

ПРОСТРАНСТВЕННО-МОДУЛИРОВАННАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В BiFeO_3 ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ЯМР НА ЯДРАХ ^{57}Fe

А.В.Залесский¹⁾, А.К.Звездин⁺, А.А.Фролов, А.А.Буш*

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН
117333 Москва, Россия

⁺Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия

* Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
117454 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2000 г.

В интервале температур 77 – 304 К исследованы спектры спинового эха в локальных магнитных полях на ядрах ^{57}Fe в сегнетоэлектрике-антиферромагнетике BiFeO_3 . Анализ формы линии подтвердил существование в BiFeO_3 пространственно-модулированной несоразмерной циклоидной спиновой структуры и позволил воспроизвести реальное распределение спинов по длине циклоиды, которое оказалось существенно ангармоническим. Модулированная структура стабильна во всем исследованном интервале температур. С повышением температуры циклоидная волна становится более гармонической.

PACS: 75.25.+z, 76.60.Lz

Соединение BiFeO_3 принадлежит к классу так называемых сегнетомагнетиков, то есть веществ с одновременным электрическим дипольным и магнитным спиновым упорядочением. После открытия сегнетомагнетиков в 1960–1962 гг. их свойства интенсивно изучались в последующие годы (см., например, монографию [1], где дается обзор работ по сегнетомагнетикам, опубликованных до 1980 г.). Установлено, что BiFeO_3 имеет ромбоэдрически искаженную перовскитоподобную структуру (пр. гр. $R3c$) [2] с бимолекулярной элементарной ячейкой, в которой ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} смещены вдоль оси третьего порядка таким образом, что возникает электрическая поляризация (температура Кюри по данным [3] $T_C \approx 1118$ К). Параметры элементарной ромбоэдрической ячейки BiFeO_3 при комнатной температуре следующие: $a = 3.96 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 28'$, в гексагональной установке $a_{\text{hex}} = 5.5876$, $c_{\text{hex}} = 13.876 \text{ \AA}$ [2]. Согласно первым нейтронографическим исследованиям [4], ниже температуры Нееля $T_N \approx 653$ К BiFeO_3 является антиферромагнетиком со спиновым упорядочением G -типа, что означает, что каждый магнитный ион Fe^{3+} окружен шестью соседними ионами Fe^{3+} со спинами, антипараллельными спину центрального иона. Впоследствии для исследования магнитной структуры BiFeO_3 был применен более прецизионный “времяпролетный” дифрактометр с высоким разрешением [5]. По наблюдавшимся расщеплениям магнитных дифракционных максимумов было сделано заключение о наличии в BiFeO_3 магнитной циклоидной спирали с большим периодом $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$, несоразмерным периоду кристаллической решетки. Согласно [5], магнитные моменты ионов Fe^{3+} , сохраняя локально взаимную антиферромагнитную

¹⁾ e-mail: nmr@ns.crys.ras.ru.

ориентацию G -типа, поворачиваются вдоль распространения такой модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. Волновой вектор \mathbf{q} такой циклоиды перпендикулярен оси третьего порядка (оси c) и лежит в плоскости поворота спинов. По данным [6], циклоидная спираль сохраняется вплоть до T_N .

Возможность возникновения такой казалось бы необычной для слабо искаженных перовскитов магнитной спирали была обоснована теоретически в [7, 8] на основе феноменологического рассмотрения симметрии кристаллической структуры ViFeO_3 , допускающей наличие в термодинамическом потенциале инварианта типа Лифшица. Минимизация такого потенциала приводит к возможности появления пространственно-модулированной спиновой структуры, обнаруженной экспериментально в [5]. Из соображений сохранения оси третьего порядка в группе $R3c$ вектор \mathbf{q} должен принадлежать звезде волновых векторов. Таким образом макроскопически магнитную структуру кристалла ViFeO_3 можно рассматривать как суперпозицию вкладов от трех пар физически эквивалентных лучей наподобие тому, как это происходит при разбиении кристалла на домены при охлаждении через точку Кюри.

Изменение угла θ между вектором антиферромагнетизма \mathbf{L} и осью c вдоль направления распространения циклоиды (оси x) имеет вид [7]

$$\cos \theta(x) = sn \left(\pm \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right), \quad (1)$$

где $sn(x, m)$ – эллиптическая функция Якоби, m – ее параметр, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Период пространственно-модулированной волны λ следующим образом связан с энергетическими константами термодинамического потенциала, с так называемой обменной жесткостью A и с константой анизотропии K_u , характеризующей энергию одноосной магнитной анизотропии $K_u \sin^2 \theta$ [7]:

$$\lambda = 4(A/K_u)^{1/2} K(m)m^{1/2}. \quad (2)$$

До сих пор отсутствовали экспериментальные подтверждения существования в ViFeO_3 спин-модулированной структуры, которые были бы получены с помощью других, помимо нейтрон-дифракционных, прямых альтернативных микроскопических методов. Косвенным экспериментальным подтверждением существования спиральной структуры считается тот факт, что ViFeO_3 не обнаруживает линейного магнитоэлектрического эффекта [8], хотя кристаллическая симметрия “разрешает” его существование. Отсутствие указанного эффекта было объяснено в [8] наличием циклоидной структуры.

Информацию о свойствах модулированной структуры можно получить из спектров ЯМР в локальных магнитных полях. Такая возможность связана с тем, что зависимость $L(\theta)$ должна приводить к определенной модификации формы линии ЯМР, наблюдающейся в отсутствие таковой зависимости. Сведения о работах по ЯМР в ViFeO_3 в литературе отсутствуют, что и послужило поводом для проведения данного исследования.

Попытка обнаружить сигнал ЯМР в ViFeO_3 с естественным содержанием изотопа ^{57}Fe (2.19%) оказалась безуспешной. Поэтому по обычной керамической технологии был изготовлен образец с обогащением по изотопу ^{57}Fe до 95.43%. Рентгеновский анализ показал, что состав образца соответствует перовскитоподобной фазе ViFeO_3

с параметрами ромбоэдрической ячейки $a = 3.960(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 56(3)'$, что совпадает с литературными данными. ЯМР наблюдался в нулевом поле с помощью импульсного радиоспектрометра путем регистрации амплитуды сигнала ядерного спинового эха при протяжке по частоте. Применялись импульсы длительностью 8–10 мкс, позволявшие возбуждать частотную полосу порядка 0.1 МГц. Задержка между импульсами выбиралась минимальной, чтобы свести к минимуму возможное влияние спектрального распределения времен спин-спиновой релаксации на амплитуду эха.

Первые результаты исследования спектра при единственной температуре (77 К) опубликованы нами в [9, 10]. Там же проведен теоретический анализ формы линии ЯМР применительно к BiFeO_3 .

В настоящем сообщении мы приводим результаты дальнейшего исследования ЯМР в BiFeO_3 в широком интервале температур от азотной до комнатной. Промежуточные температуры создавались продувкой азота с автоматической стабилизацией температуры с точностью $\pm 0.15 \text{ К}$.

На рис.1 приведены спектры спинового эха от ядер ^{57}Fe для двух крайних температур в этом интервале: 77 и 304 К. При всех температурах спектр занимает некоторую частотную полосу и состоит из двух краевых пиков разной высоты с характерным провалом между ними. Спектры такого вида характерны для случаев, когда по тем или иным причинам в образце возникает пространственное распределение частот, например для спектров ЯКР и ЯМР в несоразмерных фазах в диэлектриках [11], в системе CuGeO_3 со спин-пайерлсовским переходом [12], а также для ЯМР в доменных границах [13].

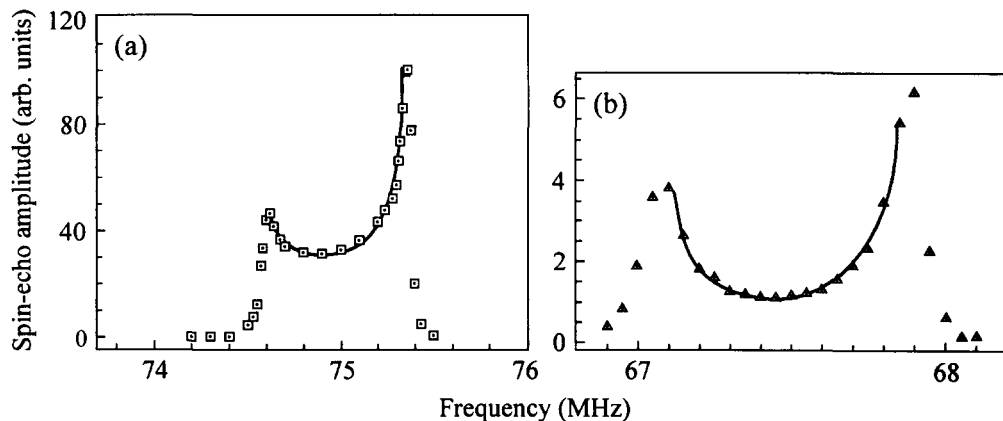


Рис.1. Спектры спинового эха от ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 при 77 (а) и 304 К (б). Сплошные линии – результат наилучшей подгонки профиля линии с помощью формулы (3): $m = 0.83$ (а) и $m = 0.48$ (б). Для удобства сравнения интенсивностей спектров при 304 и 77 К амплитуда высокочастотного пика при 77 К принята за 100

Как показано нами в [9, 10], формула, описывающая форму линии ЯМР поглощения в BiFeO_3 (в приближении δ -функции) имеет вид

$$P(\nu) \sim \{(\nu_{\parallel} - \nu)^{1/2}(\nu - \nu_{\perp})^{1/2}[1/m - (\nu - \nu_{\perp})/\delta\nu]^{1/2}\}^{-1}, \quad (3)$$

где ν – текущая частота, ν_{\parallel} и ν_{\perp} – частоты ЯМР, отвечающие $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$ ($\theta = 0$) и $\mathbf{L} \perp \mathbf{c}$ ($\theta = \pi/2$), соответственно, $\delta\nu = \nu_{\parallel} - \nu_{\perp}$ – разность частот, возникающая вследствие

анизотропного вклада в локальное поле на ядрах ^{57}Fe H_n за счет поворота спинов от $\theta = 0$ к $\theta = \pi/2$, m – параметр эллиптической функции Якоби, входящий в (1). Функция $P(\nu)$ определена в интервале $\nu_{\perp} < \nu < \nu_{\parallel}$ и равна нулю при любых других значениях ν .

Следует заметить, что формула (3) не учитывает конечность локальной ширины линии и, строго говоря, справедлива для описания формы линии при наблюдении ЯМР в стационарном режиме, когда релаксационными процессами можно пренебречь. Однако на данном этапе в качестве первого приближения мы ограничимся этим простейшим описанием экспериментального профиля линии.

Из (3) следует, что при $m \rightarrow 0$ спектр приобретает симметричную форму с двумя краевыми пиками равной интенсивности и минимумом посередине между ν_{\perp} и ν_{\parallel} (спины распределены по гармонической циклоиде). В то же время, когда $m \rightarrow 1$, распределение становится все более ангармоническим, при этом отношение высоты высокочастотного пика при ν_{\parallel} к высоте низкочастотного пика при ν_{\perp} должно увеличиваться, а минимум в области “провала” смещается в сторону ν_{\perp} . Видно, что спектры на рис.1 отвечают ангармоническому пространственному распределению спинов, что ранее не было известно. Подгонка профиля линии с помощью формулы (3) показала, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при $m \approx 0.83$ и $m \approx 0.48$ для температур 77 и 304 К, соответственно. Из сопоставления этих данных следует вывод о том, что с ростом температуры циклоидное спиновое распределение становится более гармоническим.

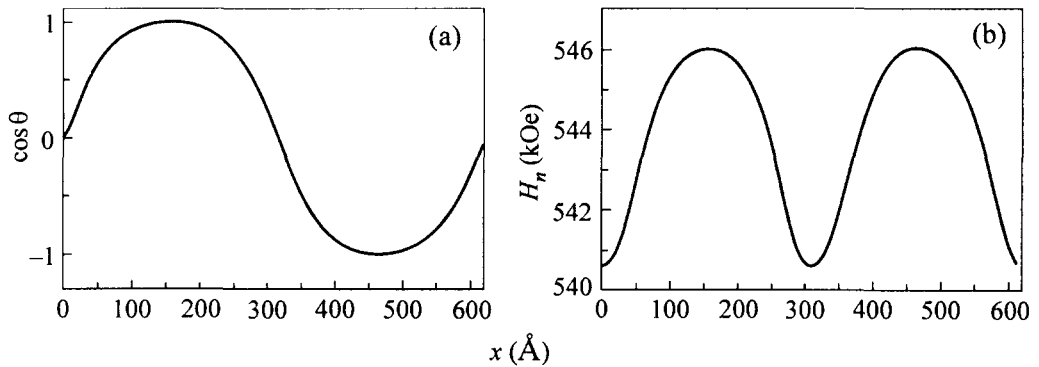


Рис.2. а) Зависимость $\cos \theta$ от координаты x вдоль направления распространения циклоидной волны, иллюстрирующая солитонный характер спиновой структуры. б) Зависимость величины локального поля H_n на ядрах ^{57}Fe от той же координаты, иллюстрирующая причину асимметрии пиков поглощения в спектре ЯМР. Координата x всюду отсчитывается от точки $\theta = \pi/2$; период выбран равным значению $\lambda = 620 \text{ \AA}$, определенному в [5]; $T = 77 \text{ K}$

Ангармоничность и солитоноподобный характер пространственной спиновой модуляции проиллюстрированы на рис.2а, где изображена зависимость (1) для случая $m = 0.83$ (77 К), а в качестве периода циклоиды взято значение $\lambda = 620 \text{ \AA}$, известное из нейтрон-дифракционных исследований [5]. На рис.2б для той же температуры показана зависимость локального поля $H_n = (2\pi/\gamma)\nu$ на ядрах ^{57}Fe от координаты x вдоль периода магнитной циклоиды, построенная с учетом того, что анизотропия локального поля H_n для одноосного кристалла описывается формулой $H_n(\theta) = (H_n)_{\parallel} \cos^2 \theta + (H_n)_{\perp} \sin^2 \theta$, где угол θ связан с координатой x согласно (1) (гиромангнитное отношение для ядер ^{57}Fe равно $\gamma/2\pi = 0.138 \text{ МГц/кЭ}$). График на-

глядно демонстрирует причину асимметричности спектра ЯМР: плотность распределения H_n на ядрах по координате x , обратно пропорциональная производной dH_n/dx , в области высокочастотного пика выше, чем в области низкочастотного. Анизотропия локального поля при 77 К равна 5.43 кЭ ($\delta\nu = 0.75$ МГц), что составляет почти точно 1% от величины суммарного поля на ядре. Эта величина сопоставима с анизотропией $\delta\nu \approx 0.5$ МГц, наблюдающейся при переориентации спинов в доменах [14] и в доменных границах [13] редкоземельных ортоферритов.

В таблице приведены значения частот ν_{\perp} , ν_{\parallel} и анизотропии $\delta\nu$ для различных температур. В пределах погрешности измерения величину $\delta\nu$ в исследованном интервале температур можно считать постоянной. Частоты ν_{\perp} и ν_{\parallel} в одинаковой степени понижаются при воздействии температуры пропорционально падению магнитного момента иона Fe^{3+} .

$T, K \pm 0.15$	$\nu_{\perp}, \text{МГц} \pm 0.01$	$\nu_{\parallel}, \text{МГц} \pm 0.01$	$\delta\nu, \text{МГц} \pm 0.02$
77	74.60	75.35	0.75
130	73.75	74.50	0.75
160	73.18	73.90	0.72
180	72.54	73.30	0.76
210	71.68	72.47	0.79
240	70.40	71.20	0.80
260	69.35	70.15	0.80
296	67.70	68.47	0.77
304	67.08	67.88	0.80

Формула (2) позволяет оценить константу одноосной анизотропии K_u по определенной из спектров величине параметра m . Полагая $m = 0.48$ (комнатная температура), $K(0.48) = 1.84$, $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$ [5] и, оценивая обменную жесткость как $A \approx (3/2)(k_B T_N / a_{Fe-Fe}) \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ ($T_N = 653 \text{ К}$, межатомное расстояние $a_{Fe-Fe} = 4 \text{ \AA}$ [2]), из (2) получаем $K_u \approx 2 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 98-02-16842 и # 98-02-17197).

1. Ю.Н.Веневцев, В.В.Гагулин, В.Н.Любимов, *Сегнетомагнетики*, М.: Наука, 1982.
2. J.M.Moreau, C.Michel, R.Gersdon, and W.J.James, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1315 (1971).
3. J.D.Bucci, B.K.Roberston, and W.J.James, *J. Appl. Cryst.* **5**, 187 (1972).
4. S.V.Kiselev, R.P.Ozerov, and G.S.Zhdanov, *Soviet Phys. Dokl.* **7**, 712 (1963).
5. I.Sosnovska, T.Peterlin-Neumaier, and E.Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
6. I.Sosnovska, M.Loewenhaupt, W.I.F.David et al., *Physica* **B180-181**, 117 (1992).
7. I.Sosnovska and A.K.Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 167 (1995).
8. Ю.Ф.Попов, А.К.Звездин, Г.П.Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
9. A.A.Bush, A.A.Frolov, V.S.Pokatilov et al., in *Proc. of Moscow Intern. Symposium on Magnetism*, Moscow, Russia, 1999, p.121.
10. A.V.Zalessky, A.A.Frolov, T.A.Khimich et al., *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
11. I.P.Alexandrova, in *Incommensurate Phases in Dielectrics*, Eds. R.Blinic and A.P.Levanyuk, North-Holland, Amsterdam, 1986, p.277.
12. M.Horvatic, C.Berthier, Y.Fagot-Revurat et al., *Physica* **B246-247**, 22 (1998).
13. A.V.Zalesskii, A.K.Zvezdin, I.S.Zheludev et al., *Phys. Status Solidi* **B73**, 317 (1976).
14. А.С.Карначев, Ю.И.Клечин, Н.М.Ковтун и др., *ЖЭТФ* **78**, 1176 (1980).