

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 548.11

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННЫХ  
ЗАМЕЩЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $\text{ViFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  И  $(1-x)\text{ViFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$

© 2020 г. С. П. Кубрин<sup>1,\*</sup>, И. П. Раевский<sup>2</sup>, Н. М. Олехнович<sup>3</sup>, А. В. Пушкарев<sup>3</sup>, Ю. В. Радюш<sup>3</sup>,  
В. В. Титов<sup>1</sup>, М. А. Малицкая<sup>1</sup>, Гуоронг Ли<sup>4</sup>, С. И. Раевская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Шанхайский институт керамики, Академия наук Китая, Шанхай, Китай

\*E-mail: stasskp@gmail.com

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

В твердом растворе  $\text{ViFeO}_3$  с упорядоченным перовскитом  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  и в неупорядоченном твердом растворе  $\text{ViFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$  исследованы концентрационные зависимости температуры  $T_N$  магнитного фазового перехода, определяющейся по изменению мессбауэровских спектров. Установлено, что в  $\text{ViFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  изменение типа магнитного порядка с антиферромагнитного на спин-стекольный происходит при более высокой степени разбавления подрешетки железа по сравнению с твердыми растворами на основе  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , что связывается с меньшей величиной параметра решетки у  $\text{ViFeO}_3$ . Локальное упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  в твердых растворах  $(1-x)\text{ViFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  приводит к более быстрому, чем в  $\text{ViFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , понижению  $T_N$  с уменьшением содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке.

DOI: 10.31857/S0023476120030169

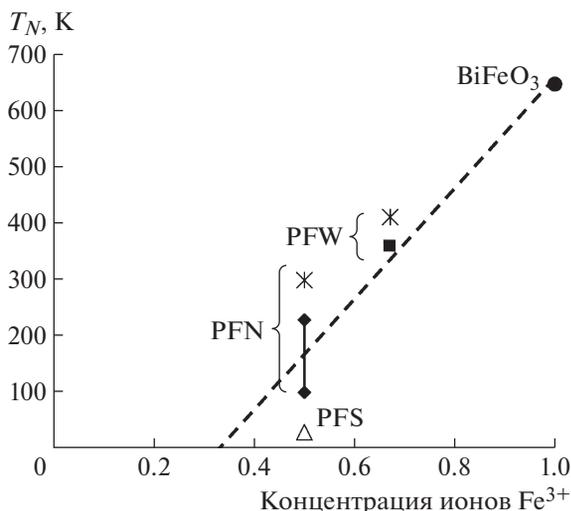
## ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики – материалы, обладающие одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, привлекают большой интерес. Это обусловлено возможностью управления их магнитными свойствами с помощью электрического поля и, наоборот, управления электрическими свойствами с помощью магнитного поля, что открывает широкие перспективы для различных применений [1, 2]. Наиболее перспективным мультиферроиком является  $\text{ViFeO}_3$ , в котором температуры магнитного ( $T_N$ ) и сегнетоэлектрического фазовых переходов значительно выше комнатной температуры, в то время как у других известных мультиферроиков  $T_N$  ниже комнатной температуры [1–3]. Так же, как и другие железосодержащие однофазные мультиферроики,  $\text{ViFeO}_3$  является антиферромагнетиком [1, 3]. Это ограничивает возможные применения данного материала, поскольку в антиферромагнетиках возможен только квадратичный магнитоэлектрический эффект, величина которого существенно меньше линейного эффекта. Поэтому

поиск новых соединений с достаточно высокой  $T_N$  и ферримагнитным упорядочением является актуальной задачей.

Ранее на основе первопринципных расчетов было предсказано, что при замещении в  $\text{ViFeO}_3$  Fe на Cr в случае упорядоченного расположения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  могут возникать ферромагнитные свойства [3, 4]. Наиболее привлекательным составом данной системы является  $\text{ViFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , в котором может возникать ферримагнитное упорядочение [4]. Однако исследования показали, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{ViFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  разупорядочены, и при комнатной температуре данный состав находится в парамагнитной фазе [5]. Исследования намагниченности [6] показали, что в  $\text{ViFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  возникает не антиферромагнитное, а спин-стекольное состояние ниже  $T_{SG} \approx 130$  К.

Принято считать, что в железосодержащих перовскитах магнитные и сегнетоэлектрические подсистемы независимы, поскольку магнитные свойства обусловлены ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а сегнетоэлектрические – ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Vi}^{3+}$  [1]. Таким образом, величина  $T_N$  в железосодержащих окси-



**Рис. 1.** Зависимость температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  от концентрации катионов  $Fe^{3+}$  для железосодержащих перовскитовых мультиферроиков. Треугольниками, ромбами, кругами и квадратами обозначены экспериментальные значения  $T_N$ , звездочками – теоретически рассчитанные значения  $T_N$  для случая полного разупорядочения катионов В-подрешетки. Для PFN приведены как наименьшие, так и наибольшие экспериментально наблюдавшиеся [14, 15] значения  $T_N$ .

дах преимущественно зависит от концентрации цепочек Fe–O–Fe [7, 8]. Данное предположение подтверждается практически линейной зависимостью  $T_N$  от содержания железа в решетке (рис. 1) для железосодержащих перовскитовых мультиферроиков [1, 9–11]. Отметим, что в тройных перовскитах, таких как  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (PFN) или  $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$  (PFW), существует возможность управлять  $T_N$ , изменяя степень упорядочения В-катионов [11, 12], поскольку при этом изменяется количество цепочек Fe–O–Fe. В частности, в упорядоченном перовските  $PbFe_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  (PFS) величина  $T_N$  значительно ниже, чем в разупорядоченных PFN и  $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  (PFT) (рис. 1) [13]. Хотя считается, что в PFN и PFW катионы В-подрешетки разупорядочены, значения  $T_N$  этих соединений ниже, чем предсказывает теория [12] для случая полного разупорядочения В-катионов (рис. 1). Для PFN [14, 15] и его аналога PFT [9, 14, 16, 17] установлено, что величина  $T_N$  может сильно изменяться в зависимости от способа приготовления образцов. Наблюдаемые в PFN и PFT изменения  $T_N$ , по-видимому, обусловлены изменением степени ближнего порядка или кластеризацией ионов  $Fe^{3+}$  [14, 17]. Таким образом, изменять  $T_N$  в железосодержащих перовскитах можно изменяя степень катионного упорядочения. Вместе с тем данные о влиянии упорядочения ионов

на величину  $T_N$  в твердых растворах  $BiFeO_3$  отсутствуют. В данной работе исследуются концентрационные зависимости  $T_N$  в твердом растворе  $BiFeO_3$  с упорядоченным перовскитом PFS и в неупорядоченном твердом растворе  $BiFe_xCr_{1-x}O_3$ .

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые растворы  $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$  ( $x = 0.05–0.85$ ) и  $(1-x)BiFeO_3-xPbFe_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) приготовлены твердофазным синтезом под высоким давлением из оксидов высокой чистоты  $Bi_2O_3, PbO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Sb_2O_5$ . Оксиды смешивали в стехиометрическом соотношении в шаровой мельнице в среде этанола, высушивали и спрессовывали в таблетки. Полученные таблетки отжигали при температурах 750–900°C от 10 мин до 2 ч. Дальнейшую термообработку проводили в камере высокого давления DO-138A. Образцы синтезировали под давлением 4–6 ГПа при температурах 900–1400°C в течение 1–5 мин и затем быстро охлаждали до комнатных температур.

Рентгенодифракционные исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 с  $CuK_{\alpha}$ -излучением.

Мессбауэровские исследования проводили с помощью спектрометра MS1104Em. Образцы помещали в камеру гелиевого рефрижераторного криостата CCS-850. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использовали  $^{57}Co$  в матрице Fe. Анализ спектров проводили с помощью программы SpectrRelax. Изомерные сдвиги определяли относительно металлического  $\alpha$ -Fe.

Для оценки  $T_N$  использовали метод температурного сканирования [15, 18]. В его основе лежит трансформация мессбауэровского спектра из парамагнитного дублета в зеemanовский секстет в области  $T_N$ , что сопровождается значительным снижением амплитуды парамагнитных линий. Определяя количество импульсов в скоростном диапазоне 0–1 мм/с, т.е. в области резонанса, и на крыле спектра при скорости 12 мм/с, по разности импульсов можно определить интенсивность  $I_m$  парамагнитных линий мессбауэровского спектра. Проводя указанные измерения при различных температурах, по резкому уменьшению  $I_m$  можно оценить величину  $T_N$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгендифракционные исследования образцов  $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$  и  $(1-x)BiFeO_3-xPbFe_{0.5}Sb_{0.5}O_3$  показали, что они имеют структуру перовскита и являются однофазными.

Мессбауэровские спектры образцов системы  $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$ , измеренные при комнатной темпера-

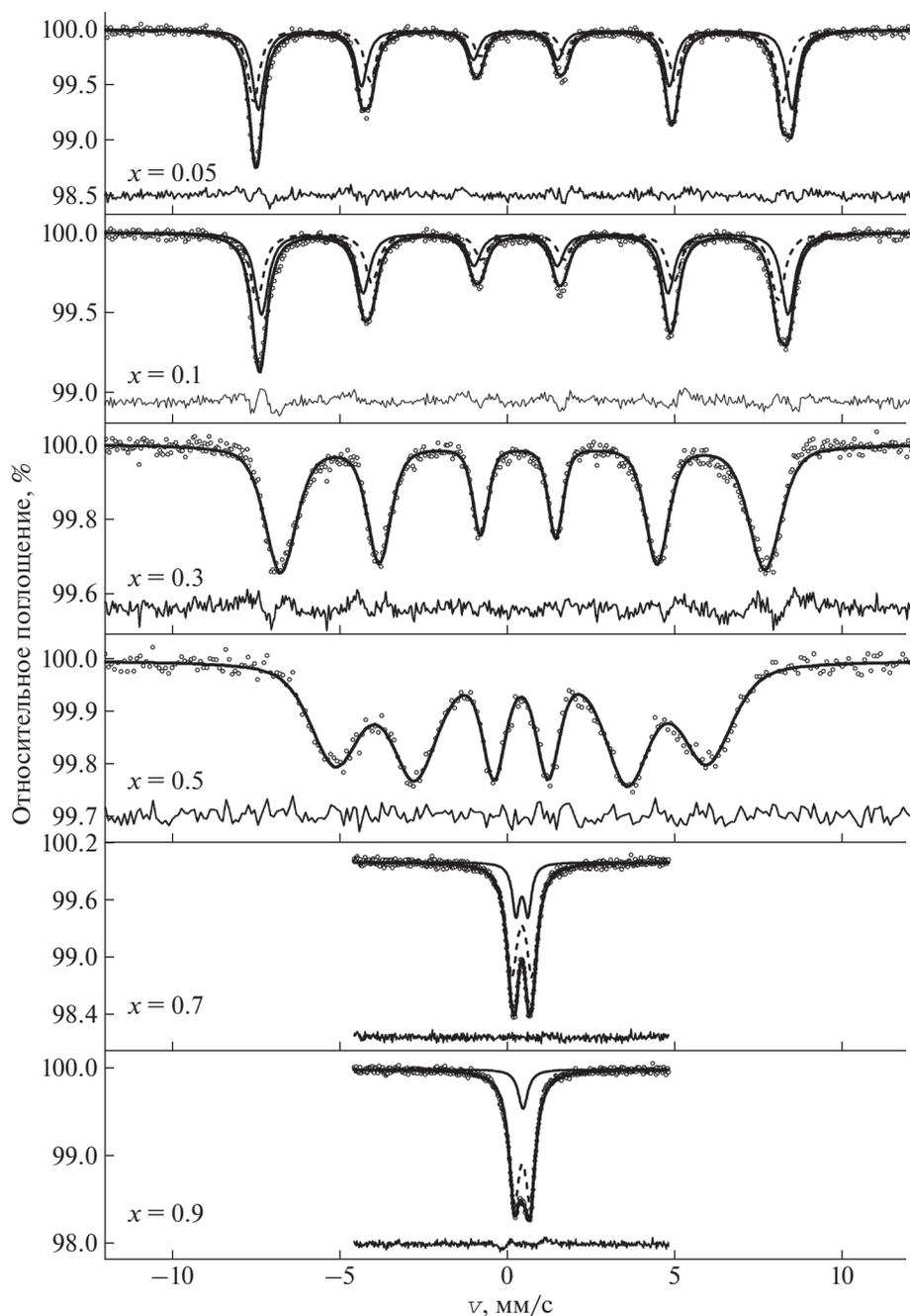


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ , измеренные при комнатной температуре.

туре, обсуждались в [5]. Мессбауэровские спектры образцов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  приведены на рис. 2. Параметры спектров представлены в табл. 1. Изомерные сдвиги компонент всех спектров соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Спектры образцов с  $x = 0.05$  и  $0.1$  состоят из двух секстетов, что обусловлено наличием в  $\text{BiFeO}_3$  пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) [5, 19, 20]. При наличии ПСМС секстет

с меньшей величиной сверхтонкого магнитного поля ( $H_1$ ) соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  с магнитными моментами, перпендикулярными оси третьего порядка, а секстет с большей величиной  $H_2$  обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с магнитными моментами, параллельными оси третьего порядка. Спектры образцов с  $x = 0.3$  и  $0.5$  состоят из одного секстета, что указывает на разрушение ПСМС в результате катионных замещений. Спектры образцов с  $x = 0.7$  и  $0.9$  состоят из парамагнитных компонент.

**Таблица 1.** Параметры мессбауэровских спектров образцов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ , измеренных при комнатной температуре

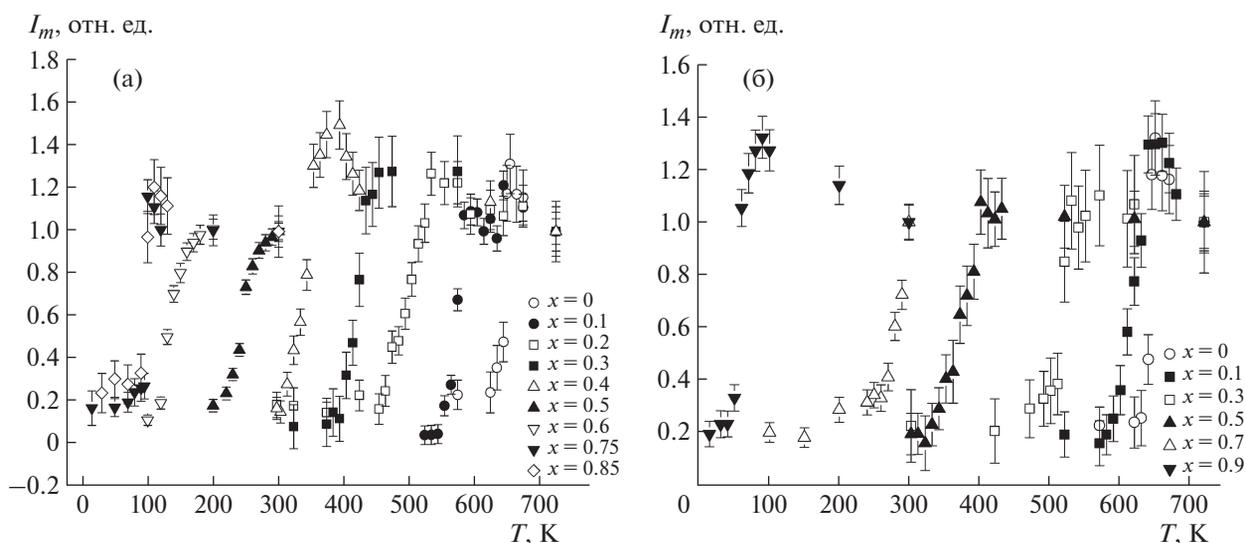
$x$	Компонента	$\delta \pm 0.02$ , мм/с	$\epsilon/\Delta \pm 0.02$ , мм/с	$H \pm 1$ , кЭ	$A \pm 1$ , %	$G \pm 0.02$ , мм/с
0.05	Секстет 1	0.39	-0.07	487	48	0.42
	Секстет 2	0.39	0.14	490	52	0.42
0.1	Секстет 1	0.39	-0.07	480	45	0.49
	Секстет 2	0.39	0.14	485	55	0.49
0.3	Секстет	0.39	0.07	441	100	1.11
0.5	Секстет	0.41	0.01	333	100	1.76
0.7	Дублет 1	0.43	0.36		24	0.26
	Дублет 2	0.44	0.60		76	0.38
0.9	Синглет	0.47			13	0.34
	Дублет	0.45	0.48		87	0.37

Примечание.  $\delta$  – изомерный сдвиг,  $\epsilon$  – квадрупольное смещение,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление,  $H$  – сверхтонкое магнитное поле,  $A$  – площадь компонент спектра,  $G$  – ширина линий.

В спектре образца с  $x = 0.7$  наблюдаются два парамагнитных дублета, различающиеся величиной квадрупольного расщепления. Наличие двух дублетов связано с возникновением областей локального упорядочения (кластеризацией). В пользу данной точки зрения свидетельствует тот факт, что на распределении  $p(\Delta)$  для спектра образца с  $x = 0.7$  имеются два пика, координаты которых близки к величинам квадрупольных расщеплений дублетов. Кроме того, при  $x = 0.9$  в спектре наблюдаются дублет и синглет. Синглетная компонента, как и в случае высокоупорядоченного PFS, соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в областях с высокой степенью упорядо-

чения катионов В-подрешетки [11]. Таким образом, для образцов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  с ростом  $x$  происходит частичное упорядочение В-катионов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости интенсивности  $I_m$  парамагнитных линий мессбауэровских спектров для образцов систем  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (а) и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  (б). Спад зависимости  $I_m(T)$  соответствует  $T_N$ . Результаты оценки  $T_N$  по середине спада  $I_m(T)$  обобщены в виде зависимости  $T_N$  от содержания у железа в решетке, представленной на рис. 4. Зависи-



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности парамагнитных линий мессбауэровских спектров образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (а) и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  (б), нормированные на их значения при максимальной температуре.

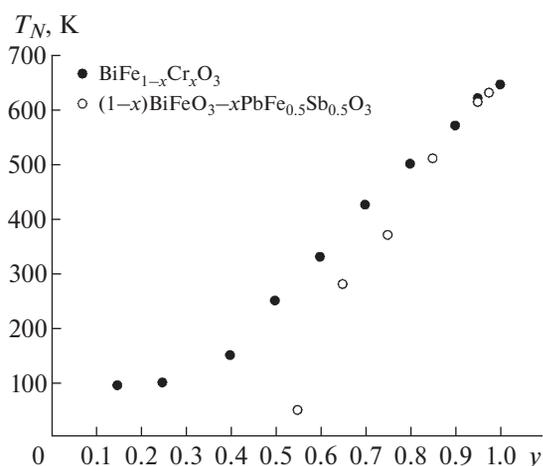


Рис. 4. Зависимость температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  от концентрации  $y$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке для систем  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $y = 1 - x$ ) и  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  ( $y = 1 - 0.5x$ ).

мость  $T_N(y)$  для  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  линейно убывает в диапазоне  $0.4 \leq y \leq 1$  приблизительно с такой же скоростью, как и при замене Fe на немагнитный Sc [10], что, вероятно, обусловлено слабым взаимодействием между ионами хрома и железа. Это согласуется с данными о малом значении обменного интеграла для суперобмена катион–анион–катион между октаэдрическими позициями катионов  $3d^3(\text{Cr}^{3+})$  и  $3d^5(\text{Fe}^{3+})$  [8]. При  $y < 0.4$  значения  $T_N$  изменяются слабо, что обусловлено изменением типа магнитного порядка с антиферромагнитного на спин-стекольное, как это имеет место в системах твердых растворов на основе PFN и PFT при разбавлении подрешетки железа [9, 21, 22]. Вместе с тем в твердых растворах на основе PFN и PFT плато на зависимости  $T_N(y)$  возникает при более высокой концентрации  $y$  железа в решетке, чем в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Возможно, это связано с тем, что параметр решетки, с ростом которого сильно уменьшается величина магнитного суперобмена, в PFN, PFT и твердых растворах на их основе [9, 21–23] больше, чем в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [5]. Кроме того, при низких концентрациях Fe значительный вклад в формирование магнитного упорядочения, по-видимому, вносят ионы Cr.

Зависимость  $T_N(y)$  для  $(1 - x) \times \text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  монотонно убывает во всем концентрационном диапазоне. При этом  $T_N$  с уменьшением  $y$  убывает быстрее, чем в системе  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , что связано с локальным упорядочением катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ . В пользу такого предположения свидетельствуют данные исследования спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) твердых растворов  $(1 - x) \times \text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  [24]. Хотя на

мессбауэровских спектрах этих твердых растворов синглетная компонента, как и в случае  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ , появляется только при больших значениях  $x$  [11], в спектрах ЯМР компонента, соответствующая упорядоченным областям, заметна уже при  $x = 0.4 - 0.5$  [24].

## ВЫВОДЫ

В твердых растворах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  изменение типа магнитного порядка с антиферромагнитного на спин-стекольное происходит при более высокой степени разбавления подрешетки железа по сравнению с твердыми растворами на основе  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ . Это, вероятно, связано с тем, что параметр решетки, с ростом которого сильно уменьшается величина магнитного суперобмена, в  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  и твердых растворах на их основе больше, чем в  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

Более быстрое понижение  $T_N$  в твердых растворах  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  с ростом  $x$  по сравнению с  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , связано с локальным упорядочением катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-52-00029 Бел\_а), Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T18R-048), Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № 3.1649.2017/4.6 и 3.5346.2017/8.9) и стипендии президента академии наук КНР (проект 2018VEA0011).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khomskii D.I. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 306. P. 1.
2. Laguta V.V., Morozovska A.N., Eliseev E.I. et al. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 5330.
3. Baettig P., Spaldin N.A. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 012505.
4. Goffinet M., Iniguez J., Ghosez P. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 024415.
5. Raevski I.P., Kubrin S.P., Pushkarev A.V. et al. // Ferroelectrics. 2018. V. 525. P. 1.
6. Suchomel M.R., Thomas C.I., Allix M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 112909.
7. Gilleo M.A. // J. Phys. Chem. Solid. 1960. V. 13. P. 33.
8. Goodenough J.B. Magnetism and chemical bond. N-Y.; London: Interscience Publisher, 1963.
9. Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.A. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 6459.
10. Khalyavin D.D., Salak A.N., Olekhovich N.M. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 174414.
11. Raevski I.P., Olekhovich N.M., Pushkarev A.V. et al. // Ferroelectrics. 2013. V. 444. P. 47.

12. *Nomura S., Takabayashi H., Nakagawa T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1968. V. 7. P. 600.
13. *Laguta V.V., Stephanovich V.A., Savinov M. et al.* // New J. Phys. 2014. V. 16. P. 11304.
14. *Gusev A.A., Raevskaya S.I., Titov V.V. et al.* // Ferroelectrics. 2016. V. 496. P. 231.
15. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I. et al.* // Ferroelectrics. 2008. V. 373. P. 121.
16. *Shvorneva L.I., Venevtsev Yu.N. et al.* // Sov. Phys. JETP. 1965. V. 22. P. 722.
17. *Gusev A.A., Raevskaya S.I., Titov V.V. et al.* // Ferroelectrics. 2015. V. 475. P. 41.
18. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Raevskaya S.I. et al.* // Ferroelectrics. 2010. V. 398. P. 16.
19. *Pokatilov V.S., Pokatilov V.V., Sigov A.S.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 552.
20. *Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S. et al.* // JETP Lett. 2014. V. 100. P. 463.
21. *Raevski I.P., Kubrin S.P., Laguta V.V. et al.* // Ferroelectrics. 2015. V. 475. P. 20.
22. *Kozakov A.T., Kochur A.G., Nikolskii A.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 10140.
23. *Sitalo E.I., Raevski I.P., Lutokhin A.G. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. 2011. V. 58. P. 1914.
24. *Zagorodniy Yu.O., Kuzian R.O., Kondakova I.V. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 014401.