi \partial_x \vartheta + \sin \varphi \partial_y \vartheta)) dV.$$

Здесь:

$f_{\text{exch}}(\varphi, \vartheta)$  — энергия неоднородного обменного взаимодействия,  $A$  — обменная жесткость ( $A \cong 3 \cdot 10^7$  эрг/см);

$f_{\text{an}}(\varphi, \vartheta)$  — энергия магнитной анизотропии,  $K_u$  — коэффициент одноосной магнитной анизотропии;

$f_L(\varphi, \vartheta)$  — инвариант Лифшица, описывающий энергию неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (зависит от симметрии кристалла),  $\alpha$  — инвариант Лифшица.

Переходя к системе двух уравнений для двух неизвестных функций  $\vartheta(x, y, z)$  и  $\varphi(x, y, z)$ , получим:

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

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

Анализ этих уравнений дает

$$\varphi = \operatorname{arctg}(q_x / q_y),$$

в то время как

$$\vartheta = \vartheta(q_x x + q_y y),$$

где  $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$  – волновой вектор пространственной спиновой модуляции.

В итоге  $\cos\vartheta$  или  $\sin\vartheta$  могут быть записаны через функцию Якоби:

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

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

где  $x$  – координата вдоль распространения волны,  $\lambda$  – длина волны ангармонической спиновой модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  – параметр эллиптической функции Якоби  $\operatorname{sn}(x, m)$ ,  $K(m)$  – полный эллиптический интеграл первого рода.

### 1.3. Данные мессбауровских исследований

Первые мессбауровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{ViFeO}_3$  были получены в работе [10]. При температурах ниже температуры Нееля наблюдалось расщепление спектра на шесть компонент. Также были получены значения сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного расщепления при комнатной температуре:  $H_n = 493 \pm 10$  кЭ,  $\Delta E_Q = 0.37 \pm 0.04$  мм/с.

В работах [11,12,13] наблюдалось расщепление спектра при температурах ниже температуры Нееля, а также асимметрия наблюдаемого зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями. Модельная расшифровка проводилась путем представления мессбауровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{ViFeO}_3$  в виде суперпозиции двух зеемановских секстетов. Во всех этих работах в рамках данной модели определялись сверхтонкие параметры парциальных спектров, а именно: значения сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного расщепления. Несоответствие результатов, полученных в этих работах, свидетельствовало о неполноте выбранной модели описания.

Ранние мессбауэровские исследования  $\text{BiFeO}_3$  проводились без предположений о существовании спин-модулированной структуры. Использование новой модели было осуществлено в работе [14].

Авторами исследовались мессбауэровские спектры, полученные при 90 К и комнатной температуре. Было сделано предположение о наличии ПСМС в образце, в соответствии с этим предполагалось наличие возможного дополнительного постоянного "магнитного" вклада в квадрупольное расщепление, вызванного локальной магнитострикцией. В результате авторам удалось дать лучшее описание мессбауэровского спектра, чем при использовании модели двух зеемановских секстетов. В рамках модели для обеих температур был получен параметр ангармонизма:  $m \approx 0.5$  для комнатной температуры и  $m \approx 0.6$  для  $T = 90$  К.

В статье [15] проводилась обработка экспериментальных и преобразованных спектров ЯМР и экспериментальных мессбауэровских спектров  $\text{BiFeO}_3$  в рамках модели ПСМС циклоидного типа. Спектры были обработаны для случаев  $K_u > 0$  и  $K_u < 0$ . Авторы замечают, что есть достаточные основания полагать, что в феррите висмута при низких температурах реализуется случай положительного значения константы магнитной анизотропии  $K_u > 0$ . В обоих случаях параметр ангармонизма был найден:  $m = 0.26 \pm 0.06$ . Было показано, что с помощью мессбауэровской спектроскопии можно определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа с не меньшей точностью, чем с помощью ЯМР. Также с помощью мессбауэровской спектроскопии было установлено, что значение сдвига  $\delta$  соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении.

В настоящее время проводится комплекс работ по изучению ПСМС в феррите висмута при различном замещении атомов Fe атомами других элементов. Единственная на сегодняшний день работа по исследованию ферритов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  в рамках модели ПСМС – работа [16]. В ней рассмотрены пространственная спин-модулированная структура и

сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  для степени замещения  $x = 0.05$ . Исследования проводились в диапазоне температур 5.2–300 К. В результате установлено следующее. В структуре замещенных ферритов появляются позиции атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены один или два атома примеси. В замещенных ферритах  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  образуется ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. При замещении атомов Fe атомами Sc или Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$  параметр ангармонизма спиновой модуляции увеличивается: при  $T = 5.2$  К с  $0.27 \pm 0.03$  до 0.5–0.6. С повышением температуры от 5.2 до 300 К, как и в случае  $\text{BiFeO}_3$ , параметр ангармонизма уменьшается на 0.1–0.2. Замещение одного атома Fe атомом Mn или Sc в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (на  $22 \pm 2$  кЭ при 300 К и на  $10 \pm 3$  кЭ при 5.2 К), но при этом не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

В настоящее время актуальными являются исследования методами мессбауэровской спектроскопии феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  с большей степенью замещения атомами Mn в широкой области температур, включающей температуру магнитного фазового перехода, с целью изучения влияния такого замещения на пространственную спин-модулированную структуру (тип магнитной анизотропии и параметр ангармонизма) и сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$ .

В настоящей работе данный вопрос рассмотрен на примере  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ .

## ГЛАВА 2. Методика эксперимента

### 2.1. Синтез образцов соединения $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

Исследования проводились на обогащенном до 10 ат.% изотопом  $^{57}\text{Fe}$  поликристаллическом образце феррита  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , синтезированном сотрудником Международного центра наноархитектоники материалов при Национальном институте материаловедения (Япония) А.А. Belik. Исследованный образец был приготовлен из стехиометрической смеси оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9999%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обогащенного до 95,5 ат.%  $^{57}\text{Fe}$ ) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99.99%). Смесь подвергалась отжигу при  $720^\circ\text{C}$  в течение 2 часов при атмосферном давлении, затем – гомогенизирующему термическому отжигу при  $800^\circ\text{C}$  также в течение 2 часов, а после отжига медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Для анализа фазового состава полученного продукта синтеза использовалась рентгеновская дифрактометрия, а для доказательства вхождения атомов примеси в структуру феррита – мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (подробнее об этом см. Главу 3). Рентгеновская дифрактометрия обогащенного образца проводилась при комнатной температуре на дифрактометре RIGAKU Ultima III с использованием  $\text{Cu}(K_\alpha)$  излучения, со следующими параметрами: угол дифракции  $2\theta$  менялся в диапазоне  $10\text{-}83^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем регистрации 2 с/шаг. В результате анализа дифрактограммы обогащенного образца  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  установлено, что он кристаллизуется в той же пространственной группе (R3c), что и чистый  $\text{BiFeO}_3$ . При этом были найдены параметры элементарной ячейки основной фазы  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ :  $a = 5.5767(1) \text{ \AA}$  и  $c = 13.8427(4) \text{ \AA}$ , а также было обнаружено малое содержание примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (см. рисунок 3).

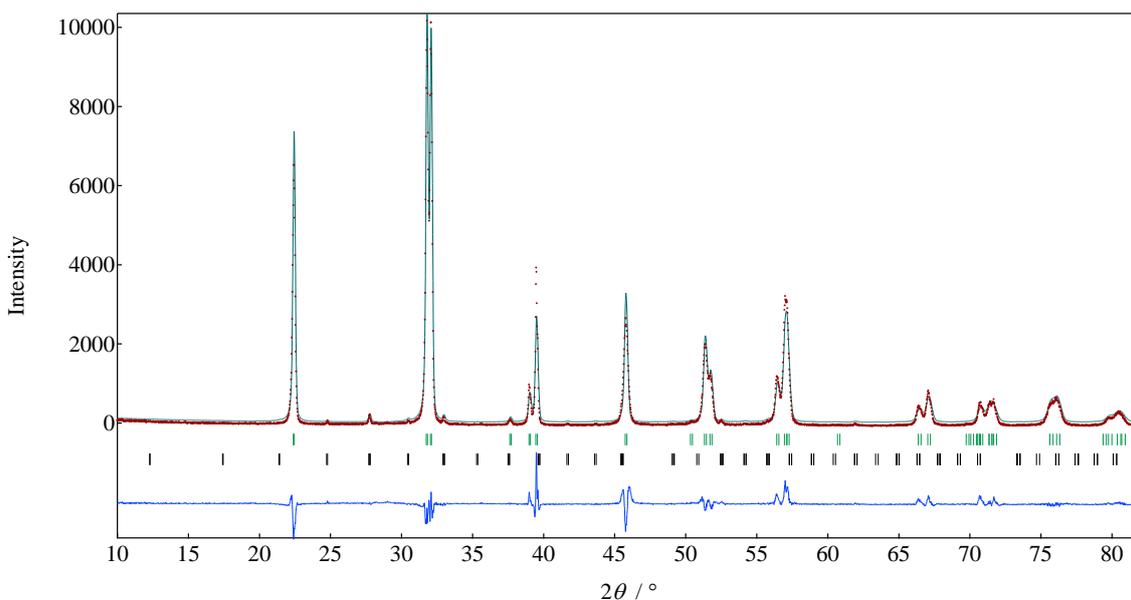


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

## 2.2. Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1101-Em. Функциональная схема мессбауэровского спектрометра изображена на рисунке 4.

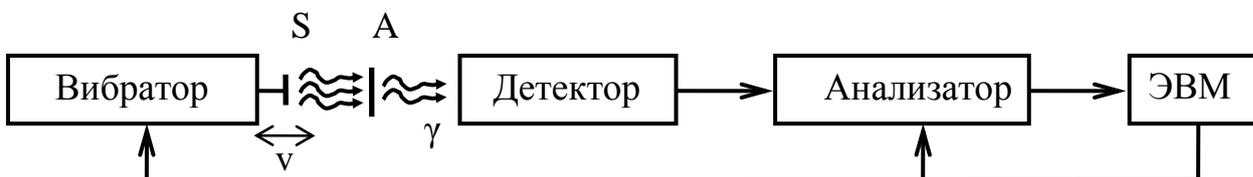


Рисунок 4 – Схема мессбауэровского спектрометра

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

- S – источник  $\gamma$ -квантов мессбауэровского перехода;

- A – поглотитель, в данной работе – исследуемый образец;

- Детектор – сцинтиллятор  $\text{NaJ}(\text{Tl})$  с фотоэлектронным умножителем, предназначенные для детектирования актов резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов и формирования электрических импульсов;

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

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

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровских скоростей движения источника относительно поглотителя. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовался Co-57 в матрице Rh. Исследования при температуре 5.2 К проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла SHI-850-5 производства JANIS RESEARCH, при 81–300 К – с помощью азотного криостата производства ВНИИФТРИ, при 300–650 К – с помощью мессбауэровской печи MBF-1100-TR производства Wissenschaftliche Elektronik GMBH.

### 2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры исследованных образцов обрабатывались двумя методами: методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели пространственных спин-модулированных структур (ПСМС).

#### 2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров

Если экспериментальный мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию большого числа парциальных спектров, или предложить физически обоснованную модель обработки с малым числом варьируемых параметров дискретным набором парциальных спектров достаточно сложно, возникает задача восстановления распределения сверхтонких параметров спектра.

В основе этого способа обработки лежит метод регуляризации – минимизации функционала  $\chi^2(a, p)$ , состоящего из вклада  $\chi_{sp}^2(a, p)$ , определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, а также вклада  $\chi_u^2(p)$ , с помощью которого в процессе реставрации накладываются условия на гладкость распределения:

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

где

$$\chi_{sp}^2(a, p) = \sum_{j=1}^n \left( \frac{N_j - \left( N_\infty^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) p_k^s \right)}{S_{N_j}} \right)^2,$$

$$\chi_u^2(p) = \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} u_k^s \left( \sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s \right)^2.$$

Здесь  $a$  – совокупность варьируемых параметров;  $p$  – искомые распределения параметров;  $\{N_j\}$  – исходный экспериментальный спектр ( $j=1, 2, \dots, n$ ;  $n$  – число экспериментальных точек в спектре);  $\{N_\infty^j\}$  – базовая линия;  $\{S_{N_j}\}$  – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;  $\{D_{jk}(a^s)\}$  – матрица, описывающая ядро  $s$ -го распределения ( $s=1, 2, \dots, t$ ;  $t$  – общее число распределений);  $a^s$  – совокупность варьируемых параметров для ядра  $s$ -го распределения;  $\{p_k^s\}$  – искомая  $s$ -ая функция распределения ( $k=1, 2, \dots, r^s$ ;  $r^s$  – размерность  $s$ -ой функции распределения);  $\{T_k^s\}$  – матрица конечных разностей, определяемая второй производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;  $\{u_k^s\}$  – параметры регуляризации, с помощью которых задается степень гладкости.

В процессе восстановления распределений  $\{p_k^s\}$  может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров:

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

Первые три параметра описывают базовую линию  $N_\infty(\nu)$  в спектре. Следующая совокупность параметров для каждого из  $t$  ядер распределения является: началами и концами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии ( $\delta L^s, \delta R^s$ ), квадрупольного смещения ( $\varepsilon L^s, \varepsilon R^s$ ), сверхтонкого магнитного поля ( $H_n L^s, H_n R^s$ ), а также шириной резонансной мессбауэровской линии ( $\Gamma^s$ ) и коэффициентом ( $\alpha^s$ ), задающим форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функции Лоренца  $W_L(z, \Gamma)$  и Гаусса  $W_G(z, \Gamma)$  одинаковой ширины  $\Gamma$ :

$$W_{PV}^s(x, \Gamma) = (1 - \alpha^s)W_L^s(x, \Gamma) + \alpha^s W_G^s(x, \Gamma). \quad (11)$$

### 2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа

Модельная расшифровка мессбауэровских спектров проводилась с помощью программы SpectrRelax [17], позволяющей найти значения физических параметров, которые будут однозначно определять огибающую спектра – зависимость ожидаемой интенсивности счета  $\gamma$ -квантов от доплеровской скорости  $\nu$  движения источника излучения относительно исследуемого образца.

При температурах выше температуры магнитного фазового перехода наблюдаются спектры парамагнитного типа, которые хорошо описывались одним квадрупольным дублетом в соответствии с тем, что атомы железа занимают одну кристаллографически неэквивалентную позицию ба (см. п. 1.1).

Согласно [7],  $\text{ViFeO}_3$  обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с периодом, несоразмерным с периодом кристаллической решетки. Далее, в [16] было показано, что ПСМС наблюдается в  $\text{ViFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . Исходя из этого, было сделано предположение, что  $\text{ViFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  обладает схожей спиновой структурой.

Для температур, меньших температуры магнитного фазового превращения исследованного феррита, мессбауэровские спектры расшифровывались в рамках модели ПСМС циклоидного типа [18,19]. При модельной расшифровке предполагалось наличие нескольких парциальных спектров, соответствующих атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов примеси (Mn).

В модели ПСМС, в соответствии с работами [8,9], 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  $K_u$  представляется уравнением (см. п. 1.2)

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

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

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.

Чем больше значение параметра ангармонизма  $m$ , тем больше отличие зависимости  $\cos\vartheta(x)$  от гармонической функции. В пределе  $m \rightarrow 1$  спиновая структура становится похожей на антиферромагнитную структуру с ориентацией спинов вдоль оси симметрии кристалла для  $K_u > 0$  и в перпендикулярной ей плоскости при  $K_u < 0$ . Поэтому тип магнитной анизотропии, соответствующий случаю  $K_u > 0$ , называют тип "легкая ось", а случай  $K_u < 0$  – "легкая плоскость".

Поскольку ПСМС в  $\text{BiFeO}_3$  несоразмерна с периодом решетки, весь диапазон изменения координаты  $x \in [0, \lambda]$  разбивался на достаточно большое число одинаковых по величине интервалов. Каждой границе интервала разбиения соответствовали определенное значение угла  $\vartheta(x)$  и парциальный

мессбауэровский спектр в виде зеемановского секстета. Для каждого секстета рассчитывались квадрупольное смещение резонансных линий  $\varepsilon(\vartheta)$  и сверхтонкое магнитное поле  $H_n(\vartheta(x))$  в области расположения ядра:

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

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

где  $\varepsilon_{\text{lat}}$  – квадрупольное смещение, обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами,  $H_{\text{is}}$  и  $H_{\text{an}}$  – изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое поле  $H_n$ . Наряду с  $m$ ,  $\varepsilon_{\text{lat}}$ ,  $H_{\text{is}}$  и  $H_{\text{an}}$  сдвиг  $\delta$  также являлся варьируемым параметром.

В случае чистого  $\text{ViFeO}_3$  существует лишь одна кристаллографически неэквивалентная позиция атомов Fe с одинаковым для всех положений атома Fe ближайшим катионным окружением из шести атомов Fe, поэтому мессбауэровскому спектру феррита при расшифровке соответствует один парциальный спектр в модели ПСМС циклоидного типа [15,16]. В случае замещенных ферритов  $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  их мессбауэровские спектры в данной работе расшифровывались в предположении о наличии четырех парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа с ближайшим катионным окружением из  $m_{\text{Mn}} = 0, 1, 2$  и  $3$  атомов Mn. Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При этом сдвиги линий  $\delta$ , квадрупольные смещения  $\varepsilon_{\text{lat}}$ , анизотропные вклады  $H_{\text{an}}$  в сверхтонкое магнитное поле и параметры ангармонизма  $m$  для этих парциальных спектров принимались одинаковыми, а изотропные вклады  $H_{\text{is}}$  – разными.

При поиске оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия ( $\delta, \varepsilon_{\text{lat}}, H_{\text{is}}, H_{\text{an}}$ ) и параметра ангармонизма спиновой волны  $m$  выдерживалось попарное равенство ширин  $\Gamma$  и интенсивностей  $I$  резонансных линий в секстетах:  $\Gamma_1 = \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5$ ,  $\Gamma_3 = \Gamma_4$  и  $I_1 = I_6$ ,  $I_2 = I_5$ ,  $I_3 = I_4$ .

### ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования феррита $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

Методами мессбауэровской спектроскопии проведены исследования феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  в температурном диапазоне от 5.2 до 650 К. Мессбауэровские спектры исследованных образцов обрабатывались с использованием программы SpectrRelax двумя методами: методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), подробно рассмотренными в Главе 2.

#### 3.1. Результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля

Экспериментальные мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  и результаты восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля представлены на рисунках 5–8. В интервале температур от 5.2 до 550 К основным вкладом в мессбауэровский спектр является асимметричный зеemanовский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями; кроме того, обнаружен малоинтенсивный (~0,5–6%) дублет, соответствующий примесной фазе  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . При температурах, близких к температуре магнитного упорядочения (при 565 и 575 К), наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров – при приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа. При более высоких температурах ( $T > 587$  К) мессбауэровский спектр переходит в одиночный квадрупольный дублет.

На рисунках 5–8 хорошо видно, что с увеличением температуры уменьшается значение величины магнитного поля, при котором распределение максимально.

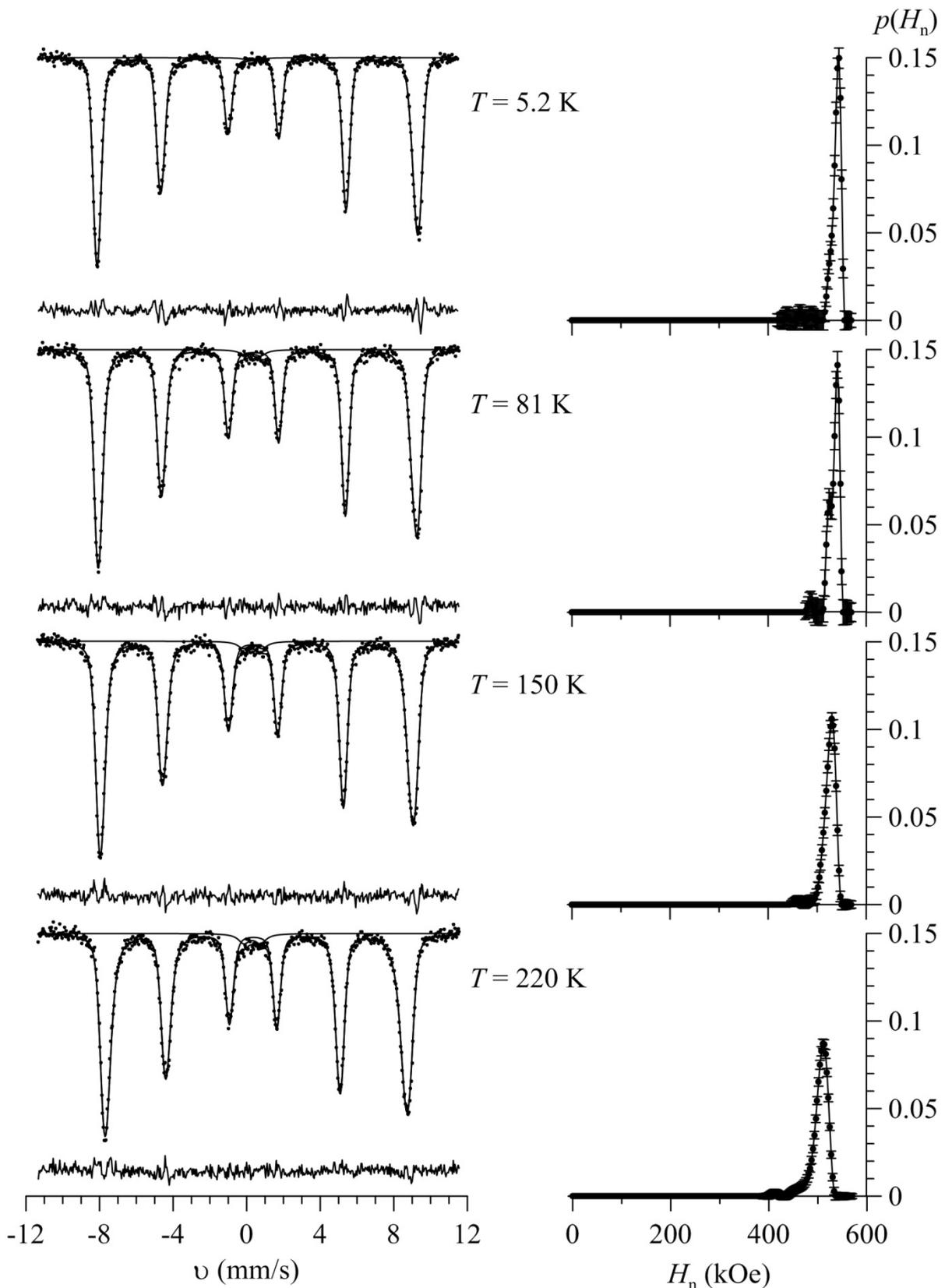


Рисунок 5 – Результаты восстановления распределений  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

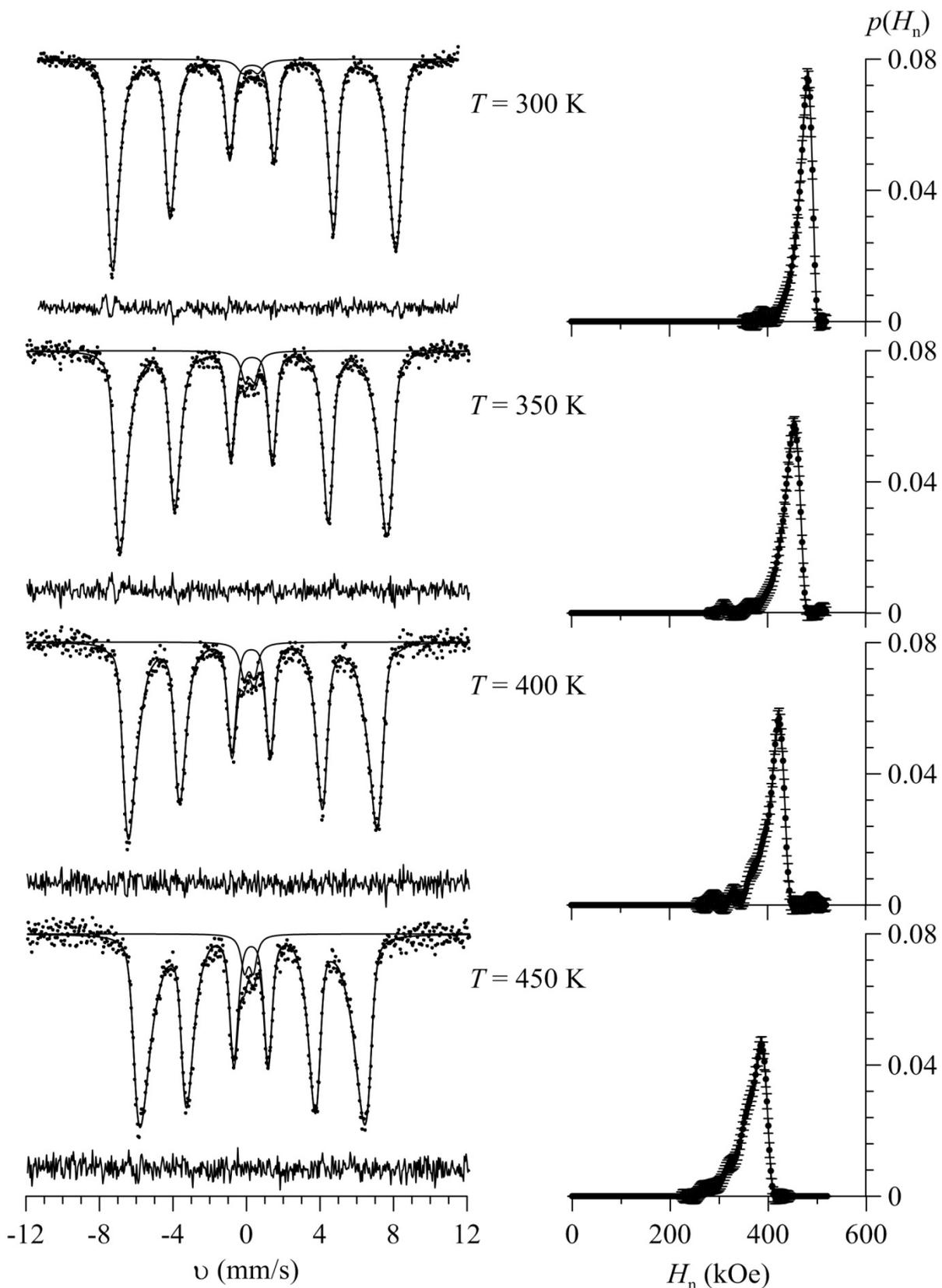


Рисунок 6 – Результаты восстановления распределений  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 300 – 450 К

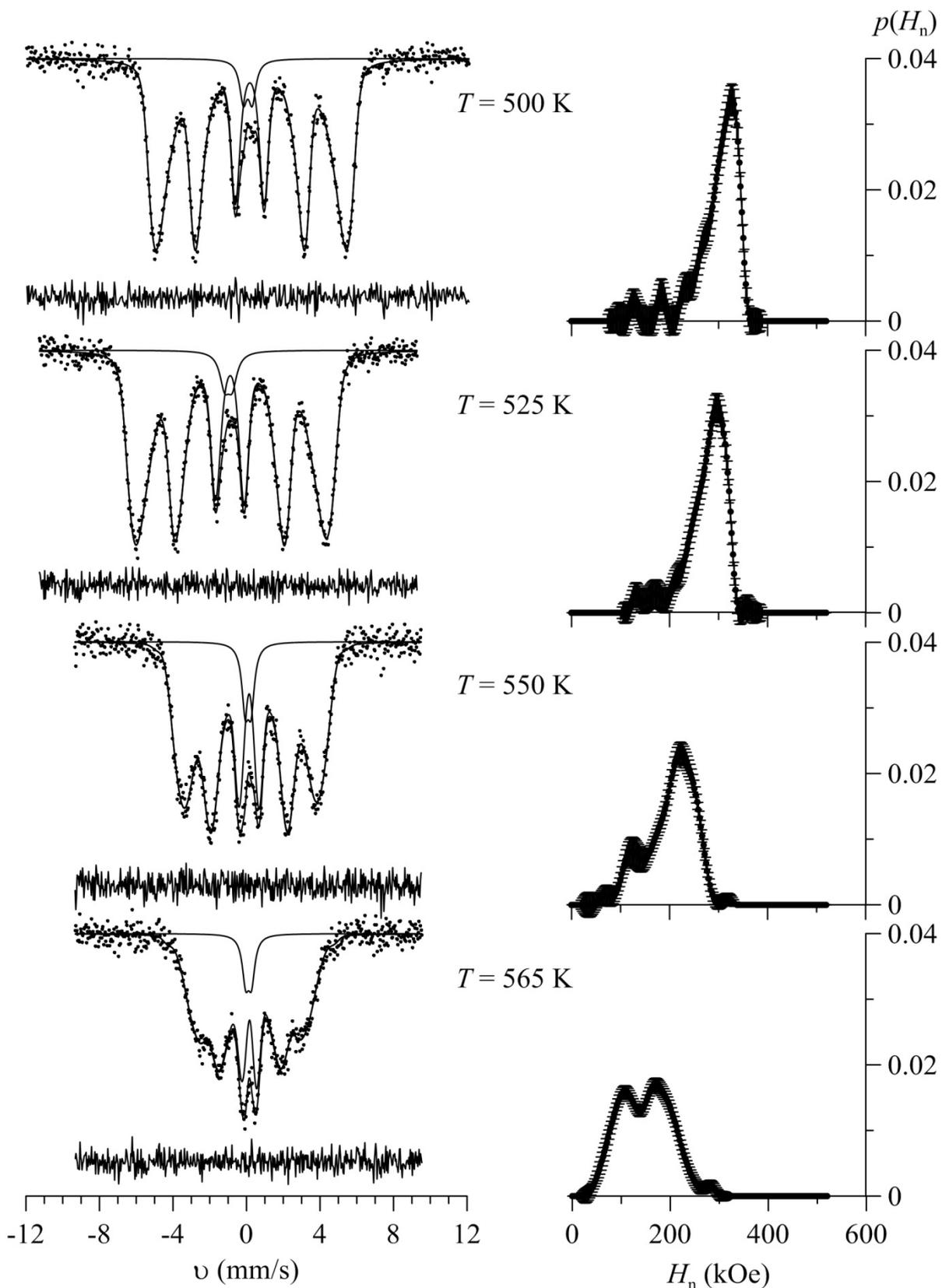


Рисунок 7 – Результаты восстановления распределений  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 500 – 565 К

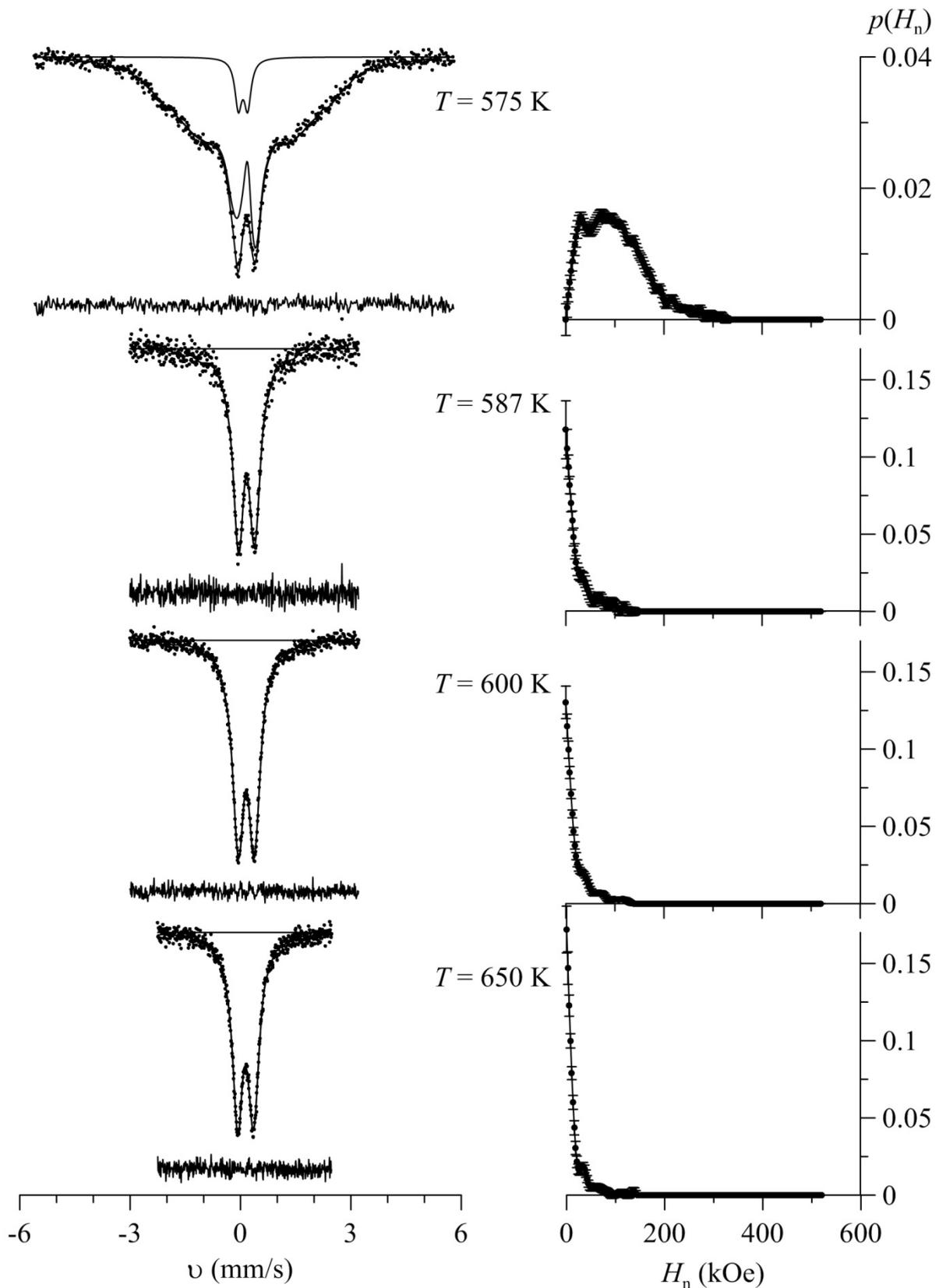


Рисунок 8 – Результаты восстановления распределений  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 575 – 650 К

На рисунках 9 и 10 приведены температурные зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии  $\bar{\delta}$  и квадрупольного смещения  $\bar{\epsilon}$ .

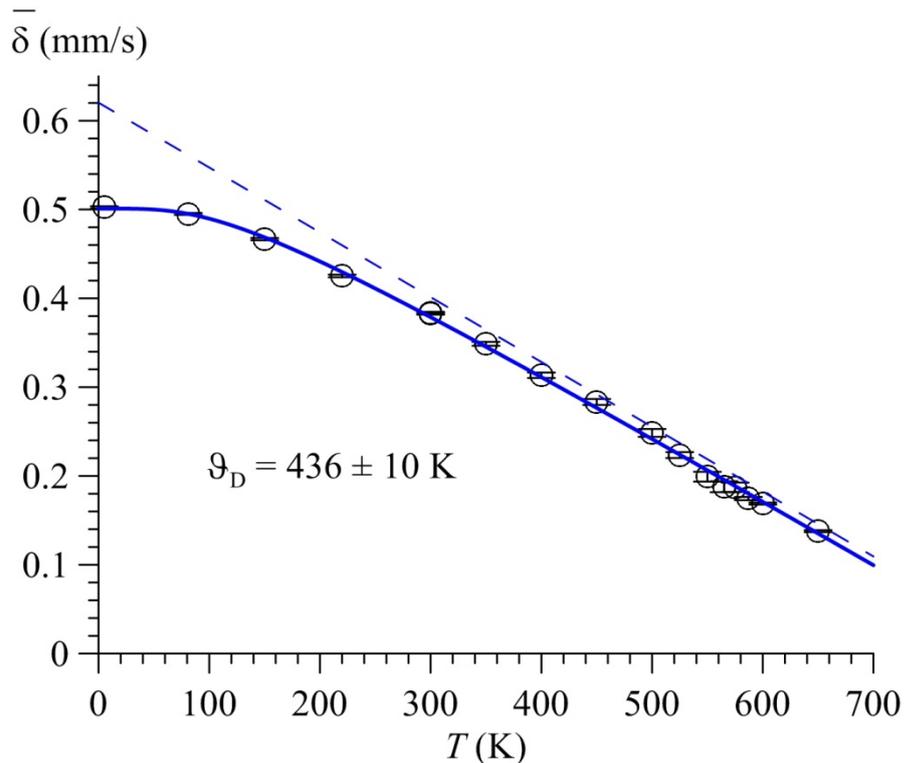


Рисунок 9 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии  $\bar{\delta}$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

В общем случае сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$  равен сумме изомерного  $\delta_I$  и температурного  $\delta_T$  сдвигов:

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

Изомерный сдвиг  $\delta_I$  обусловлен электронной плотностью в области расположения мессбауэровского ядра, а температурный сдвиг  $\delta_T$  – динамическими свойствами мессбауэровского атома. Зависимость сдвига  $\delta$  от температуры определяется в основном температурным сдвигом  $\delta_T(T)$ . В дебаевском приближении выражение для температурного сдвига можно представить в следующем виде [20]:

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

По температурной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии в рамках однопараметрического описания

колебательного спектра атомов Fe нами была определена эффективная температура Дебая  $\Theta_D = 436 \pm 10$  К (см. рисунок 9).

Особенностью температурной зависимости среднего значения квадрупольного смещения  $\bar{\varepsilon}$  (см. рисунок 10) является его заметное (более, чем вдвое) уменьшение в интервале температур 200 – 400 К.

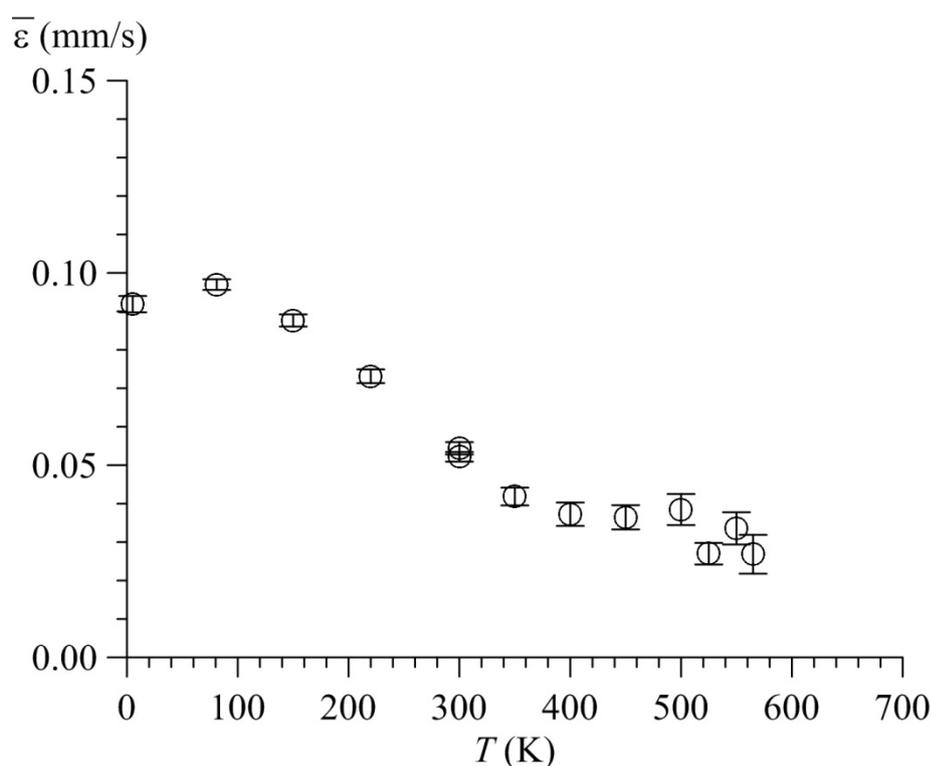


Рисунок 10 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения  $\bar{\varepsilon}$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

На рисунке 11 представлены температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученного при восстановлении распределения  $p(H_n)$ , а также ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров. Поле  $\bar{H}_n$  обусловлено в первую очередь сверхтонким контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа [16]. Монотонное уменьшение этого поля с повышением температуры связано с уменьшением среднего значения магнитного момента атома железа.

На рисунке 11 видно, что среднее значение напряженности магнитного поля монотонно убывает с ростом температуры и стремится к нулю при температуре  $T = 583 \pm 5$  К. Сходным образом ведет себя зависимость ширины мессбауэровской линии от температуры, при этом ширина линии становится равной нулю при  $T = 575 \pm 5$  К.

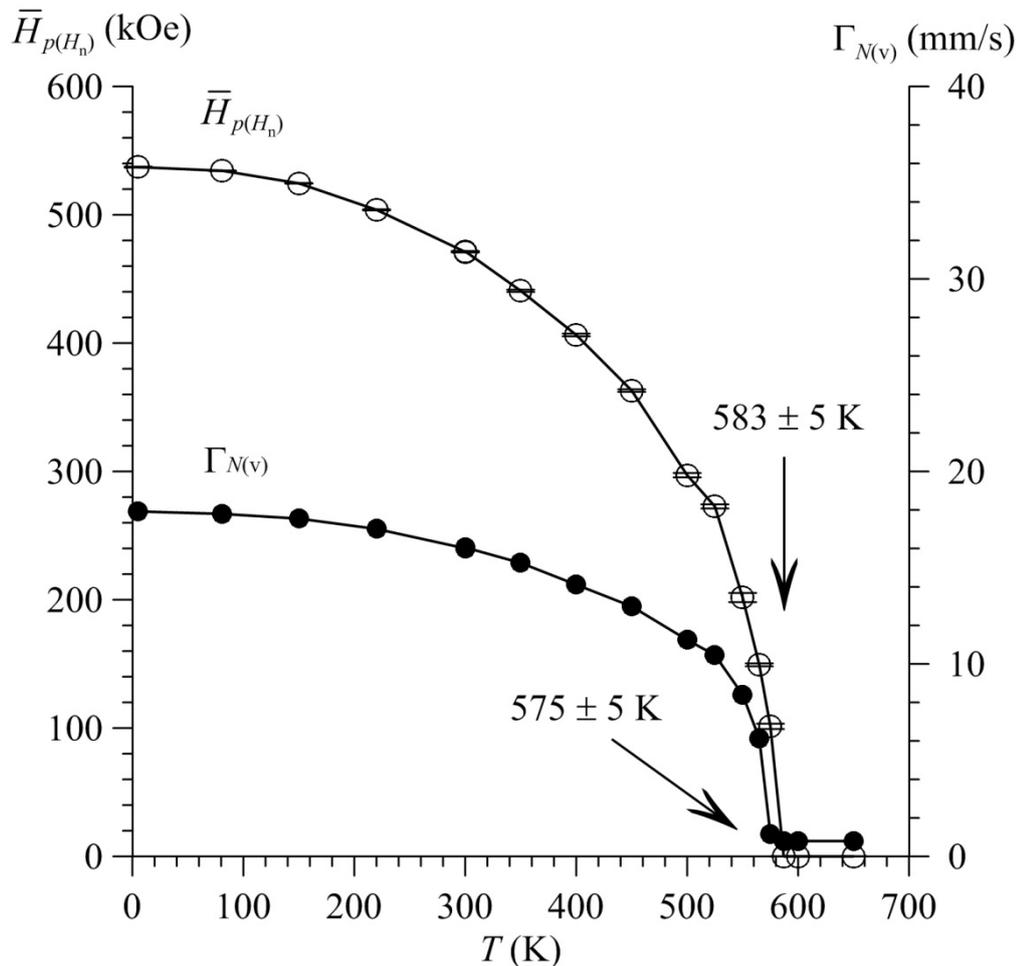


Рисунок 11 – Температурные зависимости среднего значения  $\bar{H}_{p(H_n)}$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$ , полученного при восстановлении распределения  $p(H_n)$ , и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_n$  была обработана в рамках трех моделей: в области низких температур использовалась модель спиновых волн [21], при температурах, близких к температуре Нееля – теория подобия (гипотезы скейлинга) [22], и во всем диапазоне температур зависимость обработана в рамках модели эффективного молекулярного поля (функцией Бриллюена) [23]. В результате

определены параметры и критические индексы моделей, а также температура Нееля. Графические результаты обработки представлены на рисунке 12.

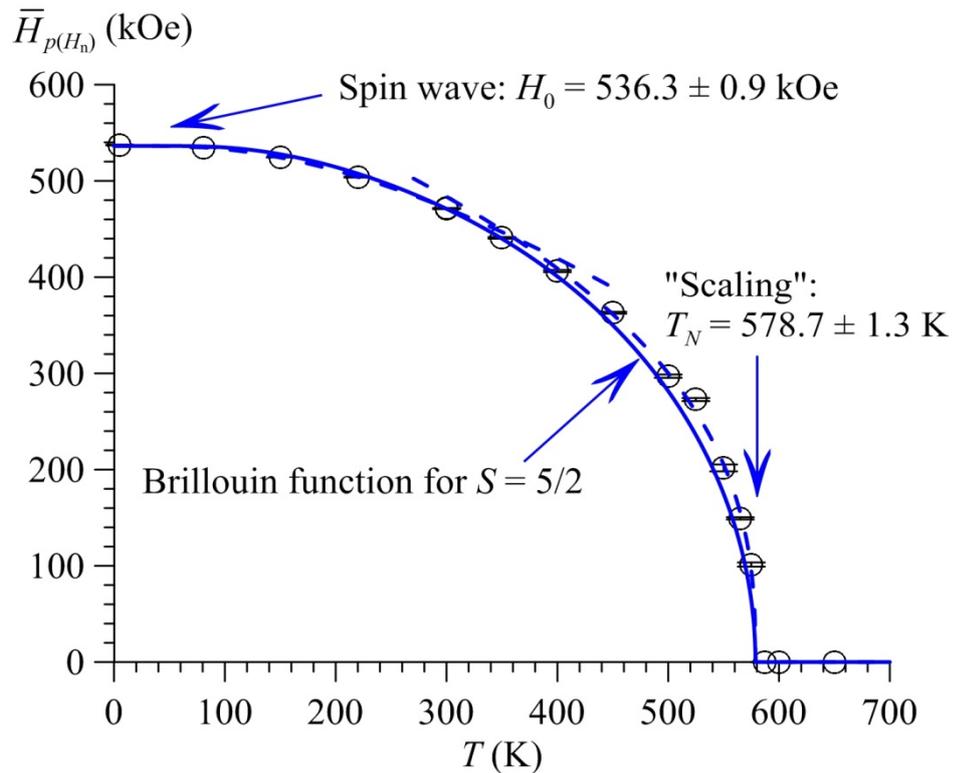


Рисунок 12 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_{p(H_n)}$  в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна

Обработка температурной зависимости поля  $\bar{H}_n$  в рамках модели спиновых волн [21]:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = \left[ 1 - A \left( \frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{B}{T}} \right],$$

и теории подобия (гипотезы скейлинга) [22]:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = D \left( 1 - \frac{T}{T_N} \right)^{\beta},$$

позволила определить сверхтонкое магнитное поле  $H_0$  при  $T \rightarrow 0$  К, температуру Нееля  $T_N$  и значение критического индекса  $\beta$ :

$$H_0 = 536.3 \pm 0.9 \text{ кЭ}$$

$$T_N = 578.7 \pm 1.3 \text{ К}$$

$$\beta = 0.377 \pm 0.018$$

При обработке температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках молекулярного поля Вейса (функцией Бриллюэна  $B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2S}x\right)$ ) [23]:

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

для атомов железа в высокоспиновом состоянии со спином  $S = 5/2$  использованы значения поля  $H_0$  и температуры Нееля  $T_N$ , полученные из приведенных выше расчетов в рамках теории Скейлинга и спиновых волн. Видно, что функция Бриллюэна хорошо описывает экспериментальные данные при температурах ниже  $\sim 0.2 T_N$  и проходит заметно ниже экспериментальных данных при более высоких температурах.

На рисунке 13 представлены температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$ , а также квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем. Эти коэффициенты получены в результате восстановления распределений  $p(H_n)$  для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ . Здесь  $\Delta\delta$ ,  $\Delta\varepsilon$  и  $\Delta H_n$  – интервалы изменения сверхтонких параметров спектра, соответствующие восстановленным распределениям  $p(H_n)$ .

Из приведенных зависимостей следует, что корреляция между сдвигом мессбауэровской линии  $\delta$  и сверхтонким магнитным полем  $H_n$  практически отсутствует. При этом степень корреляции квадрупольного смещения и сверхтонкого поля  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  положительна и убывает при повышении температуры, стремясь к нулю при температуре  $\sim 580$  К. Такое поведение коэффициентов корреляций говорит о том, что меняется угол  $\vartheta$  между спином и осью симметрии, а значит и изменяются значения  $H_n(\vartheta)$  и  $\varepsilon(\vartheta)$  (см. п. 2.3.2). Поэтому, согласно [15], последующая обработка мессбауэровских спектров проводилась в предположении о существовании в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа.

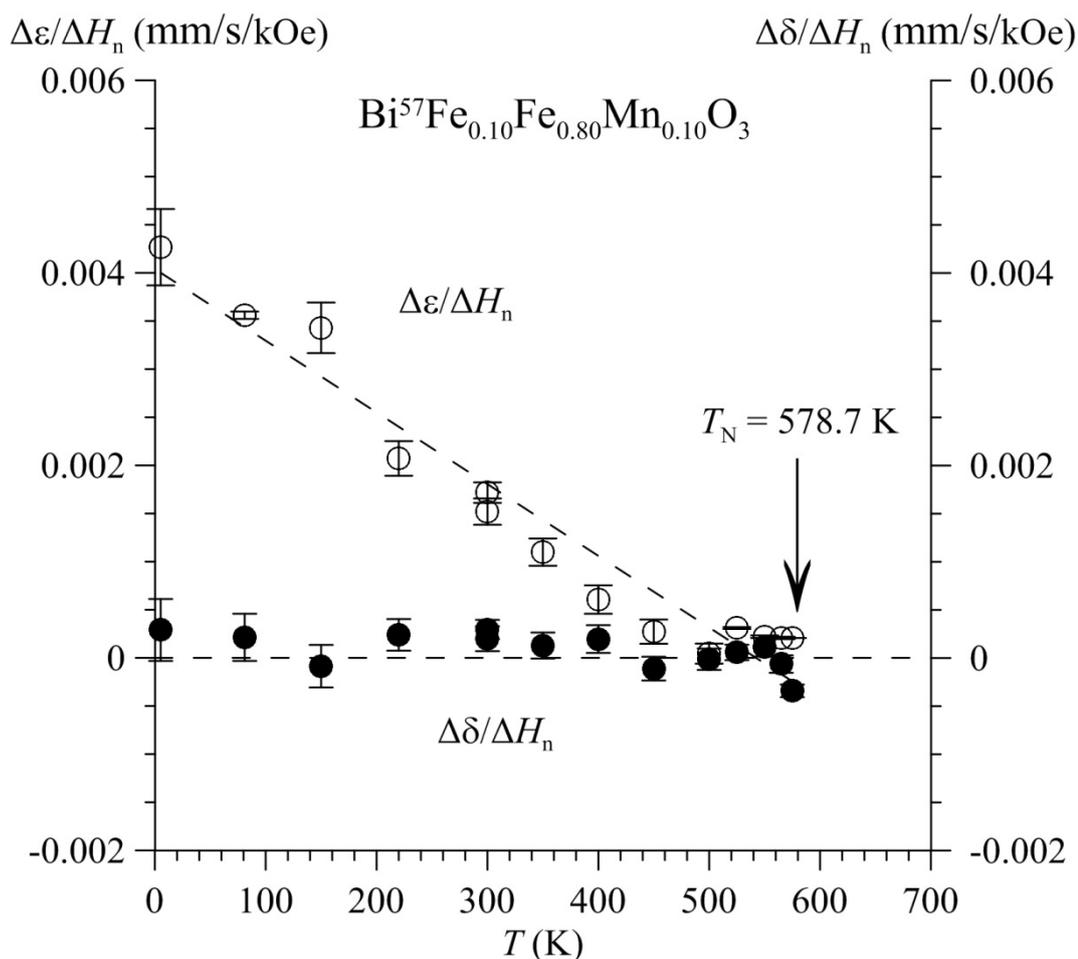


Рисунок 13 – Температурные зависимости степени линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$  и квадрупольного смещения  $\Delta\epsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем

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

Обработка мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  в рамках модели ПСМС циклоидного типа (см. п. 2.3.2) осуществлялась в предположении о наличии четырех парциальных спектров, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов Mn  $m_{\text{Mn}} = 0, 1, 2$  и  $3$ , а также квадрупольного дублета. Мессбауэровски спектры и результаты их расшифровки в рамках данной модели в интервале температур 5.2–565 К представлены на рисунках 14-16. Формы пространственной спин-модулированной структуры при разных температурах, установленные в результате модельной расшифровки и представленные на этих же рисунках,

приведены в виде зависимостей (см. п. 1.2)  $\sin \vartheta = f(qx)$  с указанием типа магнитной анизотропии.

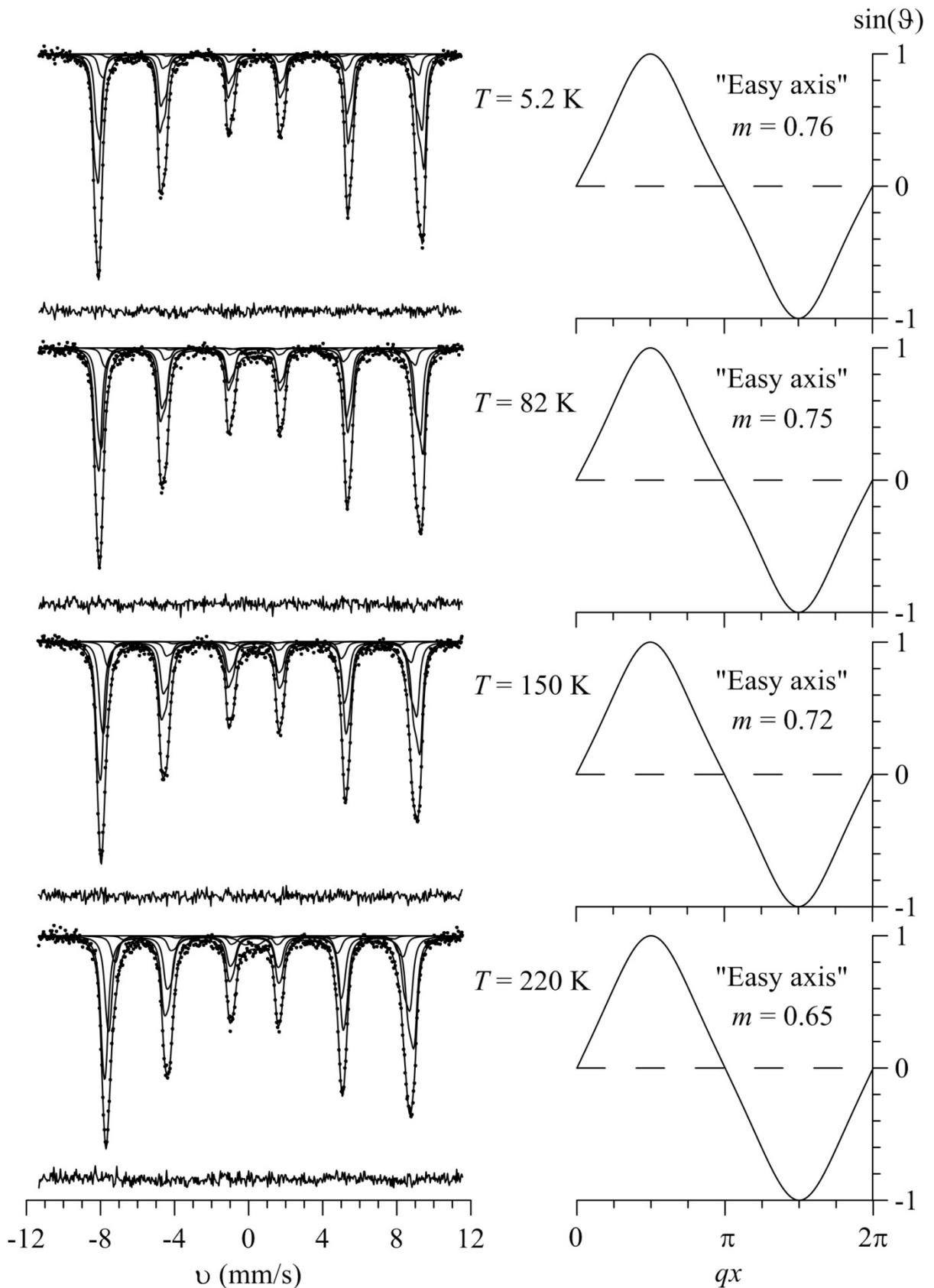


Рисунок 14 – Мессбауэровские спектры  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученные в интервале температур 5.2 – 220 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

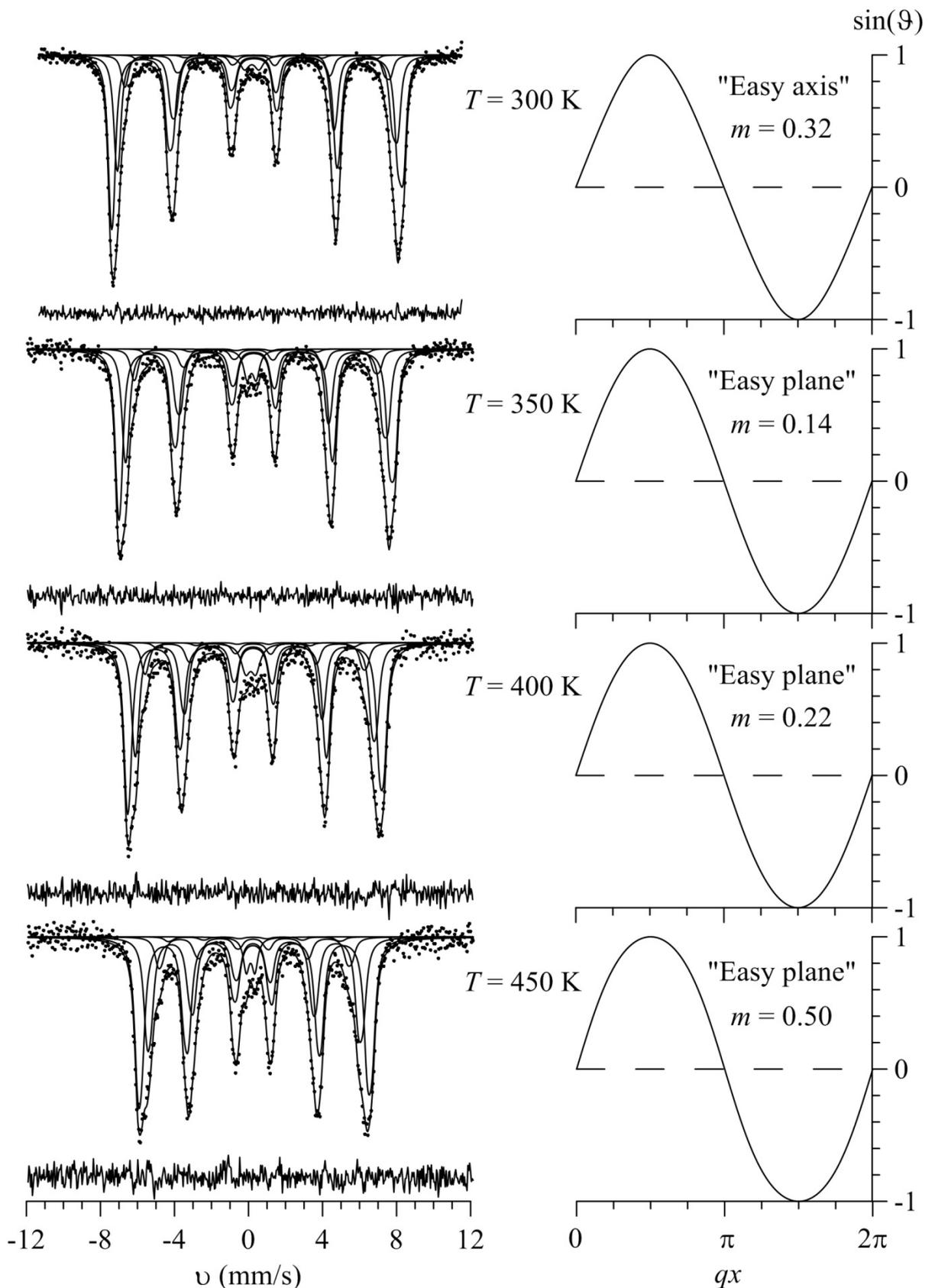


Рисунок 15 – Мессбауэровские спектры  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученные в интервале температур 300 – 450 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

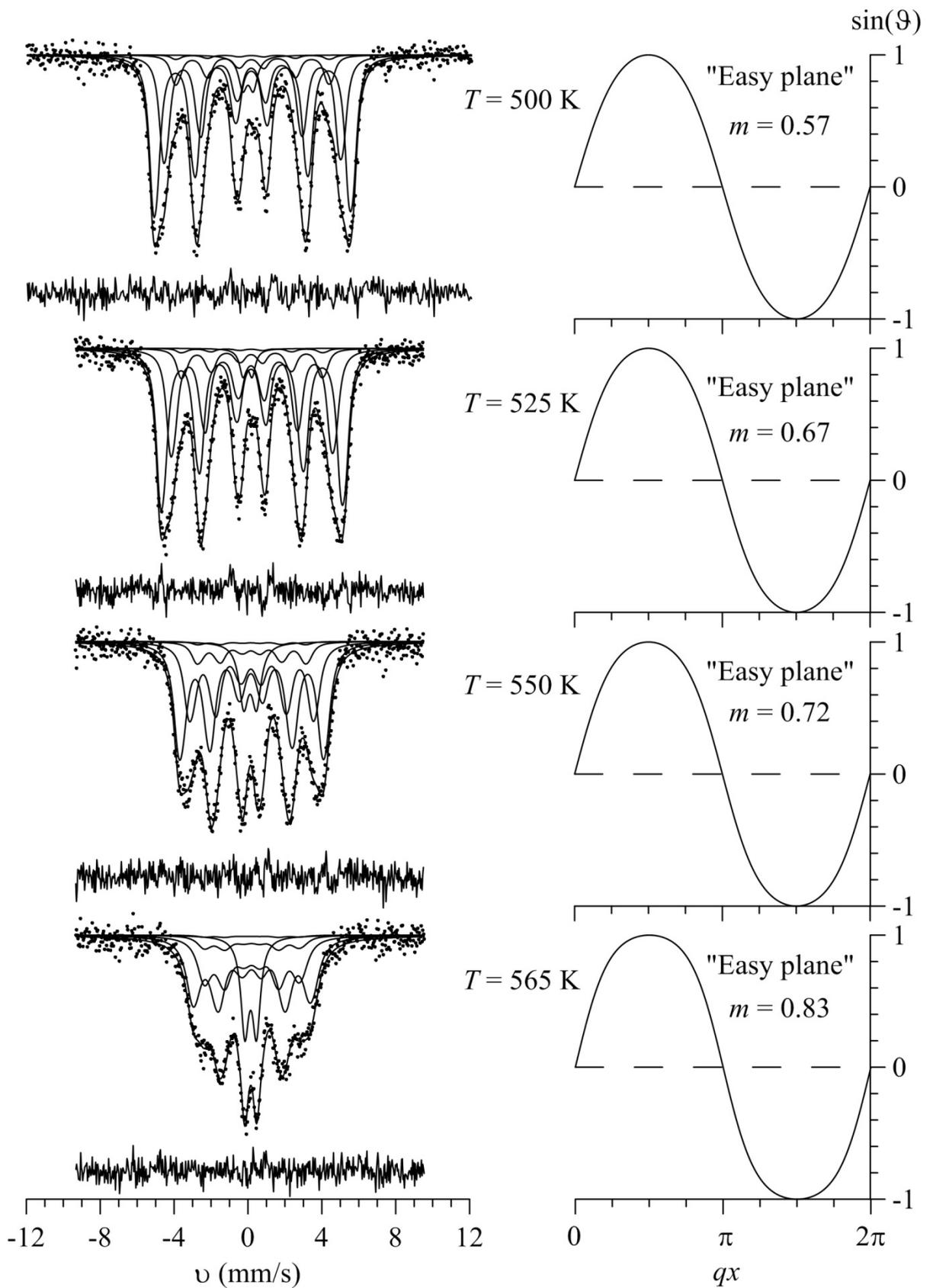


Рисунок 16 – Мессбауэровские спектры  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученные в интервале температур 500 – 565 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

На рисунке 17 показаны значения интенсивности отдельных парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  в зависимости от числа  $m_{\text{Mn}}$  атомов Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe. Эта зависимость хорошо описывается биномиальным распределением

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

что свидетельствует о том, что атомы Mn распределены по позициям атомов железа в структуре  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  случайным образом.

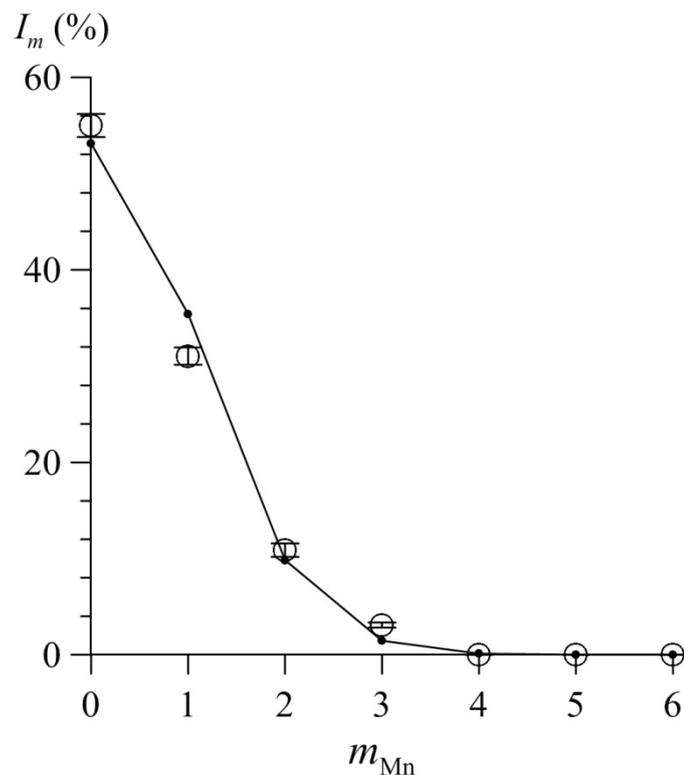


Рисунок 17 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  от числа  $m_{\text{Mn}}$  атомов Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение  $P_6(m_{\text{Mn}})$

Расшифровка спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволила получить значение параметров ангармонизма спиновой модуляции  $m$  в исследованных ферритах (рисунок 18). В результате удалось установить, что параметр ангармонизма при замещении атомов Fe атомами Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$  увеличивается во всем интервале температур. При этом с увеличением температуры от ~5 К значение параметра ангармонизма ПСМС

сначала убывает, стремясь к нулю при  $\sim 325$  К, а затем возрастает. Результаты обработки говорят о том, что при  $\sim 325$  К происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость».

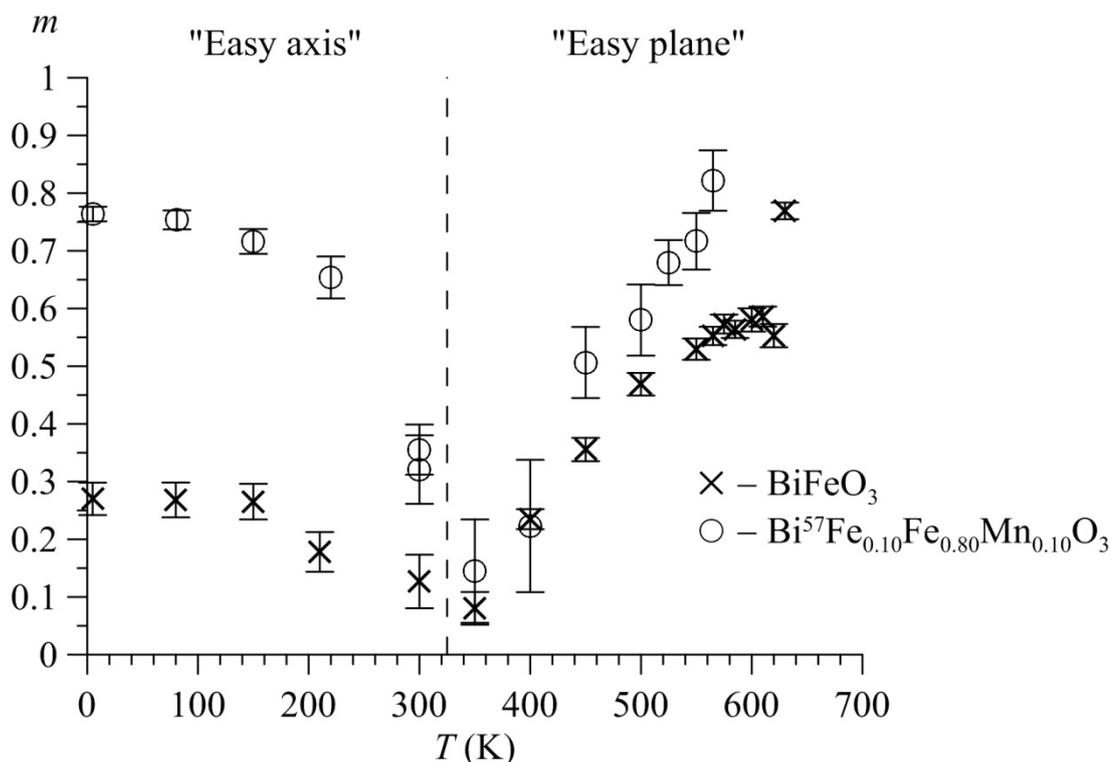


Рисунок 18 – Температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС

Поскольку параметр ангармонизма  $m$  несоразмерной спиновой волны определяется отношением константы анизотропии к обменной энергии [24]:

$$m = \frac{|K_u|}{E},$$

то можно предположить, что при замещении атомов Fe на атомы Mn происходит увеличение константы анизотропии.

В рамках модели получены температурные зависимости вкладов в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ : изотропного  $H_{is}$  (рисунок 19) и анизотропного  $H_{an}$  (рисунок 20).

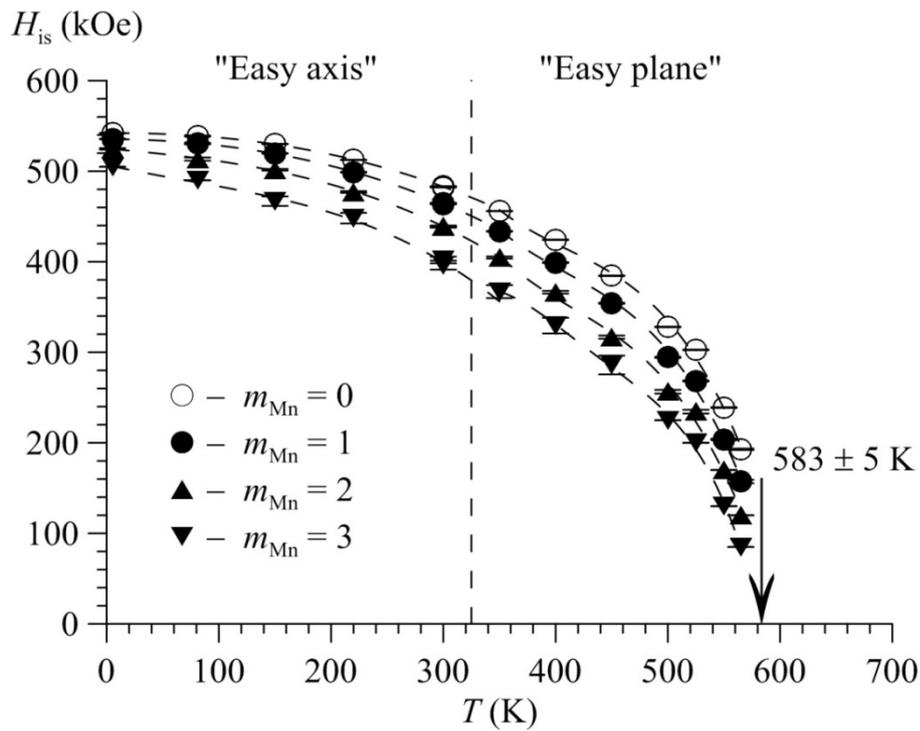


Рисунок 19 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

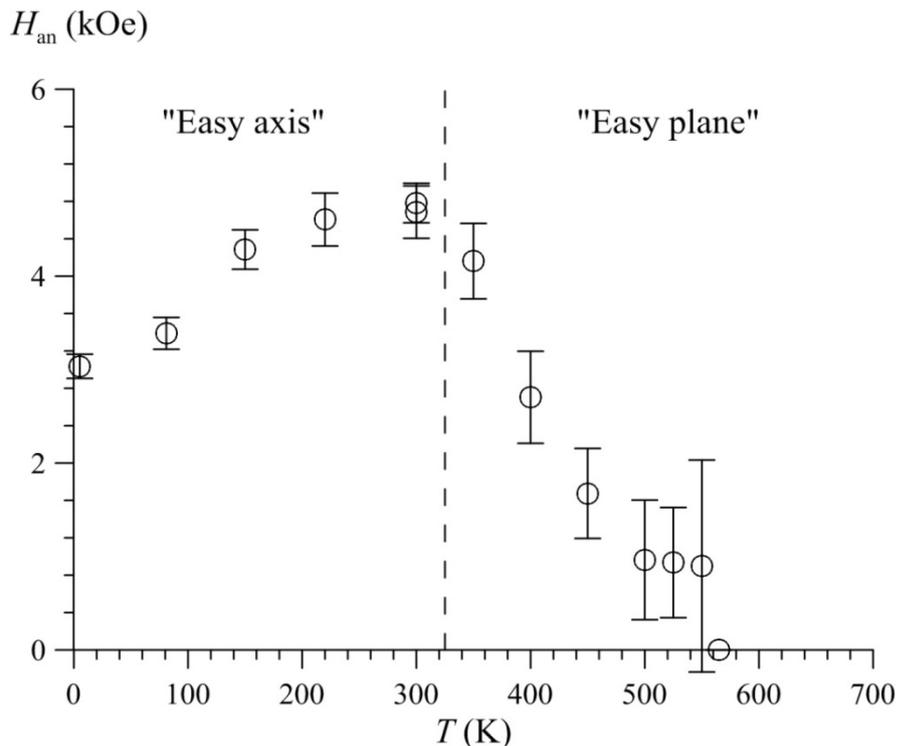


Рисунок 20 – Температурная зависимость анизотропного  $H_{\text{an}}$  вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС типа "легкая ось"(axis) и "легкая плоскость"(plane)

Изотропный вклад  $H_{\text{is}}$  (рисунок 19) в сверхтонкое магнитное поле определяется в основном контактным взаимодействием Ферми с

локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа, а анизотропный  $H_{an}$  (рисунок 20) обусловлен магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами окружающих атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома [16]. Видно, что замещение атома Fe на атом Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (на 7 – 34 кЭ), это изменение увеличивается с ростом температуры. При этом анизотропный вклад  $H_{an}$  с повышением температуры до ~300 К возрастает, а затем убывает, стремясь к нулю при 550–575 К.

На рисунке 21 приведена зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур ( $\varepsilon_{lat}$ ) и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур ( $\varepsilon_{par}$ ).

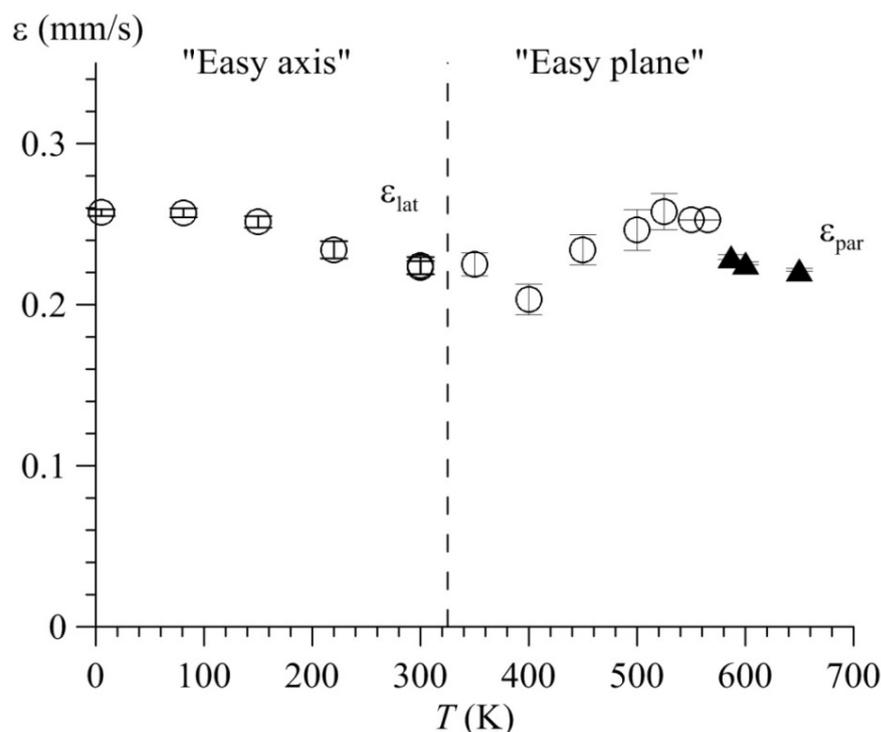


Рисунок 21 – Температурная зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

Квадрупольные смещения резонансных линий в неоднородном электрическом поле с осевой симметрией в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$  в структуре исследованных ферритов в первом  $\varepsilon(\vartheta)$  порядке малости принимаются равными [18]:

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

где  $\varepsilon_{\text{lat}}$  – квадрупольное смещение, вызванное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами. Исходя из этой формулы, проводя усреднение по  $\vartheta(x)$ , были получены средние значения квадрупольного смещения в рамках модели ПСМС, которые можно сравнить с результатами, полученными при восстановлении распределения сверхтонких параметров парциальных спектров (см. рисунок 22).

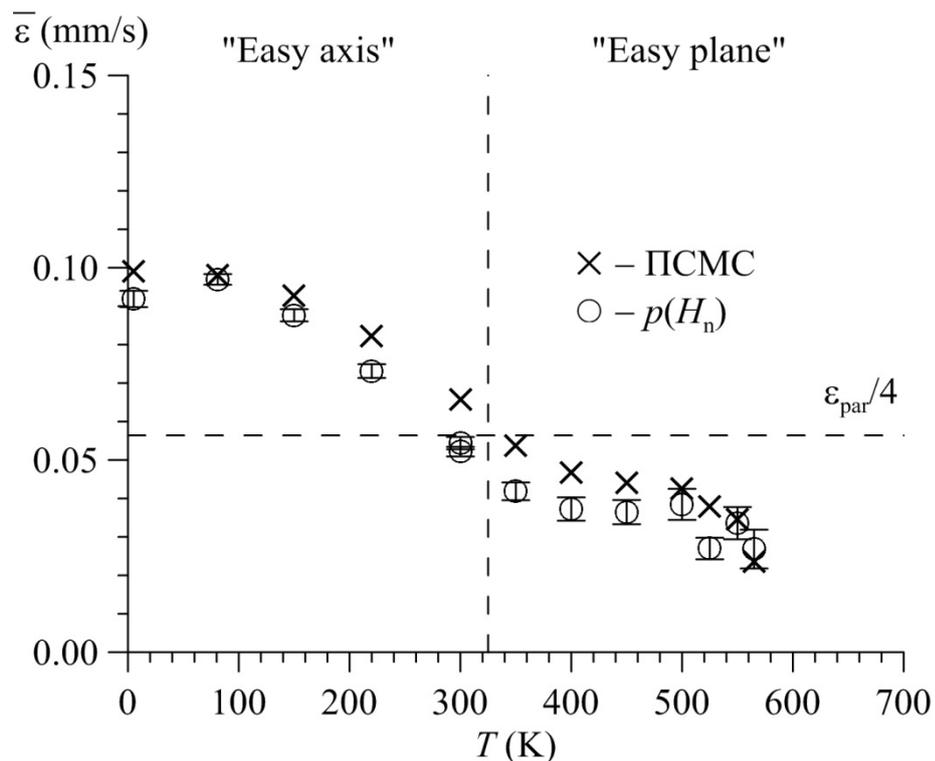


Рисунок 22 – Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения  $\bar{\varepsilon}$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученные в результате расшифровки спектров в рамках модели ПСМС и восстановления распределения сверхтонких магнитных полей  $p(H_n)$

Хорошее совпадение температурных зависимостей средних значений квадрупольного смещения, полученных в рамках модели ПСМС и в результате восстановления распределения сверхтонких параметров

парциальных спектров подтверждает правильность сделанных выводов о смене типа магнитной анизотропии с «легкая ось» на «легкая плоскость» при ~350 К (см. рисунок 18).

На рисунке 23 представлена температурная зависимость сдвига  $\delta$  мессбауэровской линии для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур (587, 600 и 650 К).

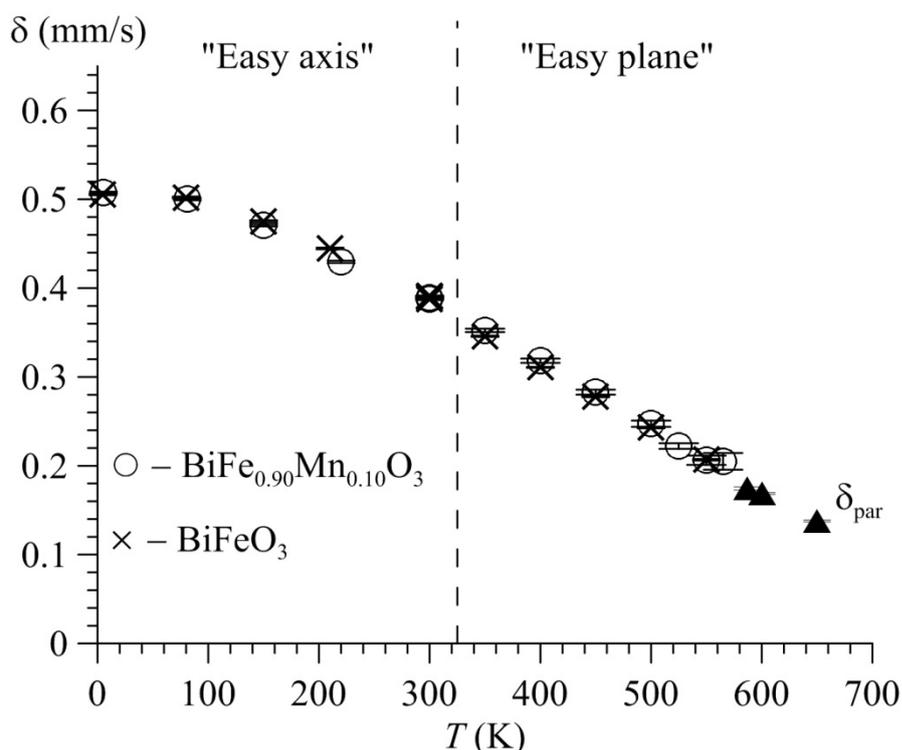


Рисунок 23 – Температурные зависимости сдвига  $\delta$  мессбауэровской линии для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

На рисунке 23 представлена также аналогичная зависимость, полученная в [25] для  $\text{BiFeO}_3$ . Из построенного графика можно сделать вывод, что замещение атомов Fe на атом примеси Mn не приводит к существенному изменению сдвига мессбауэровской линии

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  исследована пространственная спин-модулированная структура (ПСМС), а также электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия (СТВ) в мультиферроике  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ . В результате проведенных исследований в широкой области температур, включающей температуру магнитного упорядочения (температуру Нееля  $T_N$ ), получено следующее.

Зафиксировано появление в структуре исследованного феррита позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которой расположены один, два или три атома Mn, при этом показано, что примесные атомы Mn распределены по позициям атомов Fe в структуре  $\text{BiFeO}_3$  случайным образом.

В результате восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров получены температурные зависимости их средних значений. Установлены линейные корреляции сверхтонких параметров спектра, обусловленные особенностями пространственной спиновой структуры.

Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля при низких температурах обработаны в рамках модели спиновых волн, при температурах, близких к температуре Нееля, – в рамках теории подобия, и во всем диапазоне температур – в рамках модели эффективного молекулярного поля. В результате определены параметры и критические индексы моделей, а также температура Нееля ( $T_N = 578.7 \pm 1.3 \text{ K}$ ).

В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии определена эффективная температура Дебая ( $\Theta_D = 436 \pm 10 \text{ K}$ ).

Показано, что при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения, наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских

спектров – при приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа.

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

В рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС получены температурные зависимости изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ . При этом установлено, что анизотропный вклад с повышением температуры сначала ( $\sim 5$  К) слабо возрастает, а затем (после  $\sim 300$  К) убывает, стремясь к нулю при  $\sim 565$  К.

Установлено, что замещение атома Fe на атом Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (на  $7 - 34$  кЭ) и не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, а также квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

В температурном интервале существования несоразмерной ангармонической ПСМС определен параметр ангармонизма. Установлено, что при всех температурах существования ПСМС параметр ангармонизма с замещением атомов Fe на атомы Mn увеличивается.

Установлено, что при  $\sim 325$  К происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость», при этом увеличение температуры приводит к уменьшению параметра ангармонизма ПСМС до нуля при  $\sim 325$  К, а затем к его увеличению.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. // УФН 182, 593, 2012.
2. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.J. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C 15, 4835, 1982.
3. Belik A.A., Abakumov A.M., Tsirlin A.A., Hadermann J., Kim J., Van Tendeloo G., Takayama-Muromachi E. Structure and Magnetic Properties of BiFe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Prepared at Ambient and High Pressure. // Chem. Mater. 23, 4505, 2011.
4. Michel C, Moreau J-M, Achenbach G D, Gerson R and James W. J. Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> solid solution series. // J Solid State Commun. 7 701-4, 1969
5. Moreau J-M, Michel C, Gerson Rand James W. J. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-Ray and neutron diffraction study. // J. Phys. Chem. Solids 32 1315-20, 1971.
6. Kiselev S.V., Ozerov R.P., Zhdanov G.S., Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> by Neutron Diffraction. // Soviet Physics Doklady, Vol. 7, p.742.
7. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 4835-4846.
8. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO<sub>3</sub> // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 167-168.
9. Tehranchi M.-M., Kubrakov, Zvezdin A.K. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. // Ferroelectrics. 1997, Vol. 204, pp. 181-188.
10. Biran A. Mossbauer measurements of BiFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> systems. // J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 1971, Vol. 32, pp.327-374
11. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A. On the mossbauer parameters of BiFeO<sub>3</sub>. // Solid State Commun. 18 (1976) 645.

12. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A., Robbrecht G. On the magnetic properties of the basic compounds in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$  system. // *Physica* 86-88B+C (1977) 919.
13. Blaauw C., Van derWoude F., Magnetic and structural properties of  $\text{BiFeO}_3$ . // *J. Phys C: Solid State Phys.* 6 (1973) 1422.
14. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I. Search for new modulations in the  $\text{BiFeO}_3$  structure: SR diffraction and Mossbauer studies. // *Solid State Communications.* 2006. V. 140. P. 359–363.
15. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. // *Письма в ЖЭТФ*, 2014, том 100, вып. 7, с. 518 – 524.
16. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Гапочка А.М., Киселева Т.Ю., Комаров А.Е., Шатохин М.С., Макарова А.О. Пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ . *Физика твердого тела*, 2016, том 58, вып. 1. с. 102–107.
17. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // *AIP Conf. Proc.*, 1489, 178-185 (2012).
18. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // *AIP Conference Proceedings* 1622, 40-49 (2014).
19. Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gubaidulina T.V. Temperature study of spatial spin-modulated structure by means of mössbauer spectroscopy. // 17-th International meeting "Order, Disorder and Properties of Oxides" (2014). Rostov-on-Don – Yuzhny, Russia. Proceedings of the International meeting, issue 17, volume I, 254-257.
20. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии/ Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. 292 с.
21. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с.

22. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир. 1973. 425 с.

23. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. - М.: Мир. 1968. 271 с.

24. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках. // УФН, 2004, т. 174, № 4, с. 465–470.

25. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Температурные исследования пространственной спин-модулированной структуры мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии. // Изв. РАН. Серия физическая (2015) т.79, № 6, с. 775–778.

## Благодарность.

В заключение хочу выразить благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу за полезные советы и замечания, сделанные во время написания настоящей работы, а также за разъяснения сложного теоретического материала и помощь при анализе экспериментальных данных. Благодарю своего рецензента, кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела Киселеву Татьяну Юрьевну за конструктивную критику и рекомендации. Выражаю признательность доктору физико-математических наук, профессору МИРЭА Покатилову Вячеславу Серафимовичу за непосредственное участие в снятии спектров в области высоких температур, а также сотруднику Международного центра Наноархитектоники материалов при Национальном институте материаловедения доктору химических наук Белику Алексею Александровичу за синтез исследованного в работе образца. Особую благодарность хочу выразить кандидату физико-математических наук, доценту кафедры общей физики Чистяковой Наталье Игоревне как своему первому научному руководителю и человеку, впервые познакомившему меня с методами мессбауэровской спектроскопии. Также выражаю признательность аспиранту кафедры общей физики Ярославцеву Сергею Андреевичу за помощь и бесценный опыт, который он мне передал.