

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА,
ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ МЕДИ**

Выполнил студент

405 группы

Карпов Владимир Борисович

подпись студента

Научный руководитель

проф. Русаков Вячеслав Серафимович

подпись научного руководителя

Допущена к защите «___» _____ 2018 г.

Зав. кафедрой общей физики

проф. Салецкий Александр Михайлович

подпись зав. Кафедрой

Москва

2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор	4
1.1. Особенности структуры мультиферроика BiFeO_3	4
1.2. Пространственная спин-модулированная структура в BiFeO_3	5
1.3. Данные мессбауэровских исследований	7
ГЛАВА 2. Методика эксперимента	8
2.1. Приготовление образцов	10
2.2. Мессбауэровский спектрометр	11
2.3. Методы обработки спектров	12
2.3.1. Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра	13
2.3.2. Расшифровка спектра в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры	14
ГЛАВА 3. Результаты мессбауэровских исследований мультифер- роика $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	18
3.1. Восстановление параметров сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра ^{57}Fe	18
3.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин- модулированной структуры циклоидного типа	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты выводы	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	46

ВВЕДЕНИЕ

Всё большую популярность по причине широкого спектра применений в различных областях современной физики приобретают мультиферроики. Этот класс соединений благодаря своей специфичной структуре обладает электрическим и магнитным упорядочением. Одним из наиболее часто используемых представителей этого класса соединений является феррит висмута BiFeO_3 . Его использование оправдано высокими температурами магнитного ($T = 643 \text{ K}$) и электрического перехода ($T = 1103 \text{ K}$). Мультиферроик BiFeO_3 находит широкое применение в сенсорной технике, СВЧ и спинтронике.

Данные показывают [1], что BiFeO_3 обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС), которая объясняет его характерные магнитные свойства. С целью обнаружения магнитных свойств следует разрушить ПСМС в мультиферроике, для чего используют различные методы, в том числе попытки частичного замещения примесными металлами атомы Fe или Bi в мультиферроике. На сегодняшний день имеется множество различных металлов, используемых в качестве примесных.

Метод мессбаэровской спектроскопии позволяет определить параметры сверхтонких взаимодействий, а также исследовать ПСМС при замещении атомов Fe атомами Cu, что позволяет использовать именно его в качестве приоритетного.

В данной работе исследуется влияние замещения атомов Fe атомами Cu на ПСМС, электрическое и магнитные взаимодействия в феррите висмута BiFeO_3 при помощи метода мессбаэровской спектроскопии.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности структуры мультиферроика BiFeO_3

В работе [2] выяснилось, что мультиферроик BiFeO_3 обладает кристаллической структурой ромбоэдрического типа с пространственной группой $R3c$ (см. рис. 1). Число формульных единиц в элементарной ячейке – $Z = 6$.

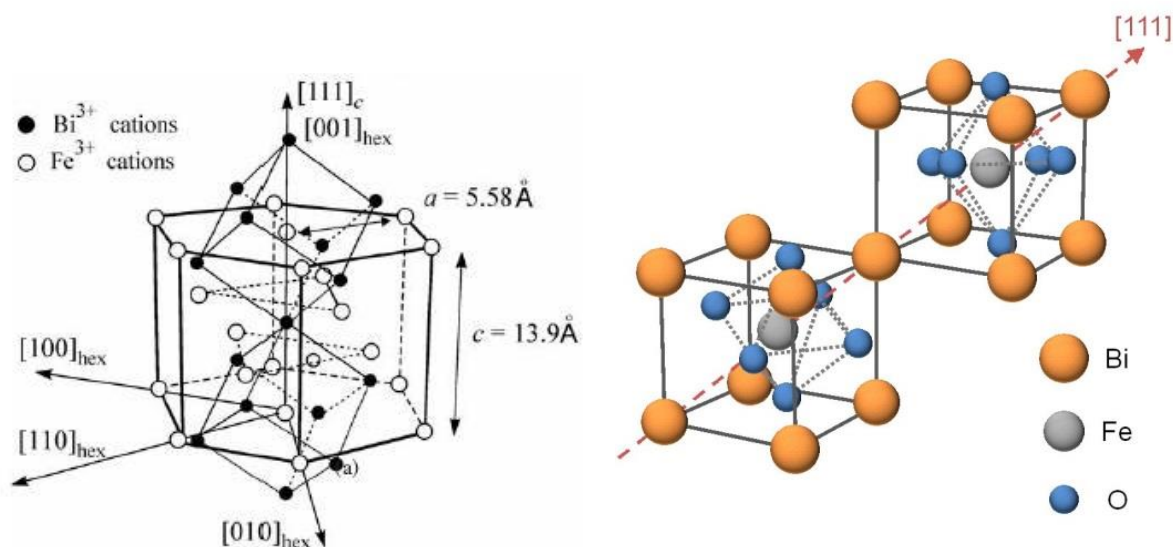


Рисунок 1 – Кристаллическая структура феррита висмута в гексагональном и ромбоэдрическом представлениях

Атомы мультиферроика имеют следующее расположение: атом Fe и Bi расположены в кристаллографических позициях 6a, а кислорода O находятся в позиции 18b (см табл. 1).

Таблица 1 Пространственная позиция группы $R3c$

Позиция атомов	Координаты: $(0,0,0)+(2/3,1/3,1/3)+(1/3,2/3,2/3)+$
18b	$(x,y,z) (-y,-x,-y,z) (-x+y,-x,z) (-y,-x,z+1/2) (-x+y,y,z+1/2)$ $(x,x,-y,z+1/2)$
6a	$(0,0,z) (0,0,z+1/2)$

Параметры элементарной ячейки мультиферроика BiFeO_3 в гексагональном описании равны: $a = 5.5827(9) \text{ \AA}$ и $c = 13.882(1) \text{ \AA}$, а

свободные параметры структуры – $x(O) = 0.4533(2)$, $y(O) = 0.0049(7)$, $z(O) = 0.9520(5)$; $z(\text{Bi}) = 0$; $z(\text{Fe}) = 0.2226(6)$.

1.2. Пространственная спин-модулированная структура в BiFeO_3

В феррите висмута была обнаружена локальная антиферромагнитная структура G типа [3]. При таком виде упорядочения магнитный момент каждого иона железа окружен шестью магнитными моментами ионов железа с антипараллельным направлением спина.

В работе [4] методом магнитной нейтронографии было обнаружено, что перовскит BiFeO_3 обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с большим периодом $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$ (см. рисунок 2), несоразмерным с периодом кристаллической решетки.

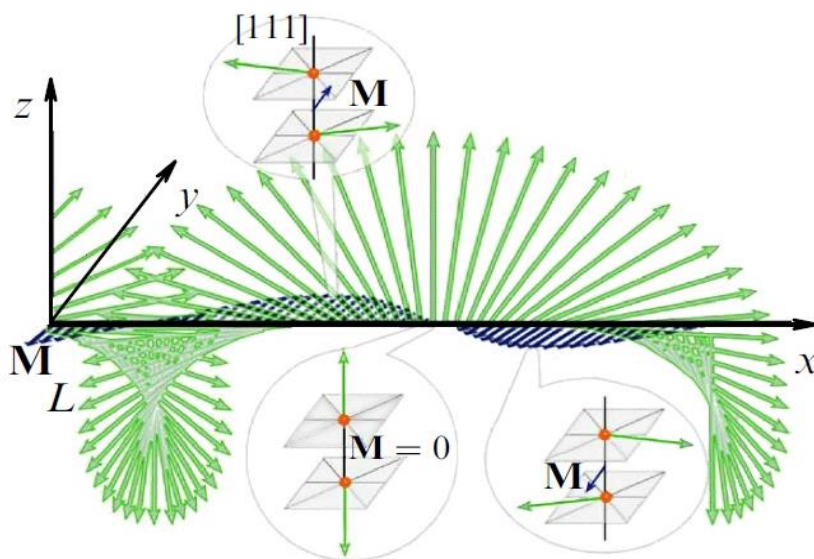


Рисунок 2 – ПСМС структура циклоидного типа для BiFeO_3

В работе [5] было теоретически оправдано присутствие спиновой волны. Для этого пришлось найти зависимость угла θ между вектором антиферромагнетизма L ($\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$, $\cos\theta$) и осью, направленной по направлению распространения спиновой волны с использованием эллиптической функции Якоби.

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

$$\mathbf{M} = V_0^{-1} \sum_{i=1}^6 \mathbf{M}_i,$$

$$\mathbf{L} = V_0^{-1} \sum_{i=1}^6 (-1)^i \mathbf{M}_i,$$

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

Свободная энергия представима в виде функционала Гинзбурга-Ландау [5]:

$$F(\varphi, \theta) = \int f(\varphi, \theta) dV,$$

$$f(\varphi, \theta) = f_{\text{exch}}(\varphi, \theta) + f_{\text{an}}(\varphi, \theta) + f_L(\varphi, \theta),$$

где $f(\varphi, \theta)$ — объемная плотность свободной энергии представляет алгебраическую сумму объемных плотностей неоднородного обменного взаимодействия $f_{\text{exch}}(\varphi, \theta)$, энергии магнитной анизотропии $f_{\text{an}}(\varphi, \theta)$ и энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия $f_L(\varphi, \theta)$:

$$f_{\text{exch}}(\varphi, \theta) = A\{(\nabla\theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla\varphi)^2\},$$

$$f_{\text{an}}(\varphi, \theta) = -K_u \cos^2 \theta,$$

$$f_L(\varphi, \theta) = -\gamma P_z (\cos \varphi \nabla_x \theta + \cos \varphi \nabla_y \theta - \cos \theta \sin \theta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi)).$$

Здесь A — константа неоднородного обмена (обменная жесткость), K_u — коэффициент одноосной магнитной анизотропии; энергия неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия написана для кристалла $R\bar{3}c$ симметрии, γ — коэффициент, определяемый магнитоэлектрической природой кристалла.

Переходя к системе двух уравнений для двух неизвестных функций $\vartheta(x, y, z)$ и $\varphi(x, y, z)$, определяемых направление вектора \mathbf{L} в сферической системе координат, 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

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

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

1.3. Данные мессбауэровских исследований

Первые мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в ViFeO_3 были получены в работе [6]. При температурах ниже температуры Нееля было отмечено 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 [7 – 9] наблюдалось расщепление спектра при температурах ниже температуры Нееля, а также асимметрия наблюдаемого зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями. Модельная расшифровка была осуществлена путем представления мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в 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. Первые мессбауэровские исследования ViFeO_3 проводились без учета влияния пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), поскольку не было даже предположения о ее существовании.

Использование новой модели впервые было осуществлено в работе [7]. В этой работе авторами были исследованы мессбауэровские спектры, полученные при температурах 90 К и комнатной температуре. Была выдвинута идея о присутствии ПСМС в образце, что вынудило предположить существование постоянного "магнитного" вклада в квадрупольное расщепление, вызванного локальной магнитострикцией. В итоге авторам удалось более детально описать мессбауэровский спектр, 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 работе [8] авторами проводилась обработка полученных ими экспериментальных спектров ЯМР и экспериментальных мессбауэровских спектров 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 мессбауэровская спектроскопия позволяет определить параметр ангармонизма с не меньшей точностью, чем ЯМР. Также с помощью мессбауэровской спектроскопии было установлено, что значение сдвига δ соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

Большое количество работ проводится в области, связанной с изучением ПСМС в феррите висмута при различном замещении атомов Fe атомами других элементов. Единственная на сегодняшний день работа по исследованию ферритов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в рамках модели ПСМС – работа [9]. В ней рассмотрены пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}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 были

установлены следующие факты. 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 BiFeO_3 происходит увеличение параметра ангармонизма спиновой модуляции: при $T = 5.2$ К с 0.27 ± 0.03 до 0.5–0.6. С повышением температуры от 5.2 до 300 К, как и в случае 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 ± 2 кЭ при 300 К и на 10 ± 3 кЭ при 5.2 К), но при этом не приводит к значительному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

На данный момент нет работ по мессбауэровской спектроскопии BiFeO_3 с замещением атомов Fe на атомы Cu.

В настоящей работе данный вопрос рассмотрен на примере $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента

2.1. Приготовление образцов

Образец феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ был синтезирован сотрудником Международного центра наноархитектоники материалов при Национальном институте материаловедения (Япония) А.А. Belik из стехиометрических смесей Bi_2O_3 (99,9999%), Fe_2O_3 (99,999%), Fe_2O_3 (95,5% обогащен ^{57}Fe) и CuO (99,9%), в две стадии.

На первой стадии, смеси прессовали в таблетки и отжигали в Pt цилиндрах (чтобы свести к минимуму контакты между Pt и образцами) на воздухе при температуре 993 К (2 ч + 2 ч) для $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Полученные образцы представляли собой смеси BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и CuBi_2O_4 для $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

На второй стадии эти многофазные смеси смешивали с 5% избытком KClO_4 для окисления Cu^{2+} до Cu^{3+} . Полученные смеси запечатывались в Au капсулы и отжигались при 6 ГПа и 1600 К в течение 1 ч в аппарате высокого давления ленточного типа (время нагрева до заданной температуры составляло 10 мин).

После такой тепловой обработки образцы были закалены до комнатной температуры (RT), а давление медленно понижали. После синтеза при высоком давлении, образцы состояли из фаз BiFeO_3 типа и очень малых количеств примесей $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и BiOCl .

Для анализа фазового состава полученного продукта синтеза использовалась рентгеновская дифрактометрия, а для доказательства вхождения атомов примеси в структуру феррита – мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}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 2θ менялся в диапазоне $10\text{-}83^\circ$ с шагом 0.02° и временем регистрации 2 с/шаг. В результате анализа дифрактограммы обогащенного образца

$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ установлено, что он кристаллизуется в той же пространственной группе (R3c), что и чистый BiFeO_3 . При этом были найдены параметры элементарной ячейки основной фазы $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$: $a = 5.5767\text{Å}$ и $c = 13.8547(2)\text{Å}$, а также было обнаружено малое содержание примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (см. рисунок 3).

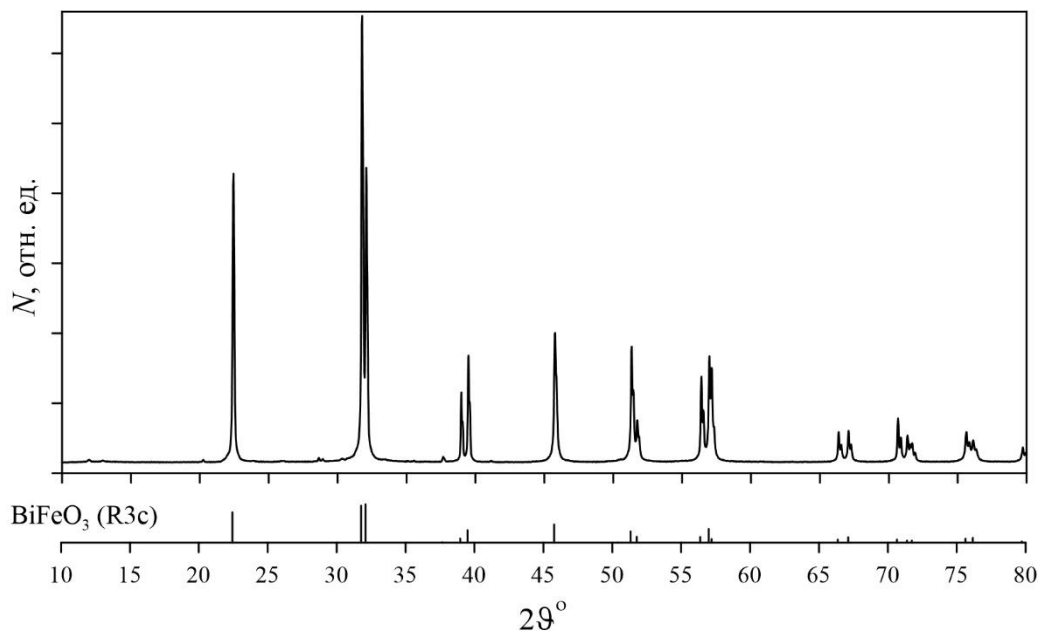


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

2.2. Мессбауэровский спектрометр

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

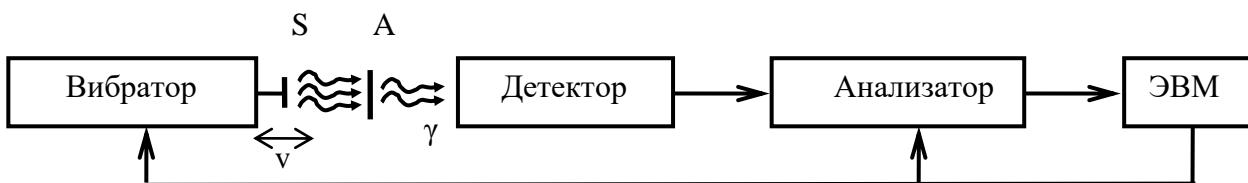


Рисунок 4 – Схема мессбауэровского спектрометра

Составные части спектрометра:

-Вибратор – прибор электродинамического типа, предназначенный для движения источника относительно поглотителя, и соответственно для управления изменения энергии γ -квантов;

S – источник γ -квантов с энергией мессбауэровского перехода ;

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

- Детектор – сцинтиллятор NaI(Tl) с фотоэлектронным умножителем, целью которого служит отсчет сигнала γ -квантов и формирования электрических импульсов;

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

- ЭВМ – персональный компьютер для сбора данных 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. Источником γ -квантов выступал 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 спектров

При обработке экспериментальных мессбауэровских спектров использовались два различных метода: метод восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и метод расшифровки в модели пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа.

2.3.1. Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра

Поскольку спектр полученный в эксперименте состоит из огромного числа парциальных спектров или же нельзя предложить обоснованную модель, то появляется задача восстановления распределения сверхтонких параметров спектра.

В связи с этим предоставляется метод регуляризации, в основе которого лежит минимизация функционала $\chi^2(a, p)$, включающего в себя вклад $\chi_{sp}^2(a, p)$, который является следствием несовпадения огибающей с экспериментом и вклада $\chi_u^2(p)$, с помощью которого в процессе переделывания накладываются условия на гладкость распределения:

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

В которой,

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

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

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:

$$N_0, c, v_0; \{\delta L^s, \delta R^s, \varepsilon L^s, \varepsilon R^s, H_n L^s, H_n R^s, \Gamma^s, \alpha^s\}$$

Здесь первая тройка параметров описывают базовую линию $N_\infty(v)$ 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 (Γ^s) и коэффициентом (α^s) , задающим форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функции Лоренца $W_L(z, \Gamma)$ и Гаусса $W_G(z, \Gamma)$ одинаковой ширины Γ

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

2.3.2. Расшифровка спектра в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры

Модельная расшифровка мессбауэровских спектров проводилась с помощью программы SpectrRelax [10], дающая возможность определить значения физических параметров, которые будут однозначно определять огибающую спектра – зависимость ожидаемой интенсивности счета γ -квантов от доплеровской скорости v движения источника излучения относительно исследуемого образца.

В областях выше температуры, определяющей магнитный фазовый переход можно наблюдать спектры, соответствующие парамагнитному состоянию, описание которых с достаточной степенью точности описывалось одним квадрупольным дублетом в соответствии с тем, что атомы железа занимают одну кристаллографически неэквивалентную позицию (см. п. 1.1).

Согласно [4], BiFeO_3 обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки. Далее, в [13] установлено, что ПСМС наблюдается в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. Исходя из этого, было сделано предположение, что $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ обладает аналогичной спиновой структурой.

Для температур, меньших температуры магнитного фазового превращения исследованного феррита, мессбауэровские спектры расшифровывались в рамках модели ПСМС циклоидного типа [11,12]. При такой расшифровке предполагалось наличие нескольких спектров, соответствующих атомам железа, в первой катионной сфере которого находится различное число атомов меди (Cu).

Модель ПСМС состоит в том, что зависимость угла согласно работе [5], между векторами антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре висмутного феррита от координаты x направленной вдоль спиновой модуляции в случае положительного значения коэффициента K_u одноосной магнитной анизотропии имеет следующую зависимость:

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

или

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

где λ – длина волны ангармонической спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – т.н. параметр ангармонизма, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

При увеличении параметра m $\cos \vartheta(x)$ приобретает характер негармоничной функции. В случае $m \rightarrow 1$ спиновая структура мало отличается от антиферромагнитной структуры с ориентацией спинов вдоль оси симметрии кристалла для $K_u > 0$ и в перпендикулярной ей плоскости при $K_u < 0$. Такой тип магнитной анизотропии при $K_u > 0$ называется "легкая ось", а при $K_u < 0$ – "легкая плоскость".

Так как ПСМС в BiFeO_3 несоизмерима с периодом решетки, весь диапазон изменения координаты $x \in [0, \lambda]$ нужно было разбить интервал на большое количество подинтервалов. 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 ε_{lat} – квадрупольное смещение, обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, H_{is} и H_{an} – изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое поле H_n . Наряду с m , ε_{lat} , H_{is} и H_{an} сдвиг δ также являлся варьируемым параметром.

Для чистого висмута BiFeO_3 существует лишь одна кристаллографически неэквивалентная позиция атомов Fe с одинаковыми для всех позиций атома Fe в ближайшем координационной сфере из атомов Fe, чему соответствует один парциальный спектр в модели ПСМС циклоидного типа [12,13] при замещении Fe на атом Cu мессбауэровские спектры расшифровывались в предположении о наличии четырех парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, отвечающей атомам железа, в ближайшей координационной сфере которого присутствует $m_{\text{Cu}} = 0, 1, 2$ и 3 атомов Cu.

Исходные парциальные спектры отвечали модели единой спиновой волны, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При этом сдвиги линий δ , квадрупольные смещения ε_{lat} , анизотропные вклады H_{an} в сверхтонкое магнитное поле и параметры ангармонизма m для этих парциальных спектров принимались одинаковыми, а изотропные вклады H_{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 Γ 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. Результаты мессбауэровских исследований мультиферроика



Методами мессбауэровской спектроскопии в магнитоупорядоченной области температур 5.5-616 К были обработаны соответствующие спектры, при этом исследованные спектры 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.

3.1.1. Восстановление параметров сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра ^{57}Fe

Экспериментальные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в мультиферроике $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ и результаты восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля представлены на рисунках 5–8. В интервале температур 5.5-616 К основной вклад в спектр вносил зеемановский секстет, а также незначительный вклад от дублета, отвечающий примесной фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (рис. 5–8). При температурах, близких к температуре Нееля (в области температур 603-616 К) наблюдается релаксационный эффект – уширение линий и присутствие вклада парамагнитного (суперпарамагнитного) типа (рис. 8). При более высоких температурах >640 К спектр переходит в одиночный квадрупольный дублет (см. рис. 9).

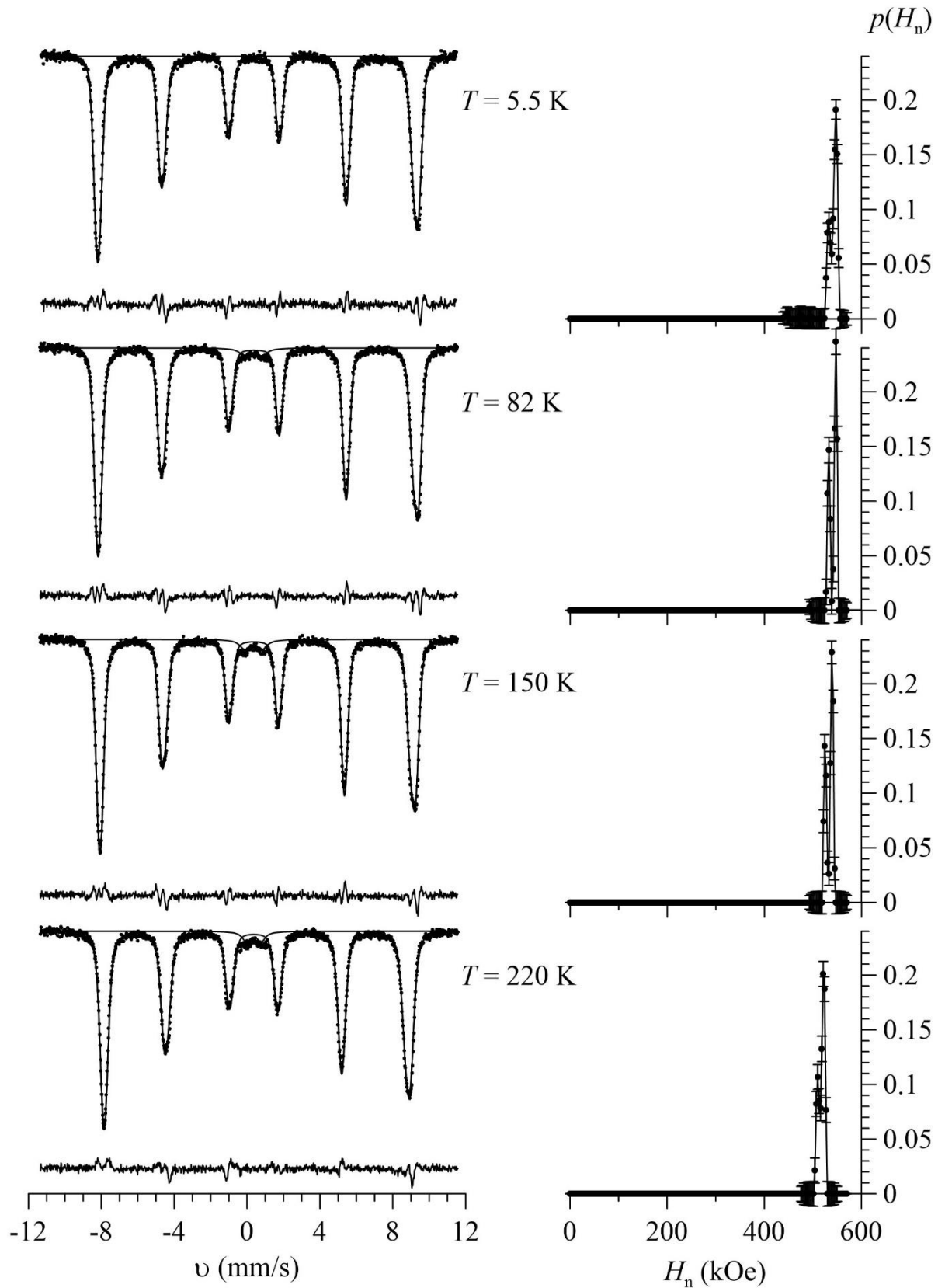


Рисунок 5 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

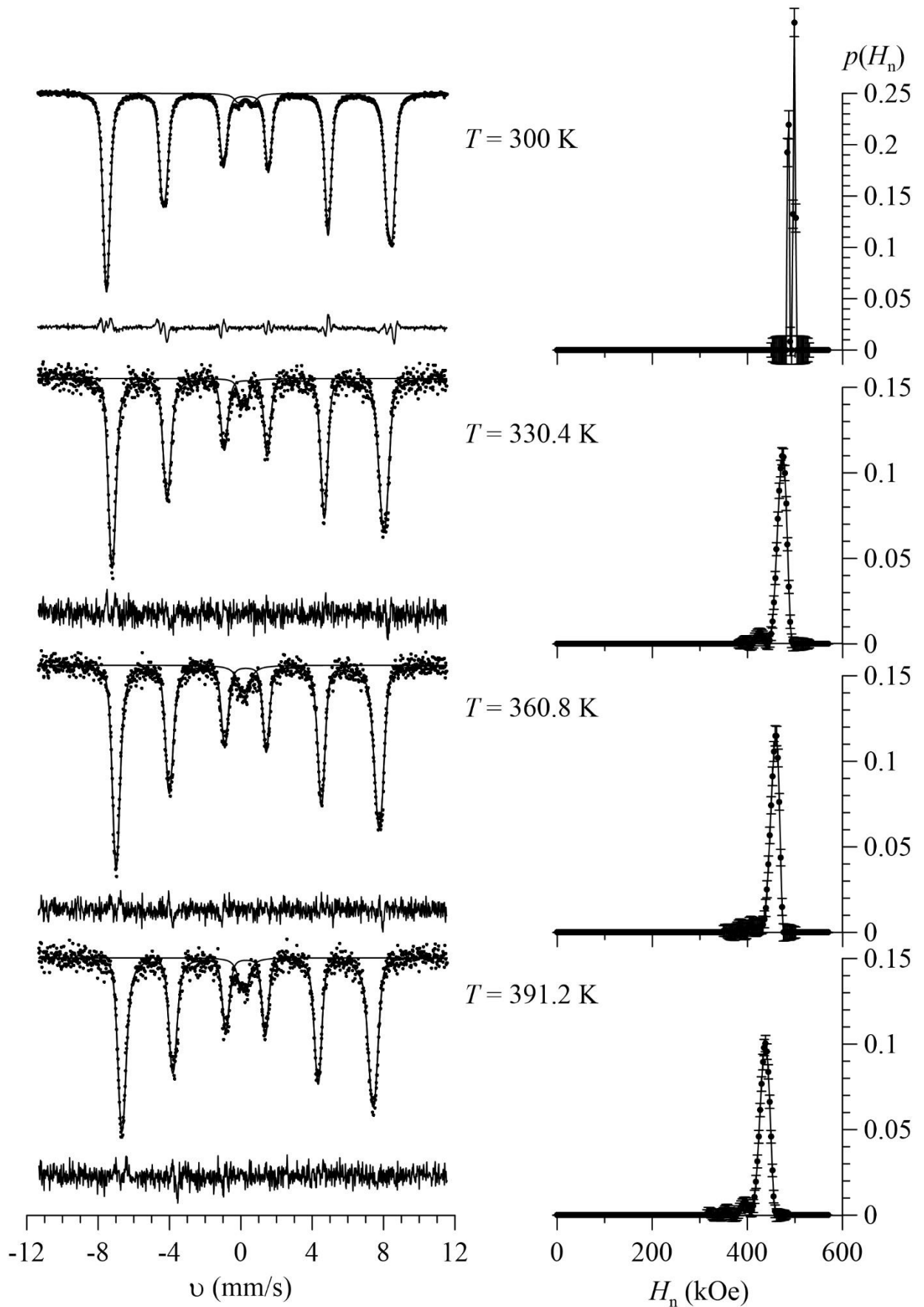


Рисунок 6 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 330 – 391.2 К

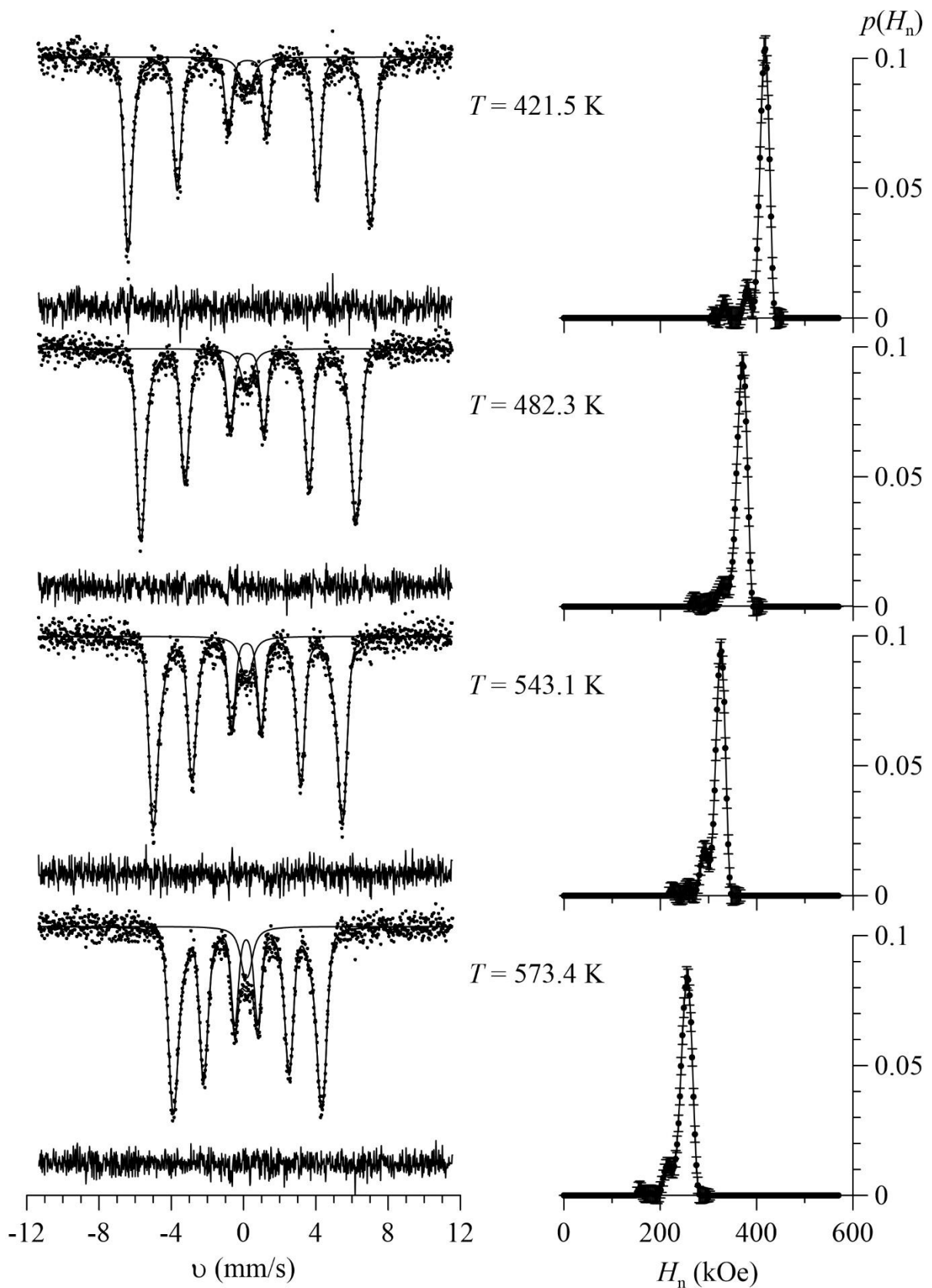


Рисунок 7 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 421.5 – 573.4 К

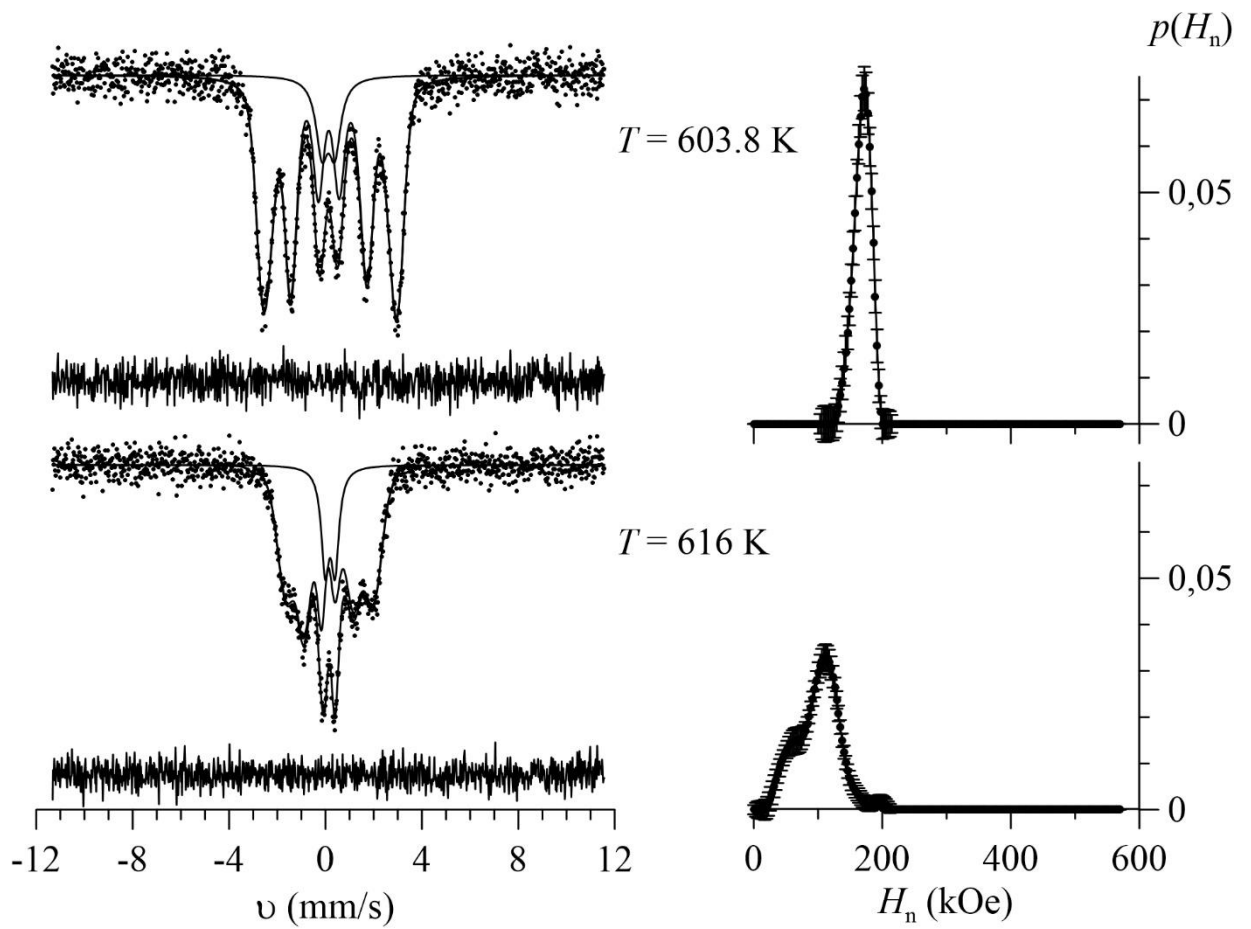


Рисунок 8 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных при температурах 603.8 и 616 K

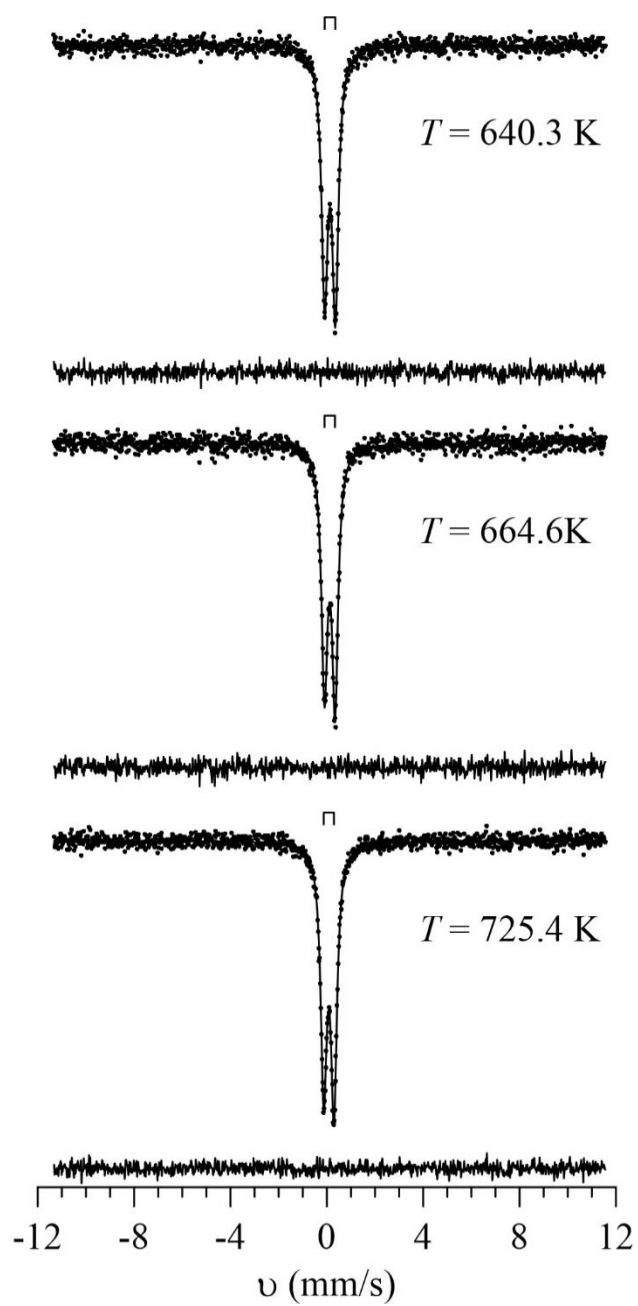


Рисунок 9 – Результат расшифровки спектров ^{57}Fe в мультиферроике $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ при температурах 640.3-725.4 К

В результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и его анализа была получена температурная зависимость среднего значения напряженности магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$, представленная на рис. 10.

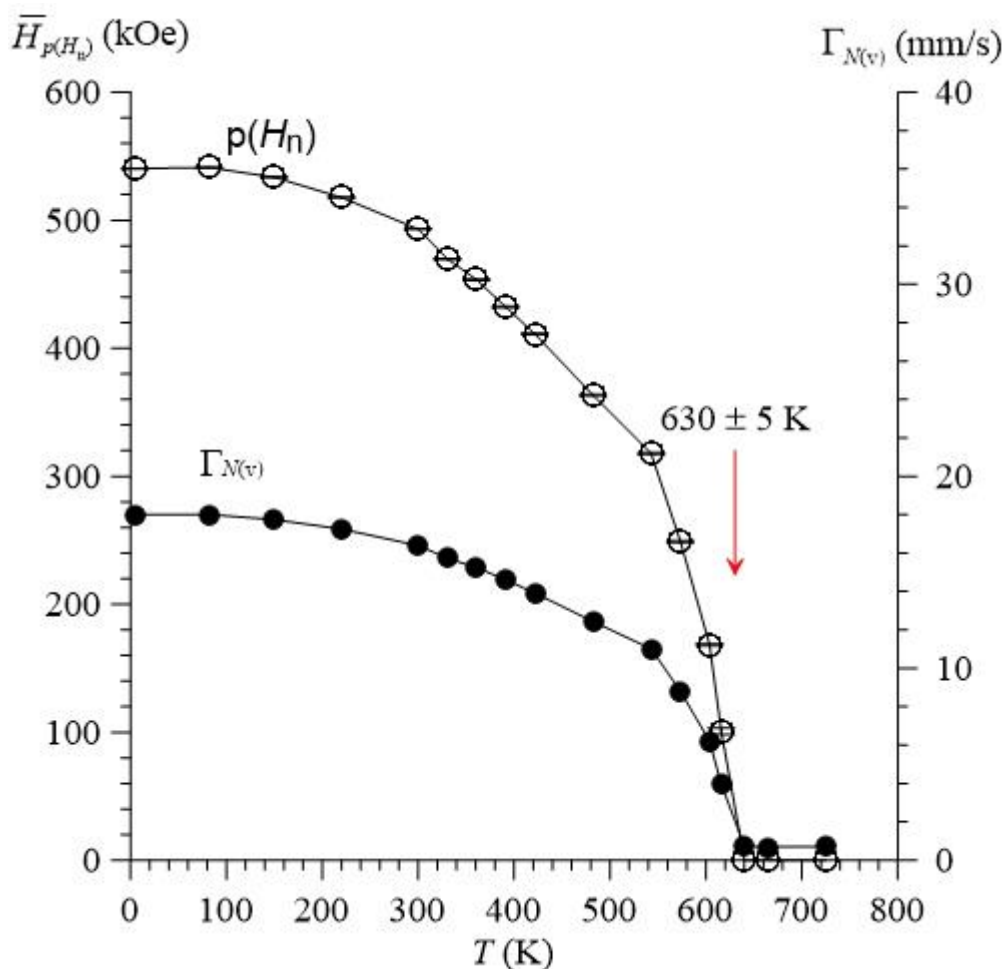


Рисунок 10 – Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля H_n , полученного при восстановлении распределения $p(H_n)$, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

На рисунке 10 видно, что среднее значение напряженности магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ монотонно убывает с увеличением температуры, стремясь к нулю при $T = \sim 630$ К. Аналогичный характер поведения демонстрирует зависимость ширины спектра на половине его высоты $\Gamma_{N(v)}$ от температуры (рис. 10). Температура, при которой среднее значение напряженности поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ стремится к нулю, а ширина спектра $\Gamma_{N(v)}$ – к малой постоянной величине,

является грубой оценкой температуры магнитного упорядочения исследованного феррита (температуры Нееля T_N).

Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ была обработана с использованием трех моделей: в области низких температур использовалась модель спиновых волн [14], при температурах, близких к температуре Нееля – теория подобия (гипотезы скейлинга) [15], и во всем диапазоне температур зависимость обработана в рамках модели эффективного молекулярного поля (функцией Бриллюена) [16]. В результате этих обработок были определены параметры и критические индексы моделей, а также температура Нееля. Графические результаты обработки представлены на рисунке 110.

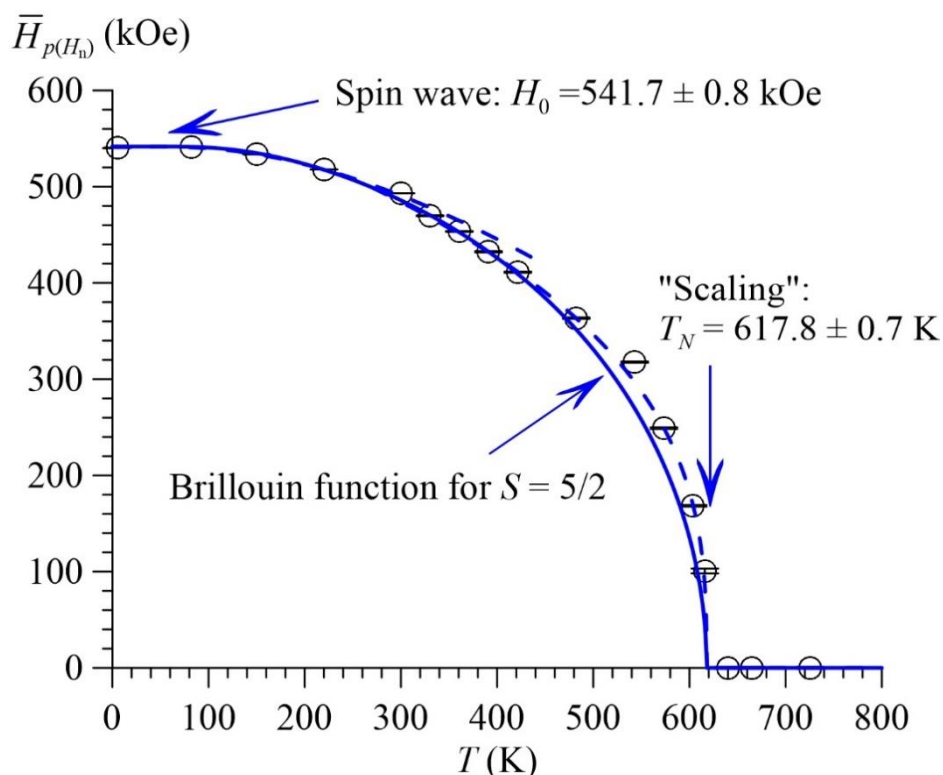


Рисунок 11 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюена

Обработка температурной зависимости поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн [14]:

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

и теории подобия (гипотезы скейлинга) [15]:

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

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

$$H_0 = 541.7 \pm 0.8 \text{ кЭ},$$

$$T_N = 617.8 \pm 0.7 \text{ К},$$

$$\beta = 0.314 \pm 0.001.$$

При обработке температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках молекулярного поля Вейса (функцией

$$\text{Бриллюэна } B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \text{cth} \left(\frac{1}{2S} x \right) \text{ [14]:}$$

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

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 гипотезы 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 12 представлена температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$, полученная в результате восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n .

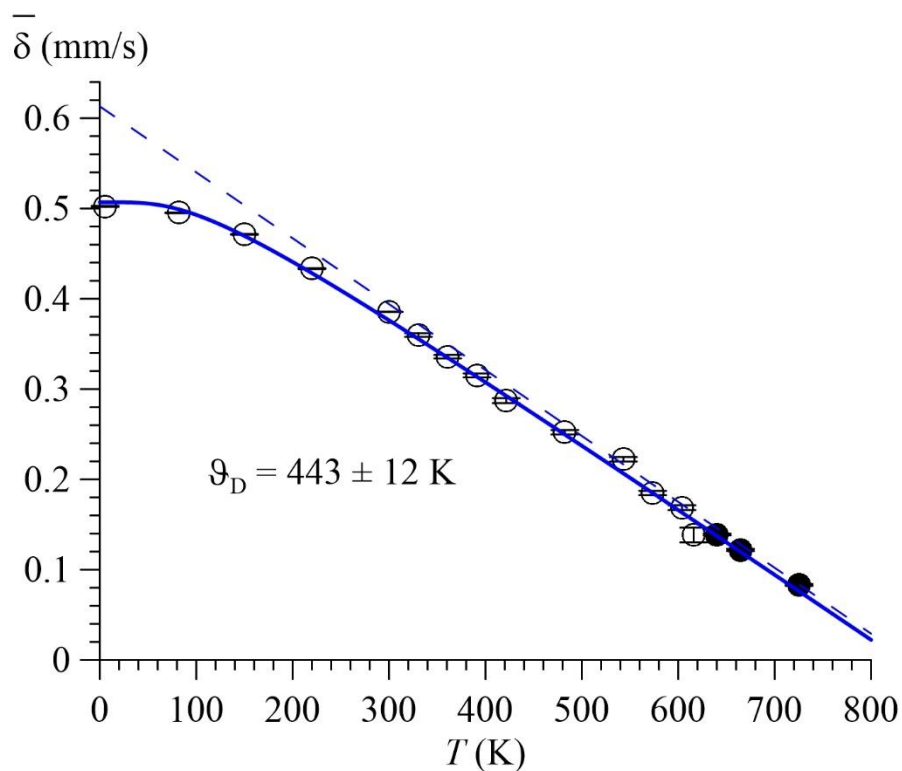


Рисунок 12 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

В общем случае сдвиг мессбауэровской линии δ равен сумме изомерного δ_I и температурного δ_T сдвигов:

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

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

$$\delta_T(T) = -\frac{3}{4\pi c_0} \int_0^\infty g(\omega) \hbar \omega \text{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) d\omega.$$

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

колебательного спектра атомов Fe нами была определена эффективная температура Дебая $\Theta_D = 443 \pm 12$ К (см. рисунок 12).

На рисунке 13 представлена температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения мессбауэровской линии $\bar{\varepsilon}$, полученная в результате восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n . Можно отметить характерную особенность температурной зависимости $\bar{\varepsilon}(T)$, а именно резкое уменьшение значения $\bar{\varepsilon}$ в интервале температур 300-400 К.

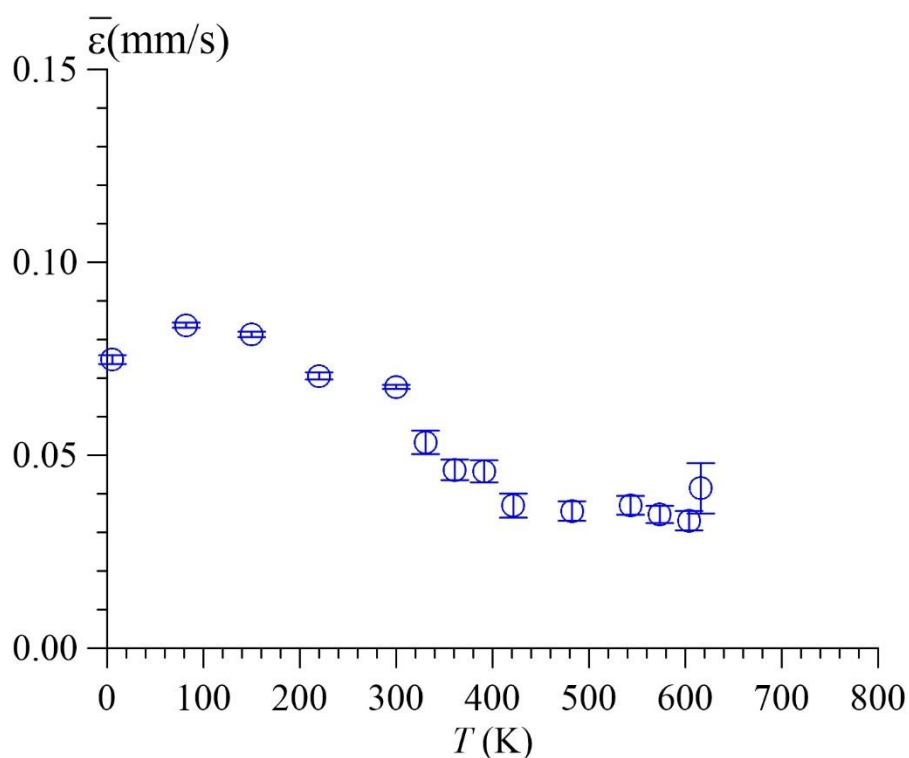


Рисунок 13 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$

На рисунках 14 и 15 представлены температурные зависимости отношений интенсивностей I_2/I_1 , I_3/I_1 и ширины Γ компонент зеемановского секстета. Можно заметить характерное увеличение отношения I_2/I_1 и ширины Γ при температурах выше $T = 603$ К, что обусловлено релаксационным эффектом.

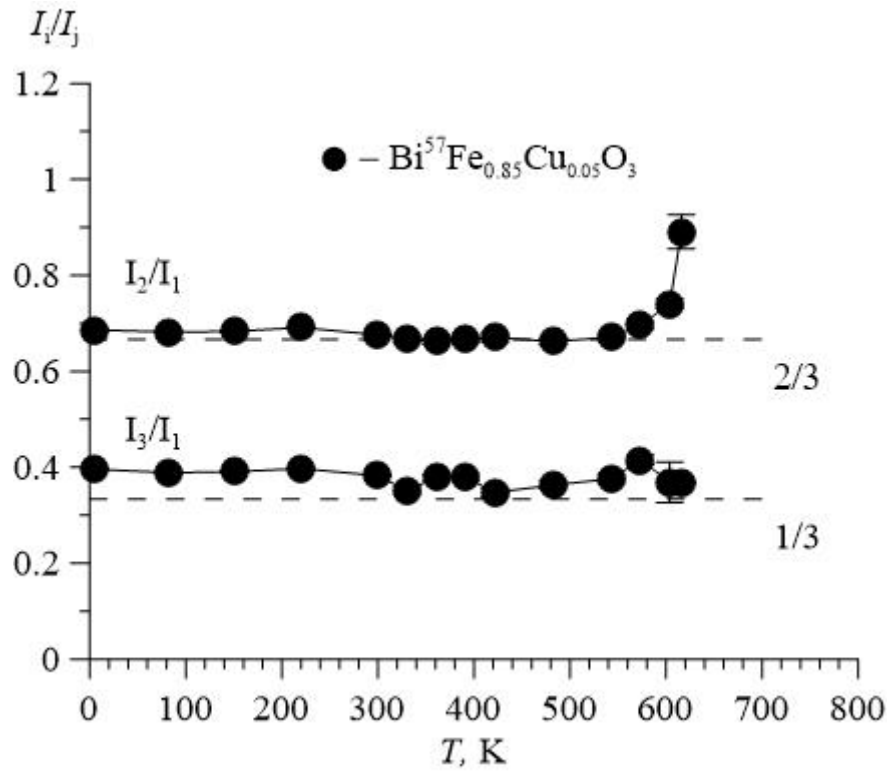


Рисунок 14 – Температурная зависимость отношений интенсивностей компонент зеемановского секстета: I_2/I_1 и I_3/I_1

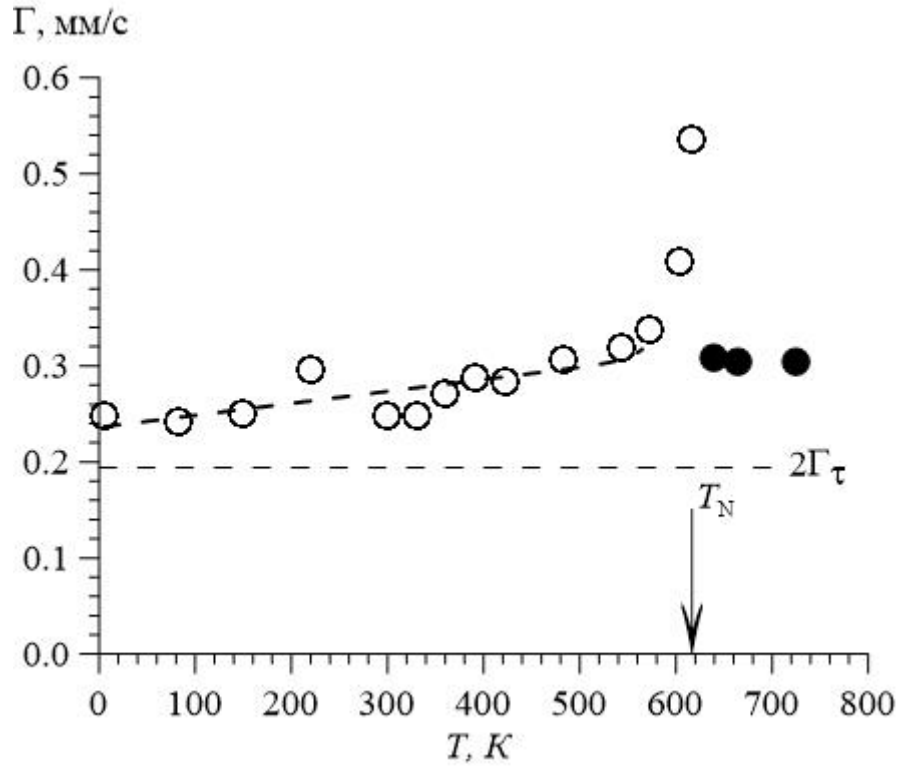


Рисунок 15 – Температурная зависимость ширины компонент зеемановского секстета

Рисунок 16 показывает зависимость интенсивности дублета от температуры. Скачок в области температур 300-400К объясняется, тем что измерения были проведены в мессбауэровской печи MBF-1100-TR (производства Wissenschaftliche Elektronik GmbH) с тепловыми экранами, содержащими малое количество атомов железа, а свыше 603 К также, как и в случаях $I_2/I_1(T)$ и $\Gamma(T)$ предполагается влияние релаксационного эффекта. Следовательно, при этих температурах нет смысла расшифровывать экспериментальные спектры в рамках модели ПСМС циклоидного типа.

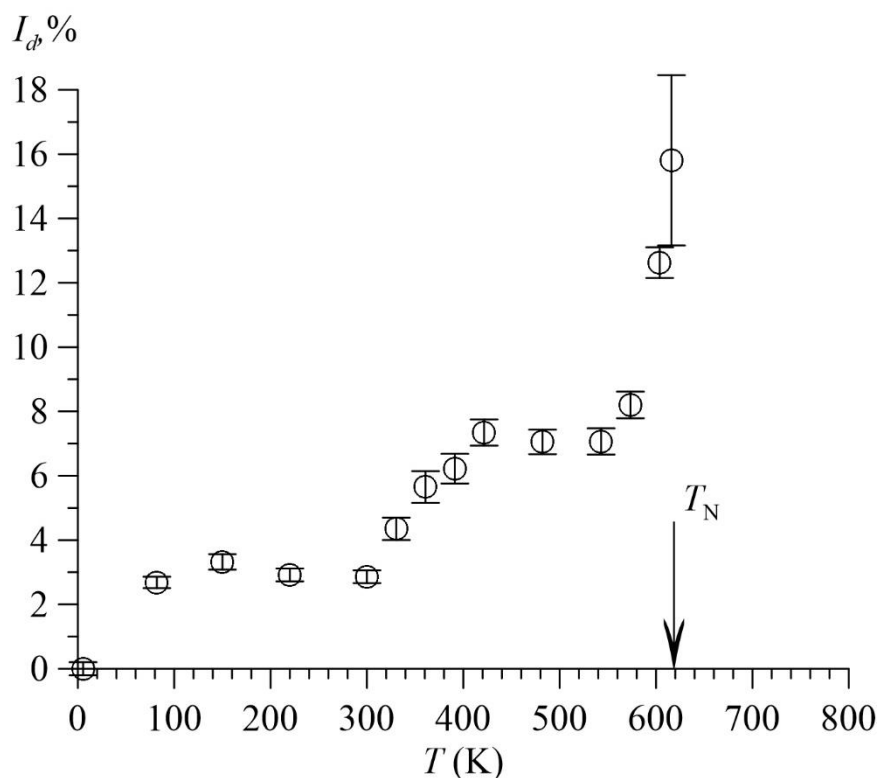


Рисунок16 – температурная зависимость интенсивности дублета

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

Обработка мессбауэровских спектров $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялась в предположении о наличии четырех парциальных спектров, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов Cu $m_{\text{Cu}} = 0, 1$ и 2 в структуре BiFeO_3 , а также квадрупольного дублета, соответствующего примеси. Мессбауэровские спектры и результаты их расшифровки в рамках данной модели в интервале температур $5.5\text{--}573.4\text{ K}$ представлены на рисунках 17–22.

Формы пространственных спин-модулированных структур для исследованного феррита при разных температурах, установленных в результате модельной расшифровки, приведены на этих рисунках (рисунки 20–22) в виде зависимостей $\sin \vartheta = f(qx)$ с указанием типа магнитной анизотропии.

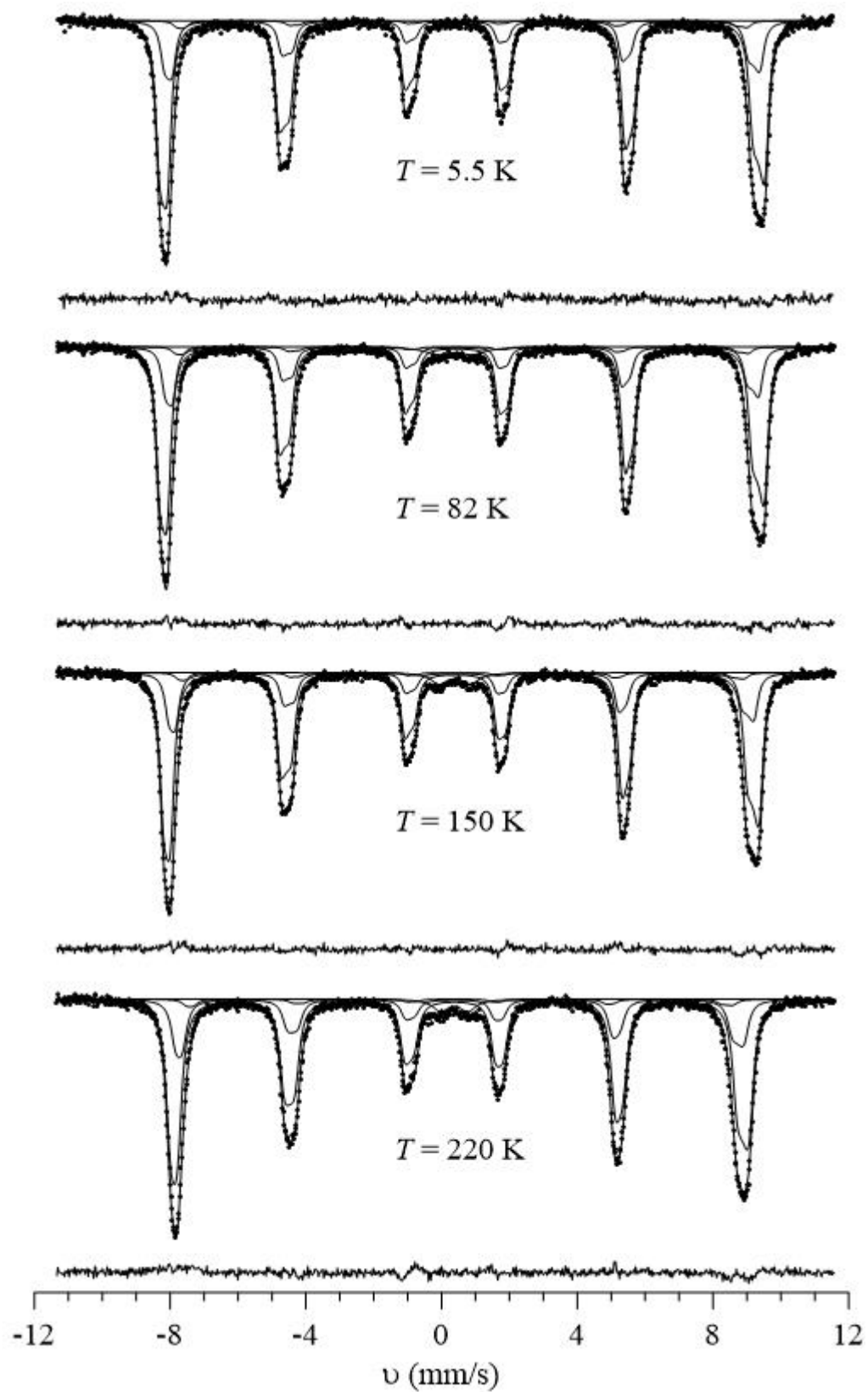


Рисунок 17 – Результат расшифровки спектров в диапазоне температур 5.5-220 K

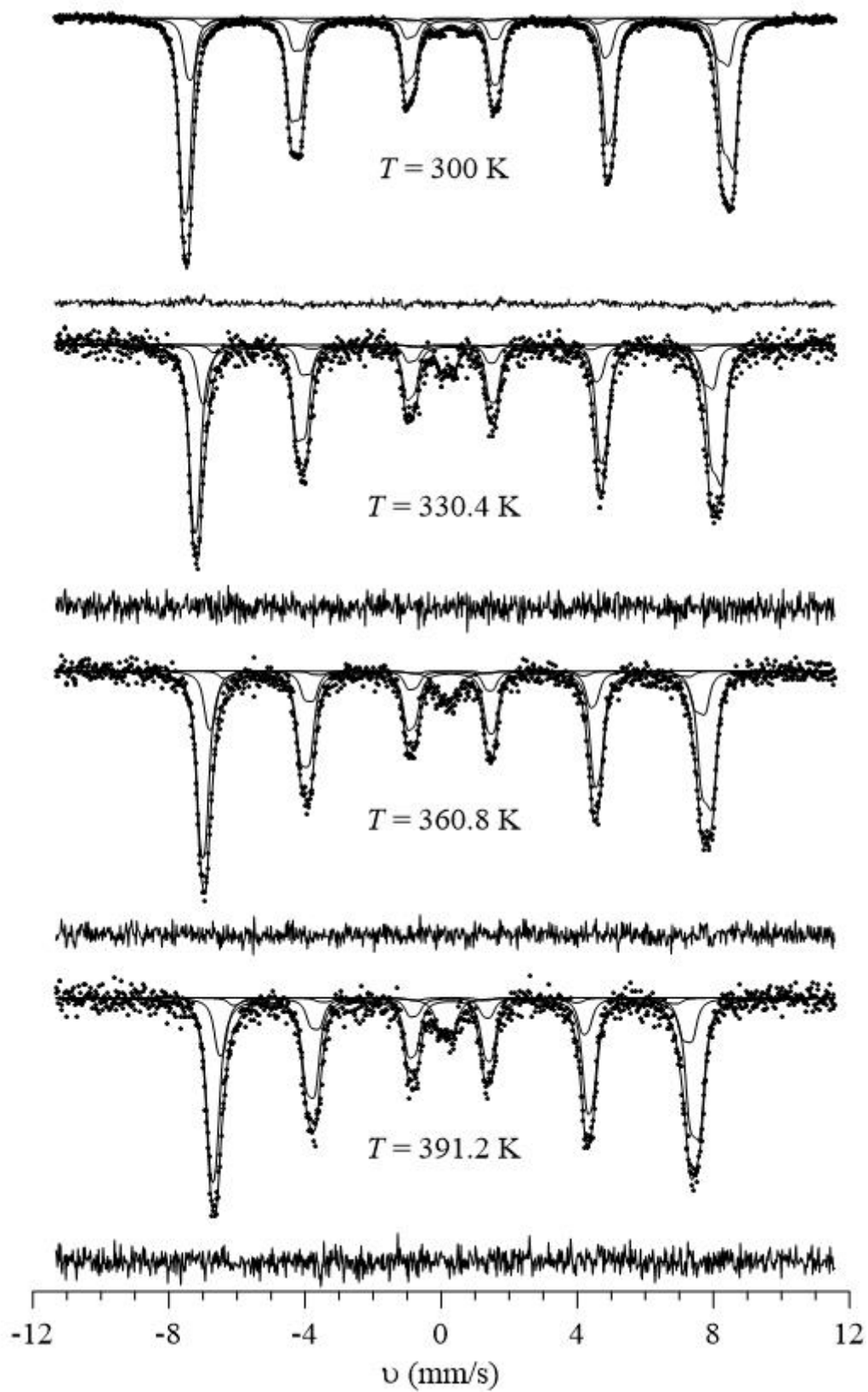


Рисунок 18 – Результат расшифровки спектров в диапазоне температур 300-391.2 К

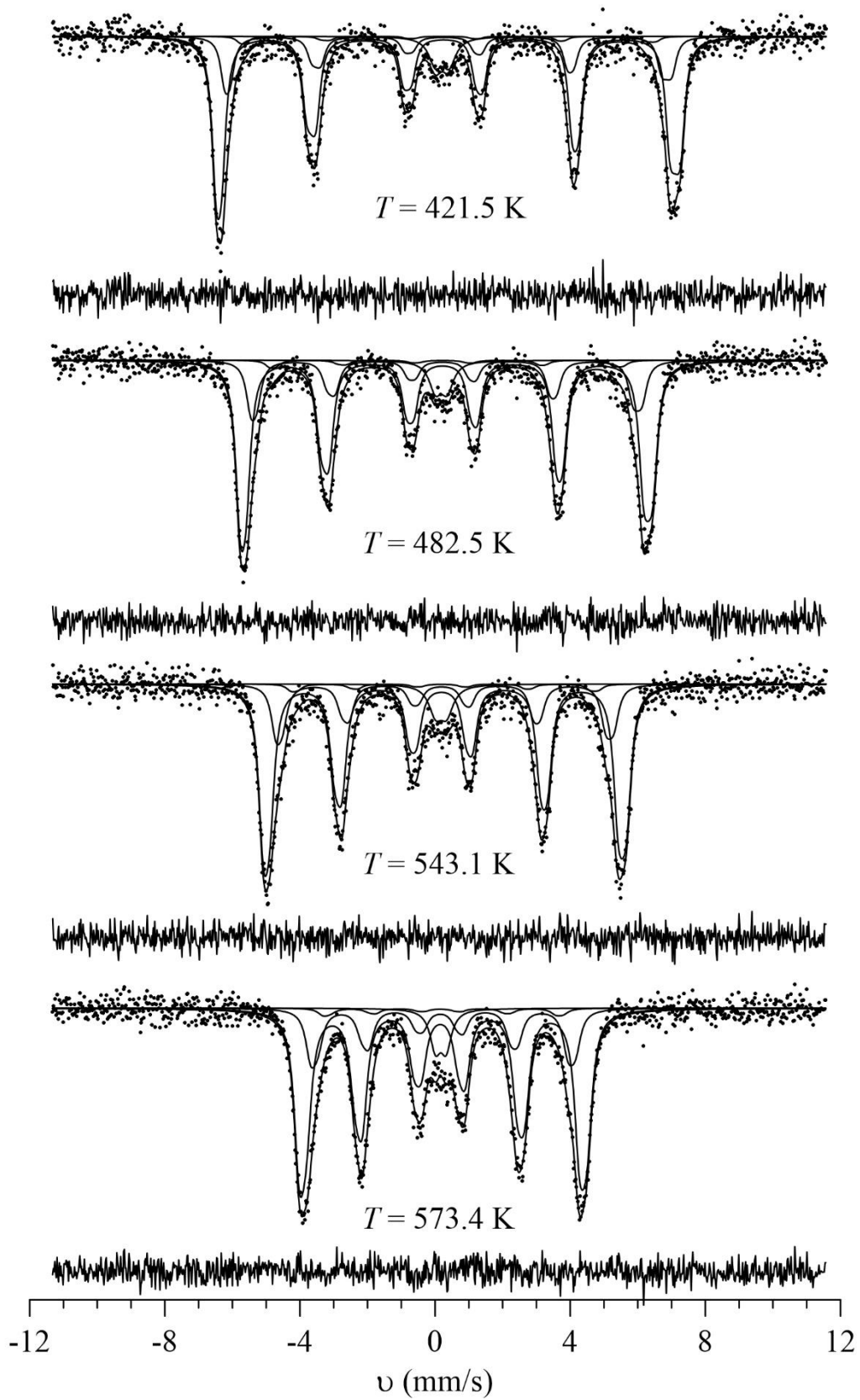


Рисунок 19 – Результат расшифровки спектров в диапазоне температур 421.5-573.4 K

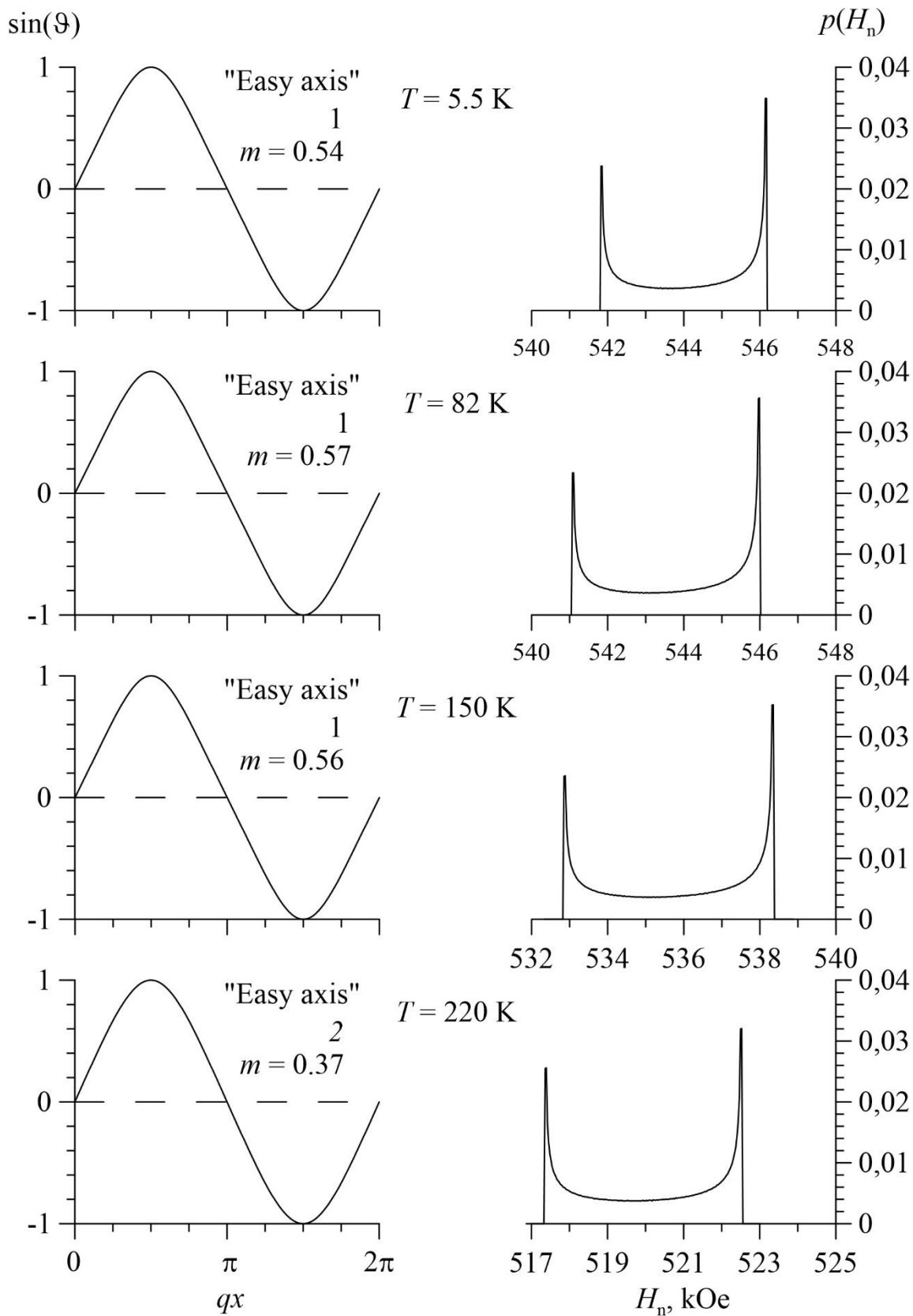


Рисунок 20 – Формы пространственных спин-модулированных структур в виде зависимостей $\sin \Theta = f(qx)$, а также распределения сверхтонкого магнитного поля H_n для исследованного феррита в области температур 5.5-220 К, установленных в результате модельной расшифровки

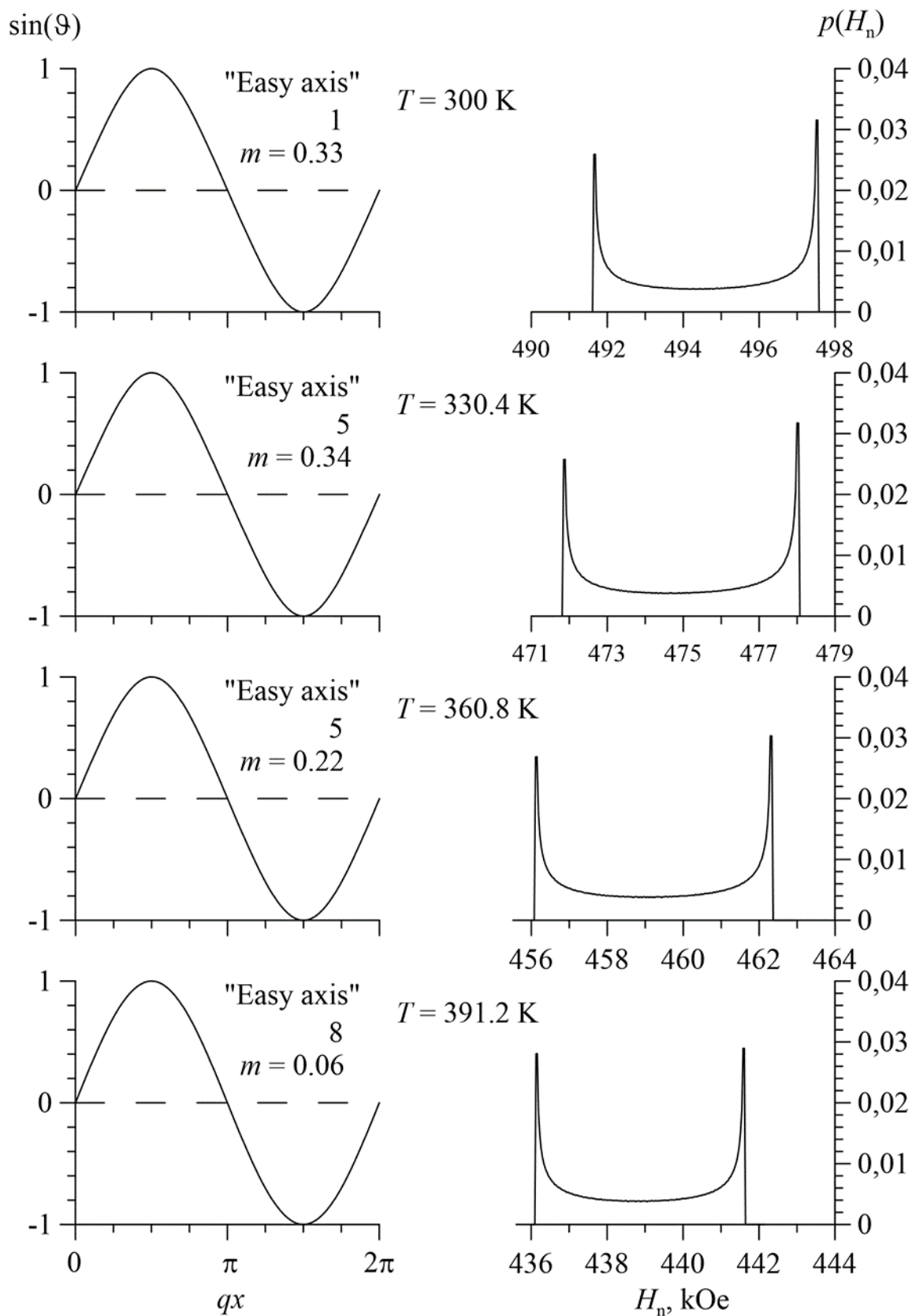


Рисунок 21 – Формы пространственных спин-модулированных структур в виде зависимостей $\sin \Theta = f(qx)$, а также распределения сверхтонкого магнитного поля H_n для исследованного феррита в области температур 300-391.2 К, установленных в результате модельной расшифровки

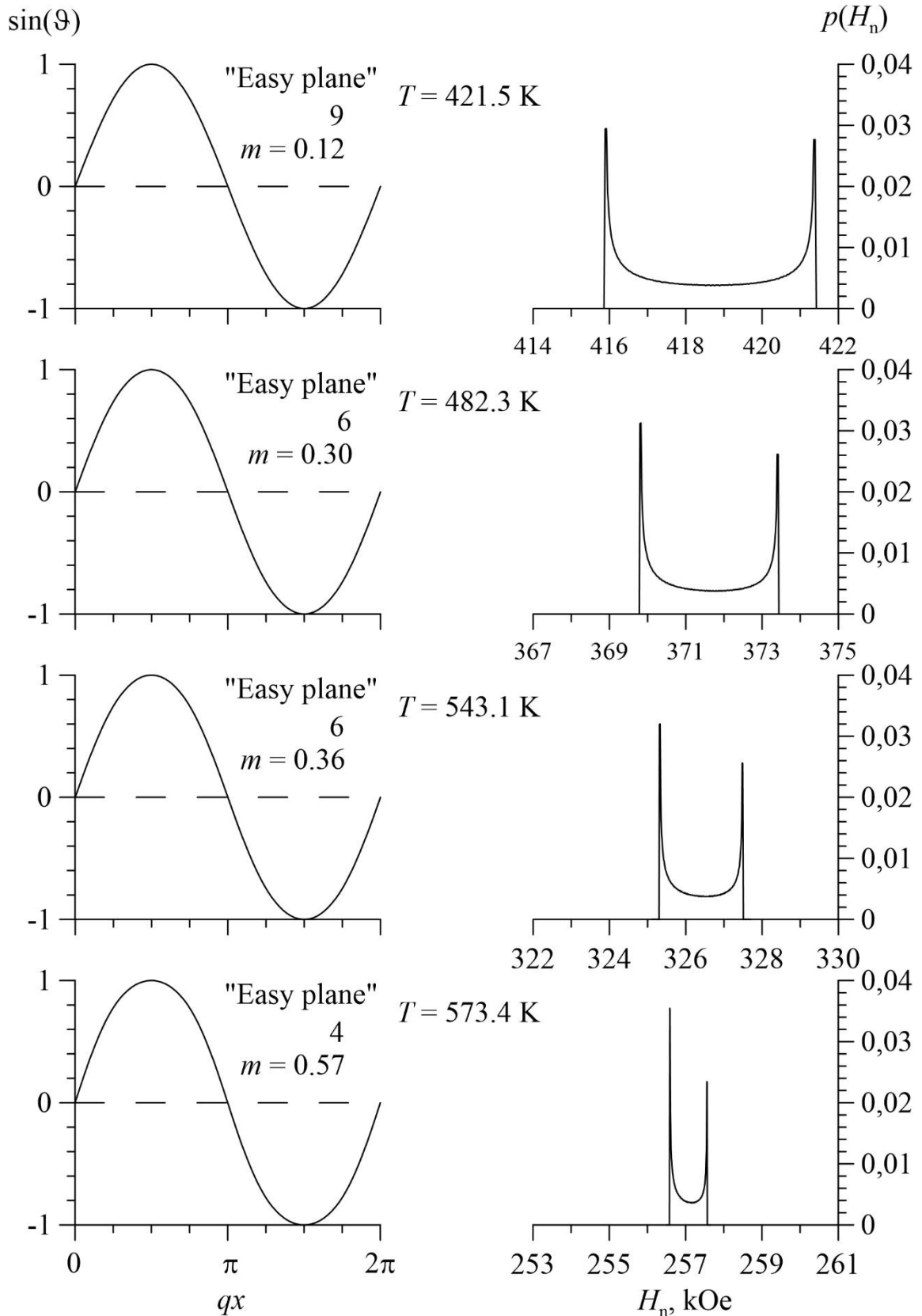


Рисунок 22 – Формы пространственных спин-модулированных структур в виде зависимостей $\sin \Theta = f(qx)$, а также распределения сверхтонкого магнитного поля H_n для исследованного феррита в области температур 421.5-573.4 К, установленных в результате модельной расшифровки

На рисунке 23 показаны значения интенсивностей отдельных парциальных спектров ядер ^{57}Fe в феррите $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ в зависимости от числа m_{Cu} атомов Cu в ближайшем катионном окружении атома Fe. Эта зависимость хорошо описывается биномиальным распределением

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

что свидетельствует о том, что атомы Cu распределены по позициям атомов железа в структуре $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ случайным образом.

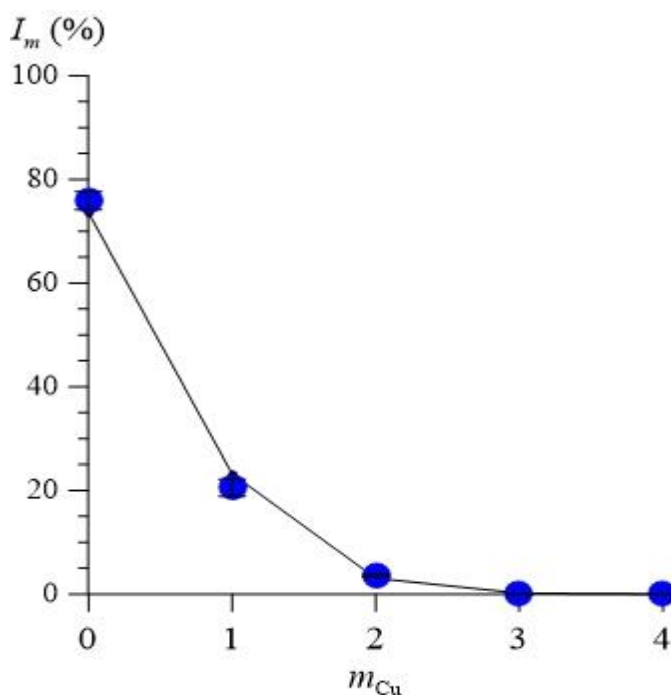


Рисунок 23 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ от числа m_{Cu} атомов Cu в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение $P_6(m_{\text{Cu}})$

Расшифровка спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволила получить значение параметров ангармонизма спиновой модуляции m в исследованных ферритах (рисунок 24). В результате удалось установить, что параметр ангармонизма при замещении атомов Fe атомами Cu в структуре BiFeO_3 увеличивается при низких температурах. При этом с увеличением температуры от 5.5 К значение параметра ангармонизма ПСМС сначала убывает, стремясь к нулю при ~ 410 К, а затем возрастает. Результаты

модельной расшифровки говорят о том, что при ~ 410 К происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость».

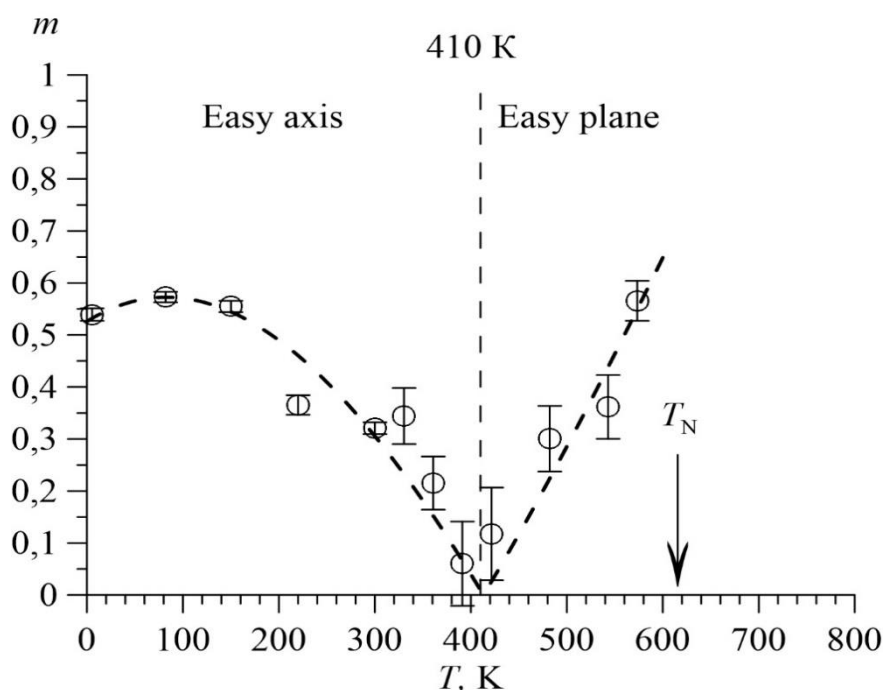


Рисунок 24 – температурная зависимость параметра ангармонизма m

В рамках модели ПСМС получены температурные зависимости изотропного H_{is} (рисунок 25) и анизотропного H_{an} (рисунок 26) вкладов в сверхтонкое магнитное поле H_n в области расположения ядер ^{57}Fe .

Изотропный вклад H_{is} (рисунок 25) 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 26) 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 Cu в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле. Это изменение увеличивается с ростом температуры. При этом анизотропный вклад H_{an} с повышением температуры

до ~ 410 К возрастает, а затем убывает, стремясь к нулю при $T = T_N$ (рисунок 25).

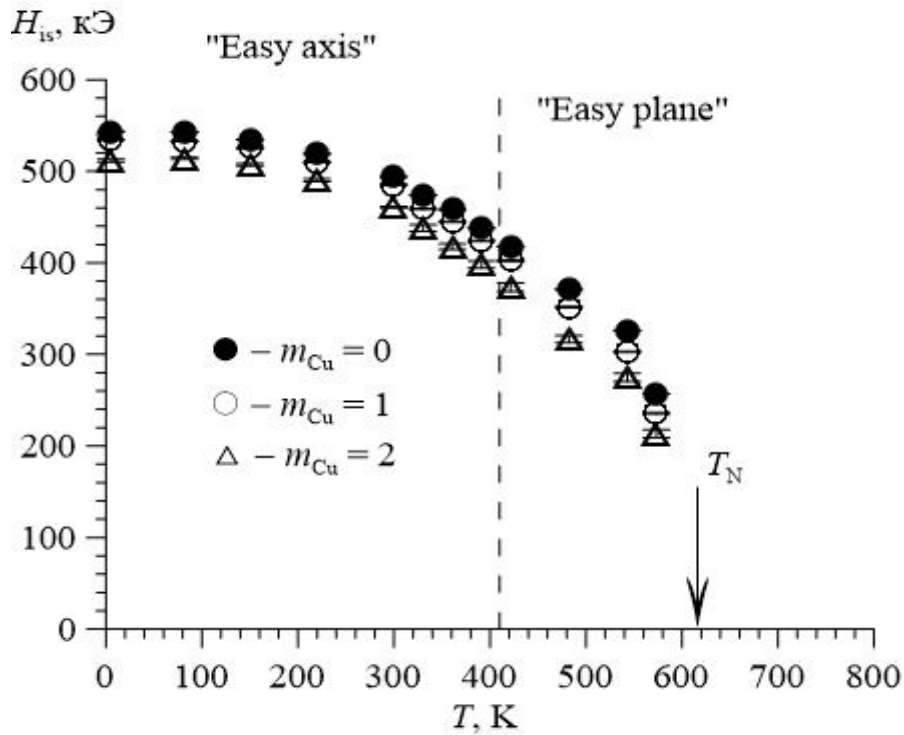


Рисунок 25– Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

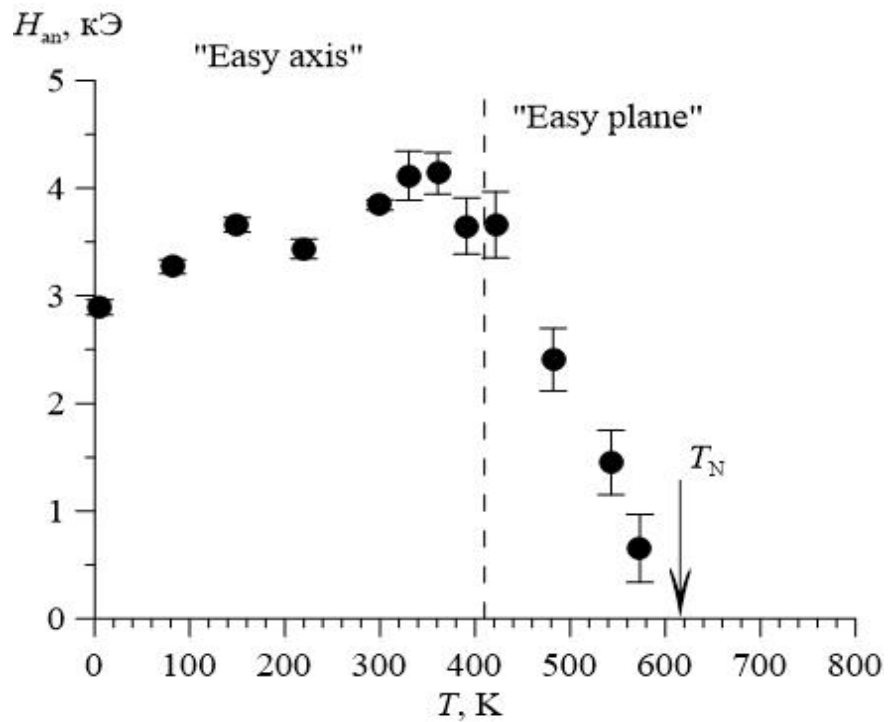


Рисунок 26 – Температурная зависимость анизотропного $H_{\text{ан}}$ вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$, полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС типа "легкая ось"(axis) и "легкая плоскость"(plane)

На рисунке 27 представлена температурная зависимость сдвига δ мессбауэровской линии для ядер ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур ($T > T_N$). По температурной зависимости сдвига мессбауэровской линии нами была определена эффективная температура Дебая $\Theta_D = 432 \pm 12$ К (см. рисунок 12). Средневзвешанное значение температуры Дебая, полученное в результате анализа температурной зависимости сдвига линии при использовании двух независимых методов обработки спектров (см. п. 3.1), составляет $\Theta_D = 437.5 \pm 8.5$ К.

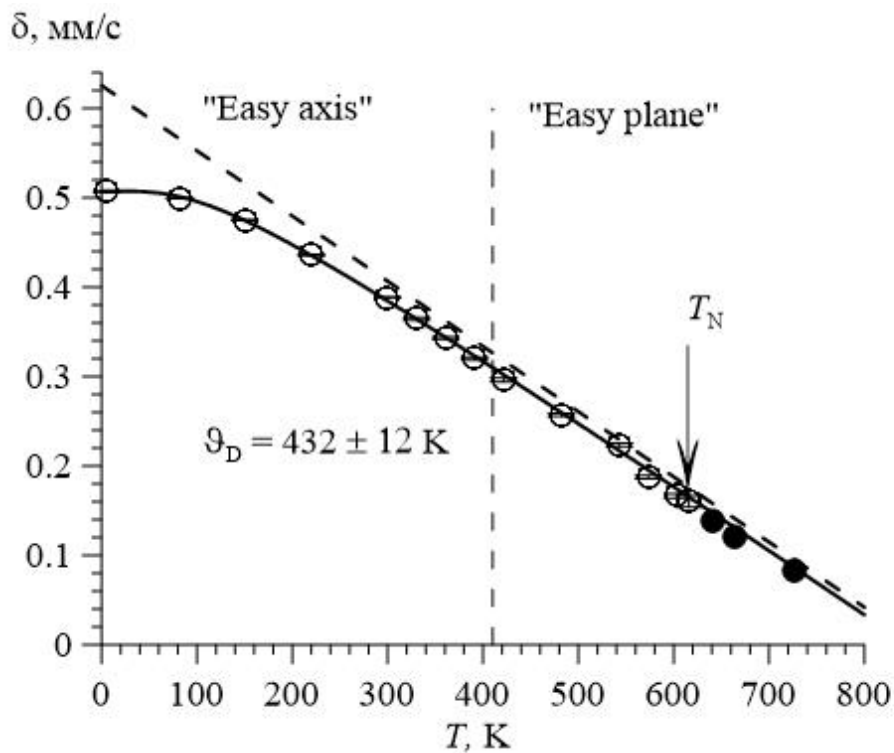


Рисунок 27 – Температурные зависимости сдвига δ мессбауэровской линии для ядер ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ и BiFeO_3 , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области

На рисунке 28 показана температурная зависимость квадрупольного смещения, вызванного градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами. Видно, что при переходе феррита из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние наблюдается небольшая

(~ -0.03 мм/с) аномалия. В то же время при смене типа магнитной анизотропии аномалии не наблюдается (см. рисунок 28).

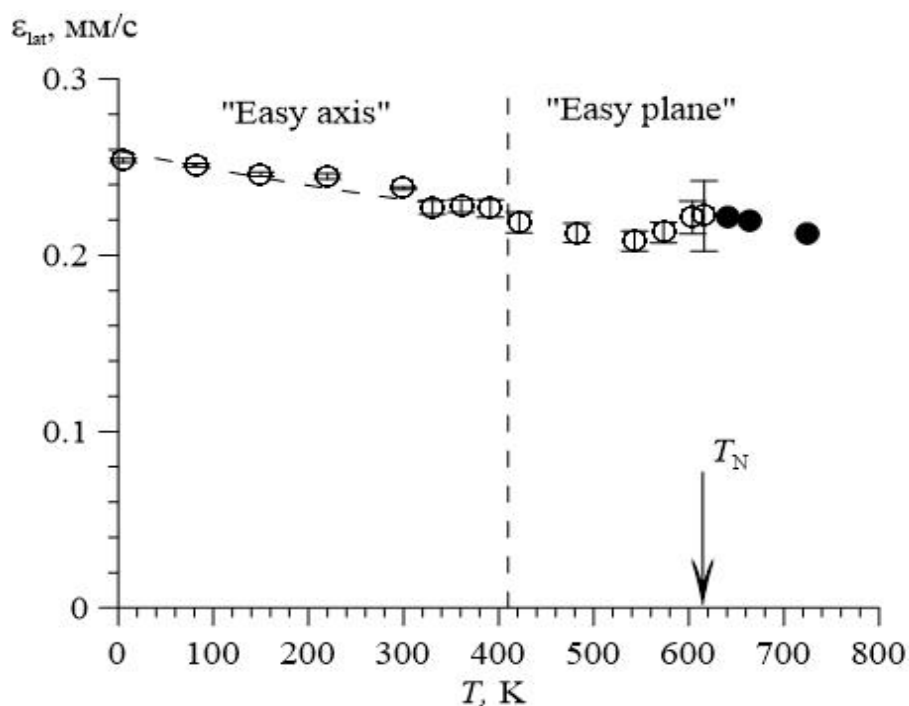


Рисунок 28 – Температурная зависимость квадрупольного смещения, вызванного градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами

На рисунке 29 представлена зависимость изотропного вклада H_{is} в сверхтонкое магнитное поле в зависимости от катионного окружения. На рисунке видно, что при замещении атома Fe на один атом меди Cu происходит уменьшение изотропного вклада на ~ 9 кЭ при температурах $T \leq 300$ К. Замещение же на два атома меди Cu приводит к большему уменьшению поля ($\sim 32-33$ кЭ).

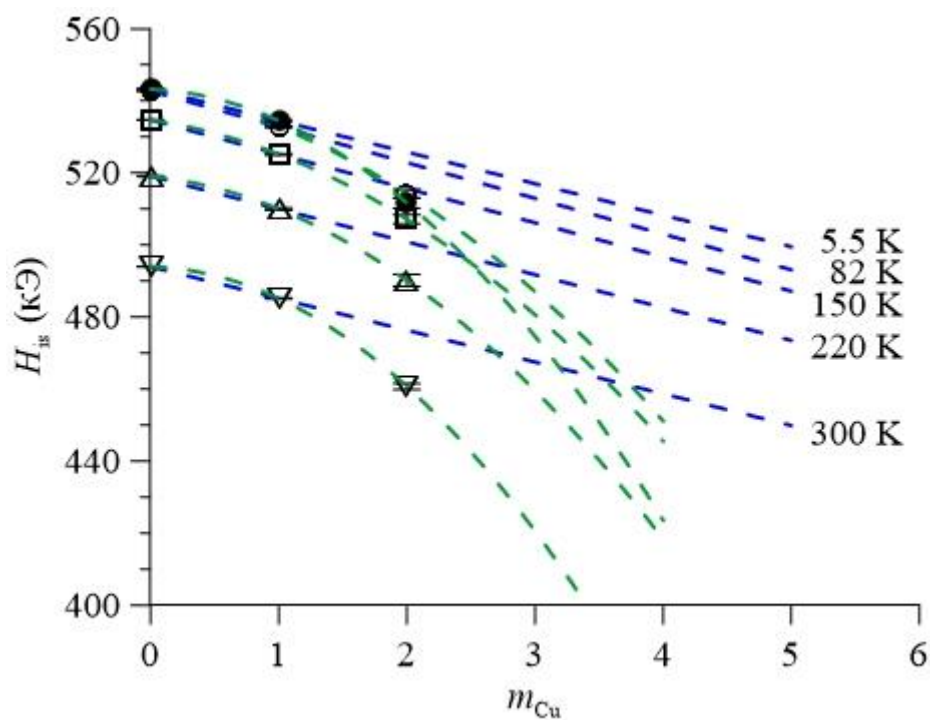


Рисунок 29 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ атомов Fe с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследована пространственная спин-модулированная структура (ПСМС), а также электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия в феррите $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$. В результате было получено следующее.

В структуре исследованного образца обнаружено присутствие позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которой расположены один, два или три атома Cu. Показано, что эти атомы распределены по позициям атомов Fe в структуре феррита случайным образом.

В результате восстановления распределений сверхтонких электрических и магнитных параметров спектров получены температурные зависимости средних значений этих параметров. Обнаружены линейные корреляции сверхтонких параметров спектров, возникновение которых объясняется особенностями пространственной спиновой структуры.

Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля при низких температурах обработаны в рамках модели спиновых волн, при температурах вблизи температуры Нееля – в рамках теории подобия. В результате определены параметры и критические индексы моделей, а также температура Нееля ($T_N = 617.8 \pm 0.7$ К).

Обнаружено, что в непосредственной близости к температуре магнитного упорядочения, наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров: увеличение ширины линии при приближении к температуре Нееля, а также появление вклада парамагнитного 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}Fe . При этом

установлено, что анизотропный вклад с повышением температуры сначала (с 5.5 К) незначительно возрастает, а затем (после ~ 300 К) плавно убывает, стремясь к нулю при $\sim T_N$.

Установлено, что замещение атома Fe на атом Cu в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (в зависимости от температуры на ~ 9 кЭ) и не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, а также квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

В температурном интервале существования несоизмерной ангармонической ПСМС определен параметр ангармонизма. Установлено, что при низких температурах параметр ангармонизма с замещением атомов Fe на атомы Cu увеличивается.

Установлено, что при ~ 410 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 ~ 410 К, а затем к его увеличению.

В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурной зависимости сдвига мессбауэровской линии определена эффективная температура Дебая ($\Theta_D = 437.5 \pm 8.5$ К).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 4835-4846.
2. 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)O₃ solid solution series. // J Solid State Commun. 7 701-4, 19693. C Blaauw and F van der Woude Magnetic and structural properties of BiFeO₃ // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973
3. Kiselev S.V., Ozerov R.P., Zhdanov G.S., Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction. // Soviet Physics Doklady, Vol. 7, p.742.
4. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 4835-4846.
5. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 167-168.
6. Biran A. Mossbauer measurements of BiFeO₃ and BiFeO₃-PbZrO₃ systems. // J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 1971, Vol. 32, pp.327-374
7. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A. On the mossbauer parameters of BiFeO₃. // Solid State Commun. 18 (1976) 645.
8. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A., Robbrecht G. On the magnetic properties of the basic compounds in the Fe₂O₃Bi₂O₃ system. // Physica 86-88B+C (1977) 919.
9. Blaauw C., Van derWoude F., Magnetic and structural properties of BiFeO₃. // J. Phys C: Solid State Phys. 6 (1973) 1422.
10. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc., 1489, 178-185 (2012).
11. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I. Search for new modulations in the BiFeO₃ structure: SR diffraction and Mossbauer studies. // Solid State Communications. 2006. V. 140. P. 359–363.

12. 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.

13. 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}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$. Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 1. с. 102–107.

14. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с.

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

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