

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СПИН-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.100)

© 2023 г. В. С. Покатилов^{1,3}, В. С. Русаков², А. М. Гапочка^{2,*}, А. С. Сигов¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, Россия

*E-mail: al-gap@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Представлены данные рентгеновских и мессбауэровских исследований мультиферроиков BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ при комнатной температуре, полученных методом твердофазного синтеза. Кристаллическая структура образцов ромбоэдрическая, пр. гр. $R3c$. Параметр решетки a_h не изменяется, а параметр c_h уменьшается при увеличении количества стронция. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe , измеренные при температуре 295 К, расшифровывали в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Установлено, что в исследованных мультиферроиках реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Измерен параметр ангармоничности m спин-модулированной структуры. При малых замещениях ($x = 0-0.10$) трехвалентных ионов Bi^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} параметр m увеличивается более чем в 3 раза – от 0.10(4) (при $x = 0.00$) до 0.36(10) (при $x = 0.10$).

DOI: 10.31857/S0023476123600623, EDN: GEOLMO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мультиферроики [1] вызывают особый интерес исследователей, обусловленный природой фундаментальных физических свойств и огромным потенциалом этих материалов для практических применений [1].

Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута BiFeO_3 [2], что в значительной мере связано с его высокими температурами сегнетоэлектрического T_C (1083 К) и антиферромагнитного T_N (640 К) фазовых переходов, которые намного выше комнатной температуры.

В BiFeO_3 существует пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с длиной волны $\lambda = 620 \text{ \AA}$ [3], несоизмеренной с периодом кристаллической решетки. ПСМС усредняет намагниченность образца почти до нуля и, как следствие, магнитоэлектрический коэффициент становится нулевым. В мультиферроиках на основе BiFeO_3 улучшения магнитоэлектрических свойств можно достичь при замещении катионов Bi или Fe катионами различных групп периодической таблицы элементов

[1, 2]. ПСМС разрушается также при концентрационном фазовом переходе в области $x > 0.10$ из ромбоэдрической фазы $R3c$, например, в кубическую фазу в системе мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ [4, 5].

При исследовании и поиске новых мультиферроиков на основе BiFeO_3 большое значение приобретают экспериментальные методы, которые позволяют обнаруживать ПСМС. Такими методами являются метод нейтронографии [3, 6] и методы сверхтонких взаимодействий (методы ЯМР [7, 8] и мессбауэровской спектроскопии) [9–13]. Результаты экспериментов в совокупности с теоретическими моделями позволяют не только доказать существование ПСМС циклоидного типа в замещенных мультиферроиках на основе BiFeO_3 при определенных концентрациях примесных атомов и температурах, но и наблюдать искажения формы циклоиды, измерять параметр ангармоничности, определять основные термодинамические параметры (энергию обменных взаимодействий, в том числе Дзялошинского–Мория, констант магнитной анизотропии и другие), формирующие ПСМС в этом классе мультиферроиков [10–13].

Исследования объемных образцов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ методом мессбауэровской спектроскопии проведены в основном при высоком содержании катионов Sr^{2+} ($x > 0.20$) [14–16]. Известно, что при $x > 0.10$ происходит структурный переход из ромбоэдрической фазы (*R3c*) в кубическую. В кубической фазе ПСМС отсутствует [14–16]. В системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре сохраняются при высоких концентрациях катионов Sr^{2+} вплоть до $x = 0.70$ [16]. В некоторых работах мессбауэровские спектры аппроксимировали двумя прациальными спектрами, соответствующими октаэдрическим и тетрагональным позициям катионов Fe^{3+} [15, 16]. Количество тетраэдрических позиций Fe^{3+} при $x \leq 0.2$ сравнительно небольшое, и в мессбауэровских спектрах они часто не разрешались [14–17]. В [17] при обработке мессбауэровских спектров мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0.07\text{--}0.50$) рассматривали существование и квадратно-пирамидальных позиций катионов железа.

ПСМС циклоидного типа исследовали в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области существования ромбоэдрической фазы ($0 < x < 0.10$) методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe при 4.2 К [18]. Спектр ЯМР был измерен только для октаэдрических позиций Fe^{3+} . Форма спектра указывает на существование ПСМС циклоидного типа. Обработка спектра также показала, что в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($0 < x < 0.10$) при 4.2 К существует магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Параметр ангармонизма $m = 0.6 (\pm 0.1)$. Причины высоких значений параметра m и его слабая зависимость от состава в работе не обсуждались.

Для объяснения физико-химических свойств мультиферроиков на основе BiFeO_3 обнаружение ПСМС, измерение ее ангармоничности (искажений) и основных термодинамических констант (обменной энергии, магнитной анизотропии и констант Дзялошинского–Мория) являются актуальными задачами.

Цель настоящей работы – исследование влияния замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0, 0.05, 0.10$ с ромбоэдрической структурой методом мессбауэровской спектроскопии при температуре 295 К на ПСМС и параметр ангармоничности, а также на основные термодинамические константы (константы магнитной анизотропии и поля Дзялошинского–Мория), определяющие существование и свойства ПСМС.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) приготовлены

методом твердофазного синтеза. Исходные порошки Bi_2O_3 , SrCO_3 с чистотой не хуже 99.9% и Fe_2O_3 с чистотой 99.999% предварительно тщательно перетирали и кальцинировали при 740°C в течение 5 ч, далее охлаждали до комнатной температуры, перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при 830°C в течение 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры с печью. Небольшой излишек оксида висмута (2–3%) был добавлен в исходную смесь для компенсации потерь этого элемента в процессе синтеза вследствие его летучести. Для улучшения качества спектров и уменьшения времени измерений образцы обогащали стабильным изотопом ^{57}Fe в количестве 10 мол. %.

Кристаллическую структуру образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре MiniFlex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $I = 15 \text{ мА}$, $U = 40 \text{ кВ}$). Дифрактограммы регистрировали в геометрии Брэгга–Брентано в диапазоне углов $10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и высокоскоростного кремниевого ленточного 1D-детектора D/teX Ultra. Фазовый анализ проводили с помощью программы SmartLab Studio II (Rigaku Corporation) и базы данных PDF-2. Структурные параметры уточняли методом Ритвельда.

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe снимали при температуре 295 К в геометрии поглощения на спектрометре MS1104Em (НИИ физики, г. Ростов-на-Дону) в режиме постоянных ускорений с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Обработку спектров осуществляли методом модельной расшивки с помощью программы SpectrRelax [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что при замещении висмута стронцием в области $x \leq 0.10$ структура синтезированных поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ остается ромбоэдрической подобно структуре BiFeO_3 (пр. гр. *R3c*). Все исследованные образцы содержали небольшое, не более 2–4%, количество примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В качестве примера на рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$, измеренная при комнатной температуре. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметров a_h и c_h элементарной ячейки в гексагональной установке осей. Параметр a_h практически не изменяется, а параметр c_h уменьшается при увеличении количества ионов Sr^{2+} в ферритах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области $x \leq 0.10$.

Так как ионный радиус стронция $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$ почти совпадает с ионным радиусом висмута $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.45 \text{ \AA}$ при $N = 12$ (N – координационное

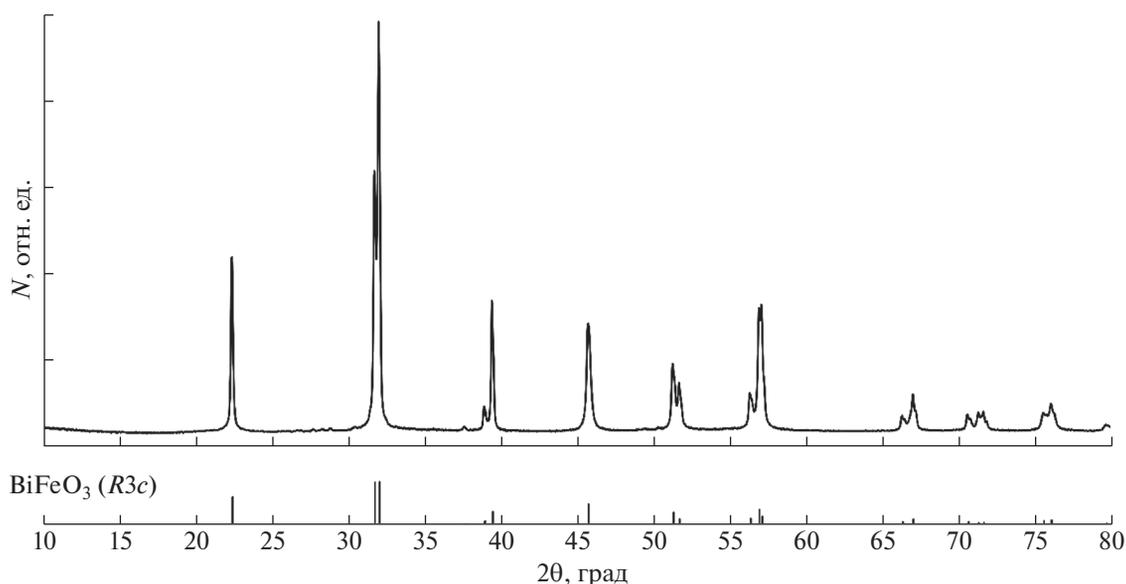


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ при 295 К. Штрих-диаграмма соответствует преобладающей в образце фазе со структурой BiFeO_3 (пр. гр. $R3c$).

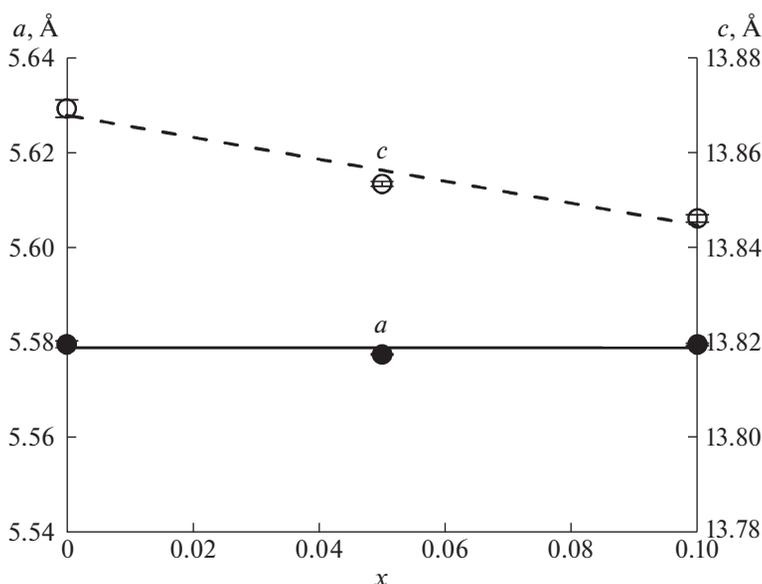


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

число по кислороду) [20], уменьшение параметра кристаллической решетки c_h при замещении ионов Bi^{3+} ионами Sr^{2+} не может быть объяснено разницей их ионных радиусов. Однако при замещении трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} двухвалентными ионами стронция Sr^{2+} возникает дефицит кислорода [14–17], что приводит к появлению кислородных вакансий и возникновению кристаллографических позиций ионов Fe^{3+} с октаэдрическим ($\text{Fe}(6)$), квадратно-пирамидальным ($\text{Fe}(5)$) и тетраэдрическим ($\text{Fe}(4)$) окружением

атомами кислорода. Ионные радиусы $R(\text{Fe}^{3+})$ в позициях $\text{Fe}(6)$, $\text{Fe}(5)$ и $\text{Fe}(4)$ в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} равны 0.645, 0.58 и 0.49 Å соответственно [20]. Уменьшение радиусов $R(\text{Fe}^{3+})$ в квадратно-пирамидальных и тетраэдрических позициях Fe^{3+} уменьшает параметр решетки c_h . Таким образом, замещение трехвалентных катионов висмута двухвалентными катионами стронция приводит к деформации элементарной ячейки вдоль оси c_h в ромбоэдрической фазе мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0-0.10$.

Мессбауэровские спектры образцов ромбоэдрических мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области $x = 0.0, 0.05, 0.10$ описаны в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (АСМ), реализованной в программе SpectrRelax [19] с учетом результатов исследований ПСМС мультиферроиков на основе BiFeO_3 [10–13, 21–24]. Согласно этой модели зависимость угла ϑ между вектором антиферромагнетизма и осью c_h от координаты x вдоль направления спиновой волны и знака константы эффективной магнитной анизотропии K_{eff} определяется уравнениями [6, 25]:

$$\cos\vartheta(x) = sn(4K(m)/\lambda x, m) \text{ при } K_{\text{eff}} > 0 [0, 1] \quad (1a)$$

(“легкая ось”)

или

$$\sin\vartheta(x) = sn(4K(m)/\lambda x, m) \text{ при } K_{\text{eff}} < 0 \quad (16)$$

(“легкая плоскость”),

где λ – длина волны (период) спиновой модуляции, эллиптическая функция Якоби с параметром m характеризует искаженную спиновую циклоиду, параметр m ($0 \leq m \leq 1$) количественно определяет степень ангармоничности при переходе от идеальной спиновой циклоиды ($m = 0$) к квадратной спин-модулированной структуре ($m \approx 1$), $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

Детали расшифровки мессбауэровских спектров в замещенных мультиферроиках на основе BiFeO_3 с использованием программы SpectrRelax [19] представлены в [10–13, 21–24, 26]. Для адекватного описания мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с $x = 0.05$ и 0.100 дополнительно рассматривали различное ближайшее кислородное окружение катионов железа Fe^{3+} : позиции, окруженные шестью $\text{Fe}(6)$ (октаэдрические позиции), пятью $\text{Fe}(5)$ (квадратно-пирамидальные позиции) и четырьмя $\text{Fe}(4)$ (тетраэдрические позиции) анионами кислорода. Этим катионам железа соответствуют три парциальных спектра с различными параметрами сверхтонкой магнитной структуры. При расшифровке экспериментальных спектров замещенных ферритов висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ все парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой волны [10, 11, 13, 23–24], в которой принимают участие спины всех атомов железа с различным окружением. Сверхтонкое магнитное поле $H_n(\vartheta)$ на ядрах ^{57}Fe с учетом слабой анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия и осевой симметрии (c_h) описывали в виде [7, 8, 10, 12, 13, 24]:

$$\begin{aligned} H_n(\vartheta) &= H_{\parallel} \cos^2\vartheta + H_{\perp} \sin^2\vartheta = \\ &= H_{\text{is}} + H_{\text{an}}(3\cos^2\vartheta - 1)/2, \end{aligned} \quad (2)$$

где угол ϑ связан с координатой x уравнениями (1), H_{\parallel} и H_{\perp} – величины H_n , когда магнитный момент Fe^{3+} ориентирован вдоль оси c_h или перпендикулярно ей соответственно. H_{is} – изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле H_n , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s -электронами, поляризованными спином катиона $S(\text{Fe}^{3+})$ [13, 23]. Из уравнения (2) следует $H_{\parallel} = H_{\text{is}} + H_{\text{an}}$ и $H_{\perp} = H_{\text{is}} - H_{\text{an}}/2$. H_{an} – анизотропный вклад, обусловленный анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома и магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов [13, 23]. При модулировании анизотропные поля H_{an} и параметры ангармонизма m для трех парциальных спектров считали одинаковыми, а изотропные поля H_{is} для катионов Fe^{3+} с различным кислородным окружением – разными (они варьировались) [10–13, 21–25].

При расшифровке экспериментальных спектров кроме трех парциальных спектров для разных позиций катионов Fe^{3+} в структуре замещенного феррита висмута, соответствующих модели ангармонической спиновой модуляции, были добавлены два квадрупольных дублета, которые учитывали слабоинтенсивные вклады примесной немагнитной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в центральную часть спектров при комнатной температуре.

На рис. 3 и 4 приведены результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроиках BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe . Как видим, огибающие модельных спектров полностью соответствуют экспериментальным спектрам: отсутствуют значительные систематические отклонения в разностных спектрах при значениях нормированного на число степеней свободы функционала χ^2 1.1–1.3.

Расшифровка мессбауэровских спектров BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ (рис. 3, 4) показала, что наилучшего описания спектров можно достичь при использовании формулы (1a) в случае $K_{\text{eff}} > 0$. Это означает, что в исследованных мультиферроиках реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Эти данные подтверждают результаты исследования мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) методом ЯМР при 4.2 К [18]: в них существует ПСМС и реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”.

Наблюдаются три четко выраженные, разные по интенсивности “локальные” распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, полученные

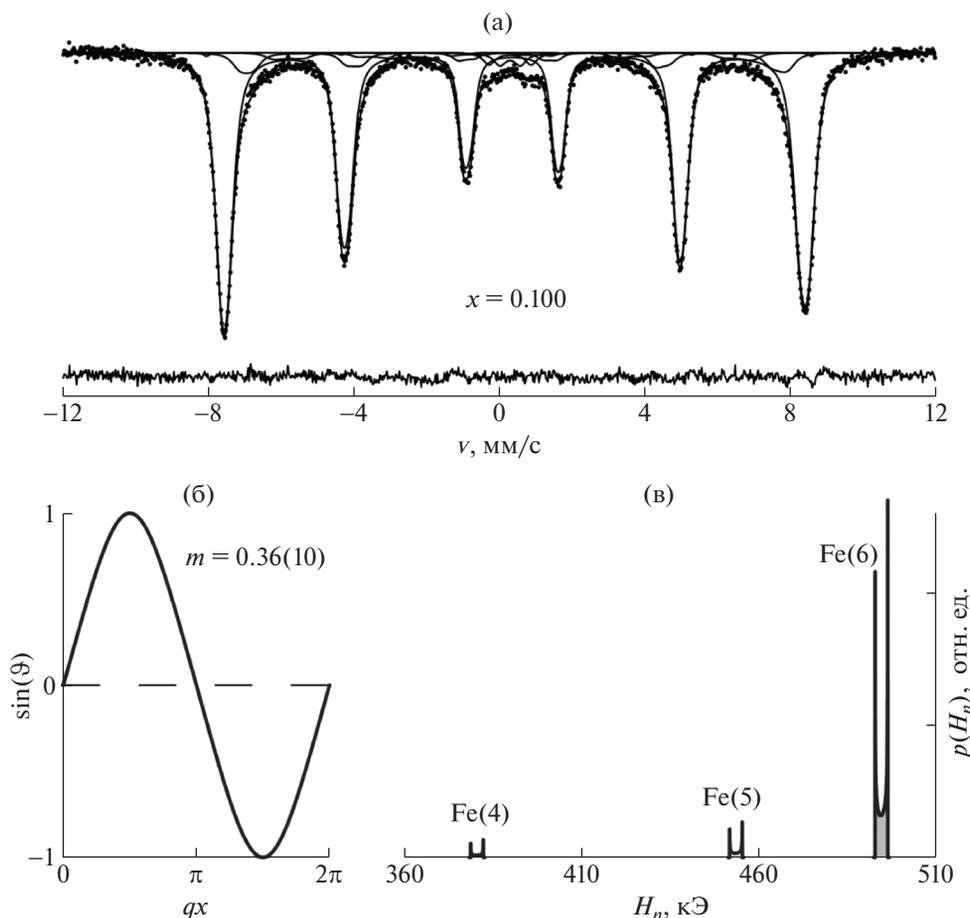


Рис. 3. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроике $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe (а): экспериментальный спектр и модельные парциальные спектры. Ангармоническая спиновая волна в зависимости от координаты x атомов Fe вдоль направления волны ($q = 2\pi/\lambda$ – волновое число) при параметре ангармонизма $m = 0.36$ для $x = 0.10$ (б). Парциальные распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ для трех состояний катионов железа с различным кислородным окружением при $x = 0.10$.

в результате обработки спектров по программе АМС [19] (рис. 3) и соответствующие катионам Fe^{3+} с различным ближайшим кислородным окружением – октаэдрическим Fe(6), квадратно-пирамидальным Fe(5) и тетраэдрическим Fe(4). Каждое распределение $p(H_n)$ имеет два острых пика разной интенсивности I_{\parallel} и I_{\perp} по краям и плато между ними. Они соответствуют напряженности сверхтонкого магнитного поля H_{\parallel} и H_{\perp} , т.е. значениям H_n , когда магнитный момент Fe^{3+} ориентирован вдоль оси c_n и перпендикулярно ей соответственно. Такая форма распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe обнаружена при диагностике BiFeO_3 методами ЯМР [7, 10] и мессбауэровской спектроскопии [10–13], что является экспериментальным доказательством существования ПСМС циклоидного типа в BiFeO_3 и мультиферроиках на его основе [7, 10–13, 21–24].

Как видно из рис. 3, наибольший вклад в мессбауэровский спектр, описывающий ПСМС, обусловлен катионами Fe^{3+} в октаэдрических позициях. На рис. 4 представлены распределения $p(H_n)$ для ядер ^{57}Fe трехвалентных катионов железа в октаэдрических позициях и изменения $p(H_n)$ при увеличении количества двухвалентных катионов стронция. Обнаружено, что интенсивность I_{\parallel} увеличивается, а интенсивность I_{\perp} уменьшается. Эти данные показывают, что при замещении катионов Fe^{3+} катионами Sr^{2+} в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с $x = 0–0.10$ при 295 К происходит перегруппировка магнитных моментов атомов железа по длине ПСМС, увеличивается относительное количество магнитных моментов атомов железа, направленных вдоль легкой оси c_n .

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость параметра ангармонизма m ПСМС циклоидного типа при температуре 295 К в ром-

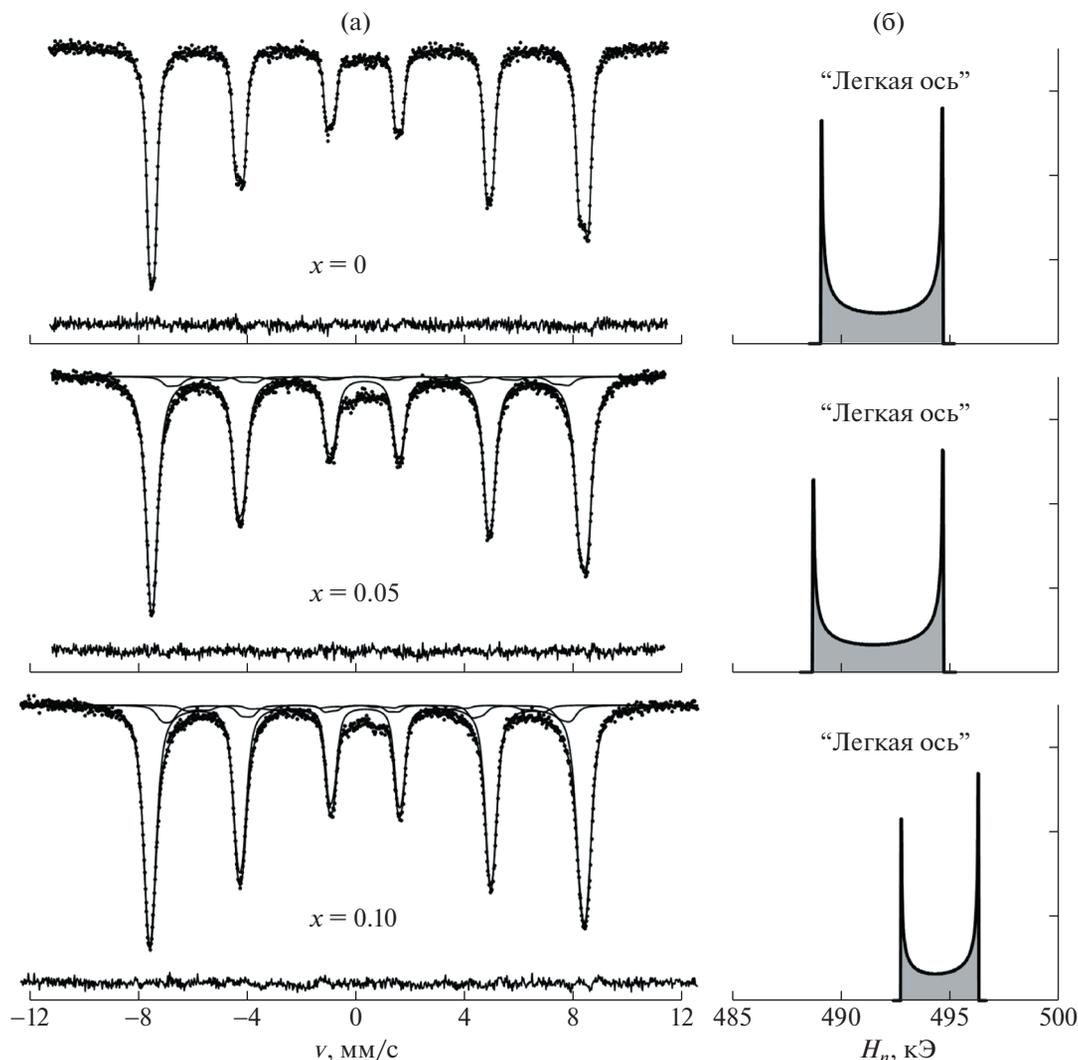


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) и результаты их расшифровки в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe (а). Распределения сверхтонких полей $p(H_n)$, полученные при обработке спектров в рамках модели АСМ для катионов железа в октаэдрических позициях (б).

боэдрических ферритах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$). Из рис. 5 следует, что при малых замещениях трехвалентных ионов Bi^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} параметр ангармонизма m значительно увеличивается (более чем в 3 раза) — от 0.10(4) до 0.36(10), т.е. увеличивается степень ангармонизма ПСМС, спины ионов Fe^{3+} больше группируются в направлении легкой оси c_h (рис. 4). Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные на основании данных ЯМР для BiFeO_3 [7, 8] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) [18], мессбауэровских данных для BiFeO_3 [10–12, 15, 26], $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}$) [21–24] и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [13], об ангармоничности ПСМС циклоидного типа и существовании одноосной магнитной кристал-

лической анизотропии в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$).

При найденных значениях параметров ангармонизма m для ферритов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) при $T = 295$ К получены следующие параметры сверхтонких взаимодействий для октаэдрических, квадратно-пирамидальных и тетраэдрических позиций катионов Fe^{3+} . Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле равен $H_{\text{is}}^{(1)} = 494 \pm 0.1$ кЭ Fe(6), $H_{\text{is}}^{(2)} = 454.7 \pm 1.4$ кЭ Fe(5) и $H_{\text{is}}^{(3)} = 389.5 \pm 2.3$ кЭ Fe(4). Анизотропный вклад H_{an} слегка изменяется в зависимости от состава и равен $H_{\text{an}} = 3.75 \pm 0.013$ кЭ при $x = 0.00$, $H_{\text{an}} = 4.10$ кЭ при $x = 0.05$ и $H_{\text{an}} = 2.25 \pm 0.013$ кЭ при $x = 0.10$. Этим позициям катионов Fe^{3+} соответ-

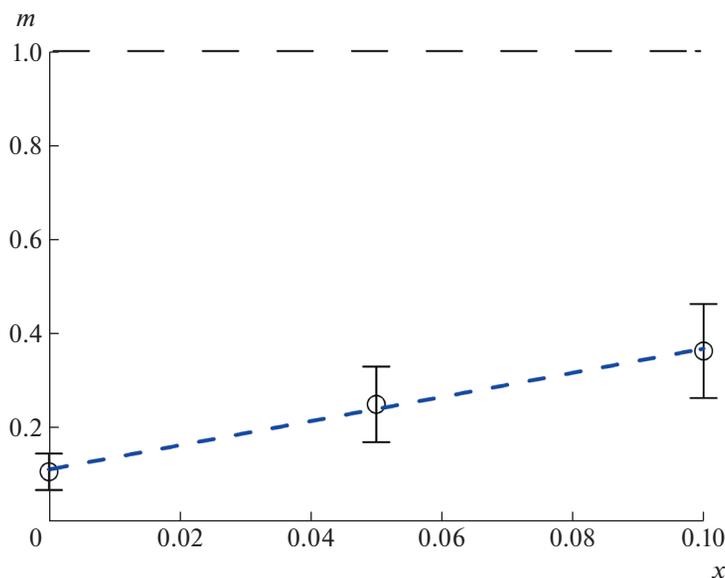


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра ангармонизма m спиновой модуляции в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при комнатной температуре.

ствуют локальные сдвиги линий: $\delta^{(1)} = 0.3885 \pm 0.006$ мм/с Fe(6), $\delta^{(2)} = 0.3085 \pm 0.006$ мм/с Fe(5) и $\delta^{(3)} = 0.2285 \pm 0.006$ мм/с Fe(4), а также решеточные вклады в квадрупольные смещения $\epsilon_{\text{lat}}^{(1)} = 0.197 \pm 0.004$ мм/с Fe(6), $\epsilon_{\text{lat}}^{(2)} = 0.460 \pm 0.080$ мм/с Fe(5) и $\epsilon_{\text{lat}}^{(3)} = 0.510 \pm 0.031$ мм/с Fe(4).

Параметр ангармоничности m связан с обменной жесткостью A , константой эффективной магнитной анизотропии K_{eff} , длиной волны циклоиды λ и $K(m)$ соотношением [6, 26]:

$$\lambda = 4(A/K_{\text{eff}})^{1/2} K(m)m^{1/2}. \quad (3)$$

Используя найденное значение параметра ангармонизма m и структурные данные (расстояния $a_{\text{Fe-Fe}}$ между связанными обменным взаимодействием атомами Fe в направлении спиновой модуляции), а также температуру Нееля $T_N = 643$ К [1] и период модуляции $\lambda = 620$ Å [2], которые, как предполагается, при малом замещении катионов Bi^{3+} катионами стронция Sr^{2+} слабо зависят от его концентрации, определим константу эффективной магнитной анизотропии K_{eff} и ее концентрационную зависимость при комнатной температуре. Параметр K_{eff} включает в себя константу одноосной магнитной анизотропии K_u и вклад антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория K_{DM} [9, 10, 15]:

$$\begin{aligned} K_{\text{eff}} &= 24k_B T_N m K^2(m) / (a_{\text{Fe-Fe}} \lambda^2) = \\ &= K_u + K_{\text{DM}} = K_u - \chi_{\perp} H_{\text{DM}}^2 / 2. \end{aligned} \quad (4)$$

При $a_{\text{Fe-Fe}} = 4$ Å [12], магнитной восприимчивости в перпендикулярном оси [001] направлении $\chi_{\perp} = 4.7 \times 10^{-5}$ и эффективном магнитном поле Дзялошинского–Мория $H_{\text{DM}} = 120$ кЭ [15, 16] вычисляем вклад $K_{\text{DM}} = -0.338 \times 10^6$ эрг/см³ и находим концентрационную зависимость коэффициента одноосной магнитной анизотропии K_u . На рис. 6 представлены концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) при температуре 295 К. Как видим, малые по количеству замещения трехвалентных катионов висмута двухвалентными катионами стронция сильно искажают октаэдр, что приводит к увеличению K_{eff} от 0.45×10^6 эрг см⁻³ ($x = 0.00$) до 1.50×10^6 эрг см⁻³ ($x = 0.10$), причем основной вклад в магнитную анизотропию вносит одноосная магнитная анизотропия K_u .

Для BiFeO_3 параметр ангармонизма мал и равен $m = 0.10(4)$ при $T = 295$ К, т.е. ПСМС почти гармоническая. В [11, 12] обнаружено, что в BiFeO_3 ПСМС становится гармонической ($m = 0$) при $T \approx 330$ К. При этой температуре происходит спин-ориентационный переход. Параметр ангармонизма $m = 0$ ($K_{\text{eff}} = 0$) в формуле (4) означает, что величины энергии K_u и $|K_{\text{DM}}|$ равны, плотность распределения магнитных моментов катионов Fe^{3+} по циклоиде равномерная и в спектре распределений сверхтонкого магнитного поля $\rho(H_n)$ интенсивности I_{\parallel} и I_{\perp} равны. При $T > 300$ К в BiFeO_3 спины магнитных моментов катионов

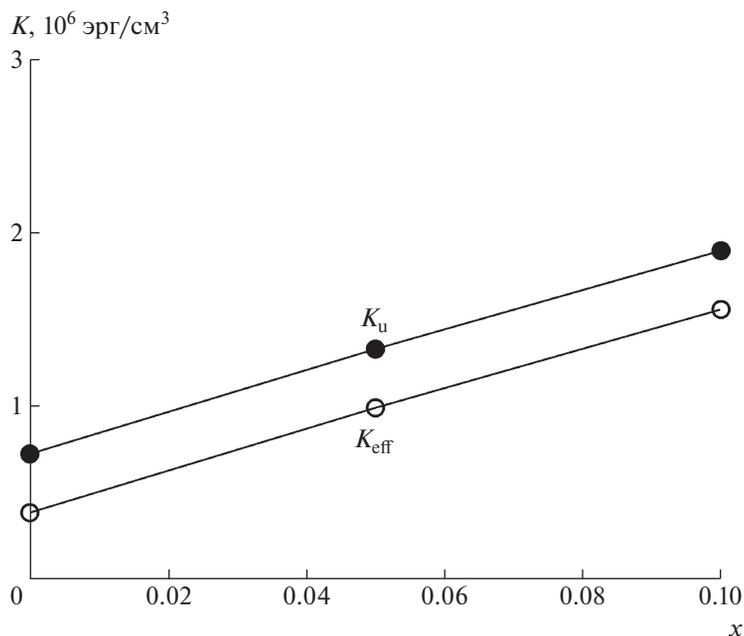


Рис. 6. Концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии в мультиферроиках $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ при комнатной температуре.

Fe^{3+} начинают группироваться в плоскости, перпендикулярной оси c_h , что указывает на легкую плоскость анизотропии магнитного состояния $BiFeO_3$. Замещение катионов Fe^{3+} катионами Sr^{2+} в мультиферроиках $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) при $T = 295$ К приводит к сжатию решетки вдоль оси c_h (рис. 2). Это искажение октаэдров вдоль оси c_h , дополнительное к тому, которое уже существует в $BiFeO_3$ из-за смещения катионов Bi^{3+} , анионов O^{2-} и катионов Fe^{3+} вдоль оси c_h (при переходе из неполярной фазы в полярную при T_C) — так называемые сегнетоэлектрические искажения, увеличивает одноосную анизотропию K_u [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что образцы мультиферроиков $BiFeO_3$, $Bi_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{3-y}$ и $Bi_{0.90}Sr_{0.10}FeO_{3-y}$, полученные методом твердофазного синтеза, имеют ромбоэдрическую структуру, пр. гр. $R3c$. С увеличением концентрации атомов Sr^{2+} в ферритах $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ с $x \leq 0.10$ при $T = 295$ К параметр решетки a_h в гексагональном представлении практически не изменяется, а параметр c_h заметно уменьшается. При замещении трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} двухвалентными ионами стронция Sr^{2+} возникает дефицит кислорода, что приводит к появлению кислородных вакансий и возникновению дополнительно к кристаллографическим позициям ионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении атомами кислорода

($Fe(6)$), позиций с квадратно-пирамидальным ($Fe(5)$) и тетраэдрическим ($Fe(4)$) кислородным окружением.

С помощью методов мессбауэровской спектроскопии установлено, что в исследованных мультиферроиках константа эффективной магнитной анизотропии K_{eff} положительна, т.е. в них реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Установлено также, что при замещении трехвалентных катионов Bi^{3+} катионами Sr^{2+} в малой концентрации ($x \leq 0.1$) параметр ангармонизма спиновой модуляции сильно увеличивается, т.е. возрастает группировка спинов Fe^{3+} в направлении легкой оси c_h .

При использовании полученных значений параметра ангармонизма определены концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии при комнатной температуре. Установлено, что малые замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция увеличивают константы K_{eff} и K_u , причем основной вклад в магнитную анизотропию вносит одноосная магнитная анизотропия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005) с использованием оборудования для научных исследований Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eerenstein W., Mathur N., Scott J.* // *Nature*. 2006. V. 442. P. 759.
<https://doi.org/10.1038/nature05023>
2. *Звездин А.К., Пятаков А.П.* // *Успехи физ. наук*. 2009. Т. 179. С. 897.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200908i.0897>
3. *Sosnowska I., Peterlin T.P., Neumaier T. et al.* // *J. Phys. C*. 1982. V. 15. P. 4835.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>
4. *Tu C.-S., Xu Z.-R., Schmidt V.H. et al.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 8417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.043>
5. *Hussain S., Hasanain S.K., Hassnain Jaffari G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 622. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.029>
6. *Sosnowska I., Zvezdin A.K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 140–144. Pt 1. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01120-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01120-6)
7. *Zalessky A.V., Frolov A.A., Khimich T.A. et al.* // *Europhys. Lett.* 2000. V. 50. P. 547.
<https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00304-5>
8. *Залесский А.В., Фролов А.А., Звездин Е.К. и др.* // *ЖЭТФ*. 2002. Т. 122. С. 166.
<https://doi.org/10.1134/1.1499907>
9. *Landers J., Salamon S., Escobar M. et al.* // *Nanoparticles. Nano Lett.* 2014. V. 14. 14 (11). P. 6061.
<https://doi.org/10.1021/nl5031375>
10. *Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 100. С. 518.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X14190096>
11. *Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A. et al.* // *EPJ Web Conf.* 2018. V. 185. P. 7010.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201818507010>
12. *Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S. et al.* // *Ferroelectrics*. 2020. V. 569. P. 286.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822682>
13. *Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 224409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.224409>
14. *Li J., Duan Y., He H., Song D.* // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01313-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01313-X)
15. *Folcke E., Le Breton J.M., Bréard Y., Maignan A.* // *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 1387.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.015>
16. *Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2013. Т. 77. № 6. С. 772.
<https://doi.org/10.7868/S0367676513060239>
17. *Cherepanov V.M., Pokatilov V.S.* // *Solid State Phenomena*. 2009. V. 152–153. P. 89.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.89>
18. *Gervits N.E., Tkachev A.V., Zhurenko S.V. et al.* // *Solid State Commun.* 2022. V. 344. P. 114682.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114682>
19. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
20. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. P. 751.
https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos596a/ACB25_925.pdf
21. *Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др.* // *ФТТ*. 2016. Т. 58. С. 102.
<http://journals.ioffe.ru/ftt/2016/01/p102-107.pdf>
22. *Покатилов В.С., Русаков В.С., Сигов и А.С. др.* // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 433.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.03.44150.330>
23. *Покатилов В.С., Русаков В.С., Сигов А.С. и др.* // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 1535.
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44754>
24. *Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др.* // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 6. С. 1107.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47686.340>
25. *Tehranchi M.M., Kubrakov N.F., Zvezdin A.K.* // *Ferroelectrics*. 1997. V. 204. P. 1181.
<https://doi.org/10.1080/00150199708222198>
26. *Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R. et al.* // *Solid State Commun.* 2006. V. 140. P. 359.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.08.046>
27. *Park J.-G., Le M.D., Jeong J., Lee S.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. V. 26. P. 433202.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/43/433202>