Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 9, с. 757 – 761 © 2011 г. 10 ноября

Исследование мультиферроика $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ методом эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe

В. С. Покатилов[1]*, А. С. Сигов, А. О. Коновалова*

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 119454 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 2011 г.

После переработки 28 сентября 2011 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии измерены параметры сверхтонких взаимодействий в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ в диапазоне температур 87–850 К. Обнаружено, что при замещении 0.2 мол.% Bi на La пространственная спин-модулированная структура, которая существует в $BiFeO_3$, разрушается и появляется однородная антиферромагнитная структура. Измерены температуры магнитного (температура Нееля, $T_N = 677 \pm 3$ К) и сегнетоэлектрического (температура Кюри, $T_C = 773 \pm 3$ К) переходов, а также температура Дебая ($\Theta = 431 \pm 12$).

В настоящее время перовскиты на основе $BiFeO_3$ широко исследуются как с точки зрения фундаментальных свойств сложных металлооксидов, так и в свете возможных практических применений. Соединение $BiFeO_3$ принадлежит к классу перовскитов и имеет дальнее антиферромагнитное (температура Нееля $T_N = 640$ К) и антисегнетоэлектрическое (температура Кюри $T_C = 1083$ К) упорядочение [1]. В $BiFeO_3$ методом нейтронографии была обнаружена пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с периодом модуляции $\lambda = 620$ Å, не соизмеримым с кристаллической решеткой [2]. Эта структура усредняет спонтанную намагниченность M и магнитоэлектрический эффект α. В результате они очень малы в $BiFeO_3$ [3]. Как отмечается во многих работах (см., например, [3]), разрушение ПСМС в соединении $BiFeO_3$ должно приводить к усилению α и M. Этот эффект наблюдается, например, при изменении кристаллической решетки при замещении трехвалентных ионов Bi на трех- или двухвалентные ионы [3].

При исследовании и поиске новых мультиферроиков на основе $BiFeO_3$ большое значение приобретают экспериментальные методы, которые позволяют обнаруживать ПСМС, ее разрушение при замещении ионов висмута или железа, а также при изменении кристаллической структуры. Такими методами являются, кроме нейтронографии, также методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и эффекта Мёссбауэра. Существование ПСМС в $BiFeO_3$ приводит к специфическому спектру ЯМР в виде узкого распределения резонансных частот на ядрах ^{57}Fe или распределения магнитных сверхтонких полей (СТП), имеющего два острых пика по краям спектра и плато между ними. Такой спектр ЯМР был обнаружен в $BiFeO_3$ [4–6], что подтвердило существование ПСМС в этом перовските. В $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ спектр ЯМР имел форму, характерную для однородной спиновой структуры, что указывает на разрушение ПСМС [7]. В работе [5] $BiFeO_3$ исследовался с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe. Было обнаружено, что распределение магнитных сверхтонких полей $P(H)$ на ядрах ^{57}Fe, восстановленное из мёссбауэровского спектра, также имеет характерную форму с двумя пиками, аналогичную форме $P(H)$, полученной методом ЯМР. Целью настоящей работы являлось исследование методом эффекта Мёссбауэра изменений кристаллической структуры и параметров сверхтонких взаимодействий (магнитные сверхтонкие поля H на ядрах ^{57}Fe, квадрупольные сдвиги ε и сдвиги центра мёссбауэровского спектра δ) при замещении трехвалентных ионов висмута (в количестве 0.2 мол.%) трехвалентными ионами лантана.

Образцы перовскита $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ приготавливались на воздухе методом обычной твердотельной керамической технологии. Соответствующие количества сухих порошков Bi_2O_3, La_2O_3 и Fe_2O_3 с чистотой не хуже 99.5% смешивались, перетирались и прессовались в таблетки. При синтезе оксид Fe_2O_3 обогащался стабильным изотопом ^{57}Fe (10%). Образцы отжигались в области температур 850–930 °C с трехкратным перетиранием и прессованием в таблетки. Дополнительно образцы отжигались при 860 °C в течение 1 ч и затем закаливались на воздухе. Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгенографии.

Измерения эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe были выполнены в области температур 87–850 К в геометрии поглощения с использованием источника $^{57}Co(Rh)$ и спектрометра MS1104em (НИИ физи-

[1]e-mail: pokatilov@mirea.ru

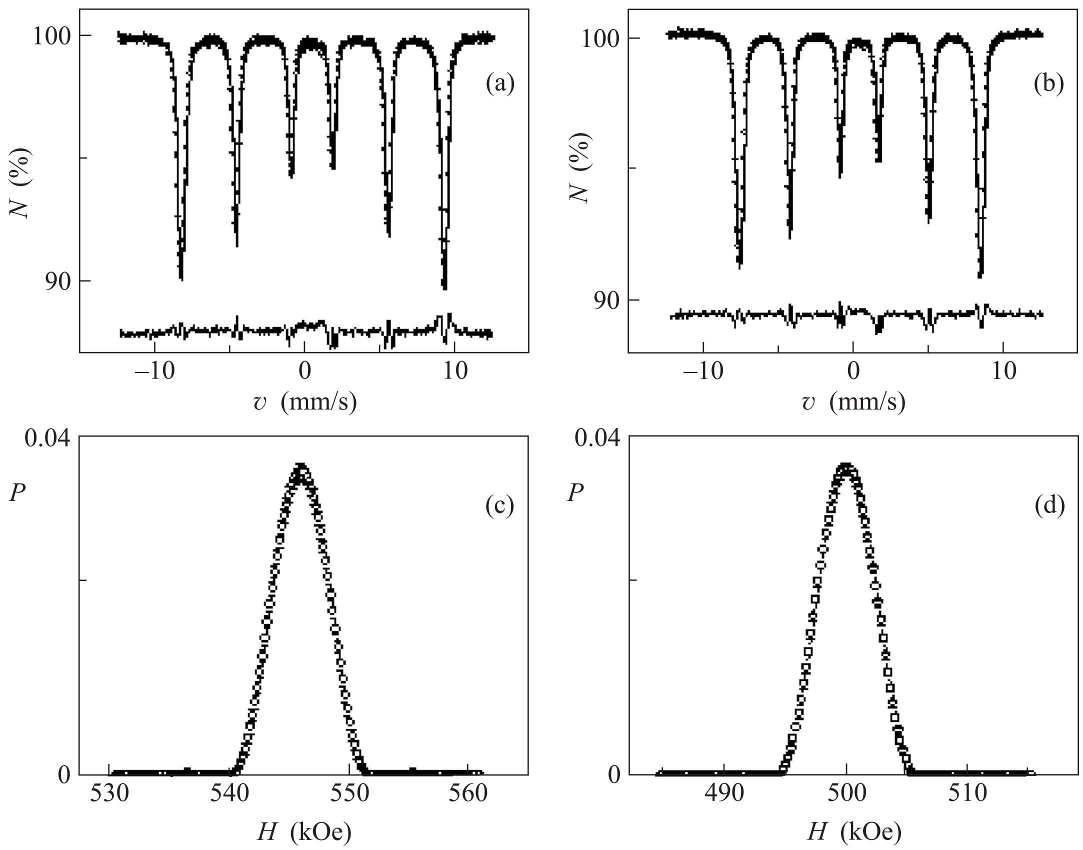

Рис. 1. Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ при 87 К (a) и комнатной температуре (b) (экспериментальные точки). Сплошные линии – результаты обработки по программе DISTRI. Линии под мёссбауэровскими спектрами – разность между экспериментальными спектрами и восстановленными функциями распределений сверхтонких полей. Восстановленные функции распределения сверхтонких полей по программе DISTRI при 87 К (c) и комнатной температуре (d)

ки, г. Ростов-на-Дону). Обработка спектров проводилась по программе DISTRI (восстановление функции распределения магнитных сверхтонких полей $P(H)$, квадрупольных сдвигов $P(\varepsilon)$ и сдвигов центра мёссбауэровского спектра $P(\delta)$), а для модельной расшифровки мёссбауэровских спектров использовалась программа SPECTR [8]. Когда эффект поглощения превышал 5–6%, корректировка экспериментального спектра на влияние толщины образца при поглощении гамма-квантов проводилась по методу, описанному в [9].

Рентгенографические исследования образца мультиферроика $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ при комнатной температуре показали, что он является однофазным с ромбической структурой и параметрами $a = 5.596$, $b = 5.619$ и $c = 3.902$ Å (в соответствии с данными [7]).

На рис. 1 приводятся мёссбауэровские спектры исследуемого образца при 87 К и комнатной температуре и результаты их обработки по программе DISTRI. Как видно из рис. 1a и b, линии мёссбауэровского спектра оказываются узкими и имеют симметричную форму. С помощью программы DISTRI из мёссбауэровских спектров были восстановлены функции распределения магнитных сверхтонких полей $P(H)$ (рис. 1c и d). Согласно данным ЯМР [7] ПСМС в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ отсутствует. Функции $P(H)$, представленные на рис. 1c и d, имеют форму, характерную для однородной спиновой структуры, и совпадают с распределениями СТП, полученными методом ЯМР для $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ [7]. Соответствующее максимуму в распределении $P(H)$ при 87 К СТП на ядрах ^{57}Fe равно $H = 543.6 \pm 0.2$ кЭ, а при комнатной температуре $H = 497.5 \pm 0.2$ кЭ. Заметим, что среднее СТП на ядрах ^{57}Fe при 87 К в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ увеличилось по сравнению с $BiFeO_3$ на 3 кЭ. Ширина распределений резонансных частот спектра ЯМР $\Delta\nu$ для соединения $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ при 77 К составляет $\Delta\nu = 0.85$ МГц или 6.2 кЭ [7]. Распределение СТП $P(H)$, восстановленное из мёссбауэровских спектров для $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ при 87 К (рис. 1c), имеет ширину $\Delta P(H) = 6.5$ кЭ. Форма и диапазон распределения полей $P(H)$, восстановленные из мёссбауэровского спектра, совпадают с формой и диапазоном спектра ЯМР на ядрах ^{57}Fe для $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ [7].

Для уточнения значений параметров сверхтонких взаимодействий была проведена модельная обработка мёссбауэровских спектров по программе SPECTR. Она показала, что спектры хорошо описываются одним секстетом, соответствующим одному состоянию ионов железа. Сдвиги δ центра мёссбауэровского спектра в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ равны $\delta = 0.39 \pm 0.01$ мм/с при комнатной температуре и $\delta = 0.50 \pm 0.01$ мм/с при 87 К. Значение сдвига центра мёссбауэровского спектра при комнатной температуре соответствует трехвалентному состоянию ионов железа в октаэдрических кислородных позициях.

На рис. 2 приводится температурная зависимость ширины мёссбауэровских спектров, измеренной на

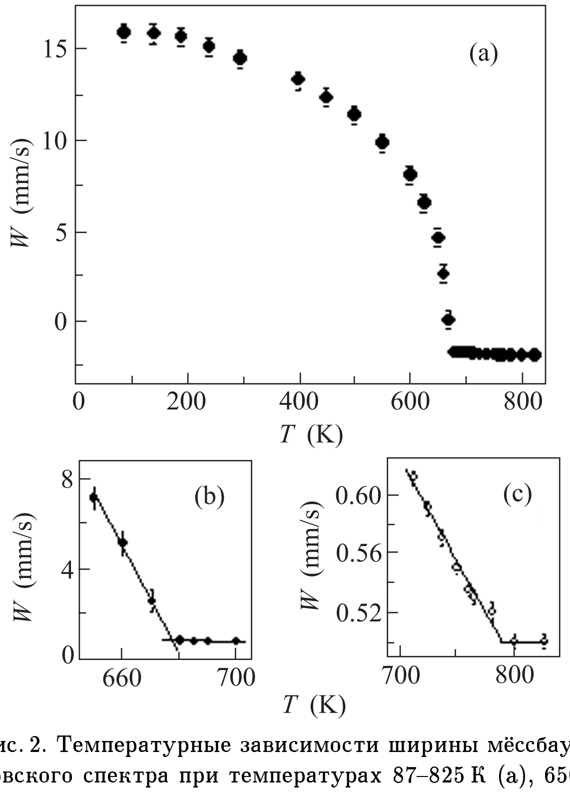

Рис. 2. Температурные зависимости ширины мёссбауэровского спектра при температурах 87–825 К (a), 650–700 К (b) и 715–825 К (c)

полувысоте линии спектра (рассчитанной от максимума поглощения). Как видно из рис. 2 в области температур 650–850 К наблюдаются аномалии в температурной зависимости ширины W. Этот эффект при 677 ± 3 К (рис. 2b) обусловлен магнитным переходом из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. При переходе из парамагнитной в антиферромагнитную фазу ширина спектра W в области температуры Нееля T_N начитает резко увеличиваться за счет усиливающегося магнитного вклада. В области температур 760–825 К при уменьшении температуры обнаружен быстрый рост ширины W мёссбауэровского спектра при 773 ± 3 К (рис. 2c). В соответствии с результатами рентгенографии, магнитных и диэлектрических измерений в соединении $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ в области температур 770–780 К наблюдается переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу (см., например, [1, 10]). Таким образом, аномалия в температурной зависимости ширины спектра при 773 ± 3 К обусловлена сегнетоэлектрическим переходом с температурой Кюри $T_C = 773 \pm 3$ К. По сравнению с $BiFeO_3$ [1] замещение ионов Bi^{3+} на La^{3+} в количестве 0.2 мол.% уменьшает температуру сегнето/параэлектрического перехода T_C почти на 350 К. Заметим, что для $BiFeO_3$ ниже T_C существует ромбоэдрическая, а для $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ – ромбическая структура [7].

На рис. 3 приведены мёссбауэровские спектры исследуемого образца при температурах 680 К (a) (выше температуры Нееля) и 825 К (b) (выше температуры Кюри), а также восстановленные функции распределения сдвигов центра мёссбауэровского спектра $P_{CS}(\delta)$ (c) и квадрупольных сдвигов $P(\varepsilon)$ (d). Видно, что спектр, измеренный при 680 К, имеет форму дублета (ширина спектра $W = 0.72$ мм/с). Спектр же, измеренный при 825 К, представляет собой уширенную одиночную линию с шириной $W = 0.54$ мм/с (при ширине источника 0.22 мм/с). Возникает вопрос о том, является ли этот спектр уширенным синглетом или дублетом с малым квадрупольным расщеплением. Для ответа на этот вопрос нами была восстановлена функция распределения сдвигов мёссбауэровских спектров $P_{CS}(\delta)$ (рис. 3c), которая позволяет получить распределение $P_{CS}(\delta)$ для всех синглетов, присутствующих в спектре, в широком диапазоне скоростей. Пара синглетов равной интенсивности, симметрично расположенных на шкале скоростей относительно их центра тяжести, соответствует одному дублету. Из распределения $P_{CS}(\delta)$ мы определяем наличие и количество таких пар синглетов и, следовательно, наличие и количество именно дублетов. В нашем эксперименте расстояние между пиками на $P_{CS}(\delta)$ соответствует квадрупольному расщеплению Q_S для дублета, где $Q_S = 2\varepsilon$. При этом ε – это измеренная величина квадрупольного сдвига, соответствующая значению ε в максимуме интенсивности распределений квадрупольных сдвигов $P(\varepsilon)$ для дублета на рис. 3d. Из рис. 3c определяется сдвиг центра мёссбауэровского спектра δ как центр тяжести двух синглетов в распределении $P_{CS}(\delta)$. Величина этого сдвига совпадает со значением δ для дуб-

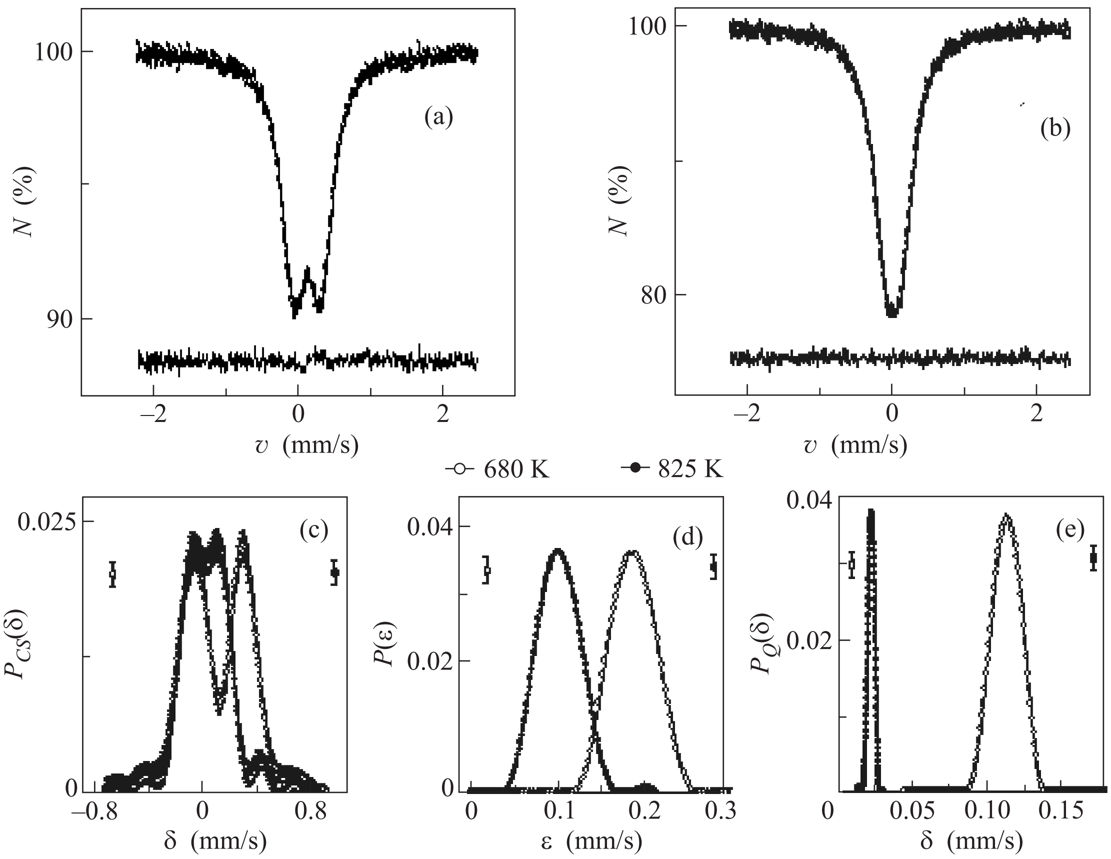

Рис. 3. Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ при 680 К (a) и 825 К (b) (экспериментальные точки). Сплошные линии – результаты обработки по программе DISTRI. Линии под мёссбауэровскими спектрами – разность между экспериментальными спектрами и восстановленными функциями распределений квадрупольных сдвигов. Восстановленные функции распределения сдвигов центра мёссбауэровского спектра $P_{CS}(\delta)$ (c), квадрупольных сдвигов дублетов $P(\varepsilon)$ (d) и сдвигов центра тяжести дублетов $P_Q(\delta)$ (e)

лета, полученным из распределения $P_Q(\delta)$ (рис. 3e). Таким образом, анализ функций $P_{CS}(\delta)$ (рис. 3c) показал, что мёссбауэровские спектры при 680 и 825 К состоят из квадрупольного дублета с различным расщеплением. Из функции распределения квадрупольных сдвигов $P(\varepsilon)$ (рис. 3d) наглядно видно их резкое уменьшение (почти в два раза) при переходе через $T_{\rm C}$. Появление малого квадрупольного расщепления $Q_S = 2\varepsilon = 0.2$ мм/с при 825 К в параэлектрической фазе обусловлено локальными искажениями кубической решетки за счет отличия ионных радиусов лантана ($R(\mathrm{La}^{3+}) = 1.36$ Å) и висмута ($R(\mathrm{Bi}^{3+}) = 1.45$ Å) при кислородном окружении $N = 12$ [11].

На рис. 4 представлены температурные зависимости магнитных сверхтонких полей H (a), квадрупольных сдвигов ε (b) и сдвигов центра мёссбауэровского спектра δ (c). На рис. 4a приведена экспериментальная температурная зависимость $H(T)$ для трехвалентных ионов железа, которая близка к идеальной функции Бриллюэна для спина $S = 5/2$ и $T_{\rm N} = 677 \pm 3$ К.

Как видно из рис. 4b, в области температур 650–850 К наблюдаются аномалии в температурной зависимости квадрупольных сдвигов ε. При уменьшении температуры в области 760–825 К обнаружен быстрый рост квадрупольного сдвига при 768 ± 5 К, а в области $T_{\rm N}$ значения ε резко уменьшаются (почти до нуля). Температуры Нееля ($T_{\rm N}$) и Кюри ($T_{\rm C}$), определенные из температурных зависимостей ширины линии спектра и сверхтонких параметров (H и ε), в пределах ошибки совпадают. Таким образом, замещение ионов Bi^{3+} на La^{3+} в количестве 0.2 мол.% увеличивает температуру Нееля на 37 К и уменьшает температуру Кюри на 350 К по сравнению с $BiFeO_3$.

На рис. 4c представлена температурная зависимость $\delta(T)$ сдвигов центра (СЦ мёссбауэровских спектров в области температур 87–850 К (в виде экспериментальных точек). Как известно, сдвиг центра мёссбауэровского спектра содержит два вклада: $\delta = \delta_I + C_{\rm D}$, где δ_I – изомерный сдвиг, пропорциональный плотности s-электронов на ядрах Fe, $C_{\rm D}$ – допплеровский сдвиг второго порядка, который свя-

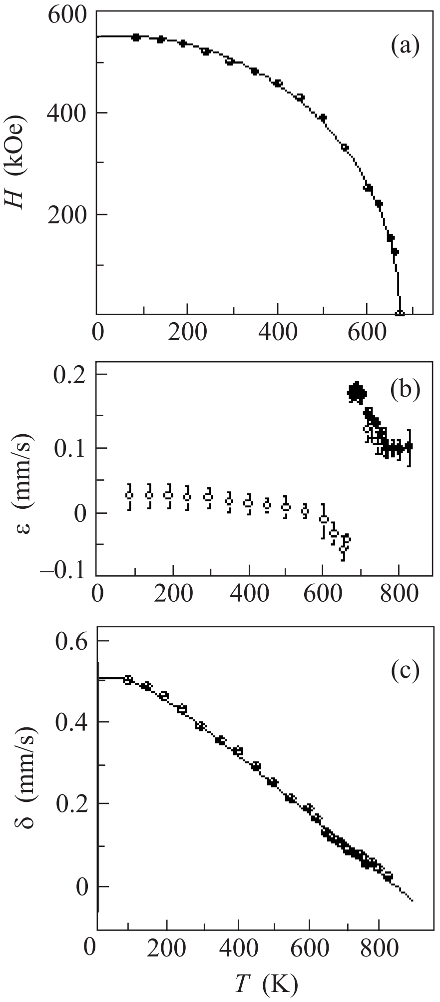

Рис. 4. Температурные зависимости сверхтонких полей H (экспериментальные точки и рассчитанная функция Бриллюэна для спина иона Fe^{3+} $S = 5/2$) (a), квадрупольных сдвигов ε (данные из восстановленных распределений квадрупольных сдвигов ε по программе DISTRI, черные точки – результаты модельной обработки спектров по программе SPECTR) (b) и сдвигов центра мёссбауэровского спектра δ (экспериментальные точки и рассчитанная линия для дебаевской модели) (c)

зан со среднеквадратичным смещением атомов и поэтому сильно зависит от температуры [12]. Предполагая, что в первом приближении фононный спектр описывается дебаевской моделью и принимая во внимание тот факт, что температурной зависимостью изомерного сдвига δ_I можно пренебречь [13], из температурной зависимости СЦ мёссбауэровского спектра мы определили температуру Дебая $\Theta = 431 \pm 12$ K, в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$, имеющем ромбическую структуру. На рис. 4c сплошной линией представлена кривая, рассчитанная по дебаевской модели колебательного спектра резонансных ядер с учетом линейной зависимости СЦ δ от температуры. В перовските $BiFeO_3$ с ромбоэдрической структурой температура Дебая $\Theta = 340 \pm 10$ K [14]. Рост температуры Дебая при замещении ионов Bi на трехвалентные ионы La обусловлен изменением типа кристаллической структуры и, следовательно, ростом средней частоты колебаний фононов в поликристаллическом образце $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$.

Таким образом, как показали рентгенографические измерения, описанные в данной работе, при замещении ионов висмута на ионы лантана в мультиферроике $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ присущая $BiFeO_3$ ромбоэдрическая кристаллическая структура изменяется на ромбическую. При исследовании этого мультиферроика методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружено, что в нем отсутствует ПСМС и наблюдается однородная антиферромагнитная структура. Ионы Fe находятся в трехвалентном состоянии. Из температурных зависимостей ширины линии спектров и параметров сверхтонких взаимодействий определены температуры магнитного перехода ($T_N = 677 \pm 3$ K) и сегнетоэлектрического перехода ($T_C = 773 \pm 3$ K), а также температура Дебая ($\Theta = 431 \pm 12$ K) для мультиферроика $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$. Обнаружено, что T_N и Θ значительно увеличились, в то время как T_C уменьшилась по сравнению с $BiFeO_3$. Изменения значений температур переходов и температуры Дебая при замещении ионов висмута на лантан в количестве 0.2 мол.% обусловлены изменением ромбоэдрической решетки в $BiFeO_3$ на ромбическую в $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 09-02-00072).

1. Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов, *Сегнетомагнетики*, М.: Наука, 1982, 223 с.
2. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
3. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, УФН **174**, 465 (2004).
4. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich et al., Europhys. Letter **50**, 547 (2000).
5. В. С. Покатилов, А. С. Сигов, А. О. Коновалова, Известия РАН, серия Физическая **74**, 377 (2010).
6. В. С. Покатилов, А. С. Сигов, ЖЭТФ **137**, 498 (2010).
7. А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич, А. А. Буш, ФТТ **45**, 134 (2003).
8. В. С. Русаков, *Мёссбауэровская спектроскопия локально-неоднородных систем*, Алматы, 2000, 430 с.
9. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **82**, 573 (2005).
10. Ю. Е. Рогинская и др., Кристаллография **8**, 610 (1963).
11. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
12. J. Cieslak et al., J. Phys. Condens. Matter. **17**, 6889 (2005).
13. K. N. Shrivastava, Hyperfine Interact. **24–26**, 817 (1985).
14. C. Blaauw et al., J. Phys. C.: Solid State Phys. **6**, 1422 (1973).