

Спектр ЯМР ядер ^{209}Bi в BiFeO_3 в условиях пространственной модуляции сверхтонких полей

А. А. Буш*, А. А. Гиппиус⁺, А. В. Залесский¹⁾□, Е. Н. Морозова⁺

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

⁺Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

□Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 2003 г.

В сегнетоантиферромагнетике BiFeO_3 обнаружен сложный спектр спинового эха в нулевом внешнем поле на ядрах ^{209}Bi . Спектр является первым примером ядерного квадрупольного резонанса системы диамагнитных атомов в изменяющемся по направлению и величине сверхтонком магнитном поле, воздействующем со стороны пространственно-модулированной спиновой системы атомов Fe^{3+} . Предпринята попытка теоретической имитации полученного спектра.

PACS: 75.25.+z, 76.60.Lz

Интерес к ферриту висмута BiFeO_3 обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, по своим свойствам он относится к так называемым сегнетомагнетикам, то есть к веществам, обладающим одновременно дальним магнитным спиновым и электрическим дипольным порядком [1]. Наличие взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами делает BiFeO_3 интересным объектом для исследований магнетоэлектрического эффекта [2–4]. Во-вторых, он обладает уникальной магнитной структурой – пространственной спиновой модуляцией циклоидного типа, что весьма необычно для слабо искаженных кубических соединений со структурой перовскита. Спин-модулированная структура была установлена методом нейтронной дифракции [5] и недавно подтверждена в работах по ЯМР на ядрах ^{57}Fe [6–8]. Возникновение сегнетоэлектричества и магнитной циклоиды согласуется с симметрией элементарной ячейки BiFeO_3 , которая, будучи “растянута” вдоль одной из осей третьего порядка идеального перовскитового куба, превращает его в ромбоэдр. При этом катионы Fe^{3+} и Bi^{3+} расположены в ячейке таким образом, что центр симметрии исчезает и возникает возможность появления спонтанной поляризации (температура Кюри $T_C \approx 1118\text{ K}$ [9]). Магнитный антиферромагнитный порядок в системе атомов Fe^{3+} устанавливается при более низкой температуре (температура Нееля $T_N \approx 653\text{ K}$). При $T < T_N$ симметрия элементарной ячейки BiFeO_3 описывается пространственной группой $R3c$ и соот-

ветствующей ей точечной группой симметрии $3m$, которая содержит ось симметрии третьего порядка (ось c) и три продольные плоскости симметрии. Параметры бимолекулярной элементарной ромбоэдрической ячейки BiFeO_3 при комнатной температуре следующие: $a = 3.96\text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 28'$, в гексагональной установке $a_{\text{hex}} = 5.5876$, $c_{\text{hex}} = 13.876\text{ \AA}$ [10]. Анализ магнитных свойств BiFeO_3 на основе рассмотрения свободной энергии с учетом симметрии кристалла BiFeO_3 подтверждает возможность равновероятного появления при $T < T_N$ пространственной спин-модулированной волны циклоидного типа, распространяющейся в продольных плоскостях m с волновым вектором, перпендикулярным оси c [11, 12]. В такой магнитной структуре спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G -типа, но изменяется вдоль распространения циклоиды таким образом, что антиферромагнитный вектор \mathbf{L} поворачивается в продольной плоскости симметрии с периодом $\lambda = 620 \pm 20\text{ \AA}$ (по данным [5]), несоизмерным периоду кристаллической решетки.

Изменение угла θ между \mathbf{L} и осью c вдоль направления распространения циклоиды (оси x) имеет вид [11, 13]

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

где $\text{sn}(x, k)$ – эллиптическая функция Якоби, k – ее параметр, $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. В соответствии с этим же законом происходит пространственный поворот локального сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe . При поворо-

¹⁾e-mail: nmr@ns.crys.ras.ru

те системы спинов проявляется анизотропия сверхтонких полей, которая составляет около 1% от общей величины сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe (545 кЭ при 4.2 К). Наличие такой анизотропии и специфика распределения плотности сверхтонкого поля по координате x циклоиды (1) вызывает появление спектра ЯМР ядер ^{57}Fe , занимающего некоторую полосу частот с двумя асимметричными краевыми пиками поглощения и характерным прогибом между ними. Особенности этого спектра изучены в работах [6–8].

Кроме системы магнитных атомов Fe^{3+} , структура BiFeO_3 содержит немагнитные атомы Bi^{3+} . Ядра изотопа ^{209}Bi , имеющего стопроцентную распространенность и спин $I = 9/2$, можно попытаться использовать как дополнительный микроскопический зонд для получения новой информации о спин-модулированной структуре в BiFeO_3 . Сведения о таких исследованиях отсутствуют. В данном сообщении приводятся и обсуждаются первые результаты по наблюдению спектра ЯМР ядер ^{209}Bi в BiFeO_3 (предварительные результаты докладывались на конференции “Physics of magnetism”, 1–5 июля, 2002 г., Познань, Польша [14]).

Для наблюдения спинового эха в нулевом внешнем поле применялись два радиоспектрометра: один – когерентного типа с накоплением и прохождением по частотным точкам, другой – спектрометр ИСП-1-13М конструкции СКБ ИРЭ РАН супергетеродинного типа с непрерывной записью амплитуды эха в зависимости от частоты. Исследовались три образца из измельченной керамики BiFeO_3 , приготовленной по одной и той же стандартной керамической технологии, но в различное время. Они отличаются лишь степенью обогащения по изотопу ^{57}Fe : 95.43, 10.0, 2.2 (природное содержание) вес. % и предназначались для исследования спектров ЯМР на ядрах железа. На образце с 95.43% ^{57}Fe были проведены все предшествующие исследования ЯМР на ядрах железа [6–8]. Там же приведены более подробные сведения о приготовлении и паспортизации образцов.

Спектр спинового эха ядер ^{209}Bi в BiFeO_3 при 4.2 К показан на рис.1. Он занимает широкий диапазон частот (40–130 МГц) и состоит из множества линий асимметричной формы. С увеличением температуры интенсивность сигнала эха быстро падает вследствие укорочения среднего по спектру времени спин-спиновой релаксации T_2 от значений порядка 36–50 мкс при 4.2 К до 3–10 мкс при 10 К. При более высоких температурах спектр становится ненаблюдаемым. Отметим, что такая сложная структура спектра точно повторяется на всех трех образцах BiFeO_3 , изготовленных в различное время, и

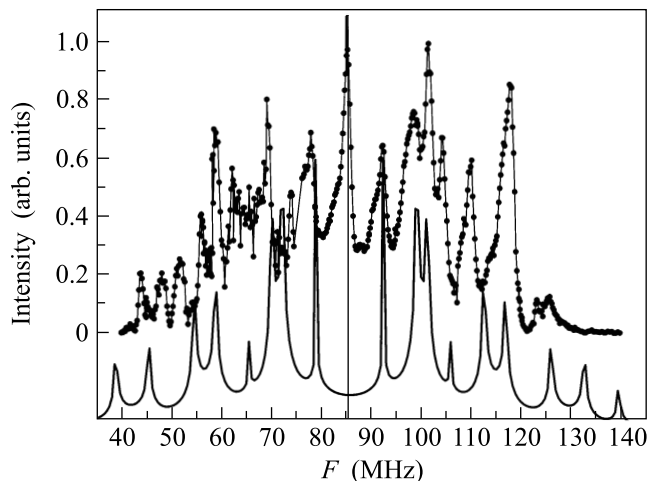


Рис.1. Экспериментальный (точки) спектр спинового эха ядер ^{209}Bi в BiFeO_3 при 4.2 К и его теоретическая имитация (смещена в нижнюю часть рисунка)

подтверждается независимыми измерениями на двух различных спектрометрах.

В случае воздействия на ядра ^{209}Bi однородно направленного локального магнитного поля H_{loc} , значительно превышающего по зеемановской энергии энергию квадрупольного взаимодействия, спектр ЯМР (антиферромагнитного ядерного резонанса, АФМР) ядер ^{209}Bi со спином $I = 9/2$ должен состоять из 9 линий: одной центральной, наиболее интенсивной, соответствующей так называемой ларморовской частоте ν_L и отвечающей значению H_{loc} на ядрах ^{209}Bi , и восьми боковых линий, расположенных попарно справа и слева от центральной с убывающими интенсивностями. Наблюдаемый спектр явно не отвечает такому простейшему случаю и по своей структуре значительно сложнее, что естественно связать с наличием в BiFeO_3 пространственного изменения направления и величины H_{loc} .

Оценка локального поля H_{loc} на ядрах ^{209}Bi по частотному положению области максимальной интенсивности в средней части спектра в районе 85 МГц дает величину 124 кЭ (гиромангнитное отношение для ядер ^{209}Bi равно $\gamma/2\pi = 0.6842$ МГц/кЭ).

Для анализа причин возникновения сильного локального поля H_{loc} на ядрах ^{209}Bi обратимся к структурным данным. В ромбоэдрически искаженном перовските, каковым является BiFeO_3 , ядра ^{209}Bi могут испытывать воздействие со стороны окружающих атомов как неоднородных электрических полей (квадрупольное взаимодействие), так и магнитных сверхтонких и дипольных полей. На рис.2 по данным [15] схематически изображено окружение атома Bi в структуре BiFeO_3 атомами Fe (атомы кислорода

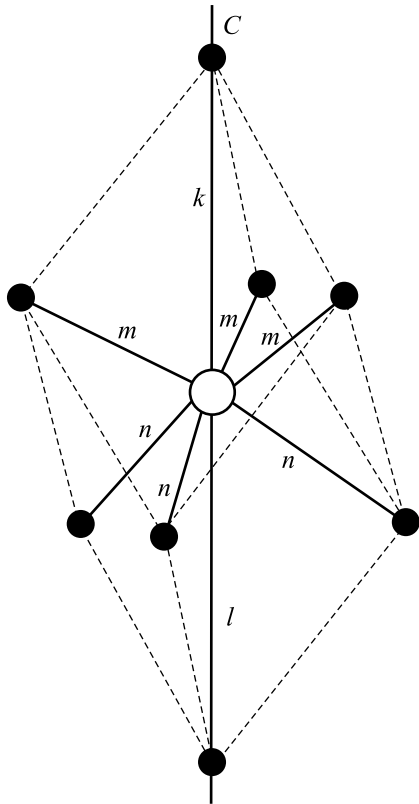


Рис.2. Окружение атома Bi (центральный кружок) атомами Fe (черные кружки) в структуре BiFeO_3

не показаны). Атомы Fe и Bi , образующие цепочку вдоль оси c , разделены неравными расстояниями $k = 3.0617 \text{ \AA}$ и $l = 3.872 \text{ \AA}$. Другие шесть расстояний Bi-Fe равны: 3.3071 \AA (три связи m) и 3.5793 \AA (три связи n). Атомы Fe образуют слои, перпендикулярные оси c , с параллельной ориентацией спинов в пределах каждого слоя (в данной точке циклоиды) и антипараллельной ориентацией между соседними слоями. Отметим, что в неискаженном кубическом перовските магнитные вклады должны компенсироваться вследствие точно кубического окружения атомов Bi атомами Fe ($k = l = m = n$). По той же причине должен быть равен нулю и градиент электрического поля (ГЭП). Из рис.2 следует, что низкосимметричное расположение соседних магнитных атомов Fe в структуре BiFeO_3 , наряду с возникновением ГЭП, должно обеспечивать вклад в локальное поле на ядрах ^{209}Bi как дипольного происхождения (H_d), так и за счет прямого переноса спиновой плотности H_{tr} (transferred hyperfine field): $\mathbf{H}_{loc} = \mathbf{H}_d + \mathbf{H}_{tr}$. Поскольку дипольное поле в окисных магнетиках обычно не превышает нескольких кЭ, то экспериментально наблюдаемое высокое значение $H_{loc} = 124 \text{ кЭ}$ следует приписать в основном сверхтонкому полю H_{tr} ,

возникающему вследствие нескомпенсированного переноса спиновой плотности за счет перекрытия орбиталей соседних атомов Bi^{3+} и Fe^{3+} по связям k , l , m и n .

Расчет спектра проведем с учетом того факта, что полярный угол θ между магнитным полем H_{loc} и главной осью ГЭП (осью c) в нашем случае не является постоянной величиной, а изменяется по закону (1), то есть является функцией координаты x вдоль распространения циклоиды. Для упрощения расчета предположим, что азимутальный угол между H_{loc} и осью ГЭП и параметр асимметрии ГЭП равны нулю. Также не будем учитывать возможную зависимость величины H_{loc} от угла θ (анизотропию H_{loc}).

При таких условиях резонансная частота перехода $m \leftrightarrow m - 1$ в приближении сильного магнитного поля и квадрупольного возмущения будет равна

$$\nu = \nu_L + \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) (3\mu^2 - 1), \quad (2)$$

где ν_Q – квадрупольная частота, m – магнитное квантовое число. Из (2) следует:

$$\begin{aligned} \mu &= \pm \sqrt{(\nu - \nu_L + c)/b}, \\ b &= \frac{3}{2}\nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right), \quad c = \frac{1}{2}\nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right), \quad (3) \\ \nu_Q &= \frac{3e^2q_{zz}Q}{2I(2I-1)\hbar}, \end{aligned}$$

где eQ – квадрупольный момент ядра (e – заряд электрона), $e q_{zz}$ – компонента ГЭП вдоль оси $z \parallel c$, \hbar – постоянная Планка.

Функцию формы линии в приближении δ -функции будем искать в виде

$$p(\nu) \propto \frac{dx}{d\mu} \frac{d\mu}{d\nu}. \quad (4)$$

Из (1) и (3) получаем:

$$\frac{dx}{d\mu} = \frac{\pm\lambda}{4K(k)} \frac{1}{\sqrt{(1-\mu^2)(1-k^2\mu^2)}}, \quad (5)$$

$$\frac{d\mu}{d\nu} = \frac{\pm 1}{2\sqrt{(\nu - \nu_L + c)b}}. \quad (6)$$

После подстановки (5) и (6) в (4) получаем:

$$\begin{aligned} P(\nu) &\propto \frac{\pm\lambda\sqrt{b}}{4K(k)(\nu - \nu_L + c)^{1/2}} \times \\ &\times \frac{\pm 1}{\{[(b-c) - (\nu - \nu_L)][(b-k^2c) - k^2(\nu - \nu_L)]\}^{1/2}}. \quad (7) \end{aligned}$$

Функция (7) имеет особенности при следующих значениях частот:

$$\nu_1 = \nu_L - \frac{1}{2}\nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right), \quad \nu_2 = \nu_L + \nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right),$$

$$\nu_3 = \nu_L + \frac{1}{2}\nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{k^2} - 1\right).$$

Теоретический спектр, показанный в нижней части рис.1 сплошной линией, есть суперпозиция спектров (7) для всех переходов $m \leftrightarrow m - 1$ спина $I = 9/2$. Спектр рассчитывался в приведенных координатах и накладывался на экспериментальный так, чтобы достичь приблизительного соответствия боковых пиков по обе стороны от центрального пика на частоте $\nu_L \approx 85$ МГц, соответствующей $H_{loc} = 124$ кЭ. Наилучшее согласие между экспериментальным и теоретическим спектрами достигается при параметре ангармонизма циклоиды $k = 0.95$, совпадающем со значением, полученным ранее из спектра ЯМР для ядер железа [6–8].

В заключение следует констатировать, что, несмотря на внешнее сходство спектров, сделанные при расчете допущения оказались недостаточными для полной адекватности экспериментального и теоретического спектров ядер ^{209}Bi в BiFeO_3 . В частности,

[8], пространственная модуляция магнитных моментов атомов железа сопровождается также модуляцией спин-спиновой взаимодействия и локальной ширины линии, что указывает на необходимость при анализе спектров учитывать и эти факторы. В связи с этим заметим, что измерения времени спин-спиновой релаксации ядер ^{209}Bi на различных участках спектра при 4.2 К показали наличие существенно-го различия в величинах T_2 в области пиков и “провалов” (например, $T_2 \approx 50$ мкс в максимуме при 85 МГц и $T_2 \approx 36$ мкс в минимуме на частоте 88.2 МГц, рис.3). Кроме того, при температуре жидкого гелия в системах со стопроцентным содержанием магнитного изотопа должны проявляться динамические взаимодействия между ядрами, что также может влиять на структуру спектра. Дальнейшие исследования должны внести ясность в эти вопросы.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 0.2-0.2-16369).

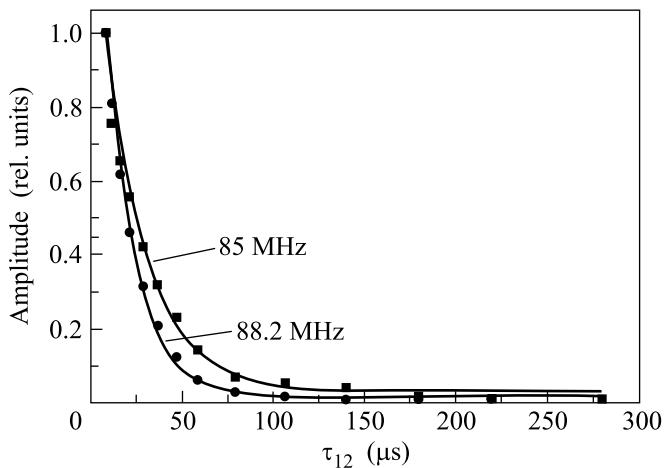


Рис.3. Кривые убывания амплитуды эха с увеличением временного интервала τ_{12} между импульсами, измеренные на частотах 85 и 88.2 МГц. Начальные амплитуды совмещены

это касается игнорирования анизотропии $H_{loc}(\theta)$, которая играет существенную роль в формировании спектра ЯМР ядер железа. Как показали последние исследования спектров ЯМР ядер ^{57}Fe в BiFeO_3

1. Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов, *Сегнетомагнетики*, М.: Наука, 1982.
2. Ю. Ф. Попов, А. К. Звездин, Г. П. Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
3. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, *Ferroelectrics* **162**, 135 (1994).
4. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, *Physica* **B211**, 327 (1995).
5. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
6. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich et al., *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
7. А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов, А. А. Буш, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 682 (2000).
8. А. В. Залесский, А. А. Фролов, А. К. Звездин и др., *ЖЭТФ* **122**, 116, 2002.
9. J. D. Bucci, B. K. Roberston, and W. J. James, *J. Appl. Cryst.* **5**, 187 (1972).
10. J. M. Moreau, C. Michel, R. Gersdon, and W. J. James, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1315 (1971).
11. I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 167 (1995).
12. Ю. Ф. Попов, А. К. Звездин, Г. П. Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
13. M.-M. Tehrani, N. F. Kubrakov, and A. K. Zvezdin, *Ferroelectrics* **204**, 181 (1997).
14. A. A. Gippius, A. V. Zalessky, E. N. Morozova et al., *Phys. Stat. Sol.* (in press).
15. F. Kubel and H. Schmid, *Acta Cryst.* **B46**, 698 (1990).