

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИН-
МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ И СВЕРХТОНКИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НИКЕЛЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ
ВИСМУТА**

Выполнил студент
группы 205М
Кулаков Кирилл Вячеславович

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	5
1.1. Особенности кристаллической структуры BiFeO_3	5
1.2. Пространственная спин-модулированная структура BiFeO_3	6
1.3. Исследования никель-замещенных ферритов висмута	8
1.4. Данные мессбауэровских исследований	10
ГЛАВА 2. Методика эксперимента	13
2.1. Синтез образцов никель-замещенных ферритов висмута	13
2.2. Мессбауэровский спектрометр	15
2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров	16
2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров	16
2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа	17
ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута	20
3.1. Результат восстановления распределения сверхтонких электри- ческих и магнитных параметров мессбауэровских спектров	20
3.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин- модулированной структуры	40
ВЫВОДЫ	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	62

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута BiFeO_3 является одним из наиболее перспективных мультиферроиков в связи с широкими возможностями его практического применения. В частности, многообещающим является его применение при создании ферроэлектрической оперативной памяти (FeRAM) [1], в качестве фотокатализатора для использования солнечной энергии [2] и в спинтронике [3]. Кроме того, благодаря своей относительно простой химической и кристаллической структуре и большому разнообразию наблюдаемых в нем магнитоэлектрических эффектов, феррит висмута удобен как модельный объект для теоретических исследований.

BiFeO_3 имеет относительно высокие температуры магнитного (температуру Нееля $T_N = 643$ К [4]) и сегнетоэлектрического (температуру Кюри $T_C = 1083$ К [5]) переходов. В нем возможно одновременное существование слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического эффекта, однако реализуемая в нем пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, несоразмерным периоду кристаллической решетки [6], препятствует проявлению магнитоэлектрических эффектов и ограничивает практические приложения данного мультиферроика. Одним из эффективных методов подавления ПСМС и улучшения магнитоэлектрических свойств является замещение катионов Bi или Fe катионами переходных $3d$ -элементов (см., например, [7-9]).

Основными методами, позволяющими обнаружить, исследовать и зафиксировать разрушение ПСМС при замещении ионов железа или висмута, служат нейтронография, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и мессбауэровская спектроскопия.

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Ni на пространственную спин-модулированную структуру и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) в широком интервале температур (5 – 740 К), включающем

температуры магнитного фазового перехода. Данная задача решалась методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в связи с ее высокой эффективностью при исследовании локальных состояний атомов и сверхтонких взаимодействий их ядер. 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 структуры BiFeO_3

Кристаллическая структура BiFeO_3 была неоднократно изучена в многочисленных работах (см, например, [4, 10-13]) различными методами. Феррит BiFeO_3 имеет ромбоэдрическую искаженную перовскитоподобную структуру, относящуюся к пространственной группе $R3c$. Элементарная ячейка в гексагональном представлении приведена на рисунке 1, параметры элементарной ячейки – в таблице 1:

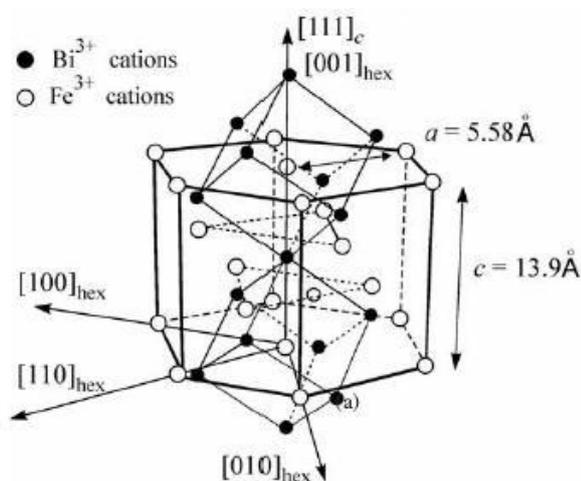


Рисунок 1 – Кристаллическая структура BiFeO_3

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки BiFeO_3

$a_{\text{hex}}, \text{Å}$	$c_{\text{hex}}, \text{Å}$	Авторы, год
5,5876 (3)	13,8670(5)	Moreau <i>et al.</i> , 1971 [10]
5,5799 (3)	13,8670(5)	Bucci, Robertson & James, 1972 [11]
5,561	13,824	Jacobson & Fender, 1975 [12]
5,585(7)	13,884 (18)	Fischer <i>et al.</i> , 1980 [4]
5,57874(16)	13,8688(3)	F. Kubel and h. Schmid, 1990 [13]

В гексагональном представлении в структуре BiFeO_3 присутствует ось симметрии третьего порядка: ось $[0,0,1]_{\text{hex}}$ (см. рисунок 1). Атомы Bi и Fe располагаются в кристаллографических позициях 6a с разными свободными параметрами структуры z , а атомы O – в позиции 18b. При этом каждый атом

Fe расположен в октаэдре из шести атомов кислорода. В ближайшем катионном окружении атома Fe – шесть других атомов Fe.

1.2. Пространственная спин-модулированная структура ViFeO_3

Методом магнитной нейтронографии было обнаружено [6], что феррит ViFeO_3 обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа. Период волны спиновой модуляции – $\lambda \approx 620 \text{ \AA}$ (см. рисунок 2) много больше периода кристаллической решетки.

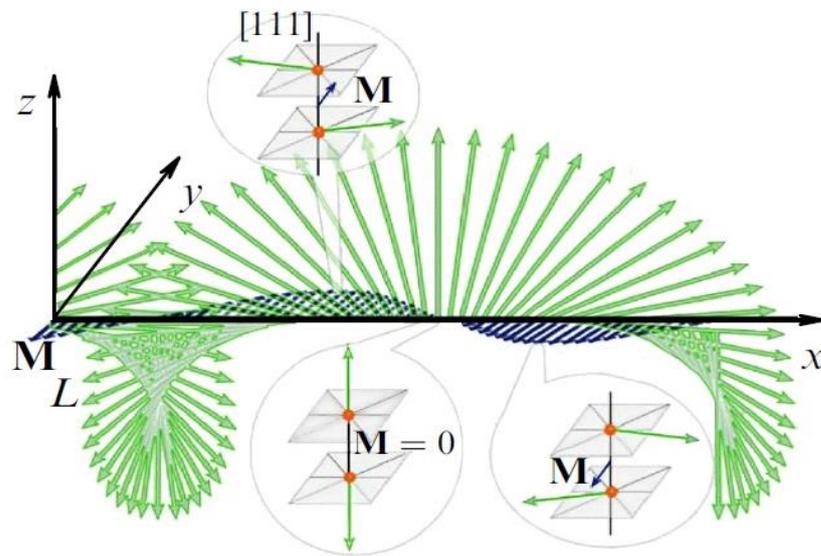


Рисунок 2 – ПСМС циклоидного типа в ViFeO_3 [14]; ось z соответствует оси $[001]_{\text{hex}}$, ось x – $[110]_{\text{hex}}$

Теоретическое описание пространственной спин-модулированной структуры приведено в [15-17]. Рассмотрим подробнее рассуждения, приведенные в работе [17].

Введем вектор антиферромагнетизма \vec{L} :

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

где \vec{M}_i – магнитные моменты шести ионов Fe^{3+} в элементарной ячейке объема

V_0 . Далее мы будем рассматривать $\vec{l} = \frac{\vec{L}}{L}$ – единичный вектор

антиферромагнетизма. Его положение будем задавать полярным и азимутальными углами (ϑ, φ) в сферической системе координат с осью c :

$$\vec{l} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta).$$

Объемная плотность термодинамического потенциала системы представляется в виде:

$$F = F_{el} + F_{me} + F_m + F_{exch} + F_{an} + F_L,$$

где F_{el} – плотность свободной энергии электрической подсистемы;

F_{me} – плотность энергии магнитоэлектрического взаимодействия;

F_m – плотность магнитной энергии во внешнем поле;

$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2$ – плотность энергии неоднородного обменного

взаимодействия, A – обменная жесткость ($A \cong 3 \cdot 10^7$ эрг/см для BiFeO_3);

$F_{an} = -K_u \cos^2 \vartheta$ – плотность энергии магнитной анизотропии, K_u – коэффициент одноосной магнитной анизотропии;

$F_L = \alpha_{ijkl} P_i l_j \nabla_k l_l$ – инвариант Лифшица – плотность энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (зависит от симметрии кристалла),

$\{\alpha_{ijkl}\}$ – тензор неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

Выражение для плотности свободной энергии в отсутствие внешнего поля можно привести к виду:

$$F = A[(\nabla \vartheta)^2 + \sin^2 \vartheta (\nabla \varphi)^2] - K_u \cos^2 \vartheta - \\ - \alpha P_z (\cos \varphi \nabla_x \vartheta + \sin \varphi \nabla_y \vartheta - \cos \vartheta \sin \vartheta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi))$$

Антиферромагнитная структура $\vec{l}(\vartheta, \varphi)$, соответствующая минимуму энергии, определяется уравнениями Лагранжа-Эйлера:

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

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

Решение для $\cos\vartheta$ или $\sin\vartheta$ в зависимости от знака коэффициента магнитной анизотропии 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 по оси, направленной вдоль распространения волны, λ – длина волны спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – параметр эллиптической функции Якоби $\operatorname{sn}(x, m)$ (параметр ангармонизма), $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Физический смысл параметра m следующий: чем больше значение параметра ангармонизма m , тем больше отличие $\cos\vartheta(x)$ от гармонической функции (при $m = 0$). В пределе $m \rightarrow 1$ спиновая структура становится похожей на антиферромагнитную с ориентацией спинов вдоль оси симметрии кристалла в случае $K_u > 0$ (поэтому данный тип магнитной анизотропии называют «легкая ось»), и в перпендикулярной ей плоскости при $K_u < 0$ (тип магнитной анизотропии «легкая плоскость»).

1.3. Исследования никель-замещенных ферритов висмута

Структурные, магнитные и диэлектрические свойства нанокристаллических порошков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) рассматриваются в работе [18]. Результаты рентгеновских измерений показали, что образцы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической перовскитовой фазе при $0.05 \leq x \leq 0.15$, кроме того, была обнаружена дополнительная примесная фаза, соответствующая $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$. Диэлектрические аномалии, обнаруженные в трех керамиках при $\sim 450^\circ\text{C}$, 425°C и 410°C , соответственно, авторы относят к фазовым превращениям из антиферромагнитного в парамагнитное состояние.

Магнитные измерения Ni- и Ti-содержащих ферритов приведены в работе [19]. Авторы обращают внимание на то, что в результате синтеза

легированных ферритов на позиции Fe^{3+} встают двухвалентные ионы Ni^{2+} . Компенсация заряда может быть реализована либо созданием анионных вакансий (т.е. вакансий кислорода), либо через увеличение валентности катиона (преобразование Fe^{2+} в Fe^{3+} , если присутствует Fe^{2+} , или окисление Fe^{3+} до Fe^{4+} , что маловероятно, так как Fe^{4+} является нестабильным). Таким образом, легирование Ni^{2+} может приводить к увеличению количества кислородных вакансий и предотвращению образования Fe^{2+} , что позволяет предполагать, что ионы железа находятся только в трехвалентном состоянии.

Рентгеновские измерения $\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ приведены в [20]. Установлено, что образец находится в одной фазе с ромбоэдрической структурой перовскита с пространственной группой $R3c$, также обнаружены малые примесные пики, соответствующие $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$. Постоянные решетки a и c $\text{BiFe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ немного увеличились по сравнению с исходным BiFeO_3 , что связано с большим ионный радиусом катиона Ni^{2+} (0.069 нм) по сравнению с Fe^{3+} (0.0645 нм). Сделан вывод, что малые примеси Ni не влияют на кристаллическую структуру BiFeO_3 , за исключением небольшого увеличения постоянной решетки, однако существенно изменяют температуры магнитного перехода и намагниченность насыщения.

Работа [21] посвящена исследованиям магнитных и оптических свойств тонких пленок $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$ и 0.2). При замещении $x = 0.20$ зафиксировано увеличение остаточной поляризации в 3.5 раза по сравнению с чистым BiFeO_3 . Запрещенная зона увеличивается с 2.85 до 3.18 эВ при замещении до $x = 0.05$, а при дальнейшем увеличении концентрации никеля плавно уменьшается (до ~ 3.05 эВ). Рамановские спектры и спектры инфракрасного поглощения подтвердили, что замещение Fe на Ni приводит к структурным искажениям, приводящим к значительным изменениям сегнетоэлектрических и оптических свойств пленок BiFeO_3 .

1.4. Данные мессбауэровских исследований

Ранние мессбауэровские исследования BiFeO_3 проводились без предположений о существовании спин-модулированной структуры. В работах [22-25] наблюдалось расщепление спектра при температурах ниже температуры Нееля на шесть компонент при неоднородном уширении резонансных линий. Модельная расшифровка проводилась путем представления мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 в виде одного или 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 друг другу результатов, полученных в этих работах, свидетельствовало о неполноте выбранной модели описания.

Использование новой модели, учитывающей наличие волны спиновой модуляции, впервые было осуществлено в работе [26]. Авторами исследовались мессбауэровские спектры, полученные при 90 К и комнатной температуре. Было сделано предположение о наличии 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 [27] проводилась обработка экспериментальных спектров ЯМР и мессбауэровских спектров BiFeO_3 в рамках модели ПСМС циклоидного типа. Спектры были обработаны для случаев $K_u > 0$ (магнитная анизотропия типа «легкая ось») и $K_u < 0$ (анизотропия типа «легкая плоскость»). 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 δ соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования ПСМС в феррите висмута при различном замещении атомов Fe атомами других элементов. Мессбауэровские исследования $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) представлены в работе [28]; установлено, что катионы железа присутствуют в валентном состоянии $3+$, однако обработка результатов в рамках модели, учитывающей существование ПСМС, не проводилась. Также мессбауэровские исследования $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ представлены в работах [29-31], однако использованные в них образцы с высокой степенью замещения ($x = 0.5$ и более) не проявили признаков существования ПСМС.

Модель ПСМС использовалась в работе [32] при рассмотрении пространственной спин-модулированной структуры и сверхтонких взаимодействий 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 $5 - 300$ К. Мессбауэровские спектры расшифровывались в предположении о наличии нескольких парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов примеси. Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При замещении атомов Fe атомами Sc или Mn в структуре BiFeO_3 параметр ангармонизма спиновой модуляции увеличивается: 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 заметному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

В работе [33] приведены мессбауэровские исследования ПСМС для Cr-замещенных ферритов. На основе зависимости параметра ангармонизма от степени замещения сделано предположение, что в системе $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ПСМС циклоидного типа разрушается при содержании хрома $x = 0.26$.

Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута ранее не проводились.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов никель-замещенных ферритов висмута

Исследованные в настоящей работе образцы были приготовлены Беликом А.А. в Международном центре наноархитектоники материалов при Национальном институте науки материалов в Японии. Твердые растворы $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) были синтезированы из стехиометрических смесей Bi_2O_3 (99,9999%), Fe_2O_3 (99,999%), Fe_2O_3 (95,5% обогащен ^{57}Fe) и NiO (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) и 1073 К (2 ч). Полученные образцы представляли собой смеси BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и NiFe_2O_4 . На второй стадии эти многофазные смеси смешивали с 5% избытком KClO_4 для окисления Ni^{2+} до Ni^{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, а давление медленно понижали. После синтеза при высоком давлении, образцы состояли из фаз BiFeO_3 типа (пространственная группа R3c) и очень малых количеств примесных фаз $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и BiOCl (не содержащих атомов Fe и потому не дающих вкладов в экспериментальный мессбауэровский спектр; см. Главу 3). При этом параметры элементарной ячейки оказались равны: $a = 5.5781(1) \text{ \AA}$, $c = 13.8563(2) \text{ \AA}$ для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $a = 5.5706(1) \text{ \AA}$, $c = 13.8273(2) \text{ \AA}$ для $\text{BiFe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с чистым BiFeO_3 ($a = 5,585(7) \text{ \AA}$ и $c = 13,884(18) \text{ \AA}$ [4]) свидетельствует о том, что ионы никеля находятся в трехвалентном, а не двухвалентном, состоянии (ионный радиус $\text{Ni}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{3+} = 0.56 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ [20]).

Рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов приведены на рисунках 3 и 4.

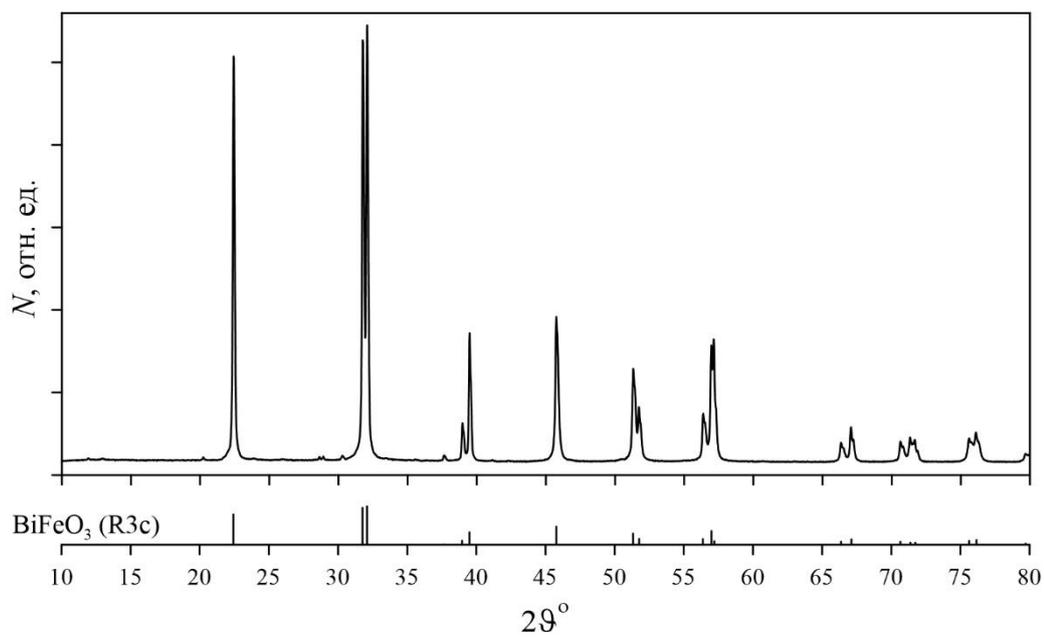


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

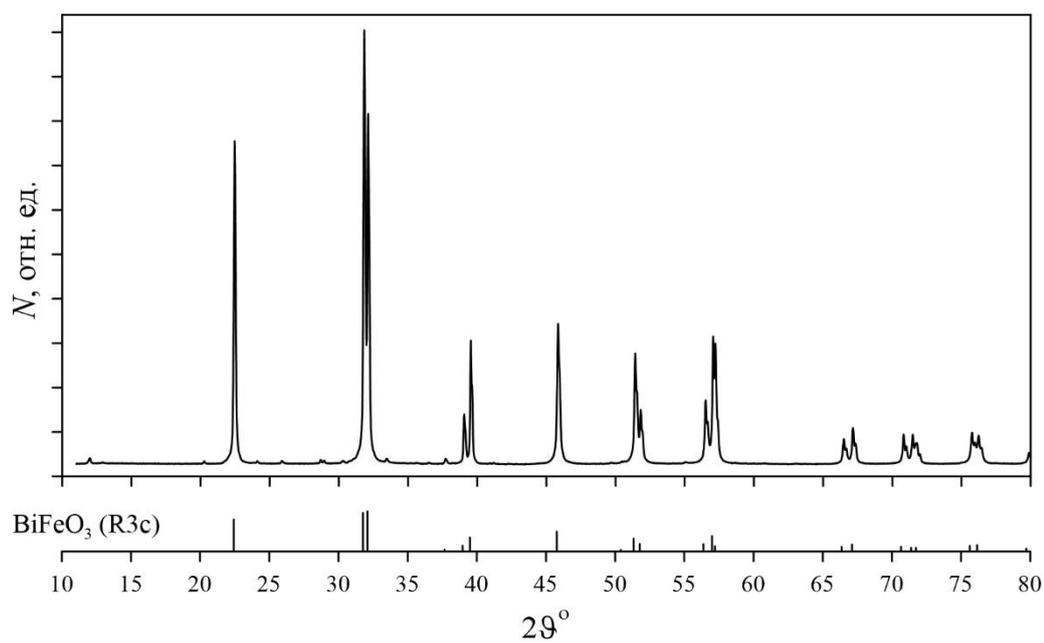


Рисунок 4 – Рентгеновская дифрактограмма образца феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

2.2. Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em. Функциональная схема мессбауэровского спектрометра изображена на рисунке 5 [34].

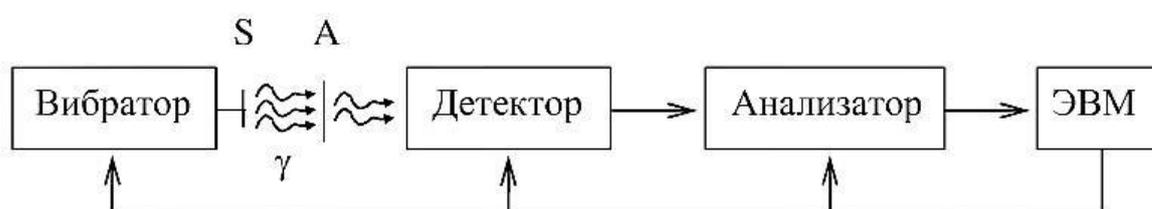


Рисунок 5 – Схема мессбауэровского спектрометра

Основными частями установки являются:

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

- S – источник γ -квантов мессбауэровского перехода;

- A – поглотитель (исследуемый образец);

- детектор – сцинтиллятор NaI(Tl) с фотоэлектронным умножителем, предназначенные для детектирования актов резонансного поглощения γ -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 γ -излучения использовался ^{57}Co 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 – 740 К – с помощью мессбауэровской печи MBF-1100-TR производства Wissenschaftliche Elektronik GmbH для образца $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и мессбауэровской печи МРП - 750К производства Научно-исследовательского института физики ФГАУО ВПО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону) для $\text{BiFe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров

Мессбауэровский спектр – зависимость интенсивности счета зарегистрированных актов резонансного поглощения от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя [34]. В настоящей работе спектры исследуемых образцов обрабатывались методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС). В области существования парамагнитного состояния обработка проводилась одним квадрупольным дублетом. Рассмотрим далее использованные методы обработки.

2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров

Восстановление распределения сверхтонких параметров спектра – часто применяемый метод обработки мессбауэровских спектров [34]. Его используют, в основном, когда не удается описать спектр малым числом парциальных спектров или если нет физически обоснованной модели.

Метод основан на минимизации функционала $\chi^2(a,p)$:

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

где, вклад $\chi_{\text{sp}}^2(a, p)$ определяет несоответствие огибающей экспериментальному спектру, а с помощью вклада $\chi_u^2(p)$ накладываются условия на гладкость распределения.

В процессе восстановлений распределений $\{p_k^s\}$ ($s = 1, 2, \dots, t$, t – общее число распределений) 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. Совокупность параметров в фигурных скобках задает начала и концы интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии ($\delta L^s, \delta R^s$), квадрупольного смещения ($\varepsilon L^s, \varepsilon R^s$), сверхтонкого магнитного поля ($H_n L^s, H_n R^s$), ширину резонансной мессбауэровской линии (Γ^s) и коэффициент (α^s), задающий форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функции Лоренца $W_L(z, \Gamma)$ и Гаусса $W_G(z, \Gamma)$ одинаковой ширины Γ :

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

2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа

Согласно [15,16], зависимость угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии третьего порядка в структуре висмута BiFeO_3 от координаты x вдоль направления спиновой модуляции представляется выражением (см. п. 1.2):

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

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

Так как λ много больше параметров элементарной ячейки a и c в ViFeO_3 ($\lambda \approx 620 \text{ \AA}$, $a = 5,585(7) \text{ \AA}$ и $c = 13,884(18) \text{ \AA}$ [4]), диапазон изменения координаты $0 \leq x \leq \lambda$ можно (см. [35]) разбить на большое число одинаковых по величине интервалов, ставя в соответствие каждой точке разбиения определенное значение угла $\vartheta(x)$ и парциальный мессбауэровский спектр в виде зеемановского секстета с собственными значениями квадрупольного смещения резонансных линий $\varepsilon(\vartheta)$ и сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра $H_n(\vartheta)$, зависящими от угла $\vartheta(x)$ как [27, 35]:

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

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

где ε_{lat} – квадрупольное смещение, обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, H_{is} и H_{an} – изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое магнитное поле H_n . Сдвиг мессбауэровской линии δ принимается не зависящим от угла $\vartheta(x)$. Совокупность вышеописанных зеемановских секстетов, соответствующих всем значениям угла $\vartheta(x)$, представляют собой парциальный спектр в рамках модели ПСМС. Его варьируемыми параметрами являются: m , ε_{lat} , H_{is} , H_{an} и δ .

Если возможно несколько кристаллографически неэквивалентных позиций атомов Fe при рассмотрении в рамках модели ПСМС, мессбауэровский спектр следует расшифровывать с помощью большего числа парциальных спектров (см. п. 3.2), соответствующих модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. Для таких парциальных спектров принимаются различными только изотропные вклады H_{is} (из-за большой величины H_{is} и возможности регистрировать ее относительные изменения), а сдвиги линий δ , квадрупольные смещения ε_{lat} , анизотропные вклады в сверхтонкое магнитное поле H_{an} и параметры ангармонизма m предполагаются одинаковыми.

При поиске оптимальных значений параметров сверхтонкого взаимодействия (δ , ϵ_{lat} , H_{is} , H_{an}) и параметра ангармонизма спиновой волны m выдерживалось попарное равенство ширин Γ и интенсивностей I резонансных линий в секстеттах:

$$\Gamma_1 = \Gamma_6, \Gamma_2 = \Gamma_5, \Gamma_3 = \Gamma_4 \text{ и } I_1 = I_6, I_2 = I_5, I_3 = I_4.$$

ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования никель-замещенных ферритов висмута

В данной главе представлены экспериментальные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в никель-замещенных мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$), результаты восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe и обработки в рамках модели ПСМС. При температурах от 5.2 до ~ 600 К основным вкладом в спектр служит асимметричный секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. Также в спектре присутствует малоинтенсивный ($\sim 0,5 - 4\%$) дублет, который может соответствовать примесным фазам $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Его интенсивность возросла в спектрах $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ при температурах выше 350 К; что объясняется особенностями оборудования: экспериментальный спектр представляет собой совокупность спектра образца и спектра окон и кюветы, использующихся в мессбауэровской печи MBF-1100-TR, состоящих из железосодержащей алюминиевой фольги.

При приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа, качество спектров ухудшается. Наблюдается перекачка интенсивностей крайних резонансных линий в спектре к средним и внутренним парам линиям. При более высоких температурах ($T > 619$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $T > 600$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$) мессбауэровский спектр переходит в один квадрупольный дублет.

3.1. Результат восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров

На рисунках 6 – 9 приведены мессбауэровские спектры исследованных ферритов и результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ в интервале температур 5.2 – 619 К, на рисунке 10 – спектры, полученные в интервале

630 – 740 К и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета.

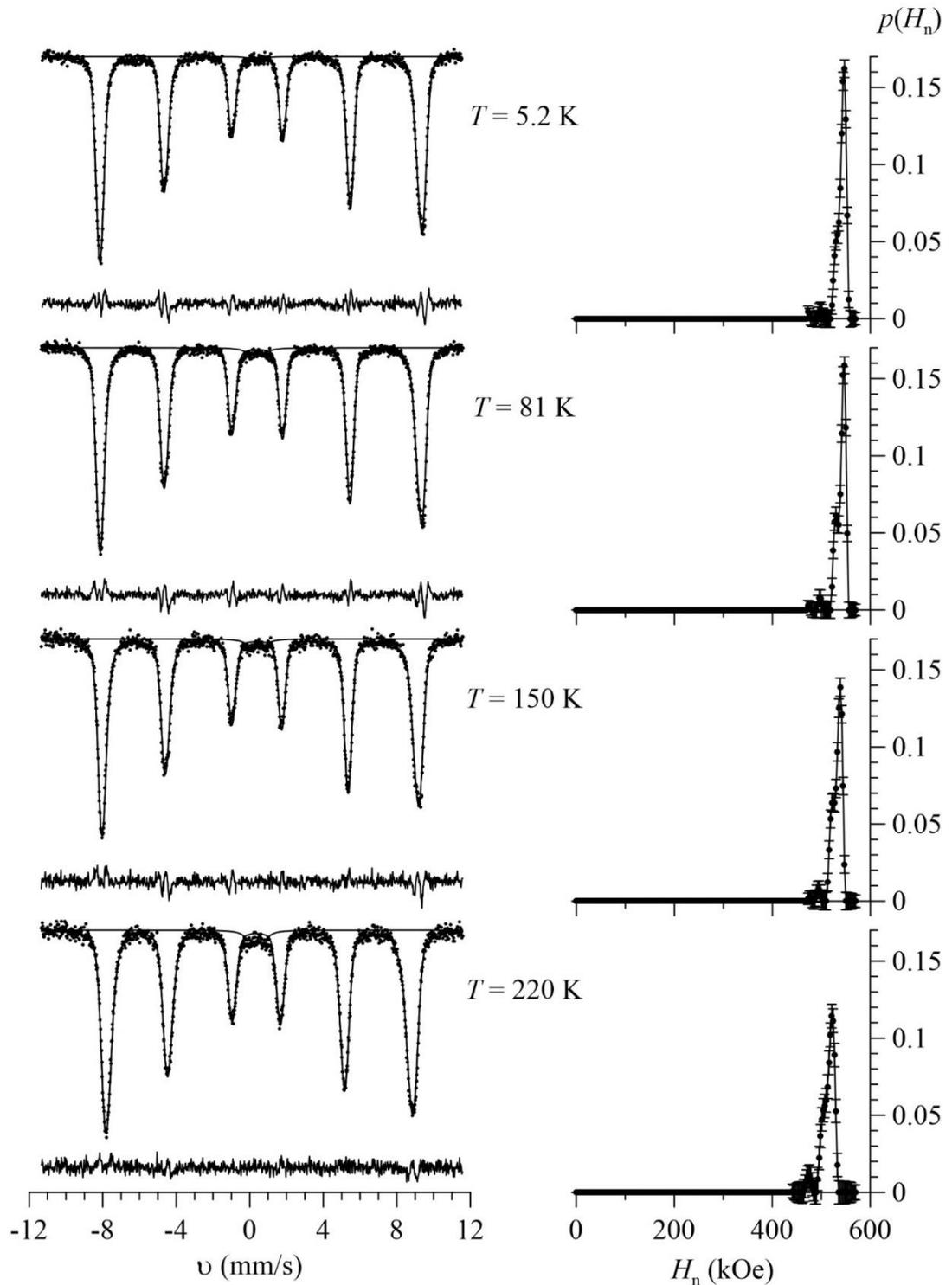


Рисунок 6 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

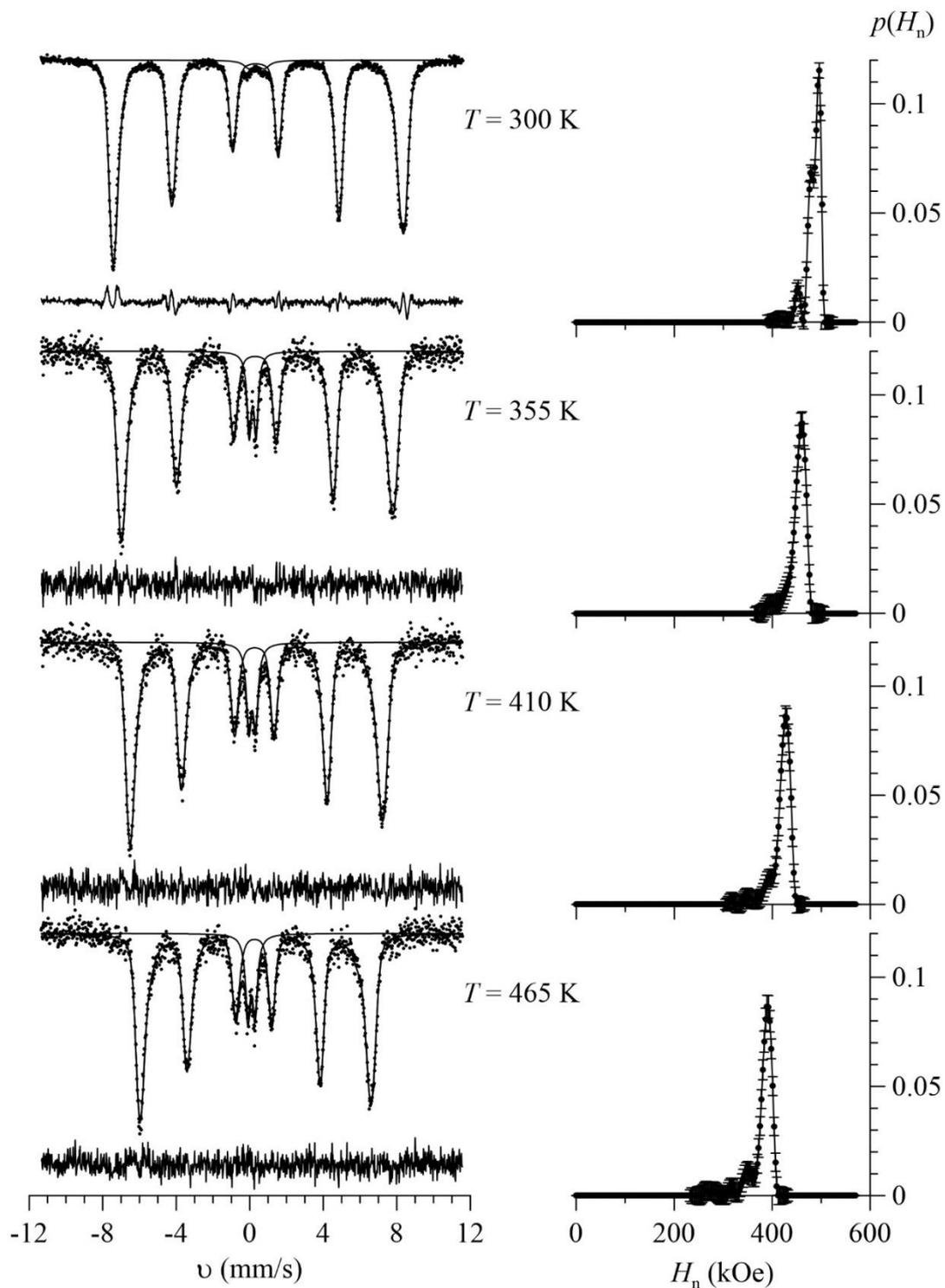


Рисунок 7 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 300 – 465 К

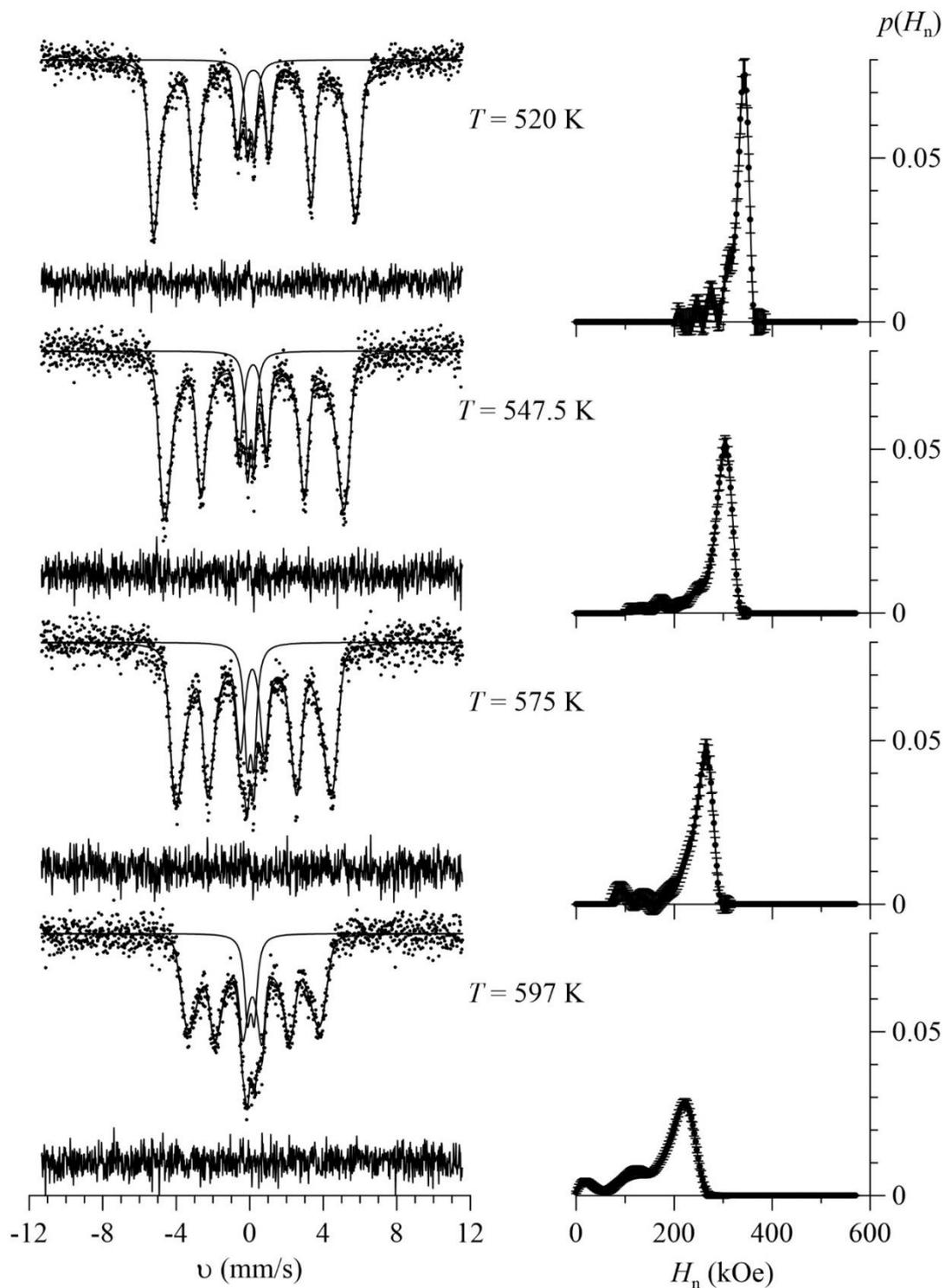


Рисунок 8 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 520 – 597 К

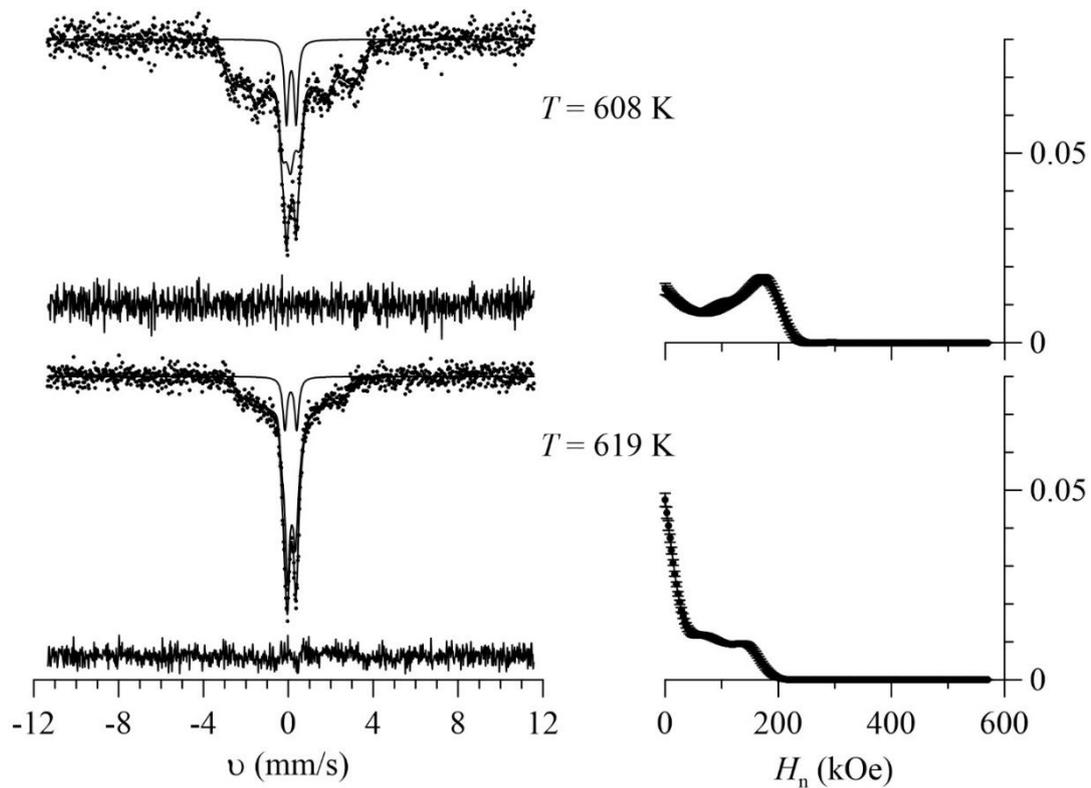


Рисунок 9 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных при температурах 608 и 619 К

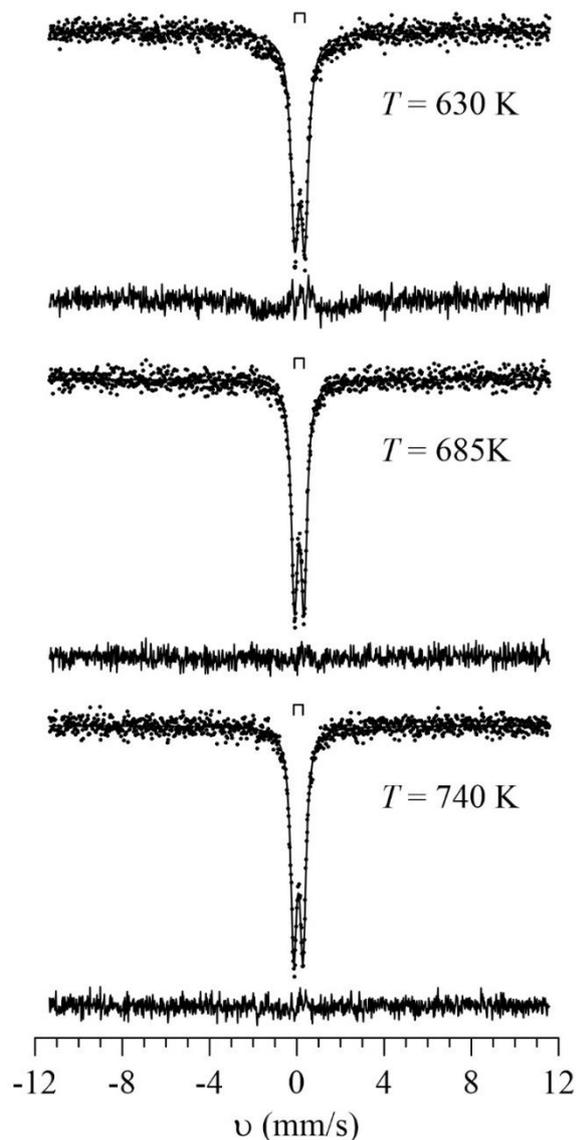


Рисунок 10 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 630 – 740 К, и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета

На рисунках хорошо видны характерные особенности восстановленного распределения $p(H_n)$: асимметрия с преобладанием низких значений сверхтонкого магнитного поля, увеличение ширины его распределения с ростом температуры. С ростом температуры также уменьшается максимальное значение $p(H_n)$, при этом величина поля, соответствующая максимуму распределения, также монотонно уменьшается.

На основе температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля и ширины спектра на половине видимой величины эффекта

можно оценить температуру магнитного фазового перехода с точностью до половины шага по температуре (см. рисунок 11). Ниже будет проведен более точный анализ и уточнено значение температуры Нееля T_N .

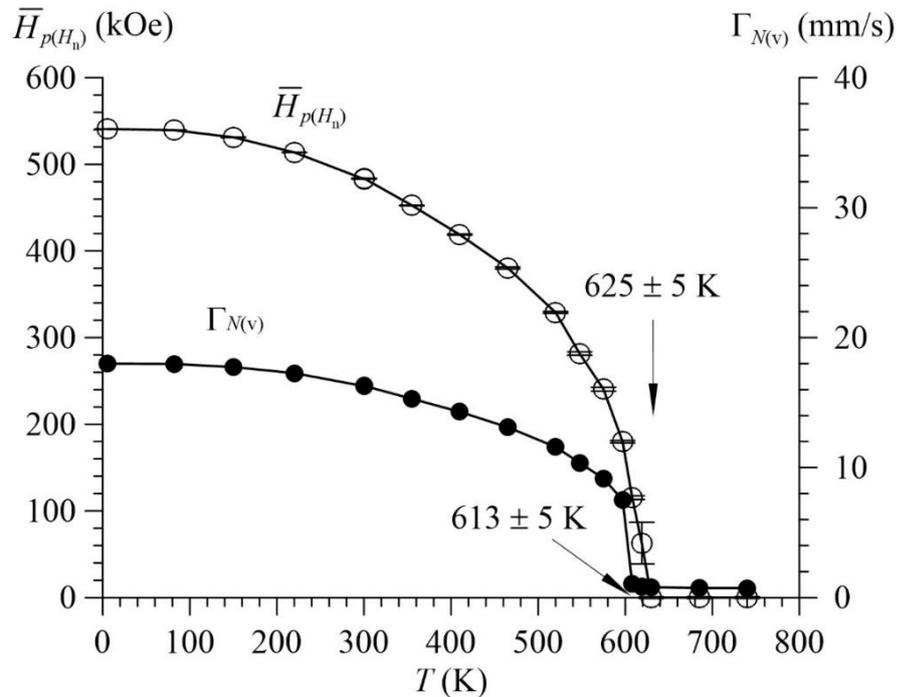


Рисунок 11 – Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученного при восстановлении распределения $p(H_n)$, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

Аналогично, на рисунках 12 – 16 представлены спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, дополненные оценкой температуры Нееля, представлены на рисунке 17.

Следует отметить, что увеличение концентрации никеля привело к заметному увеличению ширины распределения, в особенности при температурах, выше комнатной.

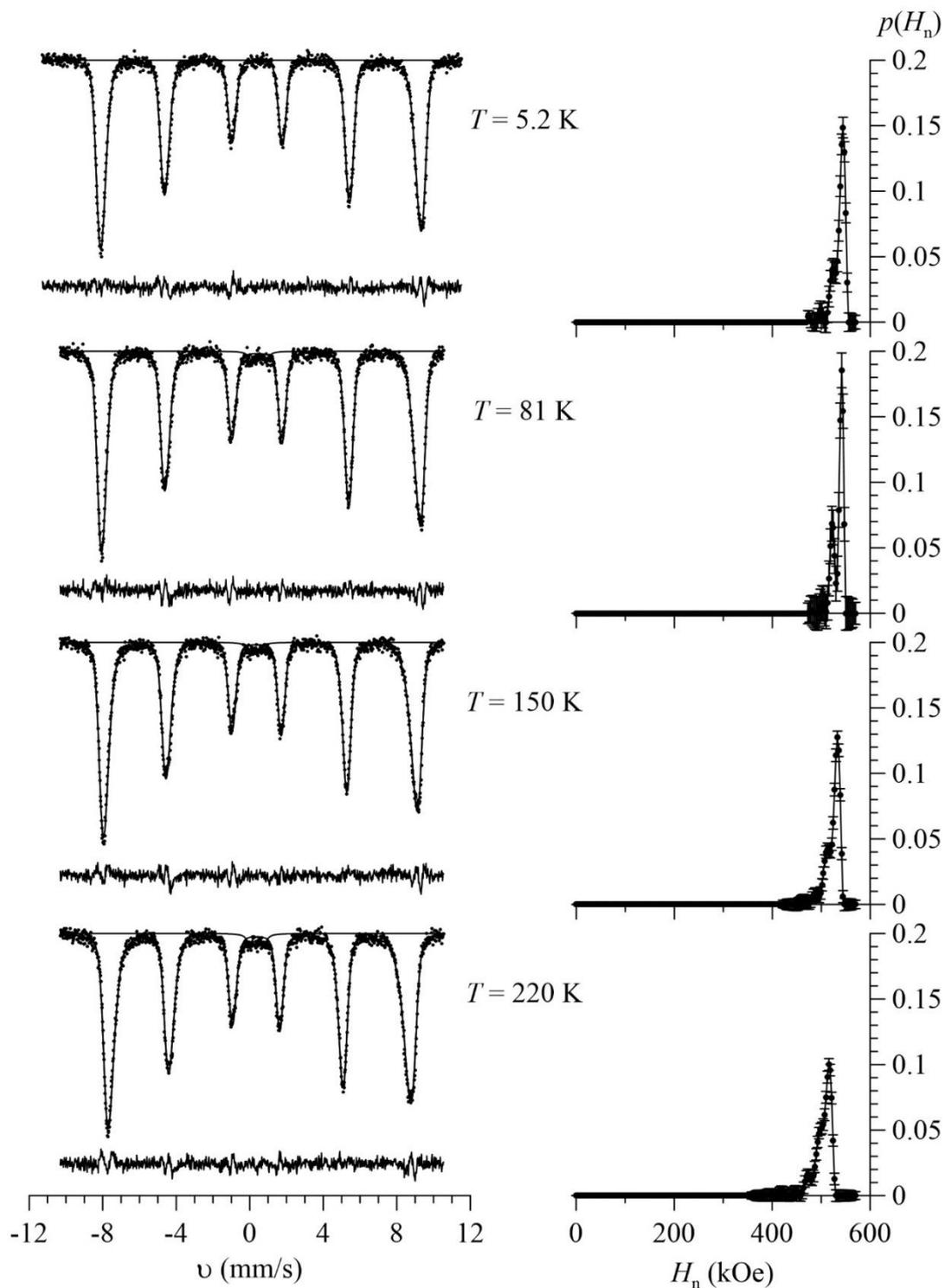


Рисунок 12 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 5.2 – 220 К

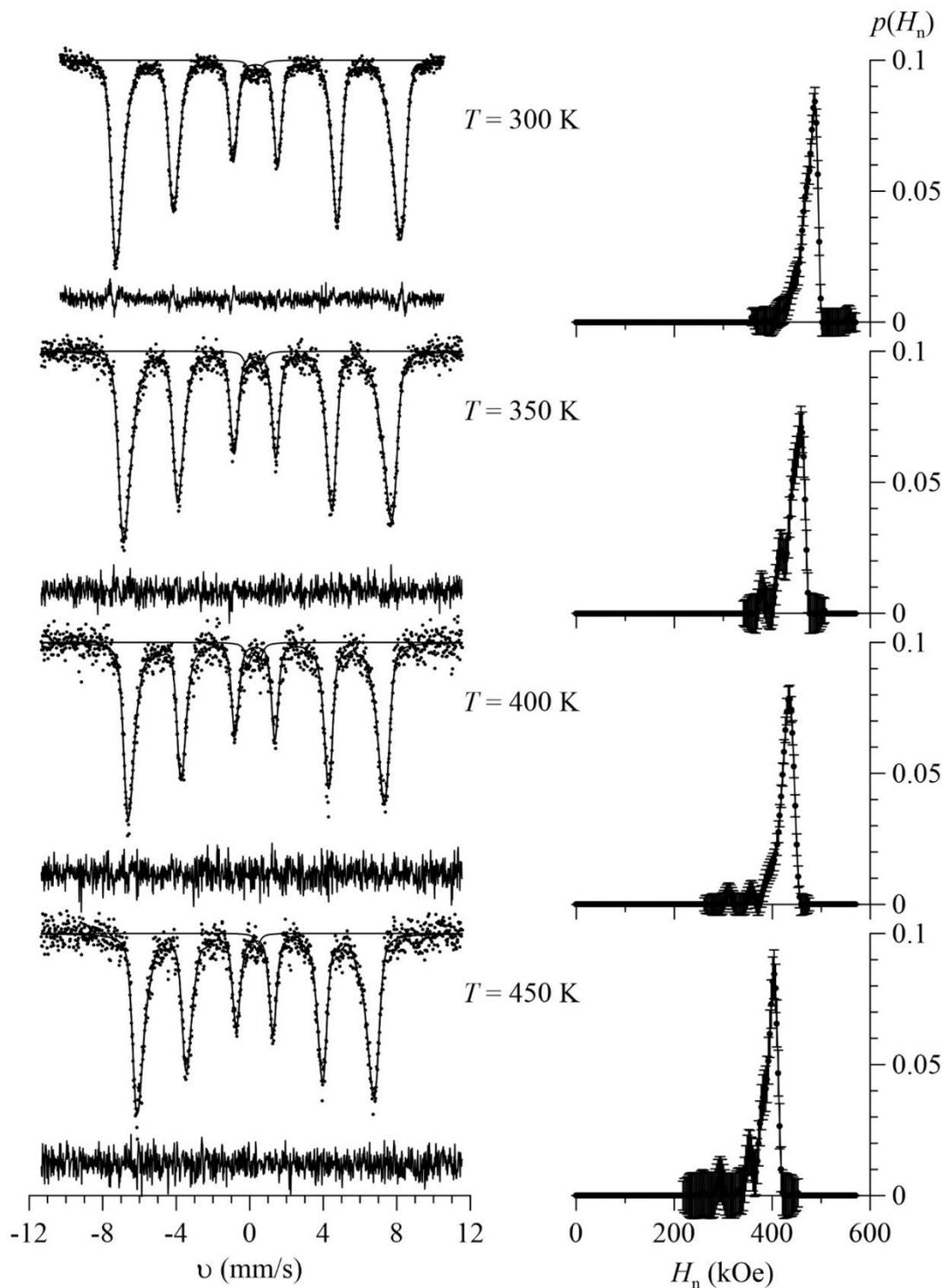


Рисунок 13 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 300 – 450 К

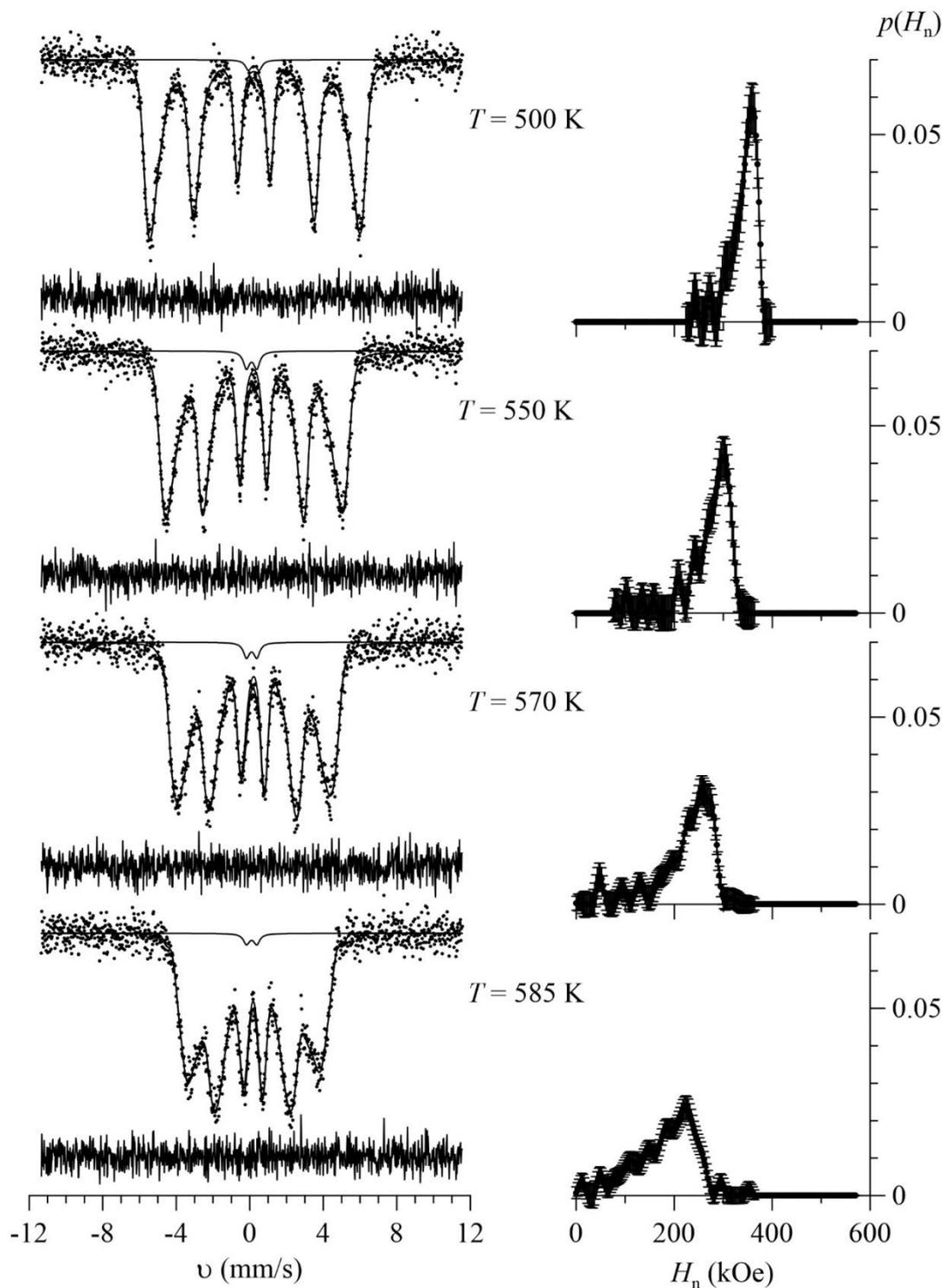


Рисунок 14 – Результаты восстановления распределений $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровских спектров, полученных в интервале температур 500 – 585 К

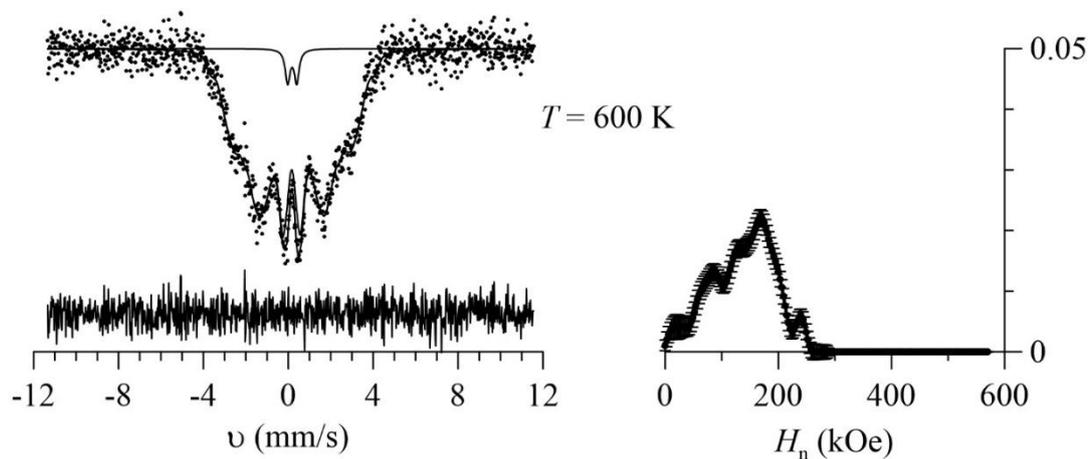


Рисунок 15 – Результаты восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ для мессбауэровского спектра, полученного при температуре 600 К

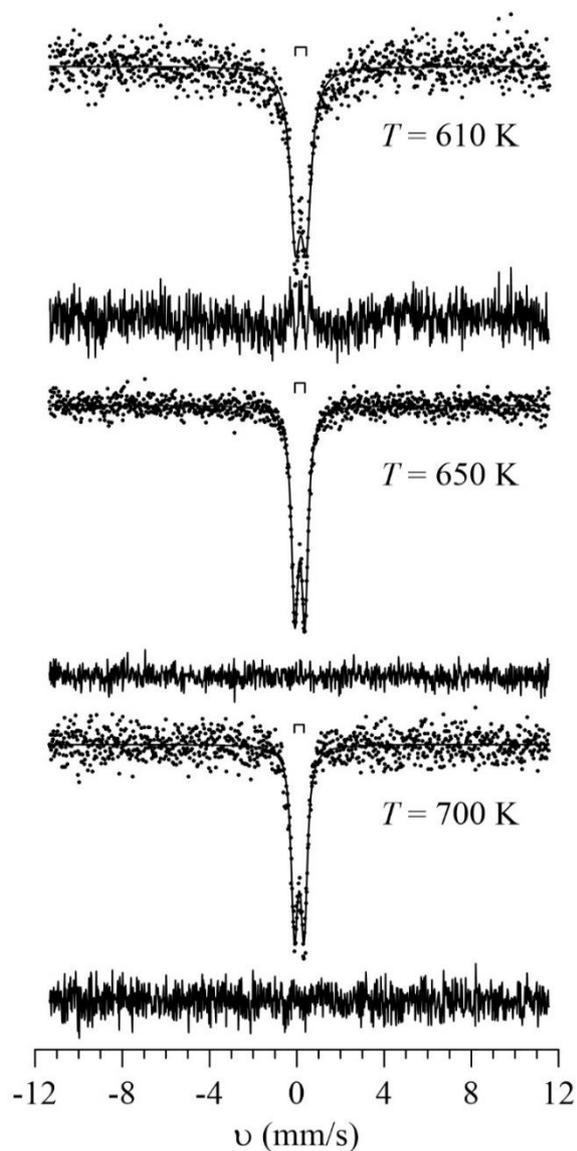


Рисунок 16 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 610 – 700 К, и результат их расшифровки в рамках модели одного квадрупольного дублета

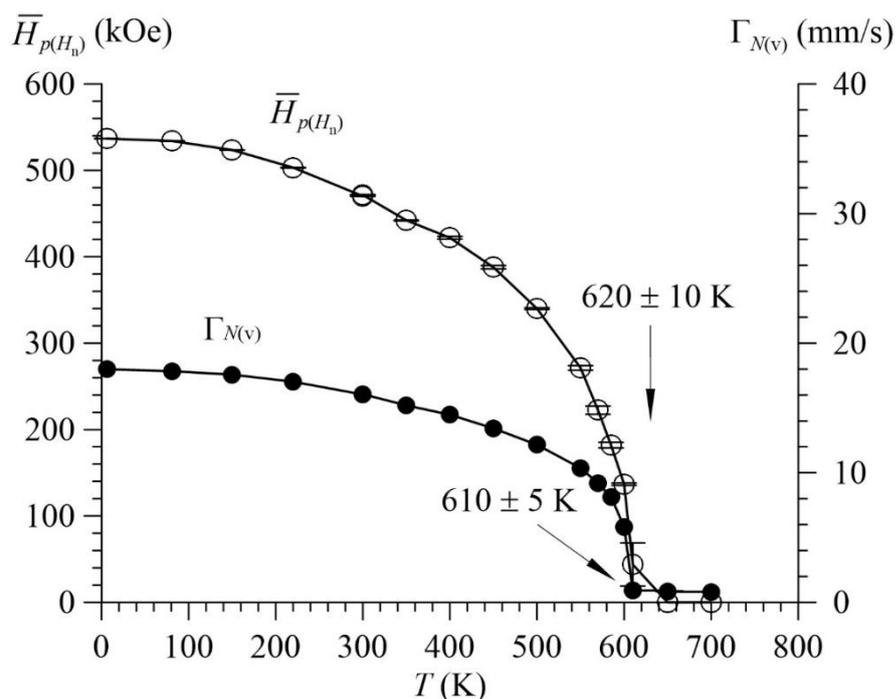


Рисунок 17 – Температурные зависимости среднего значения $\bar{H}_{p(H_n)}$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученного при восстановлении распределения $p(H_n)$, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта, полученного при безмодельной обработке спектров

На рис. 18 – 19 представлены температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ на ядрах ^{57}Fe , для которых основным вкладом в поле H_n является взаимодействие Ферми с локализованными на ядре s-электронами остова собственного атома [34], и их обработка в рамках различных моделей.

В области температур, близких к температуре магнитного фазового перехода, данная зависимость была обработана в рамках гипотезы подобия ("Scaling") (см., например, [36,37]). Величина сверхтонкого магнитного поля на ядре принимается пропорциональной намагниченности $M(T)$, поэтому температурная зависимость в области температур, близких к температуре Нееля, считается схожей с аналогичной функцией для намагниченности

$$\frac{M(T)}{M(0)} = Bt^\beta,$$

и может быть записана как

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = Bt^\beta,$$

где $t = 1 - T/T_N$, B – численная константа, зависящая только от симметрии решетки и значения спина магнитоактивного атома, β – критический индекс (показатель), описывающий поведение намагниченности вблизи критической точки (температуры магнитного фазового перехода) при условиях отсутствия внешнего поля и $t \rightarrow 0$ [36].

В результате обработки определены оптимальные значения параметров $H_{0sc} = H_0 B$, критических индексов β , а также температур Нееля T_N для исследованных образцов (результаты приведены в таблице 2). Температуры Нееля T_N использовались далее в качестве фиксированных параметров при обработке температурных зависимостей поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн ("Spin wave", [38]) в области низких температур.

В рамках модели спиновых волн возможно несколько реализаций поведения намагниченности с ростом температуры в зависимости от выбранной области температур T и величины эффективного магнитного поля ($H_k + H_{внеш}$). Используя оценку коэффициента магнитной анизотропии [38] $K_u \sim 10^5 - 10^6$ эрг/см³, поля магнитной анизотропии $H_k \sim 10^2$ Э и, учитывая отсутствие внешнего поля, а также $T \gg 1$ К, мы получаем случай $\mu_B(H_k + H_{внеш}) \ll kT$, что приводит нас к формуле:

$$\frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} = \left[1 - b \left(\frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

также известной как «закон Блоха 3/2». В результате обработки в интервале температур 5 – 81 К были получены значения сверхтонкого магнитного поля H_0 при $T \rightarrow 0$ и параметр b .

Для качественного описания поведения сверхтонкого магнитного поля во всем интервале температур воспользуемся приближением среднего, или молекулярного, поля Вейсса [39]. Магнитные атомы в веществе принимаются

как свободные ионы, находящиеся в эффективном магнитном поле, которое зависит от намагниченности вещества.

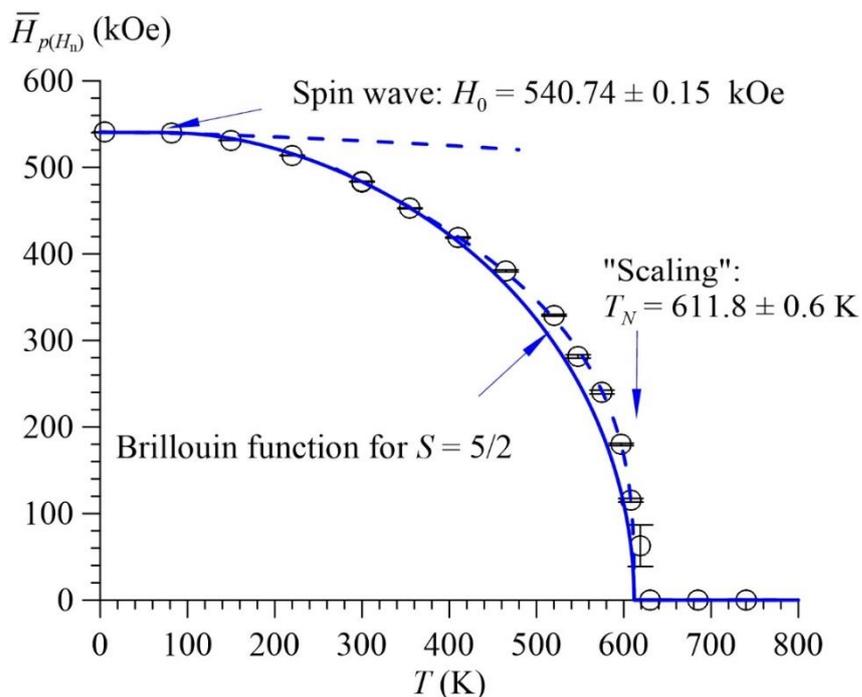


Рисунок 18 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна ($\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$)

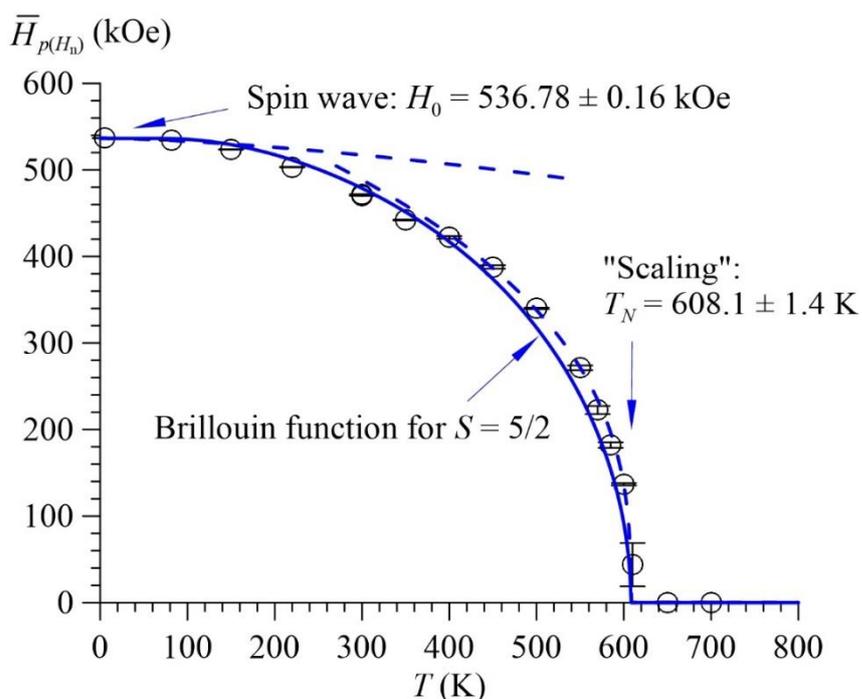


Рисунок 19 – Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\bar{H}_{p(H_n)}$ в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна ($\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$)

Таблица 2. Параметры и критические индексы моделей. Величины, представленные без погрешностей, фиксировались.

Модель	Параметр или крит. индекс	BiFe _{1-x} Ni _x O ₃	
		x = 0.05	x = 0.10
Scaling	$H_{0sc} = H_0B$, кЭ	602.0 ± 1.7	620.6 ± 13.9
	B	0.325 ± 0.004	0.352 ± 0.016
	T_N , К	611.8 ± 0.6	608.1 ± 1.4
Spin wave	H_0 , кЭ	540.76 ± 0.15	536.78 ± 0.16
	T_N , К	611.80743	608.08032
	b	0.054 ± 0.007	0.106 ± 0.009

Рассмотрим всю цепочку рассуждений подробнее. Для простого парамагнетика, когда атомы взаимодействуют только с приложенным полем, магнитный момент образца из N атомов может быть представлен как:

$$M = Ng\mu_B j B_j(x),$$

где $B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \text{cth}\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \text{cth}\left(\frac{1}{2j}x\right)$ – функция Бриллюэна,

$x = \frac{g\mu_B j H_Z}{kT}$ – отношение магнитной и тепловой энергий, g – g -фактор Ланде,

j – полный момент количества движения атомов, μ_B – магнетон Бора, H_Z – приложенное поле. При $T \rightarrow 0$ намагниченность достигает своего максимального значения $M_0 = Ng\mu_B j$.

К описанию ферромагнитной системы можно перейти, произведя замену приложенного поля H_Z на эффективное H_{eff} :

$$H_Z \rightarrow H_{\text{eff}} = H_Z + \gamma M \text{ и } j \rightarrow S,$$

где $\gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2}$ – постоянная, называемая коэффициентом молекулярного

поля Вейсса (z – число ближайших соседей в кристаллической решетке, J – обменная энергия). С физической точки зрения мы рассматриваем один

магнитный атом, взаимодействия которого с остальным кристаллом заменяется действием эффективного поля. При повышении температуры спонтанная намагниченность уменьшается, исчезая при температуре магнитного перехода, которую в рамках данного рассмотрения можно определить как $T_C = \frac{2zJS(S+1)}{3k}$. С учетом данных обозначений, в отсутствие приложенного поля $H_Z = 0$ получаем самосогласованное уравнение для намагниченности:

$$\frac{M(T)}{M_0} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{M(T)}{M_0} \cdot \frac{T_C}{T} \right).$$

Принимая, как и ранее, значение сверхтонкого магнитного поля на ядре пропорциональным намагниченности, спин атома железа в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$, понимая температуры магнитного перехода как температуры Нееля T_N и используя полученные выше значения поля H_0 и T_N , была рассчитана температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках молекулярного поля Вейсса во всем интервале температур:

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

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2S} x \right).$$

На рисунках 18 – 19 видно хорошее описание функцией Бриллюэна экспериментальных данных при температурах ниже 400 К, при этом она проходит заметно ниже экспериментальных точек в области более высоких температур.

На рисунках 20 – 21 представлены температурные зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии основного вклада, соответствующего атомам Fe в ферритах $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

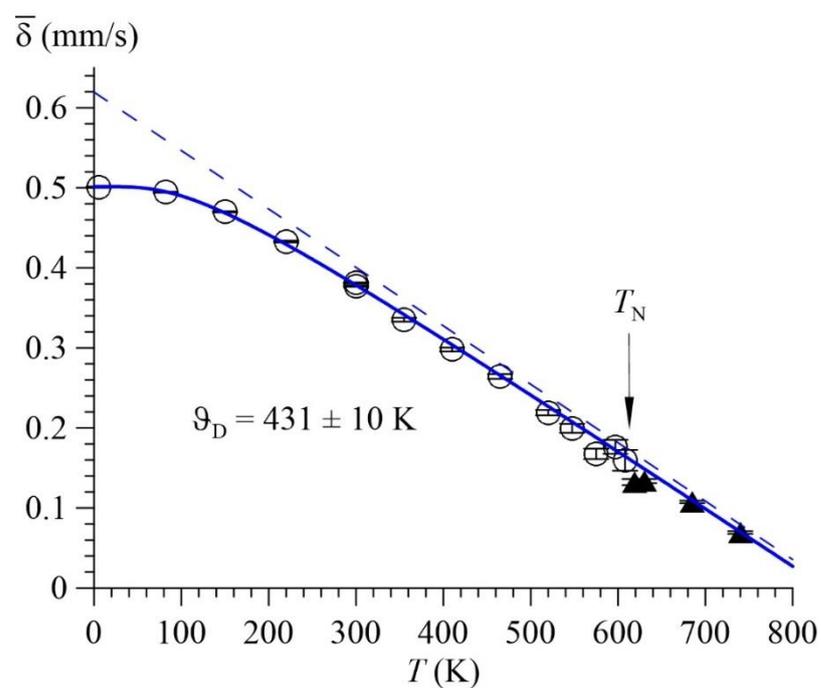


Рисунок 20 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

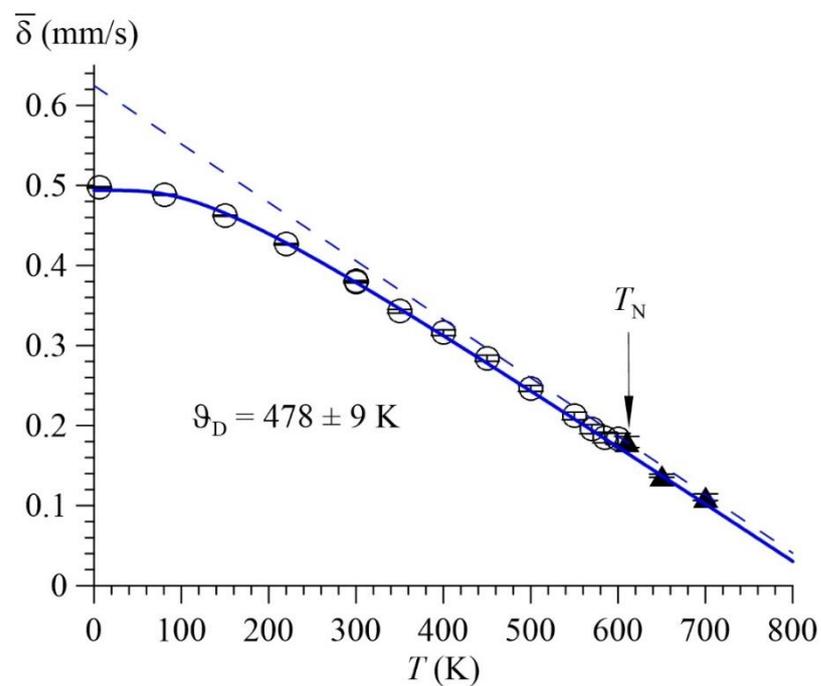


Рисунок 21 – Температурная зависимость среднего значения сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

Сдвиг мессбауэровской линии δ состоит из суммы двух вкладов: изомерного сдвига δ_I , обусловленного электронной плотностью в области расположения мессбауэровского ядра, и температурного сдвига δ_T , связанного с динамическими свойствами мессбауэровского атома:

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

Зависимость сдвига δ от температуры определяется главным образом температурным сдвигом $\delta_T(T)$. Это утверждение подтверждается тем, что на рисунках 20 и 21 не наблюдается аномалии при переходе в парамагнитную область.

В дебаевском приближении температурный сдвиг представляется в виде [34]:

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

По температурной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии в рамках однопараметрического описания колебательного спектра $g(\omega)$ атомов Fe ($g(\omega) \sim \omega^2$) удалось определить эффективные температуры Дебая исследованных ферритов: $\vartheta_D = 431 \pm 10$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\vartheta_D = 478 \pm 9$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ (рис. 20 и 21).

Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ приведены на рисунках 22 и 23. Штриховая линия соответствует аппроксимации экспериментальных точек полиномом и приведена для качественного описания. Как видим на рисунках, с ростом температуры $\bar{\epsilon}$ монотонно убывает. Характерной особенностью полученных зависимостей является наличие точек перегиба при ~ 360 К для $x = 0.05$ и ~ 400 К для $x = 0.10$.

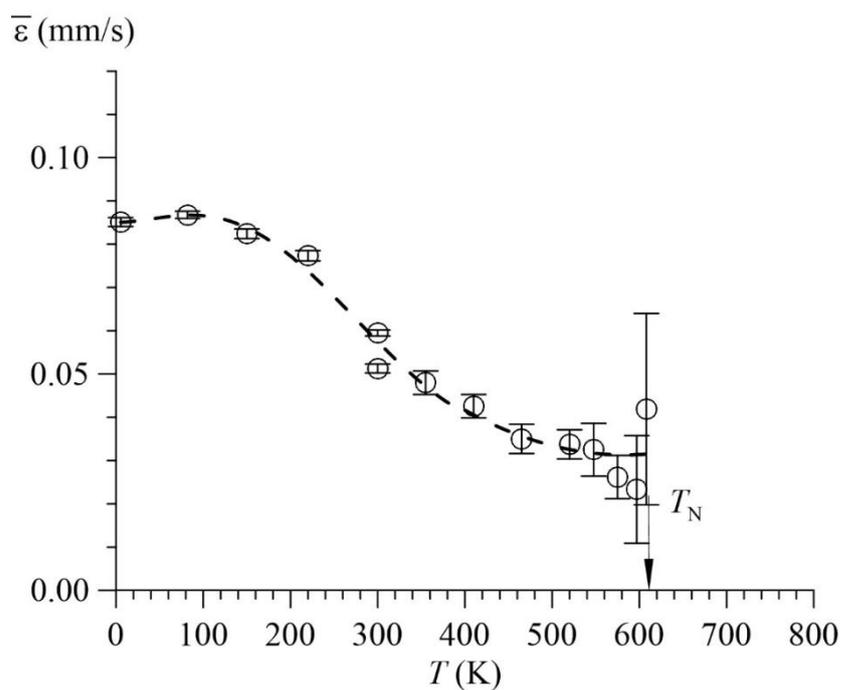


Рисунок 22 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

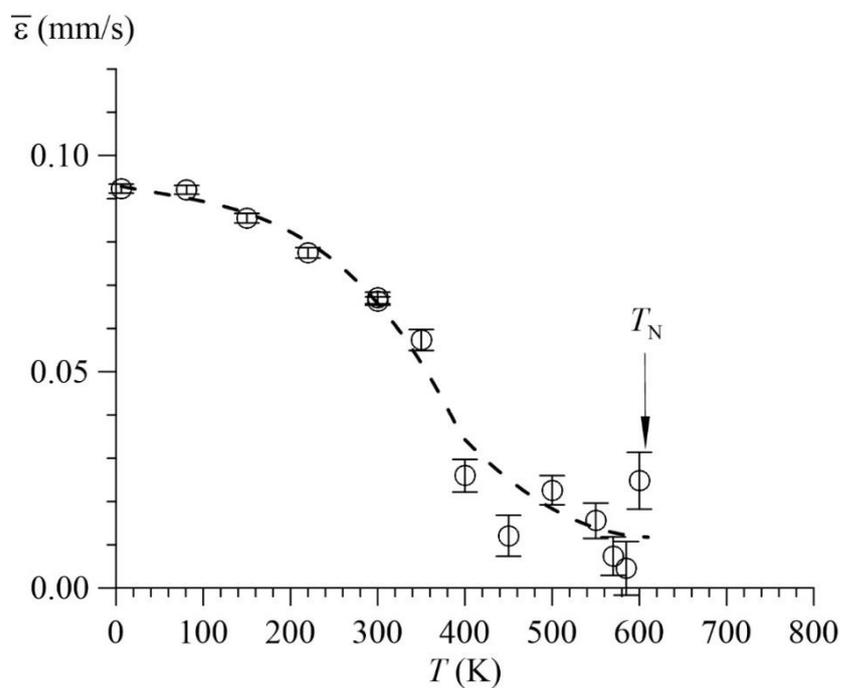


Рисунок 23 – Температурная зависимость среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

В результате восстановления распределений сверхтонких параметров спектра в предположении линейной корреляции получены температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения компонент зеемановских секстетов $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем, представленных на рис. 24 – 25.

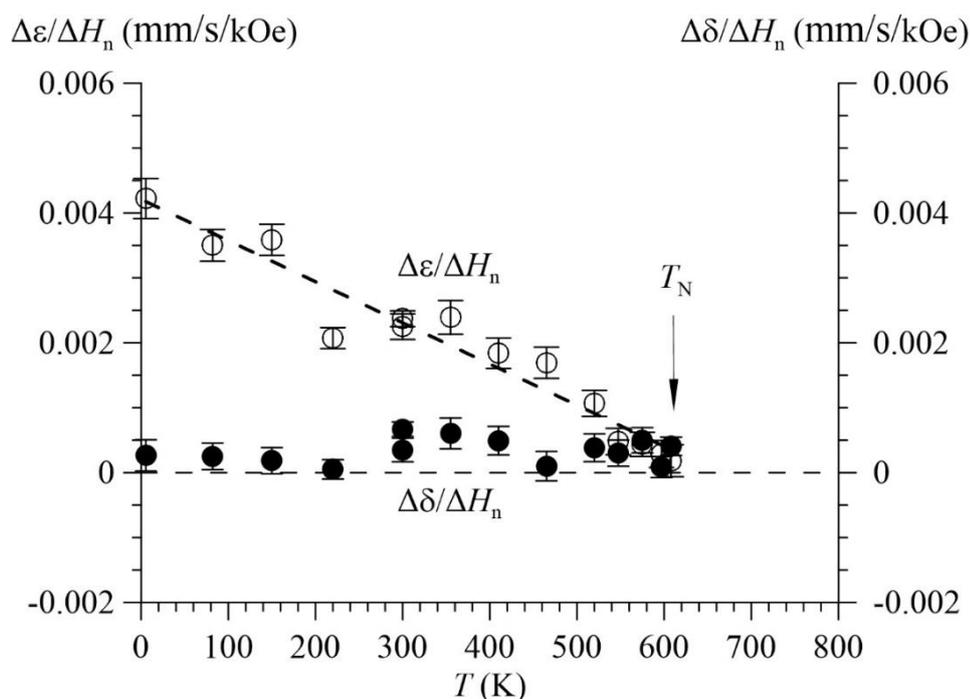


Рисунок 24 – Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$

На рисунках хорошо видно наличие положительной корреляции квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля. Коэффициенты корреляции $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ убывают при повышении температуры, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля. В то же время корреляция для сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta$ и сверхтонкого магнитного поля ΔH_n практически отсутствует, что свидетельствует о независимости сдвига мессбауэровской линии от ориентации спина атома железа в магнитной структуре исследованных ферритов. Такое поведение коэффициентов корреляций соответствует модели ангармонической ПСМС ферритов (см главу 2).

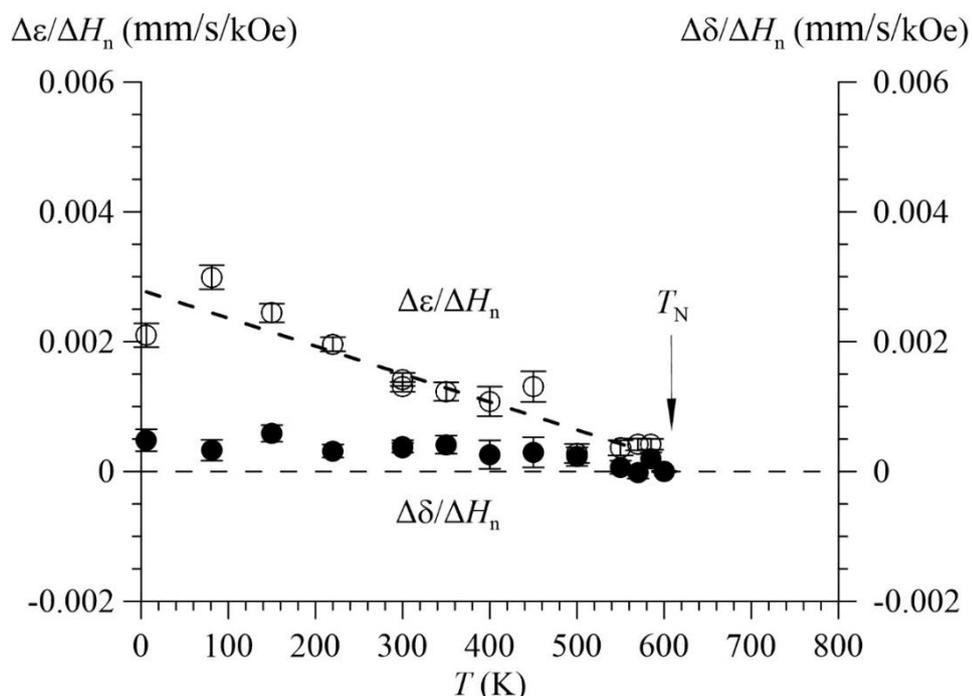


Рисунок 25 – Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии $\Delta\delta/\Delta H_n$ и квадрупольного смещения $\Delta\epsilon/\Delta H_n$ со сверхтонким магнитным полем для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$

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

На рисунках 26 – 31 представлены мессбауэровские спектры исследованных мультиферроиков и результаты их расшифровки в рамках модели ПСМС (см п. 2.3.2) и малоинтенсивного квадрупольного дублета. Также приведены зависимость синуса угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в ферритах от координаты x вдоль направления распространения ангармонической волны спиновой модуляции с волновым числом q , значение параметра ангармонизма m и тип магнитной анизотропии.

Для чистого BiFeO_3 в ближайшем катионном окружении атома железа находится 6 других атомов Fe (см. п. 1.1). Поскольку атомы примеси в исследуемых замещенных ферритах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) распределены по позициям атомов железа, в ближайшем катионном окружении атома железа может находиться от 0 до 6 атомов Ni.

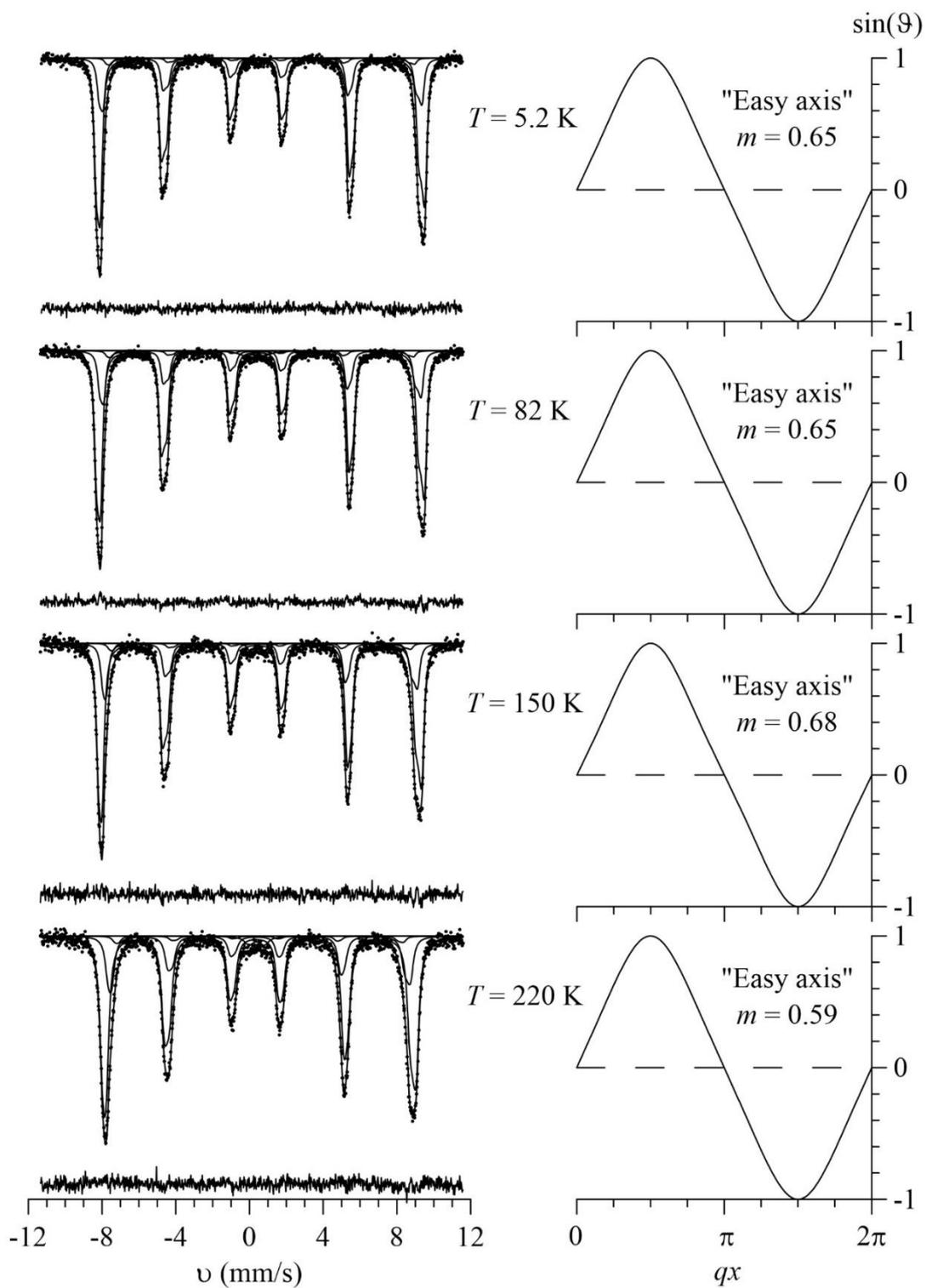


Рисунок 26 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

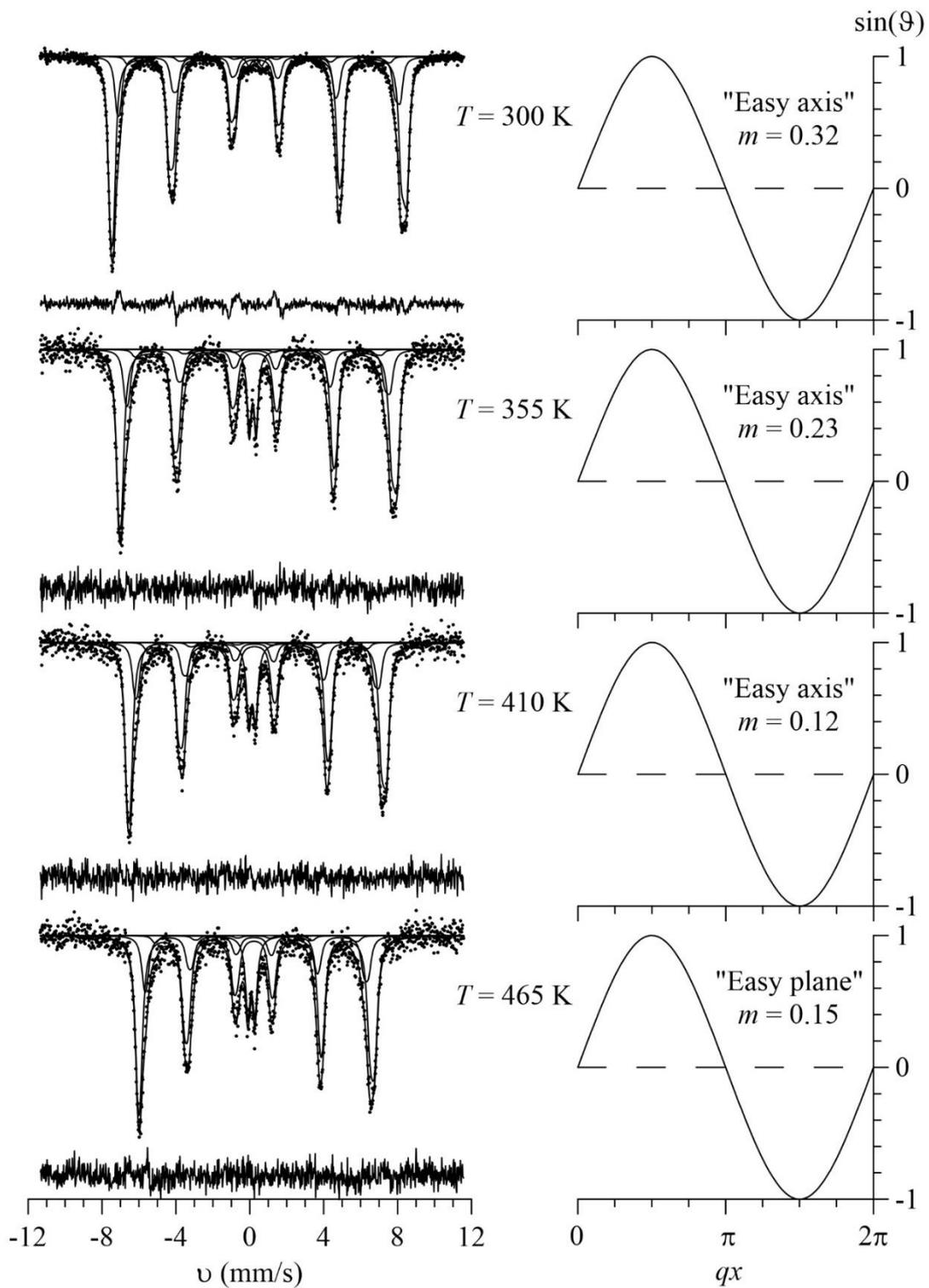


Рисунок 27– Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 300 – 465 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

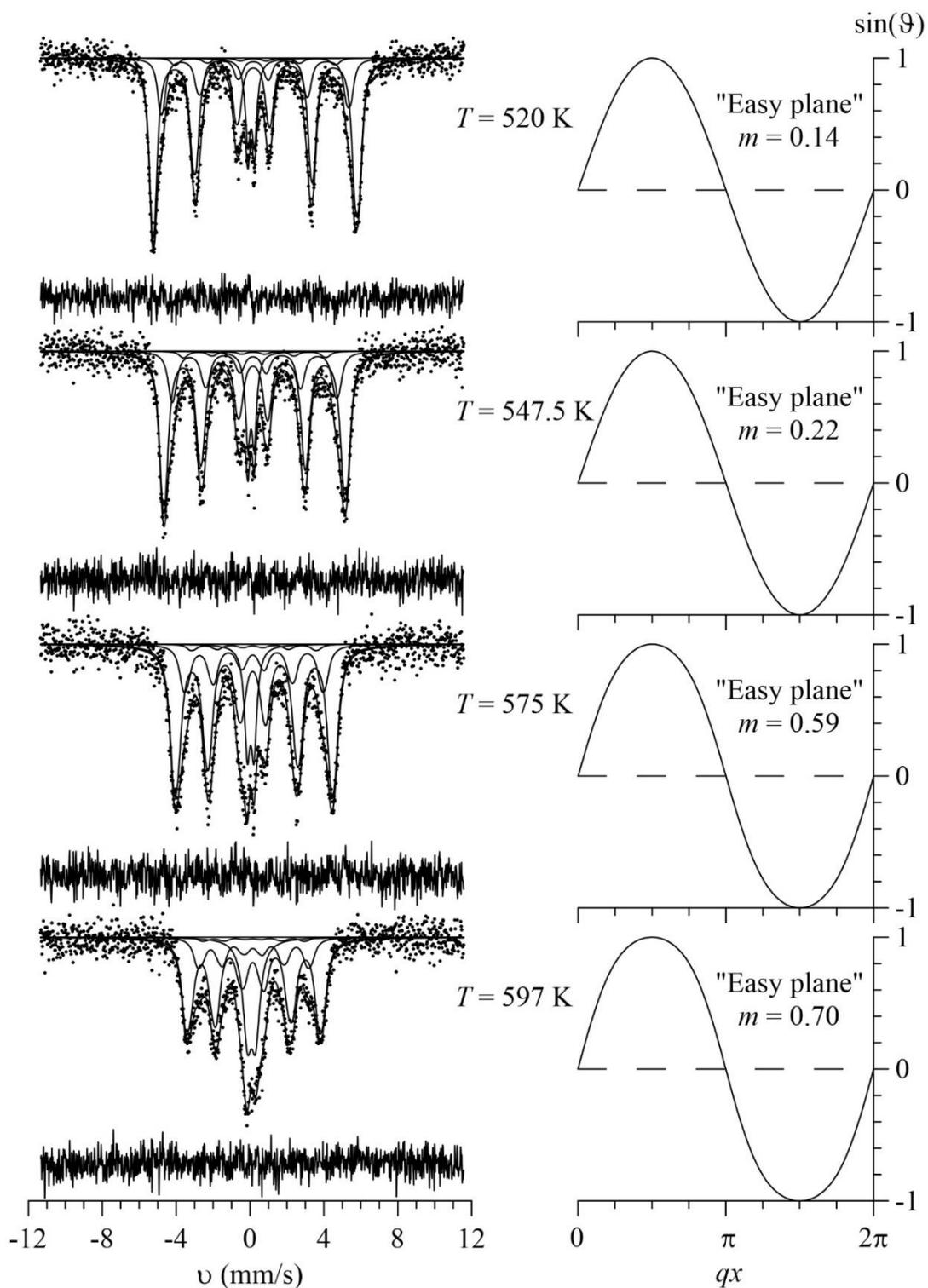


Рисунок 28 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 520 – 597 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

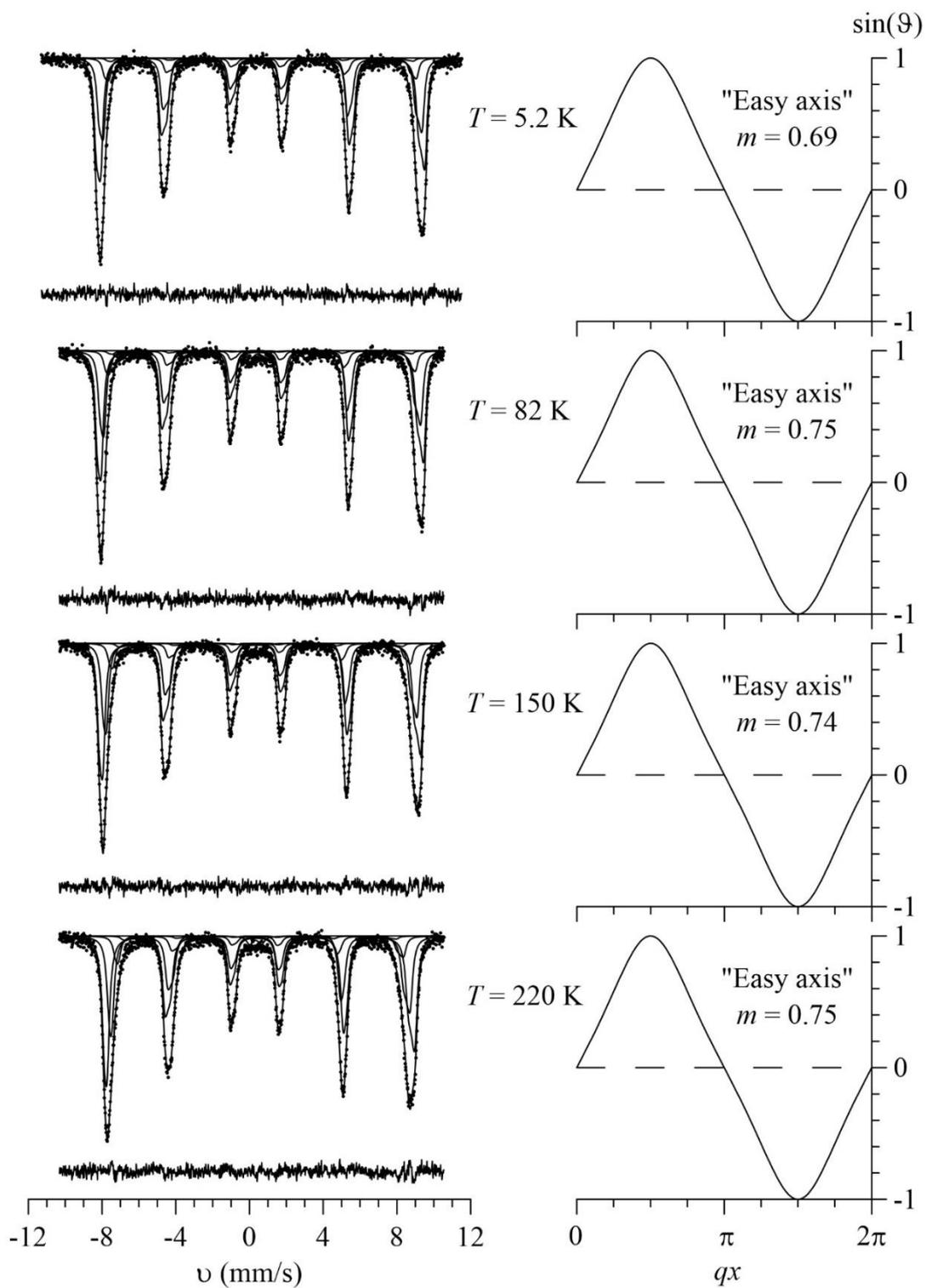


Рисунок 29 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

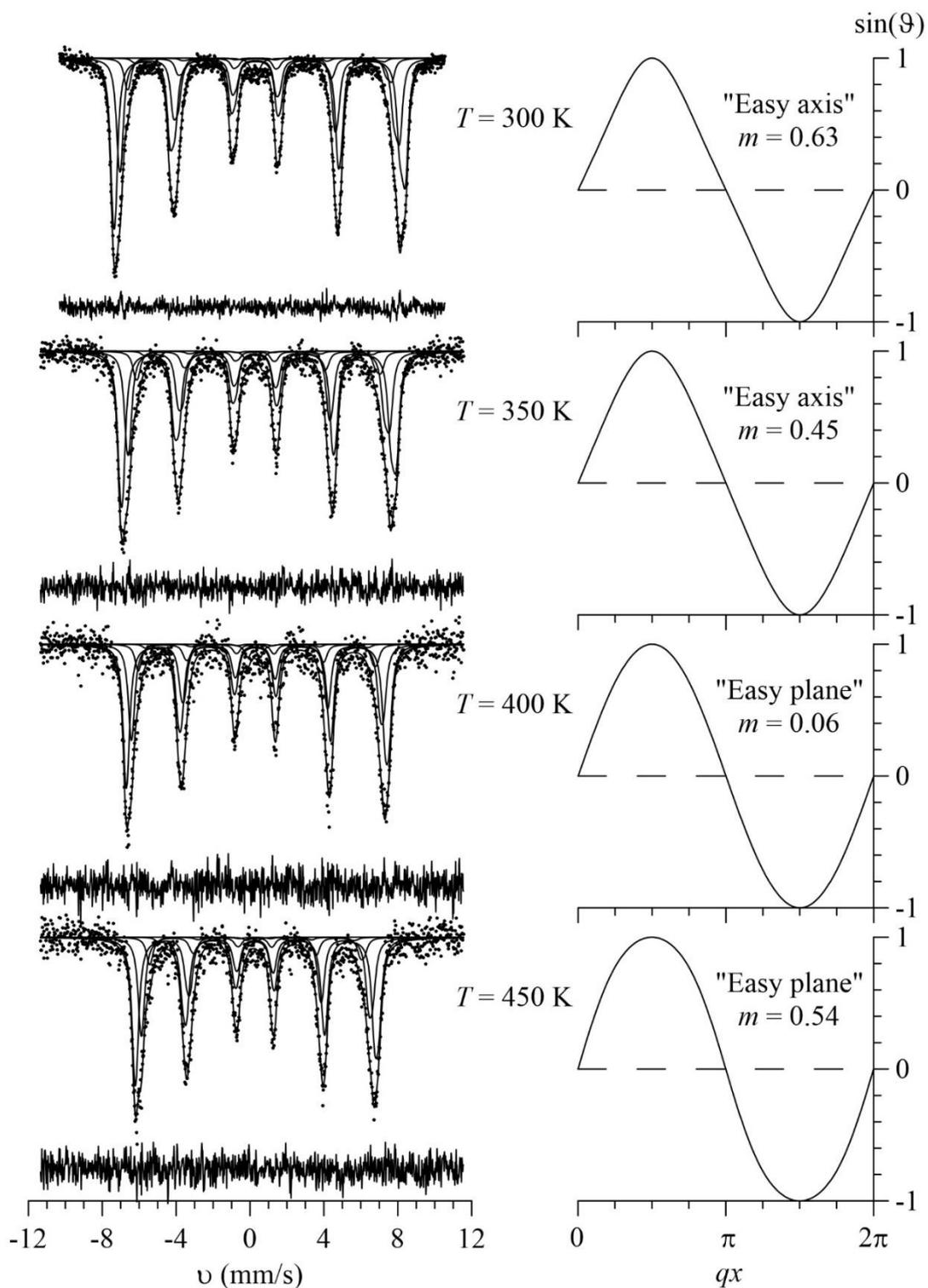


Рисунок 30 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 300 – 450 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

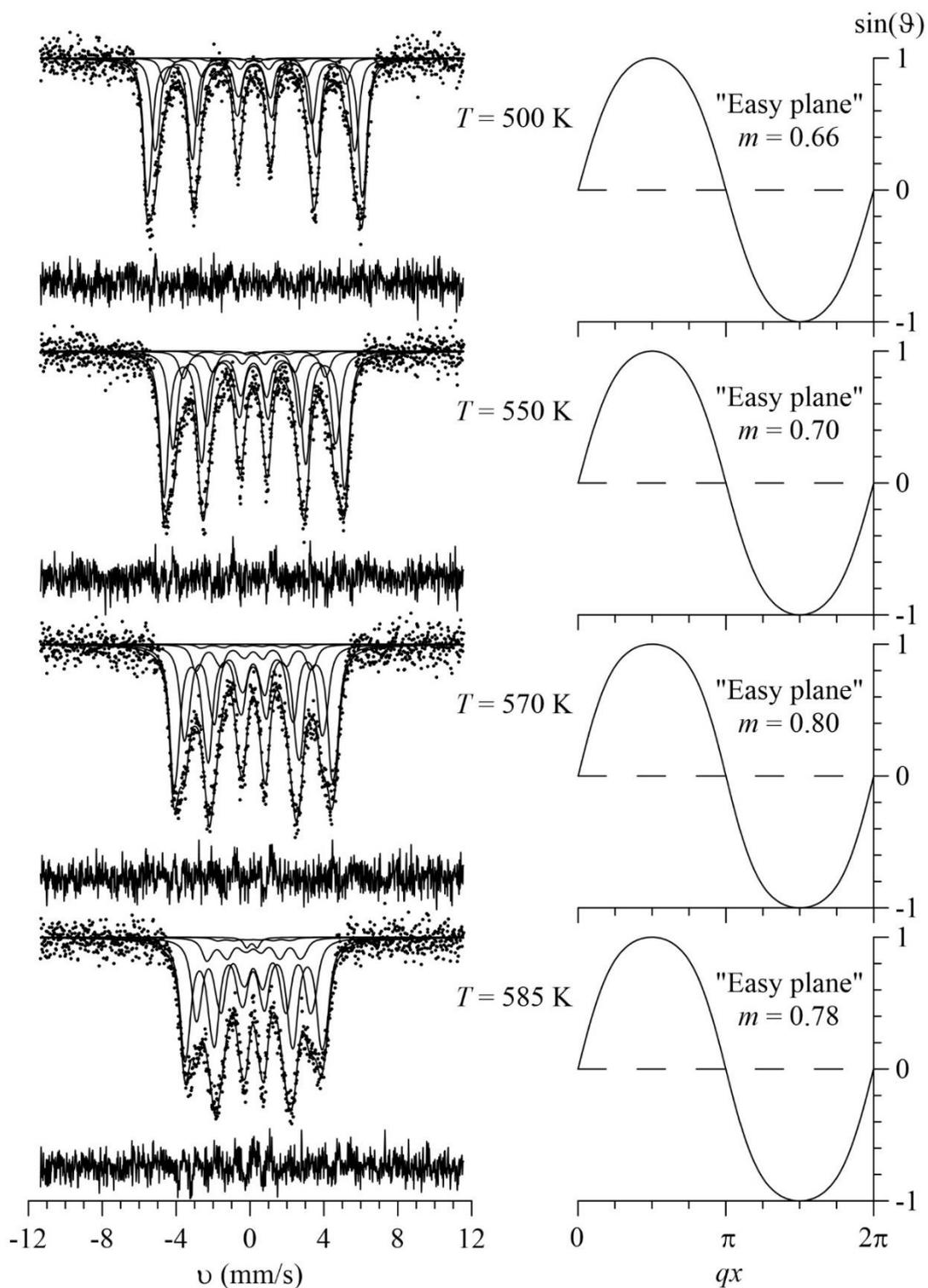


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в интервале температур 500 – 585 К, и результат их расшифровки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС

В предположении о случайном распределении атомов Ni по позициям атомов Fe в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ для $x = 0.05$ число атомов Fe с 3, 4, 5 и 6 атомами примеси в окружении можно считать пренебрежимо малым, таким образом, обработка мессбауэровских спектров $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялась в предположении о наличии трех парциальных спектров, соответствующих атомам железа с $m_{\text{Ni}} = 0, 1, 2$ атомами примеси в ближайшем катионном окружении (рис. 26 – 28).

Аналогично, для обработки спектров $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ в рамках данной модели использовались 4 парциальных спектра для атомов Fe с $m_{\text{Ni}} = 0, 1, 2, 3$ и квадрупольный дублет (рис. 29 – 31).

Для подтверждения правильности использованной обработки рассмотрим мессбауэровские спектры исследованных ферритов, полученные при комнатной температуре. Выбор спектров обусловлен их высоким качеством и хорошо набранной статистикой, что позволяет найти интенсивности парциальных спектров независимо. Сравнение интенсивности отдельных парциальных спектров ядер ^{57}Fe и биномиального распределения (см. рис. 32 – 33), описываемого формулой:

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

свидетельствует о том, что атомы Ni действительно распределены по позициям атомов железа в структуре $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ случайным образом. Чтобы уменьшить число варьируемых параметров при обработке спектров, полученных при других температурах, соотношение интенсивностей парциальных спектров фиксировались в соответствии с биномиальным распределением.

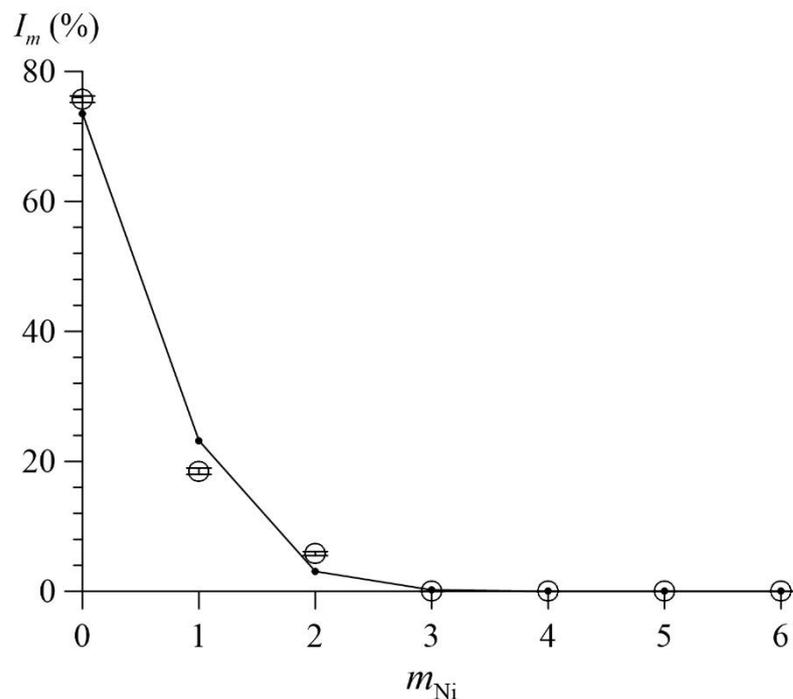


Рисунок 32 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ от числа m_{Ni} атомов Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение $P_6(m_{Ni})$

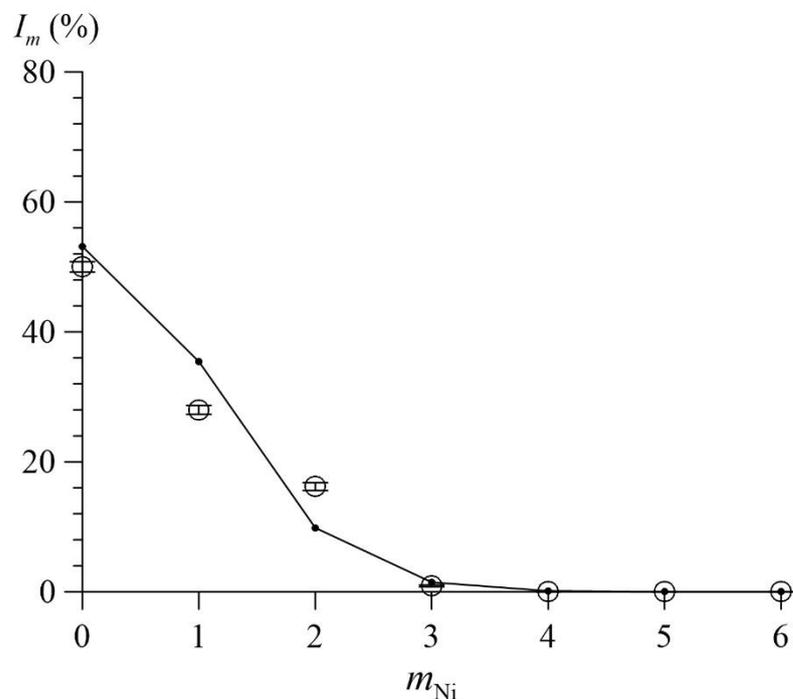


Рисунок 33 – Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер ^{57}Fe в феррите $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ от числа m_{Ni} атомов Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение $P_6(m_{Ni})$

В рамках модели ПСМС циклоидного типа удалось установить тип магнитной анизотропии и определить значения параметров ангармонизма спиновой модуляции m в исследованных ферритах (см. рис. 34 – 35). На этих же рисунках приведены данные для чистого BiFeO_3 [40]. Как видим, с увеличением температуры от ~ 5 К значение параметра ангармонизма ПСМС убывает, достигая около нулевых значений при ~ 460 К и ~ 400 К для $x = 0.05$ и $x = 0.10$ соответственно, а затем возрастает вплоть до $\sim 0.7 - 0.8$. Подобное поведение температурной зависимости $m(T)$ подтверждает переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» («easy axis») к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость» («easy plane») при ~ 460 К для мультиферроика $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и ~ 400 К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$.

Появление атомов примеси в структуре феррита привело к значительному увеличению температуры смены типа магнитной анизотропии по сравнению с BiFeO_3 , для которого она составляла ~ 330 К [40].

На рисунках хорошо видно, что допирование атомами Ni привело к увеличению параметра ангармонизма в областях низких и высоких температур.

На рисунках 36 – 37 приведены температурные зависимости сдвига мессбауэровской линии, полученные в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и квадрупольного дублета для температур выше T_N . Аналогично представленному в п. 3.1, для данных зависимостей в рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов были определены эффективные температуры Дебая: $\Theta_D = 434 \pm 15$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\Theta_D = 473 \pm 10$ К для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$. Хорошее согласие с полученными при безмодельной обработке результатами (431 ± 10 К для $x = 0.05$ и 478 ± 9 К для $x = 0.10$) свидетельствует о корректности используемой модели.

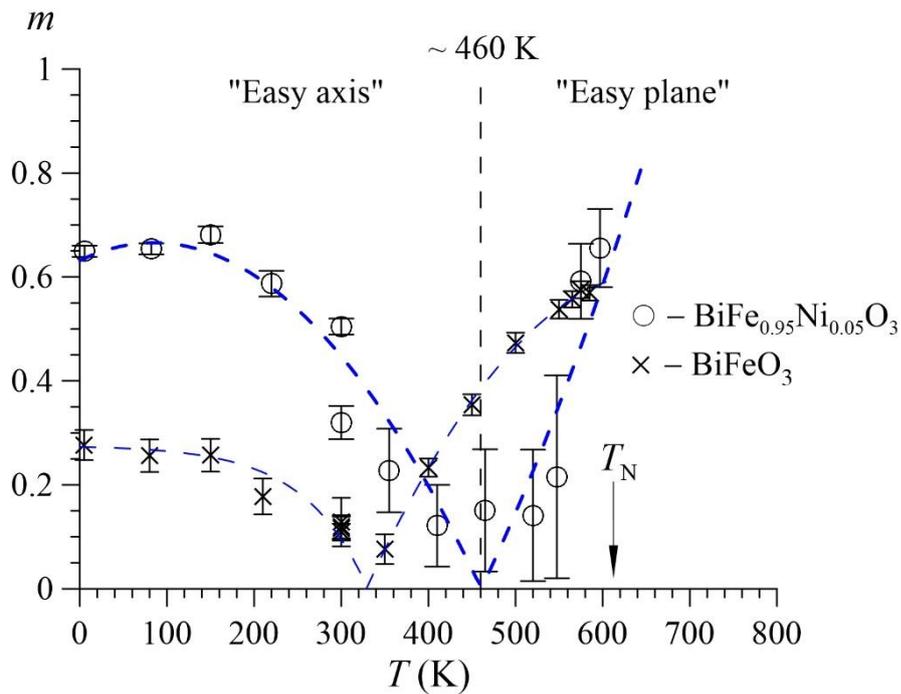


Рисунок 34 – Температурная зависимость параметра ангармонизма m для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

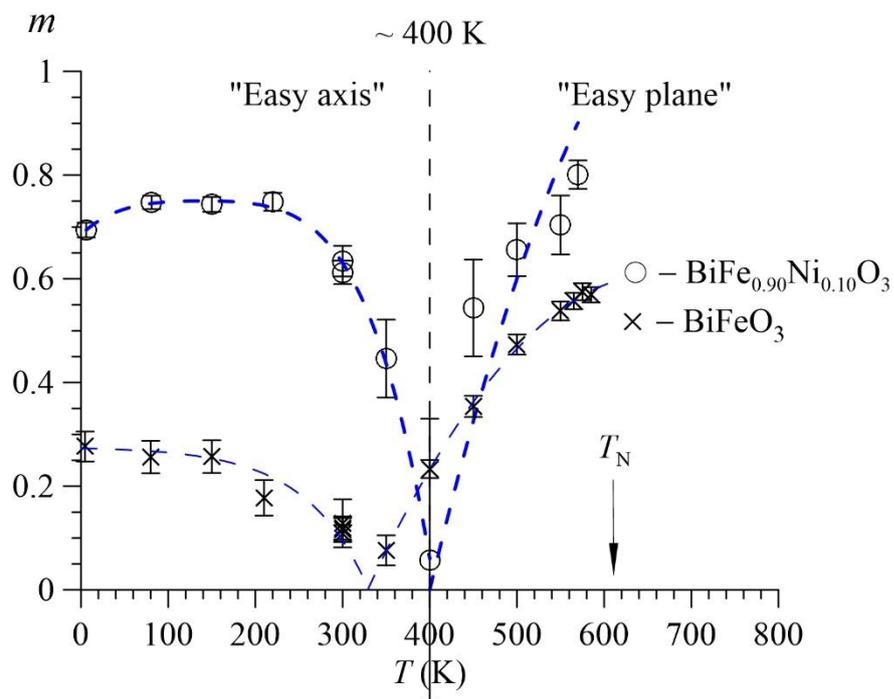


Рисунок 35 – Температурная зависимость параметра ангармонизма m для $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

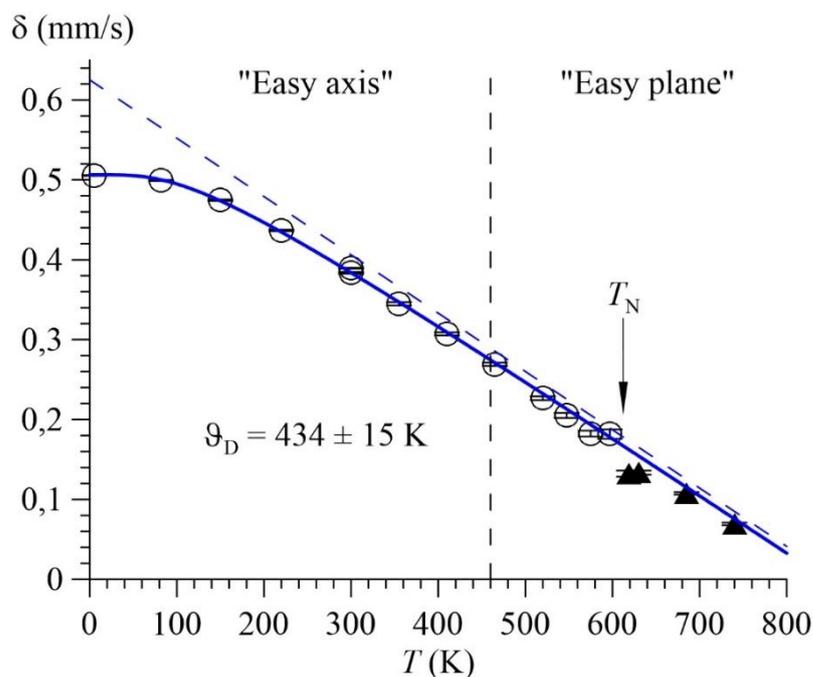


Рисунок 36 – Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии δ для ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

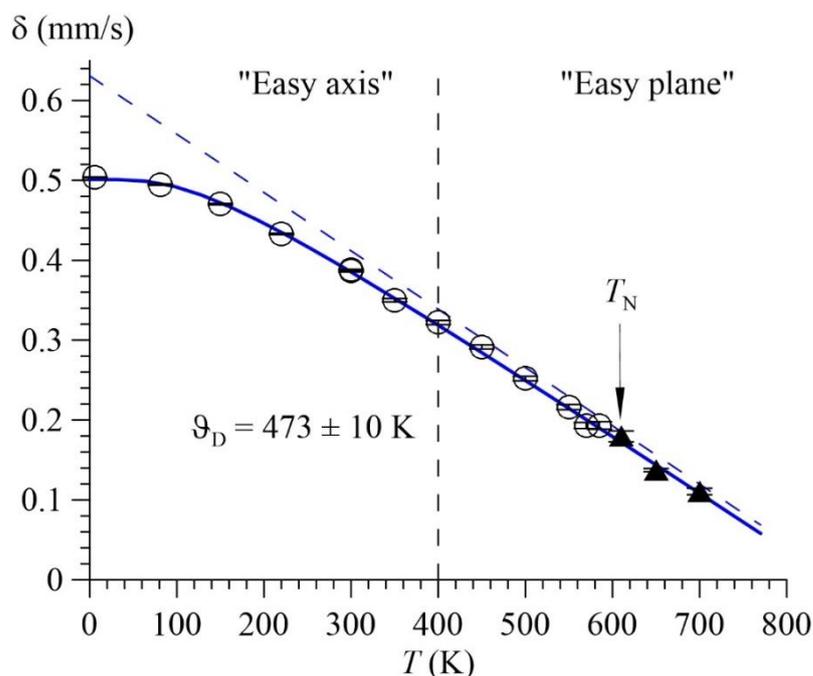


Рисунок 37 – Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии δ для ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

На рисунках 38 – 39 представлены температурные зависимости квадрупольного смещения мессбауэровского спектра, полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур ε_{lat} (см. п. 2.3.2) и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур ε_{par} .

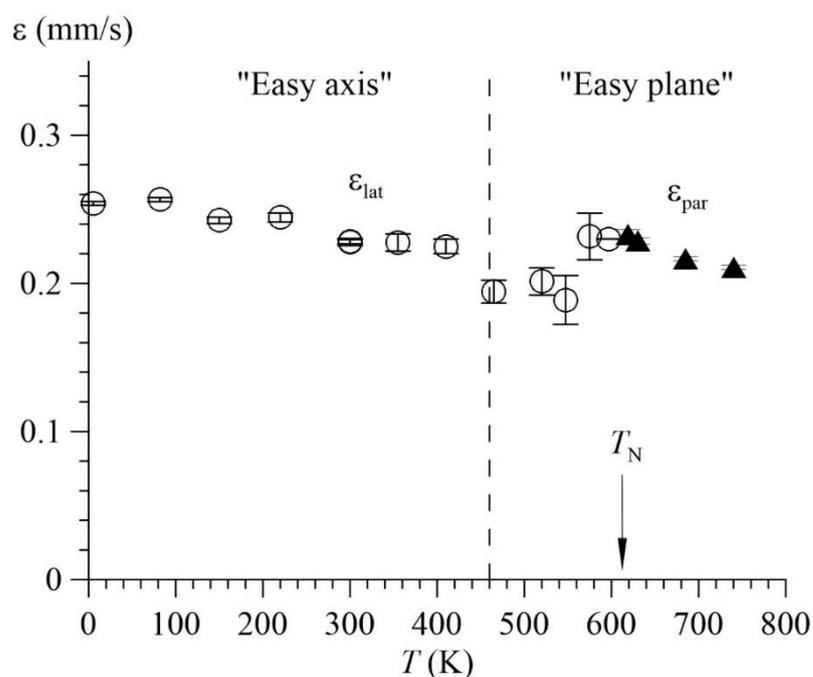


Рисунок 38 – Температурная зависимость квадрупольного смещения ε компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

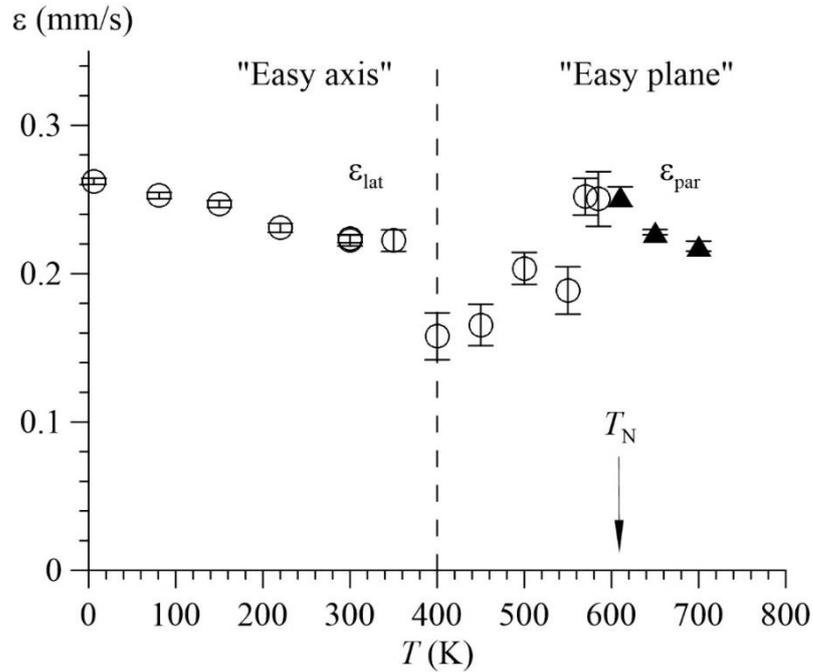


Рисунок 39 – Температурная зависимость квадрупольного смещения ε компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС в магнитоупорядоченной области температур и модели квадрупольного дублета в парамагнитной области температур

В целях интерпретации нетривиальных температурных зависимостей среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\varepsilon}(T)$, полученных в результате восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля, проведем усреднение по всем возможным реализациям угла $\vartheta(x)$ (см. п. 2.3.2) и получим средние значения квадрупольного смещения в рамках модели ПСМС:

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

где:

$$\overline{\cos^2 \vartheta(x, m)} = \overline{\text{sn}^2 \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right)} \text{ при } K_u > 0 \text{ ("Easy axis")},$$

$$\overline{\cos^2 \vartheta(x, m)} = 1 - \overline{\text{sn}^2 \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right)} \text{ при } K_u < 0 \text{ ("Easy plane").}$$

Сравнение с результатами, полученными при восстановлении распределения сверхтонких параметров парциальных спектров в п. 3.1. (см. рис. 40 – 41) показывает хорошее согласие этих зависимостей, что подтверждает корректность использованной модели и правильность сделанных выводов о смене типа магнитной анизотропии при вышеуказанных

температурах в исследованных образцах. На рисунках также приведена зависимость (черные точки, соединенные сплошной линией) $\overline{\varepsilon}_{\text{lat}}(T)/4$, которая соответствует случаю $m = 0$ во всем интервале температур, т.е. гармоническому виду спиновой волны:

$$\overline{\varepsilon}(T, \vartheta(x, m = 0)) = \varepsilon_{\text{lat}}(T) \frac{3 \overline{\cos^2 \vartheta(x, m=0)} - 1}{2} = \frac{\varepsilon_{\text{lat}}(T)}{4}.$$

В низкотемпературной области результат усреднения $\overline{\varepsilon}(T, \vartheta(x, m))$ располагается выше значений $\varepsilon_{\text{lat}}(T)/4$ (рис. 40-41), что означает смещение распределения по углам ϑ в сторону больших значений, и это соответствует магнитной анизотропии типа «легкая ось». В высокотемпературной области наблюдается смещение распределения по углам ϑ в сторону меньших ϑ , и это соответствует магнитной анизотропии типа «легкая плоскость» (рис. 40 – 41).

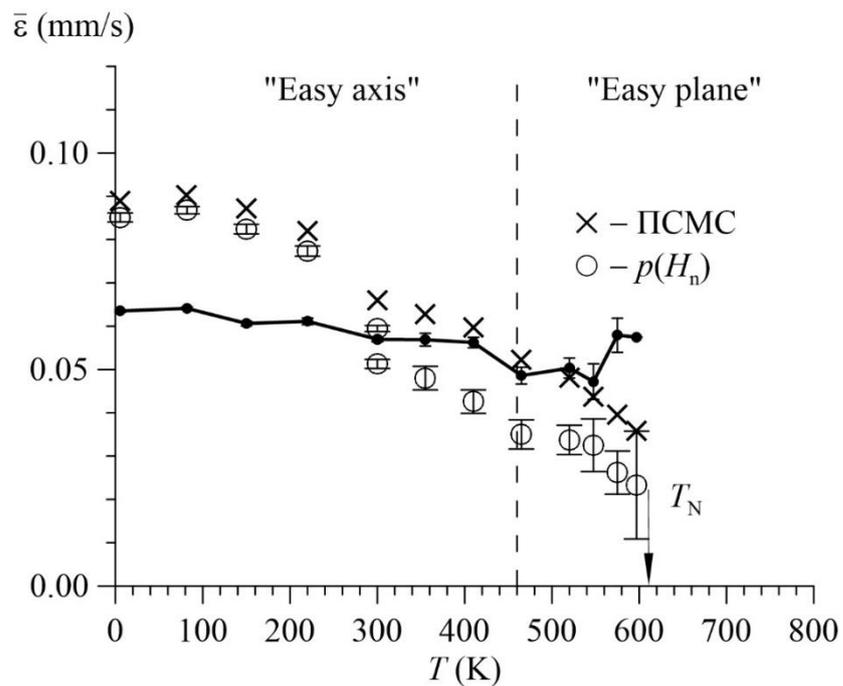


Рисунок 40 – Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\overline{\varepsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученные в результате расшифровки спектров в рамках модели ПСМС и восстановления распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$

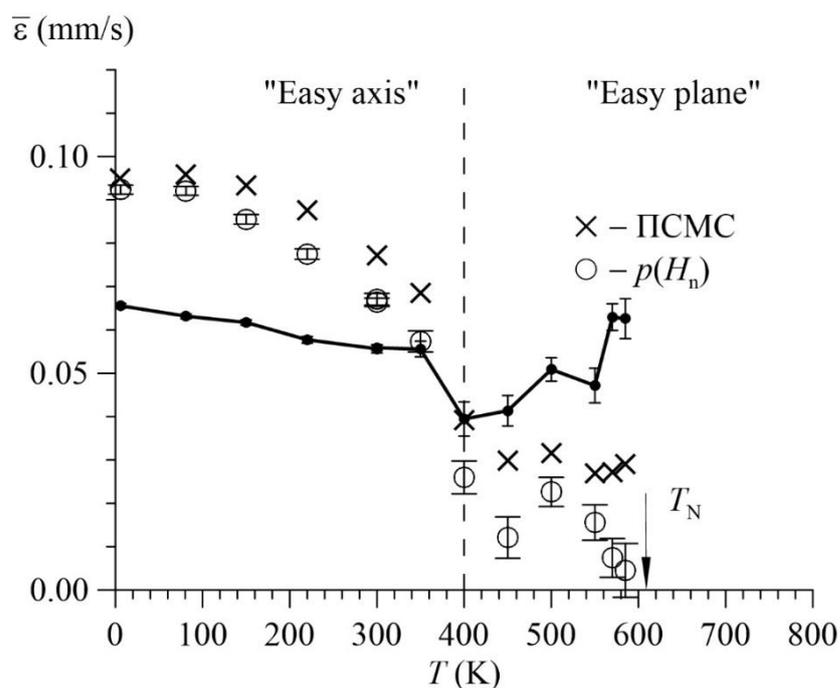


Рисунок 41 – Температурные зависимости среднего значения квадрупольного смещения $\bar{\epsilon}$ для феррита $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученные в результате расшифровки спектров в рамках модели ПСМС и восстановления распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$

Обработка в рамках модели ПСМС позволила также определить вклады в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe : изотропный вклад H_{is} (см. рис. 42 – 43) и анизотропный вклад H_{an} (рис. 44 – 45). Напомним, что в рамках модели ПСМС изотропные вклады предполагались различными для парциальных спектров, соответствующих атомам железа с различным катионным окружением, а анизотропные, ввиду их малости, принимались равными (см. п. 2.3.2). Изотропный вклад H_{is} обусловлен преимущественно контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа [34]. На рисунках 42 и 43 хорошо видно, что появление атома Ni в ближайшем окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле на 10 – 20 кЭ, причем это изменение увеличивается с ростом температуры. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в [32] для замещений в феррите BiFeO_3 атомов Fe на атомы Sc или Mn.

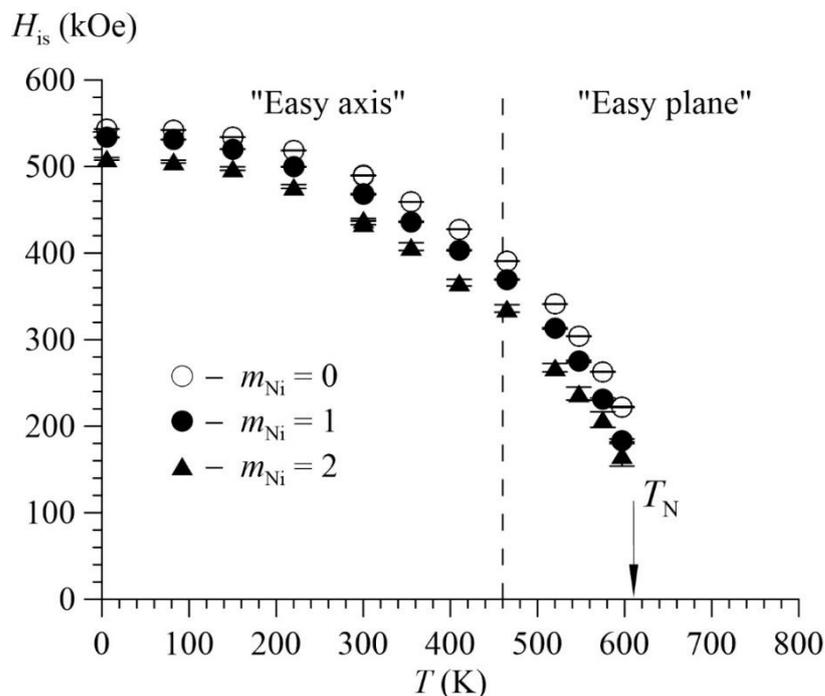


Рисунок 42 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

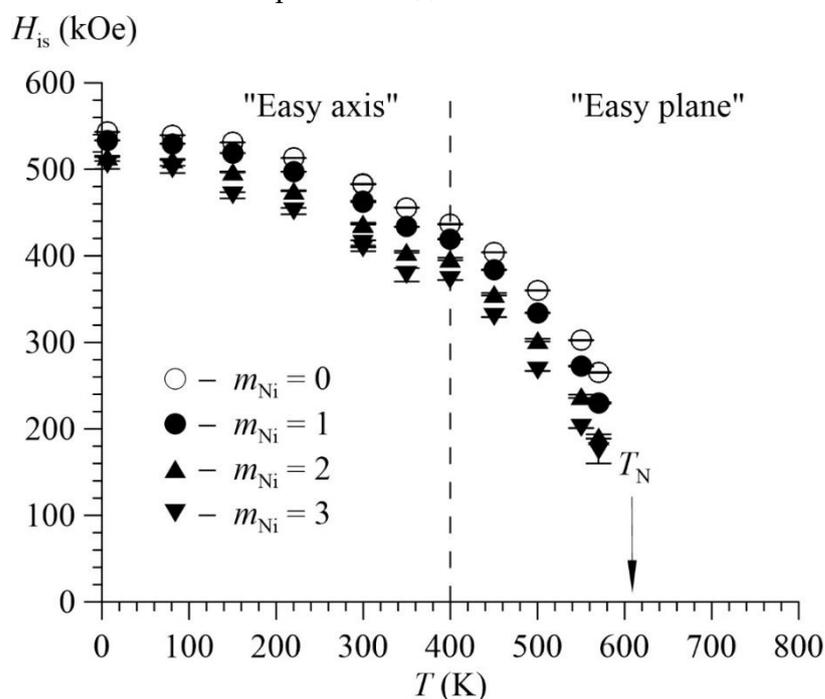


Рисунок 43 – Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ с различным катионным окружением, полученный при расшифровке в рамках модели ПСМС

Анизотропный вклад $H_{\text{ан}}$ связан с магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами окружающих

атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома [34].

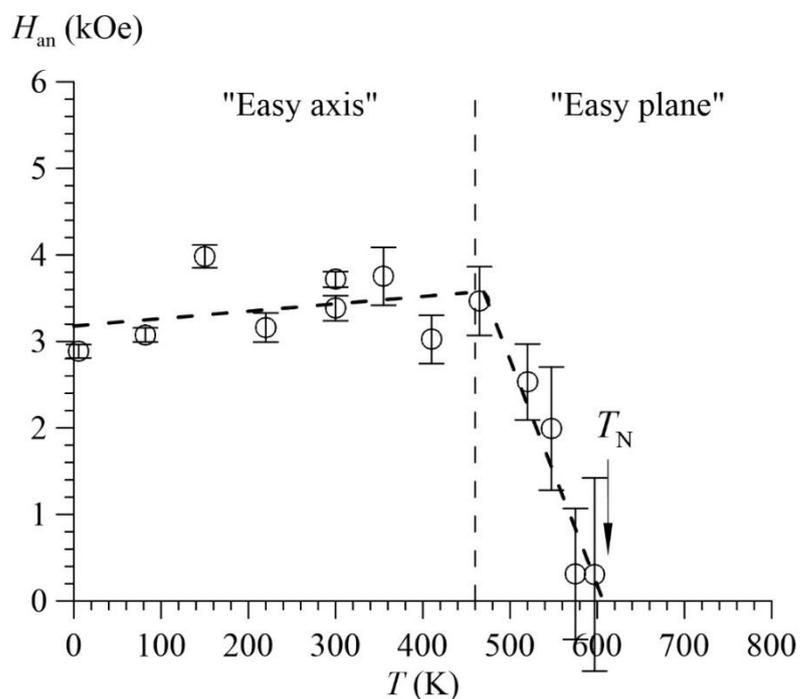


Рисунок 44 – Температурная зависимость анизотропного H_{an} вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

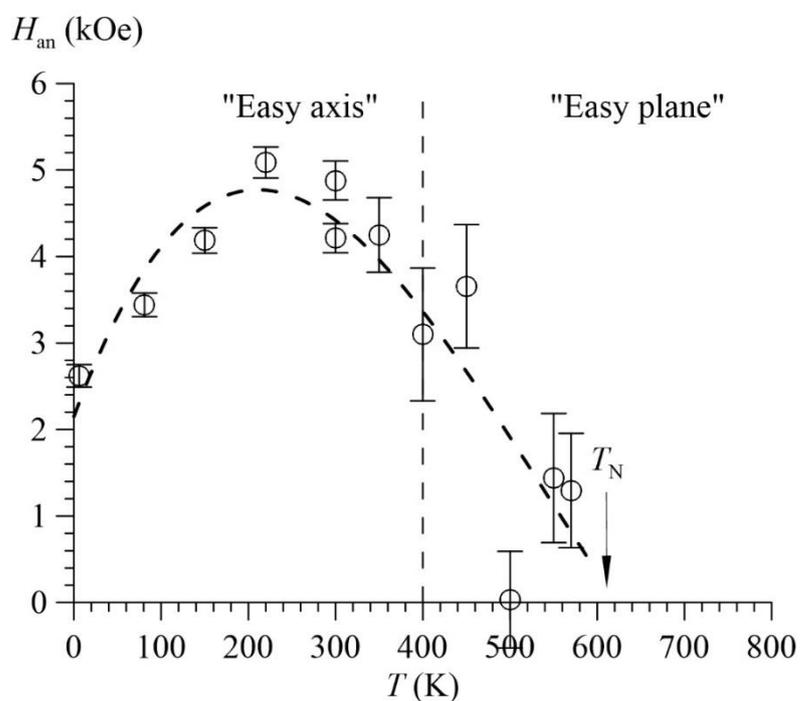


Рисунок 45 – Температурная зависимость анизотропного H_{an} вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$, полученная при расшифровке в рамках модели ПСМС

Для $x = 0.05$ этот вклад медленно возрастает с повышением температуры до ~ 460 К, а затем резко убывает, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля $T_N = 611.8$ К (см. табл. 2). Для образца с $x = 0.10$ температурная зависимость анизотропного вклада оказалась более плавной, с большим максимальным значением, хотя и сходной по поведению: монотонное увеличение, затем убывание до нуля при приближении к $T_N = 608.1$ К.

ВЫВОДЫ

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследована пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) и сверхтонкие взаимодействия (СТВ) ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$). Исследования проводились в широкой области температур (5 – 740 K), включающей температуры магнитного упорядочения.

В структуре исследованных ферритов зафиксировано появление атомов железа с 0, 1, 2 для $x = 0.05$ и 0, 1, 2 и 3 для $x = 0.10$ атомами никеля в ближайшем катионном окружении. При этом показано, что примесные атомы Ni распределены по позициям атомов Fe в структуре BiFeO_3 случайным образом.

В результате восстановления распределений сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров получены температурные зависимости их средних значений. Установлены линейные корреляции сверхтонких параметров спектров, обусловленные особенностями ПСМС.

Обработка температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках моделей спиновых волн и гипотезы подобия позволила определить сверхтонкие магнитные поля при $T \rightarrow 0$, температуры Нееля, параметры и критические индексы моделей.

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

Проведена обработка мессбауэровских спектров исследуемых ферритов в рамках модели ПСМС. В температурном интервале существования ПСМС определен параметр ангармонизма, получены температурные зависимости изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe .

Изотропный вклад с увеличением температуры монотонно убывает, что связано с уменьшением среднего значения магнитного момента атома железа.

При этом анизотропный вклад с повышением температуры сначала возрастает, а затем убывает, стремясь к нулю при приближении к температуре Нееля.

Установлено, что замещение атома Fe на атом Ni в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле на 10 – 20 кЭ и не оказывает существенного влияния на другие параметры спектра: анизотропный вклад, квадрупольное смещение и сдвиг мессбауэровской линии.

Замещение атомов Fe на атомы Ni в мультиферроике BiFeO_3 приводит в области низких температур к увеличению параметра ангармонизма на ~ 0.4 .

В области температур 400 – 460 К происходит переход от магнитной анизотропии типа «легкая ось» к магнитной анизотропии типа «легкая плоскость». С увеличением температуры наблюдалось уменьшение параметра ангармонизма ПСМС до нуля при ~ 460 К для $x = 0.05$ и ~ 400 К для $x = 0.10$, при дальнейшем увеличении температуры параметр ангармонизма увеличивается.

В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe в дебаевском приближении по температурным зависимостям сдвига мессбауэровской линии определены эффективные температуры Дебая: 433 ± 13 К для $x = 0.05$ и 476 ± 10 К для $x = 0.10$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована эффективность мессбауэровской спектроскопии как метода исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких взаимодействий (СТВ) в мультиферроиках. Обработка и анализ мессбауэровских спектров методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволили получить новую информацию о влиянии замещения атомов Fe атомами Ni в структуре BiFeO_3 на параметры СТВ и ПСМС. Хорошее согласование значений физических величин, полученных независимо различными методами обработки и анализа мессбауэровских спектров, свидетельствует о корректности используемой модели ПСМС. Благодаря применению мессбауэровской спектроскопии с использованием современных методов обработки и анализа спектров впервые удалось получить температурные зависимости параметра ангармонизма ПСМС и обнаружить смену типа магнитной анизотропии в исследованных Ni-замещенных ферритах BiFeO_3 , что представляет большой научно-исследовательский интерес.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ChangChun Chen, ChuanFu Yu, ZhongHai Tang, ZhiXuan Liu and YiLin Yan. Study on the ferroelectric and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ polycrystalline ceramics dependence on the Mn content. // Journal of Ceramic Processing Research, 2014, Vol. 15, No. 6, pp. 424-427.
2. Zhang Ning, Wei Qinhu, Qin Laishun, Chen Da, Chen Zhi, Niu Feng, Wang Jiangying, Huang Yuexiang. Crystal Structure, Magnetic and Optical Properties of Mn-Doped BiFeO_3 by Hydrothermal Synthesis. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 17, No. 1, 2017, pp. 544-549(6).
3. H. Béa and P. Paruch. // Nature Materials 8, 168–169 (2009).
4. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 . // J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) 1931-40.
5. J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James // 1970 Solid St. Commun. 8 1073-4.
6. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E.J. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C 15, 4835, 1982.
7. V.A. Khomchenko, M. Kopcewicz, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, J.M. Vieira, A.L. Kholkin. J. Phys. D 41, 102003 (2008).
8. V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, M.I. Kovetskaya, M. Kopcewicz, J.A. Paixao Effect of Mn substitution on crystal structure and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ multiferroics. // J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 045302.
9. V.A. Khomchenko, L.C.J. Pereira, J.A. Paixao. J. Appl. Phys. 115, 034102 (2014).
10. J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. // J. Phys. Chem. Solids 1971. Vol. 32, pp. 1315-1320.
11. J D Bucci, B K Robertson, W J James. // 1972 J. Appl. Crystallogr. 5 187-91.

12. A.J. Jacobson and B.E.F. Fender. A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO_3 . // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 8, 1975.
13. F. Kubel, H. Schmid. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3 . // *Acta Cryst.* (1990). B46, 698-702.
14. А.К. Звездин, А.П. Пятаков. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты. // *УФН*, 2009, т. 179, № 8, стр. 897-904.
15. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144 (1995) 167-168.
16. Tehranchi M.-M., Kubrakov, Zvezdin A.K. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. // *Ferroelectrics*. 1997, Vol. 204, pp. 181- 188.
17. А.Г. Жданов, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Т.Б. Косых, D. Viehland. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоизмерная – соизмерная фаза» в мультиферроике типа BiFeO_3 . // *Физика твердого тела*, 2006, т. 48, вып. 1, стр. 83-89.
18. Y. A. Chaudhari, C. M. Mahajan, P. P. Jagtap, S. T. Bendre // *Journal of Advanced Ceramics* 2013, 2(2): 135–140.
19. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll // *APPLIED PHYSICS LETTERS* 86, 062903 (2005).
20. Y. J. Yoo, J. S. Hwang, Y. P. Lee, J. S. Park, J.-H. Kang, J. Kim, B. W. Lee, M. S. Seo // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 114, 163902 (2013).
21. G. N Sharma, S. Dutta, S. K. Singh, R. Chatterjee // *Mater. Res. Express* 3 (2016) 106202
22. Biran A. Mossbauer measurements of BiFeO_3 and $\text{BiFeO}_3\text{-PbZrO}_3$ systems. // *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 1971, Vol. 32, pp.327-374
23. De Sitter J., Dauwe C., De Grave E., Govaert A. On the mossbauer parameters of BiFeO_3 . // *Solid State Commun.* 18 (1976) 645.
24. 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.

25. Blaauw C., Van derWoude F., Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . // *J. Phys C: Solid State Phys.* 6 (1973) 1422.
26. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R., Sosnowska I., Margiolaki I. Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mossbauer studies. // *Solid State Communications.* 2006. V. 140. P. 359–363.
27. 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.
28. D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, D.M. Phase, N. Lakshmi, S.K. Deshpande and A.M. Awasthi. Study of the effect of Mn doping on the BiFeO_3 system. // *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 136202.
29. P. Mandal, Shridevi S. Bhat, Y. Sundarayya, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, V. Caignaert, B. Raveau and E. Suard. Structure and complex magnetic behavior of disordered perovskite $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$. // *RSC Advances*, 2012, 2, 292–297.
30. D. Delmonte, F. Mezzadri, C. Pernechele, G. Calestani, G. Spina, M. Lantieri. Thermally activated magnetization reversal in bulk $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. // *PHYSICAL REVIEW B* 88, 014431, 2013.
31. Iana S. Glazkova, Alexey A. Belik, Alexey V. Sobolev, and Igor A. Presniakov. ^{57}Fe Mössbauer Investigation of Multiferroics $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ and $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. // *Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2014 AIP Conf. Proc.* 1622, pp. 109-113.
32. 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.
33. В.С. Покатилов 1, В.С. Русаков 2, А.С. Сигов 1, А.А. Белик. Исследование мультиферроиков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) методом эффекта Мессбауэра // *Физика твердого тела*, 2017, том 59, вып. 8. с. 1535–1541.

34. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии/ Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. 292 с.
35. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conference Proceedings 1622, 40-49 (2014).
36. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир. 1973. 425 с.
37. H. Keller and I. M. Savic. Mossbauer studies of the static and dynamic critical behavior of the layered antiferromagnets RbFeF_4 and KFeF_4 // PHYSICAL REVIEW B VOLUME 28 (1983).
38. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с.
39. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. - М.: Мир. 1968. 271 с.
40. Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Pyatakov A.P. Temperature Mössbauer study of the spatial spin-modulated structure in the multiferroic BiFeO_3 . // Moscow International Symposium on Magnetism, MISM 2017. Book of Abstracts (2017) p. 914.