

Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии

В. С. Русаков¹⁾, В. С. Покатилов⁺, А. С. Сигов⁺, М. Е. Мацнев, Т. В. Губайдулина

МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁺Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 117454 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2014 г.

После переработки 1 сентября 2014 г.

Рассматриваются методы диагностики пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа в мультиферроиках, основанные на ядерном магнитном резонансе (ЯМР) и мессбауэровской спектроскопии (МС). Установлено, что с помощью мессбауэровской спектроскопии можно определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа с не меньшей точностью, чем с помощью ЯМР, обладающего большим разрешением. Методы МС, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получить дополнительную информацию об особенностях ПСМС.

DOI: 10.7868/S0370274X14190096

Введение. В настоящее время при исследовании мультиферроиков приобретают большое значение методы, которые позволяют диагностировать и исследовать пространственные спин-модулированные структуры (ПСМС). Такими методами наряду с дифракцией нейтронов [1–3] являются ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [4–7] и мессбауэровская спектроскопия (МС) [8–14]. В то же время экспериментальные данные по параметрам сверхтонкого взаимодействия и по степени ангармоничности спиновой волны, полученные различными методами, достаточно противоречивы.

Целью данной работы является дальнейшее развитие методов ЯМР и МС для диагностики и изучения ПСМС циклоидного типа в мультиферроиках на примере BiFeO_3 .

Феррит висмута BiFeO_3 является мультиферроиком, обладающим ферроэлектрическими и антиферромагнитными свойствами. Он имеет высокие температуру Нееля (643 К) и ферроэлектрическую температуру Кюри (1103 К). Благодаря исключительным особенностям своих физических свойств BiFeO_3 вызывает к себе повышенный интерес во многих областях науки и техники (см., например, [15]).

Методами “времяпролетной” магнитной нейтронографии высокого разрешения [1] установлено, что в BiFeO_3 наблюдается ПСМС циклоидного типа с

большим периодом ($\lambda \cong 620 \text{ \AA}$). Этот период не соразмерен периоду кристаллической решетки [1]. В последней магнитные моменты атомов Fe (μ_{Fe}), антиферромагнитно упорядоченные по G -типу, вращаются вдоль направления распространения волны в плоскости, содержащей гексагональную ось симметрии ромбоэдрической ячейки феррита. Позднее существование ПСМС в BiFeO_3 было теоретически обосновано в работах [16, 17]. В них было показано, что пространственная зависимость угла ϑ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии описывается эллиптической sn -функцией Якоби.

Экспериментальная часть. Исследования методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии выполнялись на образце BiFeO_3 с относительным содержанием стабильного изотопа ^{57}Fe в количестве 10%. Поликристаллический образец BiFeO_3 был приготовлен на воздухе методом твердотельной керамической технологии, подробно описанным в работе [7]. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование однофазного образца с параметрами ромбоэдрической ячейки (пространственная группа $R3c$) $a = 3.963 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.43^\circ$.

Измерения спектра ЯМР были выполнены методом импульсного ядерного спинового эха на ядрах ^{57}Fe при температуре 4.2 К на спектрометре, позволяющем проводить измерения в магнитоупорядоченных веществах в широкой области частот. Условия проведения таких измерений подробно изложены в

¹⁾e-mail: rusakov@phys.msu.ru

работе [7]. Амплитуда эха возбуждалась двумя высокочастотными (ВЧ) импульсами с временной последовательностью t_1-t-t_2 , где t_1 и t_2 – длительности ВЧ-импульсов, а t – временной интервал (задержка) между ними. В эксперименте значения t_1 , t_2 и t варьировались в широких пределах. Спектр был измерен с учетом частотной зависимости времени поперечной релаксации и коэффициента усиления. При этом учитывалось влияние коэффициента усиления сигнала эха на амплитуды эха в зависимости от амплитуды высокочастотного возбуждения эха.

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Измерения проводились при температуре 4.85 К в криостате замкнутого цикла SHI-850-5.

Для обработки и анализа мессбауэровских и ЯМР-спектров были использованы методы учета спин-спиновой релаксации, восстановления распределений сверхтонких параметров и расшифровки спектров в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа, реализованные в программе SpectrRelax [18].

Результаты и их обсуждение. *Распределение сверхтонкого магнитного поля.* Спектр ЯМР на ядрах ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 измерялся по точкам в области частот 74–76 МГц. На рис. 1 представлен спектр, полученный при возбуждении сигнала эха последовательностью ВЧ-импульсов ($t_1 = 10.4$ мкс) – ($t = 100$ мкс) – ($t_2 = 22.6$ мкс). При этом амплитуда ВЧ магнитного поля, $h_1 = 3.0$ Э, соответствовала максимуму сигнала эха, т.е. углу поворота ядерной индукции $2\pi/3$.

Экспериментальный спектр A_{exp} , который, по существу, является распределением по резонансным частотам или сверхтонкому магнитному полю, имеет вид, характерный для ПСМС циклоидного типа, наблюдавшийся в работах [4–7]. Он состоит из двух острых пиков разной интенсивности и плато между ними (рис. 1). Максимум первого пика расположен при резонансной частоте $\nu_1 \cong 74.90$ МГц, а максимум второго – при частоте $\nu_2 \cong 75.56$ МГц, что отвечает значениям сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe $H_n^{(1)} \cong 542.2$ кЭ и $H_n^{(2)} \cong 546.9$ кЭ соответственно.

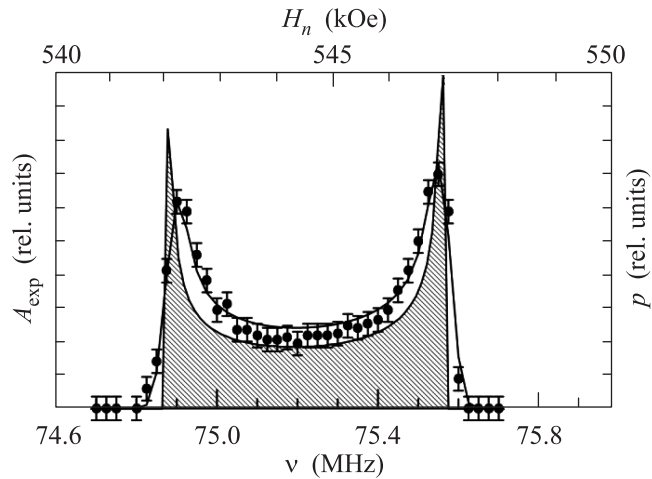


Рис. 1. Спектр ЯМР на ядрах ^{57}Fe в BiFeO_3 , полученный при 4.2 К, и результат его обработки в рамках модели ПСМС циклоидного типа: точки – экспериментальный спектр; сплошная линия – огибающая спектра, рассчитанная в рамках модели ПСМС циклоидного типа; сплошная линия с заштрихованной областью – рассчитанное распределение частот, соответствующее той же модели

Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 , измеренный при 4.85 К, представлен на рис. 2а. Как мы видим, спектр обладает теми же особенностями, что и наблюдавшиеся в работах [10–14] в спектрах, полученных при температурах ниже температуры Нееля: асимметрией зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями. Такие особенности спектра связывались авторами [12, 13] с существованием в BiFeO_3 пространственной спин-модулированной структуры и объяснялись зависимостями квадрупольного смещения ϵ резонансных линий и сверхтонких магнитных полей H_n в парциальных спектрах от ориентации локальных магнитных моментов атомов железа относительно главной оси тензора градиента электрического поля.

Характер асимметрии спектра (шестая линия менее интенсивна, чем первая, а пятая более интенсивна, чем вторая; см. рис. 2а) указывает на то, что между ϵ и H_n существует положительная корреляция. Предполагая наличие линейной корреляции между всеми сверхтонкими параметрами спектра, сдвигом мессбауэровской линии δ , квадрупольным смещением ϵ и полем H_n , мы восстановили распределение сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ из мессбауэровского спектра методом, подробно описанным в [19]. На рис. 2б видно, что восстановленное распределение имеет худшее разрешение, чем спектр ЯМР

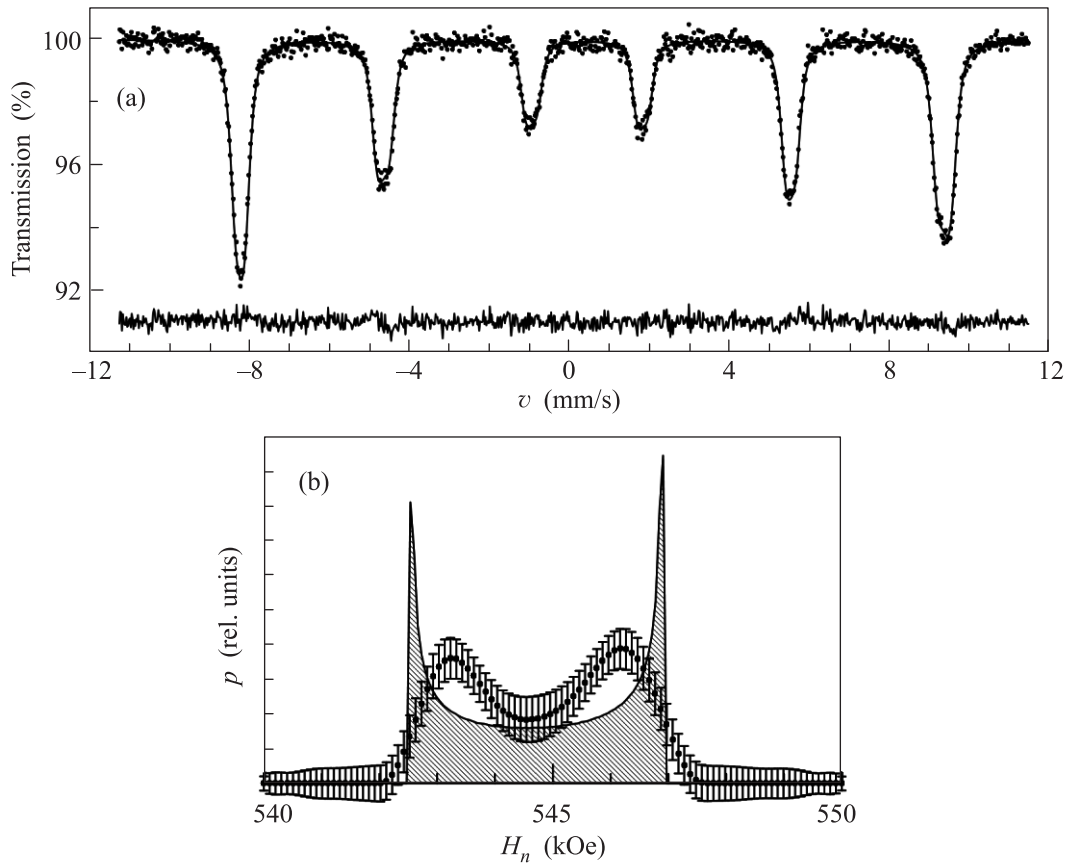


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 (а), а также результаты его обработки методом восстановления распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$ и в рамках модели ПСМС циклоидного типа (б): точки – результат восстановления распределения $p(H_n)$; сплошная линия с заштрихованной областью – распределение $p(H_n)$, рассчитанное в рамках модели ПСМС циклоидного типа

(см. рис. 1). Однако в нем также наблюдаются два четко выраженных несколько отличающихся по величине локальных максимума в области значений сверхтонкого магнитного поля $H_n^{(1)} = 543.8 \pm 0.2$ кЭ и $H_n^{(2)} = 546.6 \pm 0.2$ кЭ. Этим локальным максимумам соответствуют сдвиги $\delta^{(1)} = 0.504 \pm 0.002$ мм/с, $\delta^{(2)} = 0.505 \pm 0.002$ мм/с и квадрупольные смещения $\varepsilon^{(1)} = -0.08 \pm 0.03$ мм/с, $\varepsilon^{(2)} = 0.20 \pm 0.02$ мм/с.

Заметим, что сдвиги линий $\delta^{(1)}$ и $\delta^{(2)}$ практически совпадают, а квадрупольное смещение $\varepsilon^{(1)}$ примерно в два раза меньше, чем $\varepsilon^{(2)}$, и противоположно ему знака. Это дает основание отнести максимум с меньшим значением поля $H_n^{(1)}$ к случаю ориентации магнитного момента атома Fe перпендикулярно оси симметрии третьего порядка в решетке BiFeO_3 , а максимум с большим значением поля $H_n^{(2)}$ – к случаю ориентации момента атома Fe вдоль этой оси.

Как мы видим, результат восстановления распределения $p(H_n)$ не исключает, а, скорее, предполагает наличие ПСМС в BiFeO_3 . Дальнейшая обработка

ЯМР и мессбауэровского спектров осуществлялась методами модельной расшифровки в рамках модели ПСМС циклоидного типа.

Реализация модели ПСМС циклоидного типа для анализа спектров ЯМР и МС. При модельной расшифровке спектров ЯМР и МС в соответствии с работами [16, 17] пространственная зависимость угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в феррите висмута BiFeO_3 в зависимости от знака коэффициента одноосной анизотропии K_u представлялась как

$$\cos[\vartheta(x)] = \text{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \quad \text{при } K_u > 0, \quad (1a)$$

или

$$\sin[\vartheta(x)] = \text{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \quad \text{при } K_u < 0, \quad (1б)$$

где x – координата вдоль направления распространения волны, λ – длина ангармонической волны спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – параметр (ангармониз-

ма) эллиптической функции Якоби $\text{sn}(x, m)$, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

В программе SpectrRelax весь диапазон изменения координаты $x \in [0, \lambda]$ разбивался на достаточно большое число одинаковых по величине интервалов, каждому из которых соответствовало определенное значение угла $\vartheta(x)$. Для каждого такого значения рассчитывались величина сверхтонкого магнитного поля $H_n[\vartheta(x)]$ в области расположения ядра или частота ядерного магнитного резонанса $\nu[\vartheta(x)]$. При одноосной анизотропии сверхтонкого взаимодействия, когда она достаточно мала, как в случае ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 , для сверхтонкого магнитного поля и частоты ядерного магнитного резонанса можно записать (см., например, работу [4])

$$H_n[\vartheta(x)] = H_{\parallel} - (H_{\parallel} - H_{\perp}) \sin^2[\vartheta(x)], \quad (2a)$$

$$\nu_n[\vartheta(x)] = \nu_{\parallel} - (\nu_{\parallel} - \nu_{\perp}) \sin^2[\vartheta(x)], \quad (2б)$$

где $H_{\parallel}(\nu_{\parallel})$ и $H_{\perp}(\nu_{\perp})$ – искомые величины полей (частоты) в случае магнитного момента атома Fe, ориентированного параллельно ($\vartheta = 0$) и перпендикулярно ($\vartheta = \pi/2$) оси симметрии кристалла соответственно.

В случае ЯМР каждой границе интервала разбиения диапазона координаты $x \in [0, \lambda]$ соответствовала “локальная” линия резонансного поглощения в виде одиночной линии, форма которой описывалась функцией псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функций Лорентца ($W_L(z, \Gamma)$) и Гаусса ($W_G(z, \Gamma)$) одинаковой ширины Γ :

$$W_{PV}(z, \Gamma) = (1 - \alpha)W_L(z, \Gamma) + \alpha W_G(z, \Gamma), \quad (3)$$

где α – варьируемый параметр.

В соответствии с [6] мы учли возможную зависимость ширины одиночной линии от частоты:

$$\Gamma\{\nu[\vartheta(x)]\} = \Gamma_{\parallel} + \Delta\Gamma \sin \vartheta(x), \quad (4)$$

где ширина Γ_{\parallel} на частоте ν_{\parallel} и дополнительное уширение $\Delta\Gamma$ на частоте ν_{\perp} варьировались.

Огибающая ЯМР-спектра поглощения представлялась в виде суммы всех одиночных линий, соответствующих границам интервалов разбиения диапазона координаты $x \in [0, \lambda]$.

В случае МС каждой границе интервала разбиения диапазона координаты $x \in [0, \lambda]$ соответствовала “локальная” линия резонансного поглощения в виде зеемановского секстета, форма каждой резонансной линии которой, как и в случае ЯМР, описывалась функцией псевдо-Фойгта (3) с варьируемыми шириной Γ и параметром α .

При наличии неоднородного электрического поля резонансные линии мессбауэровского спектра испытывают смещение. Для ядер ^{57}Fe в феррите BiFeO_3 энергия сверхтонкого электрического квадрупольного взаимодействия ядра заметно меньше энергии его магнитного монополярного взаимодействия (см., например, [8]). При этом параметр асимметрии тензора градиента электрического поля равен нулю. В данном случае положения ν_i всех резонансных линий в секстете по шкале доплеровских скоростей задаются формулами [20]

$$\nu_{1,6}(\vartheta) = \delta + \varepsilon(\vartheta) \pm a_+(\vartheta) \pm \mu_n \frac{3g_{\text{ex}} - g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta), \quad (5a)$$

$$\nu_{2,5}(\vartheta) = \delta - \varepsilon(\vartheta) \mp a_-(\vartheta) \pm \mu_n \frac{g_{\text{ex}} - g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta), \quad (5б)$$

$$\nu_{3,4}(\vartheta) = \delta - \varepsilon(\vartheta) \pm a_-(\vartheta) \mp \mu_n \frac{g_{\text{ex}} + g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta). \quad (5в)$$

Здесь сдвиг δ зеемановского секстета по шкале доплеровских скоростей, который определяется степенью ковалентности связей и динамическими свойствами мессбауэровских атомов, являлся варьируемым параметром и был одинаков для всех секстетов. Квадрупольное смещение резонансных линий в первом ($\varepsilon(\vartheta)$) и втором ($a_{\pm}(\vartheta)$) порядках малости разложения по энергии квадрупольного взаимодействия равно

$$\varepsilon(\vartheta) = \varepsilon_{\text{magn}} + \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad (6)$$

$$a_{\pm}(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3\varepsilon_{\text{lat}}}{g_{\text{ex}}\mu_n H_n} \left(\cos^2 \vartheta \pm \frac{1}{8} \sin^2 \vartheta \right) \sin^2 \vartheta, \quad (7)$$

где μ_n – ядерный магнетон, g_{gr} и g_{ex} – g -факторы основного и возбужденного состояний мессбауэровского ядра ^{57}Fe . Здесь наряду с квадрупольным смещением ε_{lat} , обусловленным градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами (в том числе в парамагнитной области температур), следуя работе [13], мы учли дополнительное возможное смещение $\varepsilon_{\text{magn}}$, которое обусловлено локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия.

При поиске оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия (δ , ε_{lat} , $\varepsilon_{\text{magn}}$, H_{\parallel} , H_{\perp}) и параметра ангармонизма спиновой волны m поддерживалось попарное равенство ширины Γ и интенсивностей I резонансных линий в секстетах: $\Gamma_1 = \Gamma_6$, $\Gamma_2 = \Gamma_5$, $\Gamma_3 = \Gamma_4$ и $I_1 = I_6$, $I_2 = I_5$, $I_3 = I_4$.

Поиск оптимальных значений параметров моделей осуществлялся в соответствии с критерием максимального правдоподобия (критерий χ^2) методом

Таблица 1

Результаты расшифровки спектра ЯМР в рамках модели ПСМС циклоидного типа*)

Спектр	ν_{\parallel} , МГц	H_{\parallel} , кЭ	ν_{\perp} , МГц	H_{\perp} , кЭ	$\Delta\nu$, МГц	ΔH , кЭ	Γ_{\parallel} , МГц	Γ_{\perp} , МГц	m
A_{exp}	75.568 ± 0.002	547.00 ± 0.01	74.885 ± 0.002	542.05 ± 0.02	0.684 ± 0.003	4.95 ± 0.02	0.052 ± 0.005	0.061 ± 0.006	0.25 ± 0.07

*)Под значениями физических величин указаны соответствующие им стандартные отклонения статистических ошибок.

Таблица 2

Результаты расшифровки мессбауэровского спектра в рамках модели ПСМС циклоидного типа*)

	δ , мм/с	ϵ_{magn} , мм/с	ϵ_{lat} , мм/с	H_{\parallel} , кЭ	H_{\perp} , кЭ	ΔH , кЭ	$\Gamma_{1,6}$, мм/с	$\Gamma_{2,5}$, мм/с	$\Gamma_{3,4}$, мм/с	m
$K_u > 0$	0.505 ± 0.001	0.000 ± 0.002	0.254 ± 0.002	546.90 ± 0.11	542.5 ± 0.1	4.36 0.18	0.315 ± 0.007	0.299 ± 0.008	0.290 ± 0.011	0.26 ± 0.06
$u < 0$	0.505 ± 0.001	0.128 ± 0.002	-0.254 ± 0.002	542.99 ± 0.12	546.5 ± 0.1	-3.48 ± 0.18	0.314 ± 0.007	0.300 ± 0.008	0.290 ± 0.011	0.26 ± 0.06

*)Под значениями физических величин указаны соответствующие им стандартные отклонения статистических ошибок.

Левенберга–Марквардта. Особенности его реализации для устранения неустойчивости метода при наличии сильных корреляций между параметрами и точного нахождения частных производных для улучшения сходимости метода оптимизации описаны в работе [18].

Результаты модельной расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа. В соответствии с описанной выше реализацией модели ПСМС циклоидного типа были обработаны экспериментально полученные ЯМР и мессбауэровский спектры.

На рис. 1 приведена огибающая спектра ЯМР, полученная в результате модельной расшифровки в рамках модели ПСМС циклоидного типа при положительной константе одноосной магнитной анизотропии (1а). Наблюдается ее хорошее соответствие экспериментальному спектру $A_{\text{exp}}(\nu)$. Для сравнения с экспериментальным спектром на рис. 1 также приведено распределение частот (сверхтонких магнитных полей), полученное в рамках той же модели. Найденные при этом оптимальные значения параметров модели представлены в табл. 1.

Для спектров ЯМР при смене модели с положительным коэффициентом магнитной анизотропии ($K_u > 0$; см. (1а)) на модель с отрицательным его значением ($K_u < 0$; см. (1б)) меняются местами значения резонансных частот ($\nu_{\parallel} \leftrightarrow \nu_{\perp}$) и ширин ($\Gamma_{\parallel} \leftrightarrow \Gamma_{\perp}$) для взаимно перпендикулярных ориентаций магнитного момента μ_{Fe} (при этом у $\Delta\nu$ и ΔH меняется знак) при одинаковом параметре ангармонизма m и значении нормированного функционала $\chi^2 = 1.0 \pm 0.2$.

Полученные данные о параметре ангармонизма m для преобразованного спектра ЯМР хорошо согласуются с результатами нейтронографических исследований [3].

Результаты обработки в рамках модели ПСМС циклоидного типа мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в ViFeO_3 приведены на рис. 2 и в табл. 2. На рис. 2а наблюдается хорошее соответствие модельной огибающей спектра экспериментальному мессбауэровскому спектру. Для сравнения на рис. 2б приведены распределение сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$, рассчитанное в рамках модели ПСМС циклоидного типа, и распределение, полученное методом восстановления.

Результаты модельной расшифровки мессбауэровского спектра в рамках модели ПСМС циклоидного типа при разных знаках коэффициента магнитной анизотропии K_u (см. (1)) приведены в табл. 2.

Значение сдвига мессбауэровской линии δ , полученное в результате расшифровки, соответствует высокоспиновому состоянию катионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении.

В случае модели с $K_u > 0$ предполагаемый вклад ϵ_{magn} в квадрупольное смещение $\epsilon(\vartheta)$ (6), которое обусловлено локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия, практически равен нулю. Квадрупольное смещение ϵ_{lat} , обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, оказалось положительным и достаточно большим. Заметим, что полученное значение ϵ_{lat} (см. табл. 2) хорошо согласуется со значением квадрупольного сме-

щения $\varepsilon \cong 0.22$ мм/с для спектров, измеренных нами в парамагнитной области температур. Несколько меньшее, чем ε_{lat} , значение ε может быть связано с температурным расширением кристалла.

При $K_u > 0$ большее значение поля соответствует ориентации магнитного момента железа вдоль оси симметрии кристалла, а меньшее – перпендикулярно этой оси. Разность полей $\Delta H = H_{\parallel} - H_{\perp}$ положительна (см. табл. 2) и несколько меньше (на ~ 0.6 кЭ), чем значение, полученное из спектра ЯМР (см. табл. 1). Отметим, что различие в восстановленном и рассчитанном в рамках модели ПСМС циклоидного типа распределениях сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ (см. рис. 2b), полученных из мессбауэровских данных, связано в первую очередь с требованием гладкости $p(H_n)$ при его восстановлении [19].

Наблюдаемое небольшое увеличение ширины резонансных линий при переходе от внутренней пары линий ($\Gamma_{3,4}$) к средней ($\Gamma_{2,5}$) и внешней ($\Gamma_{1,6}$) в зеemannовских секстеттах (см. табл. 2) может быть связано с локальной неоднородностью в образце, а также со слабым влиянием эффекта насыщения, вызванного конечной толщиной образца.

Для мессбауэровского спектра при смене модели с положительным коэффициентом магнитной анизотропии ($K_u > 0$; см. (1a)) на модель с отрицательным его значением ($K_0 < 0$; см. (1б)) сдвиг мессбауэровской линии δ и ширины резонансных линий Γ_i остаются постоянными, значение квадрупольного смещения $\varepsilon_{\text{magn}}$ становится равным $\varepsilon_{\text{magn}} \cong -\varepsilon_{\text{lat}}/2$, меняются местами и несколько изменяются значения сверхтонких магнитных полей ($H_{\parallel} \leftrightarrow H_{\perp}$) для взаимно перпендикулярных ориентаций магнитного момента μ_{Fe} (при этом меняются знак у квадрупольного смещения ε_{lat} , а также знак и величина ΔH) при одном и том же параметре ангармонизма m и значении нормированного функционала $\chi^2 = 1.04 \pm 0.04$ (см. табл. 2).

Значение параметра ангармонизма ПСМС циклоидного типа, полученное из мессбауэровского спектра ($m = 0.26 \pm 0.06$), оказалось близко к значению, полученному из спектра ЯМР ($m = 0.25 \pm 0.07$). Отметим, что эти значения не противоречат оценке параметра ангармонизма ($m < 0.25$), выполненной методами дифракции нейтронов [9].

Достаточно высокая величина квадрупольного смещения ($\varepsilon_{\text{lat}} = 0.254 \pm 0.002$ мм/с) означает, что на ядра ^{57}Fe действуют сильные градиенты электрических полей (ГЭП). Нами были проведены расчеты тензора ГЭП в приближении точечных зарядов (решеточный вклад) и оценка квадрупольного смещения ε с использованием данных о положении атомов

для BiFeO_3 , полученных методами дифракции нейтронов [2], и значений параметров антиэкранирования ($\gamma_{\infty} = -9.1$) и экранирования ($R = 0.32$) Штернхеймера [21] (при формальных зарядах $Z_{\text{Bi}} = +3$, $Z_{\text{Fe}} = +3$, $Z_{\text{O}} = -2$ и квадрупольном моменте ядра атома ^{57}Fe в возбужденном состоянии $Q = 0.15$ барн [22]).

Согласно проведенным расчетам квадрупольное смещение оказалось положительным и равным $\varepsilon = 0.103$ мм/с. Рассчитанное значение заметно меньше наблюдаемого в эксперименте. По-видимому, необходимо учитывать еще и дипольный вклад из-за поляризуемости ионов кислорода, а возможно, и электронный вклад, связанный с перекрытием орбиталей атомов железа и кислорода [21]. Однако в случае высокоспиновых ионов Fe^{3+} со сферически-симметричной электронной оболочкой d^5 основной вклад в ГЭП обычно связан с искажением их кристаллического окружения. Тогда положительный знак рассчитанного смещения ε позволяет предположить положительный знак суммарного смещения ε_{lat} . В этом случае есть основания считать, что в феррите висмута при низких температурах реализуется случай положительного значения константы магнитной анизотропии ($K_u > 0$).

Следует также отметить, что в случае $K_u > 0$ нет необходимости утверждать, что существует сильное локальное искажение решетки из-за магнитоэлектрического взаимодействия [13], которое дает сравнимый по величине с отрицательным вкладом ε_{lat} вклад $\varepsilon_{\text{magn}}$ (при $K_u < 0$) (см. табл. 2).

Заключение. Проведенная работа позволяет сделать несколько полезных умозаключений.

1. С помощью мессбауэровской спектроскопии можно определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа с не меньшей точностью, чем с помощью ЯМР, обладающего большим разрешением.

2. Методы МС, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получить дополнительную информацию об особенностях ПСМС в мультиферроиках.

3. Наряду с методами дифракции нейтронов ядерный магнитный резонанс и мессбауэровская спектроскопия являются эффективными методами диагностики и исследования ПСМС циклоидного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 14-02-01109а и 13-02-00690а).

1. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **15**, 4835 (1982).
2. I. Sosnowska, W. Schafer, W. Kockelmann, K. H. Andersen, and I. O. Troyanchuk, *Appl. Phys. A* **74**, S1040 (2002).
3. I. Sosnowska and R. Przeniosło, *Phys. Rev. B* **84**, 144404 (2011).
4. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush, V. S. Pokatilov, and A. K. Zvezdin, *Europhys. Lett.* **50**(4), 547 (2000).
5. А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов, А. А. Буш, *Письма в ЖЭТФ* **71**(11), 682 (2000).
6. А. В. Залесский, А. А. Фролов, А. К. Звездин, А. А. Гиппиус, Е. Н. Морозова, Д. Ф. Хозеева, А. С. Буш, В. С. Покатилов, *ЖЭТФ* **122**(1), 116 (2002).
7. В. С. Покатилов, А. С. Сигов, *ЖЭТФ* **137**(3), 498 (2010).
8. C. Blaauw and F. van der Woude, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **6**, 1422 (1973).
9. J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, and A. Govaert, *Sol. State Comm.* **18**, 645 (1976).
10. J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert, and G. Robbrecht, *Physica* **86–88B**, 919 (1977).
11. S. Han and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **113**, 17D921 (2013).
12. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
13. A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and I. Margiolaki, *Sol. State Comm.* **140**, 359 (2006).
14. В. С. Покатилов, А. С. Сигов, А. О. Коновалова, *Изв. РАН. Сер. физическая* **74**(3), 377 (2010).
15. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**(6), 593 (2012).
16. I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, *J. Mag. Mag. Mat.* **140–144**, 167 (1995).
17. M.-M. Tehrani, N. F. Kubrakov, and A. K. Zvezdin, *Ferroelectrics* **204**, 181 (1997).
18. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
19. В. С. Русаков, *Изв. РАН. Сер. физическая* **63**(7), 1389 (1999).
20. H. Onodera, A. Fujita, H. Yamamoto, M. Sagawa, and S. Hirose, *J. Mag. Mag. Mat.* **68**, 6 (1987).
21. R. R. Sharma, *Phys. Rev. B* **6**(11), 4310 (1972).
22. В. С. Русаков, Д. А. Храмов, *Изв. РАН. Сер. физическая* **56**(7), 201 (1992).