

06,05

Мёссбауэровские исследования мультиферроиков $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© А.С. Камзин, В.А. Боков

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2012 г.)

Проведены мёссбауэровские исследования керамических образцов антиферромагнетика-перовскита $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Установлено, что температура перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_N = 365$ К. Ионы железа в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ находятся в высокоспиновом Fe^{3+} состоянии. Для ионов Fe^{3+} обнаружено существование неэквивалентных положений, различающихся ближайшим катионным окружением, а именно: ионы вольфрама и железа распределены в узлах октаэдрической подрешетки случайным образом. Неэквивалентные положения возникают в результате статистического распределения ионов Fe и W в октаэдрической подрешетке. При $T > 0$ К магнитные поля на ядрах и, следовательно, средние термодинамические значения магнитных моментов ионов Fe^{3+} , находящихся в неэквивалентных положениях, различны и при данной температуре определяются числом ближайших магнитных соседей и имеют различные температурные зависимости эффективных магнитных полей (H_{eff}). С понижением температуры величины H_{eff} постепенно уравниваются, так как при понижении температуры по мере уменьшения тепловых возбуждений эффективные магнитные моменты ионов железа, имеющих различное число обменных связей, уравниваются.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-92690-ИНД-а и 11-02-00635-а).

1. Введение

Растущий интерес к мультиферроикам вызван их необычными физическими свойствами, обусловленными сосуществованием в них сегнетоэлектрической и магнитной подсистем [1], что открывает широкий спектр возможных приложений, таких как спинтроника, элементы памяти, преобразователи и датчики [2,3] и др. Большое внимание привлекают мультиферроики как материалы для биомедицинских применений [4]. Однако материалы, обладающие свойствами мультиферроиков, редки [5,6] и в основном обеспечивают достаточно слабые магнитные свойства. Поэтому поиску соединений, в которых сегнетоэлектрическая и магнитная фазы сосуществуют при комнатной температуре, придается большое значение в плане реализации устройств, использующих связь между сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением в условиях окружающей среды. Так, было установлено, что соединение $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, обладающее гексагональной структурой, имеет большую сегнетоэлектрическую поляризацию [7], что открывает новые возможности создания мультиферроиков на основе ферритов типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, обладающих перовскитоподобными единицами решетки в гексагональной структуре.

Особое место среди материалов, обладающих свойствами мультиферроиков, занимают сегнетоэлектрик-релаксоры с магнитным упорядочением с общей формулой $A(B_1B_2)\text{O}_3$. Свойства таких соединений могут значительно меняться не только за счет изменения химического состава, включая B-ионы, но и за счет изменения распределения и степени упорядочения B-

ионов по эквивалентным позициям кристаллической решетки [1]. Одним из представителей семейства релаксоров является соединение $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW), впервые синтезированное и исследованное в работе [8]. По изломам на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости была определена температура магнитного перехода температура Нееля (T_N), равная 363°K . Рост магнитной восприимчивости ниже точки Нееля объясняется неупорядоченностью магнитных моментов части ионов Fe^{3+} , имеющих в ближайшем катионном окружении значительные количества диамагнитных ионов. Дальнейшие нейтронографические исследования подтвердили наличие дальнего магнитного порядка G-типа в этом веществе [9–13]. Было показано, что PFW обладает структурой перовскита $A(B_1B_2)\text{O}_3$ с ионами Fe и W, случайным образом распределенными по B-позициям. Структура PFW характеризуется также кубической пространственной группой $Pm\bar{3}m$ при комнатной температуре. Эти особенности структуры наблюдаются и у других сегнетоэлектрик-релаксоров, включая классический сегнетоэлектрик-релаксор $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [1]. Соединение PFW демонстрирует типичное для релаксоров диэлектрическое поведение с частотной зависимостью диэлектрической проницаемости и температурой максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 190$ К при измерениях на частоте 1 кГц, размытого по температуре. В структуре PFW магнитные ионы Fe^{3+} ($3d^5$) занимают 66.7% B-позиций решетки перовскита, что указывает на важность информации о распределении ионов железа в решетке.

Для понимания свойств соединения PFW необходимы исследования особенностей кристаллической и магнит-

ной структуры, температурной зависимости эффективных магнитных полей (или намагниченности) на ядрах ионов железа, температуры перехода в магнитонеупорядоченное состояние T_N и распределения ионов железа в решетке. Эффективным методом для исследования особенностей кристаллической и магнитной структуры является эффект Мёссбауэра, который позволяет определить температурную зависимость эффективных магнитных полей (или намагниченности) на ядрах ионов железа и температуру перехода в магнитонеупорядоченное состояние T_N . Данная проблема с использованием результатов исследований эффекта Мёссбауэра была затронута в [12,14]. Однако ввиду важности изучения структурных особенностей, спинового состояния ионов и распределения ионов железа и вольфрама в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ необходимы детальные исследования.

2. Экспериментальная часть

Образцы PFW-керамики были изготовлены методом твердофазного синтеза с использованием оксидов PbO , Fe_2O_3 и WO_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что образцы состоят из перовскитовой фазы. Диэлектрическая проницаемость была измерена на образцах с электродами из вожженного серебра с помощью измерителей индуктивности и емкости на частотах 102–106 Нз и 1 МГц.

С целью повышения эффекта Мёссбауэра образцы синтезировались с добавлением 25% изотопа ^{57}Fe . Для исследований эффекта Мёссбауэра керамические таблетки образцов PFW были измельчены в порошок и подготовлены образцы в виде поглотителей гамма-квантов. Мёссбауэровские спектры были получены в области температур от 10 до 450 К с использованием криостатов или печей с устройствами для стабилизации температуры исследуемого образца. Источником гамма-квантов служил ^{57}Co в матрице Pd. Опорный сигнал системы движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания мёссбауэровскому источнику скорости с постоянным ускорением. Скоростная шкала спектрометра калибровалась с использованием фольги $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра.

Математическая обработка мёссбауэровских спектров проводилась с использованием программы, разработанной в Санкт-Петербургском университете Семеновым и Панчуком [15]. В программе используется метод наименьших квадратов (минимизация χ^2) для разложения экспериментального спектра на отдельные линии лоренцевской формы. Эта программа позволяет определить по мёссбауэровским спектрам положения, амплитуды и ширины спектральных линий. С использованием полученных из математической обработки мёссбауэровских спектров данных рассчитываются величины сверхтонких взаимодействий: эффективные магнитные поля на ядрах

ионов железа ($H_{\text{эф}}$), квадрупольные расщепления и химические сдвиги.

3. Результаты и обсуждение

Результаты диэлектрических измерений подтвердили существование релаксорного состояния PFW с температурой максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 190$ К на частоте 1 кГц.

Мёссбауэровские спектры Fe^{3+} в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ были получены в области температур от 10 до 400 К. Примеры экспериментальных спектров представлены на рис. 1–3. Спектры, полученные в магнитоупорядоченной области, т.е. при температурах ниже точки Нееля, имеют сложную структуру и представляют собой наложение нескольких отдельных зеемановских секстиплетов, соответствующих ионам Fe^{3+} , находящимся в неэквивалентных октаэдрических положениях. Кроме того, на спектрах видны линии малой интенсивности, обозначенные буквой α . Положения этих линий совпадают с положениями линий градуировочного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поэтому мы полагаем, что они относятся к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

С понижением температуры резонансные линии, соответствующие неэквивалентным положениям, сужаются и все октаэдрические линии зеемановского расщепления собираются в один зеемановский секстиплет с сильно уширенными линиями (ширина линии ~ 1 мм/с). Это непосредственно видно из сравнения спектров перовскита $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученных при разных температурах (рис. 1 и 2). При температурах ниже T_N на мёссбауэровских спектрах в области нуля скоростей не наблюдаются линии, которые указывали бы на наличие в исследуемом образце какой-либо другой фазы.

Пример экспериментального мёссбауэровского спектра $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученного в магнитонеупорядоченной области, т.е. выше точки Нееля T_N , представлен на рис. 3. Спектр имеет достаточно простую структуру и представляет собой дублет квадрупольного расщепления с широкими спектральными линиями.

Разложение мёссбауэровских спектров на составляющие проводилось по программе [15]. Как уже отмечалось, спектры $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ имеют сложную структуру, обусловленную наложением нескольких секстиплетов с различной величиной зеемановского расщепления. Задача состояла в определении положений и интенсивностей резонансных линий, соответствующих каждому секстиплету. Как известно, в магнитной структуре G -типа каждый магнитный катион имеет шесть ближайших магнитных соседей с противоположно направленными спинами. Обменное взаимодействие между магнитными катионами осуществляется через ионы кислорода. Это так называемое косвенное обменное взаимодействие впервые было рассмотрено Крамерсом [16]. Косвенное обменное взаимодействие тем сильнее, чем меньше расстояние $B\text{—O}$ и чем ближе к 180° угол, образуемый ионами $B\text{—O—B}$. В структуре перовскита каждый октаэдрический катион B связан через ионы кислорода

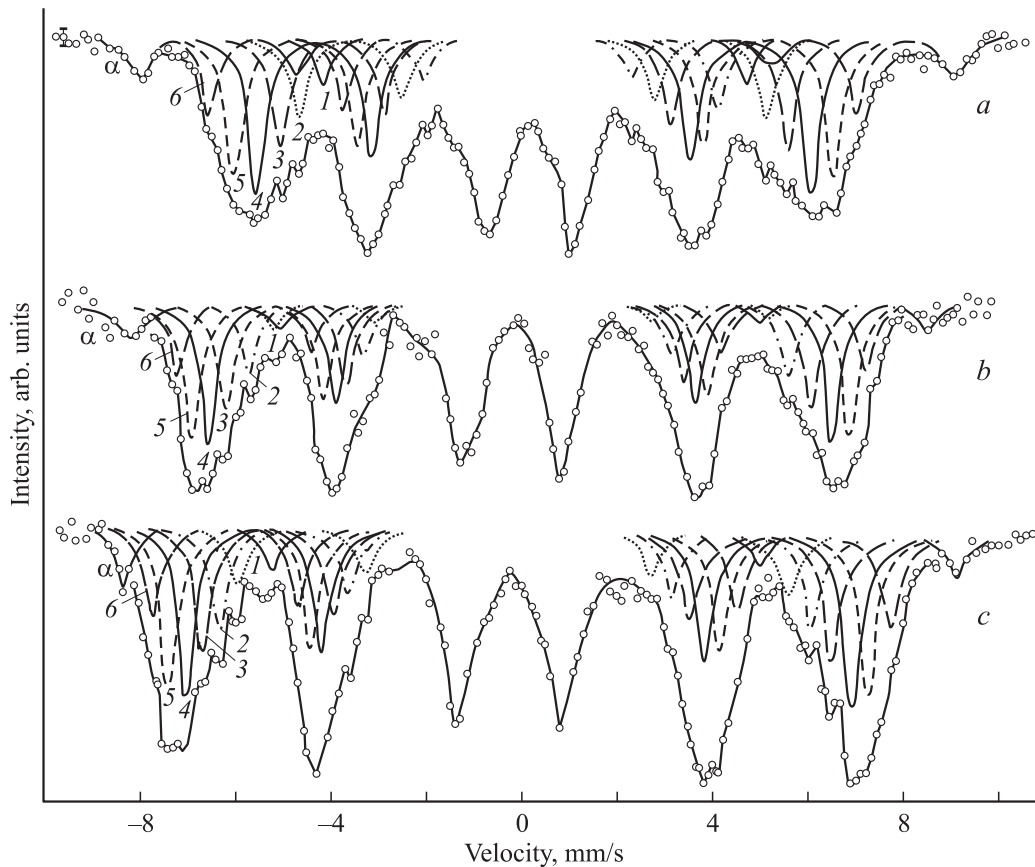


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$, полученные при температурах 258 (a), 153 (b) и 183 К (c). Цифры 1–6 около спектральных линий соответствуют числу ионов железа в ближайшем октаэдрическом окружении ионов Fe. Линии фазы $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ обозначены буквой α .

с шестью другими октаэдрическими катионами. При наличии в октаэдрах ионов двух типов Fe^{3+} и W^{6+} для ионов железа будут иметь место семь неэквивалентных положений, соответствующих следующим катионным окружениям: 6Fe; 5Fe и 1W; 4Fe и 2W; 3Fe и 3W; 2Fe

и 4W; 1Fe и 5W; 6W. Эти положения обозначим соответственно: $6a$, $5a$, $4a$, $3a$, $2a$, $1a$, $0a$. Предполагая статистическое распределение ионов в октаэдрической подрешетке, вероятность образования этих неэквивалентных положений можно вычислить по формуле [17,18]

$$P_n^{(m)} = \frac{n!}{(n-m)!m!} k^{n-m}(1-k)^m, \quad (1)$$

где n — координация, в которой находится октаэдрический ион ($n = 6$); m — число ближайших магнитных соседей иона железа, k — относительная доля ионов W^{6+} в октаэдрической подрешетке.

Рассчитанные по формуле (1) вероятности $P_n^{(m)}$ ($0 \leq m \leq 6$) возникновения шести различных положений для ионов Fe^{3+} в $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наиболее распространенными являются положения, в которых ионы Fe^{3+} в качестве ближайших соседей имеют 6, 5, 4, 3, 2 иона Fe^{3+} (т.е. положения $6a$, $5a$, $4a$, $3a$, $2a$ соответственно). Остальные два положения ($1a$, $0a$) в сумме составляют лишь 1.8%. Очевидно, что октаэдрические ионы Fe^{3+} , находящиеся в неэквивалентных положениях, имеют разное число обменных магнитоупорядочивающих связей. Поэтому можно ожидать, что при температуре, достаточно да-

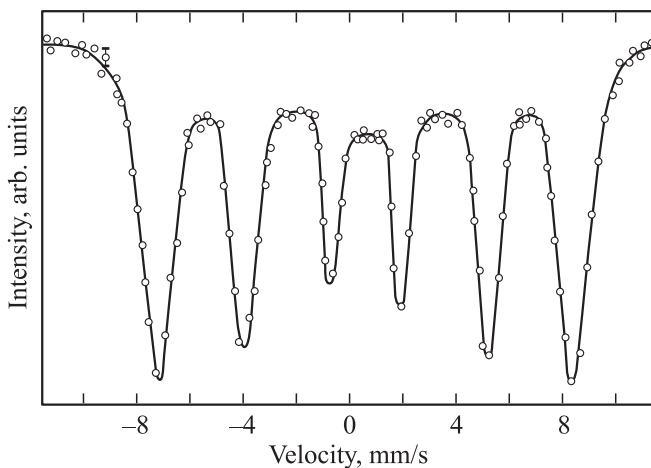


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$, полученный при температуре 10 К.

Таблица 1. Относительное содержание неэквивалентных положений в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

<i>m</i>	$P^m, \%$									
	Расчетное значение	Экспериментальные значения при различных температурах, К								
		153	158	166	176	183	188	226	258	295
<i>ба</i>	8.8	13.5	17	12.5	11	12	13.5	12	13	12
<i>5а</i>	26.4	24	22.6	22	15.5	25	22	22	22	22
<i>4а</i>	32.9	26	24	23	23	26.5	25	23	26	25
<i>3а</i>	21.9	19.6	17	18.5	20	20	19.5	20	18	19
<i>2а</i>	8.2	15	13	15	17.5	13	15	14	14	14
<i>1а</i>	1.6	8.5	6.7	8	9	4	5.5	9	7	8

лекой от 0 К, когда существенны тепловые возбуждения, среднее термодинамическое значение магнитного момента B иона Fe^{3+} тем больше, чем больше магнитоупорядочивающих связей имеет этот ион. В свою очередь эффективное магнитное поле на ядре иона Fe^{3+} пропорционально среднему значению спинового магнитного момента этого иона. Поэтому следовало ожидать наличия дискретного набора эффективных магнитных полей на ядрах октаэдрических ионов Fe^{3+} , что должно отразиться на виде зеемановских гамма-резонансных спектров.

Исходя из изложенного выше при разложении экспериментальных спектров на отдельные компоненты исходные предположения, касающиеся физической сущности вопроса, были следующими.

1. Эффективные магнитные поля на ядрах октаэдрических ионов железа имеют дискретные значения, зависящие от ближайшего катионного окружения. При этом считалось, что чем больше в этом окружении

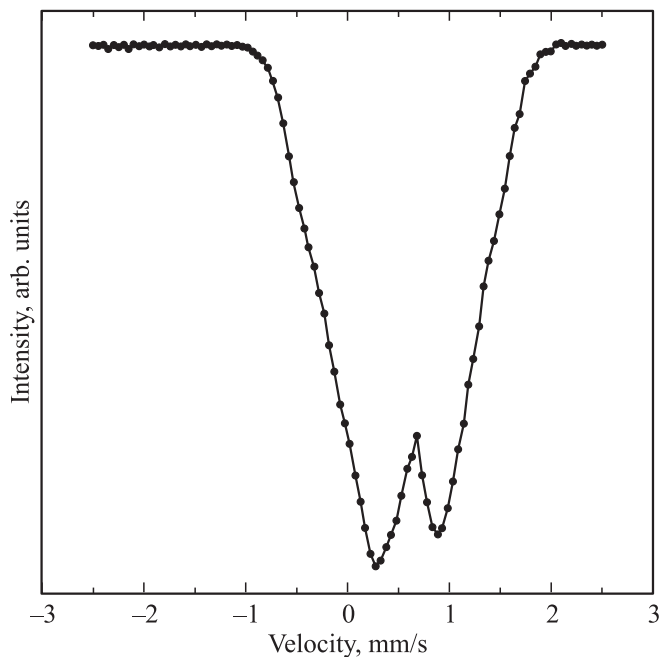


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученный при температуре 390 К.

ионов железа, тем сильнее поле. Интенсивность линий каждого секстиплета считалась приблизительно пропорциональной вероятности образования соответствующего неэквивалентного положения.

2. Изомерные сдвиги ионов Fe^{3+} существенно не зависят от катионного окружения.

3. При разложении считалось, что изомерные сдвиги для ионов Fe в неэквивалентных положениях близки к значениям δ для ионов железа в октаэдрических положениях перовскитов без магнитного разбавления [19].

Техническая сторона разложения заключалась в том, что из-за нечеткого разрешения спектральных линий приходилось использовать дополнительные условия, соответствующие тем или иным физически обоснованным предположениям. Для каждого секстиплета задавалось соотношение интенсивностей первых и вторых, пятых и шестых линий, равное 4:3 и 3:4 соответственно. Для железа и его соединений в большинстве случаев в экспериментальных спектрах порошкового образца интенсивности линий зеемановского секстиплета соотносятся как 4:3:2:2:3:4, хотя теоретическое отношение равно 3:2:1:1:2:3 [20]. Другим условием обработки спектров было следующее: ширины линий в пределах каждого секстиплета считались равными.

Величины квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, полученные из экспериментальных мёссбауэровских спектров керамики $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, соответствуют значениям для трехвалентного железа в октаэдрическом окружении.

Результаты разложения экспериментальных спектров $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ представлены на рис. 1. На спектрах показаны первые, вторые, пятые и шестые линии зеемановских секстиплетов, соответствующих ионам железа, находящимся в неэквивалентных положениях октаэдрической подрешетки (*ба*, *5а*, *4а*, *3а*, *2а* и *1а*), и линии второй фазы ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Интересно сравнить экспериментальные значения интенсивностей отдельных секстиплетов с теоретическими, рассчитанными по формуле (1), считая, что интенсивности пропорциональны заселенности соответствующих неэквивалентных положений. Такое сравнение дается в табл. 2. Для положений *ба*, *5а*, *3а*, *1а* наблюдаются расхождения от 3 до 5%. Наибольшее расхождение имеет место для положений

Таблица 2. Экспериментальные значения H_{eff} (в кОе) и изомерного химического сдвига относительно нержавеющей стали δ (в mm/s) для различных неэквивалентных положений m в $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ (ошибка измерений для H_{eff} составляет ± 2 кОе, для δ — ± 0.01 mm/s)

m	T, K																	
	153		158		166		176		183		188		226		258		295	
	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}	δ	H_{eff}
$6a$	0.62	482	0.66	480	0.56	480	0.46	475	0.54	465	0.65	462	0.51	438	0.46	422	0.47	374
$5a$	0.59	457	0.66	451	0.57	455	0.55	454	0.54	438	0.62	442	0.52	412	0.46	391	0.52	349
$4a$	0.60	434	0.68	427	0.57	430	0.57	435	0.56	417	0.63	418	0.54	384	0.46	362	0.46	325
$3a$	0.58	410	0.65	405	0.61	405	0.57	410	0.50	388	0.63	391	0.54	359	0.46	331	0.49	300
$2a$	0.59	385	0.62	380	0.62	376	0.55	381	0.49	358	0.62	363	0.52	330	0.48	302	0.51	272
$1a$	0.55	358	0.67	356	0.63	345	0.58	344	0.48	326	0.62	327	0.53	296	0.51	273	0.49	244

$4a$, относительное содержание которых почти на 8% больше предсказываемого теорией.

Необходимо отметить, что существуют еще два типа взаимодействий, которые, вообще говоря, могут быть выдвинуты в качестве причин, объясняющих вид наших гамма-резонансных спектров. Это дипольные магнитные и квадрупольные электрические взаимодействия. Первые должны приводить к появлению различных значений H_{eff} у октаэдрических ионов, различающихся числом и расположением магнитных соседей. Мы считаем, что вклад в H_{eff} от дипольных взаимодействий небольшой и его вариации, связанные с числом и расположением магнитных соседей, могут привести лишь к некоторому уширению резонансных линий. Что касается квадрупольных взаимодействий, то они должны приводить к разбросу в положениях линий зеемановских секстиплетов, соответствующих тем ионам Fe^{3+} , на ядрах которых хотя и имеется одно H_{eff} , но из-за неодинакового катионного окружения существуют разные значения градиента электрического поля (ГЭП) или разные углы между направлениями ГЭП и H_{eff} .

Известно, что с понижением температуры симметрия кристаллической решетки у ферритов, антиферромагнетиков и окислов, как правило, понижается [21–24], что, естественно, должно приводить к возрастанию квадрупольных взаимодействий. Можно ожидать, что подобная ситуация имеет место и для локальных искажений. Поэтому если бы в нашем образце различия квадрупольных взаимодействий для октаэдрических ионов с разным окружением были существенны и приводили к заметному разбросу положений пиков зеемановских спектров, то с понижением температуры этот разброс должен был бы если не увеличиваться, то по крайней мере не уменьшаться. Однако, как видно из сравнения спектров, полученных при разных температурах, ширина резонансных пиков уменьшается с понижением температуры. Таким образом, можно сделать вывод, что дипольные магнитные и квадрупольные электрические взаимодействия не могут быть ответственны за вид гамма-резонансных спектров $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$. Они, по-видимому, лишь вносят вклад в уширение резонанс-

ных линий зеемановских секстиплетов, соответствующих ионам Fe^{3+} , имеющим различное число магнитоупорядочивающих связей.

Следует отметить, что на всех спектрах были обнаружены зеемановские линии ($1a$), которые, как мы считаем, соответствуют ионам Fe, имеющим в числе ближайших соседей лишь один ион Fe^{3+} . Это согласуется с предположением, сделанным в [10,25], о том, что ионы Fe^{3+} , связанные с магнитной матрицей только одной связью, участвуют в магнитном упорядочении. Что касается ионов железа, которые не имеют магнитных соседей в ближайшем магнитном окружении, то вопрос, участвует ли они в магнитном упорядочении и вносят ли вклад в зеемановское расщепление мёссбауэровского спектра, до настоящего времени является открытым. Так, в [26] были измерены эффективные магнитные поля на ядрах Fe в Mn–Zn-феррите со структурой шпинели и был сделан вывод, что существует достаточно сильное магнитное поле H_{eff} (100 кОе) на ядрах ионов Fe^{3+} , окруженных только ионами Zn^{2+} .

Согласно [27], октаэдрические ионы Fe^{3+} в гранатах $YCaFeSiO_{12}$, окруженные одними ионами Sn^{4+} , вблизи 0 К принимают участие в магнитном упорядочении. Однако при $T > 37$ К эти ионы, по-видимому, полностью переходят в парамагнитное состояние. Любутин и др. [28] в $YCaFeSnO_{12}$ на фоне зеемановской картины наблюдали интенсивный дублет, который, по мнению авторов, обусловлен частью ионов железа, находящихся в парамагнитном состоянии.

В исследуемом нами перовските $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ содержание $0a$ -положений, согласно расчетам по формуле (1), составляет 0.14%. В области температур ниже точки Нееля на общем фоне зеемановского спектра эти линии практически наблюдать невозможно, даже если эти ионы находятся в парамагнитном состоянии и дают квадрупольный дублет или одиночный пик.

Используя данные обработки мёссбауэровских спектров, мы рассчитали эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа и изомерные химические сдвиги для исследуемых образцов $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ (табл. 2). На рис. 4 представлены температурные зависимости

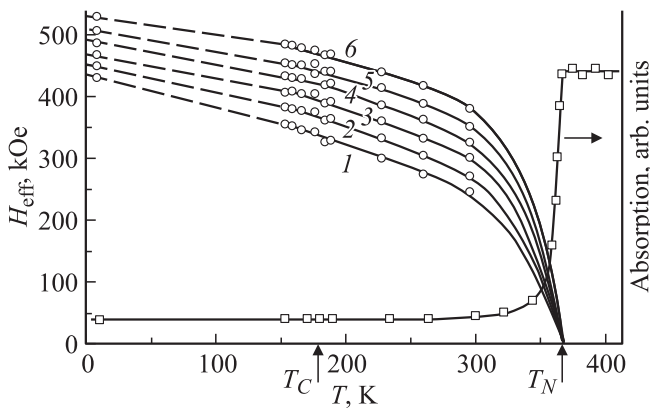


Рис. 4. Зависимости от температуры эффективных магнитных полей (кружки) в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и количества зарегистрированных импульсов (квадраты) при скорости движения мёссбауэровского источника, равной $+0.25 \text{ mm/s}$. Ошибки определения величин не превышают размеров точек. Цифры 1–6 около зависимостей эффективных магнитных полей на ядрах ионов Fe соответствуют числу ионов железа в их ближайшем октаэдрическом окружении.

магнитных полей на ядрах ионов Fe^{3+} , находящихся в различных октаэдрических положениях $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Из рис. 4 и табл. 2 видно, что магнитные поля на ядрах ионов Fe^{3+} , находящихся в различных a -положениях, имеют разные температурные зависимости и при понижении температуры их величины постепенно уравниваются. С понижением температуры резонансные линии, соответствующие неэквивалентным положениям, сдвигаются к линиям ba . Как следует из табл. 2, для неэквивалентных положений $1a$ – $6a$ эффективные магнитные поля в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ могут принимать значения от 440 до 540 кОе. Поскольку при 0 К средние значения магнитных моментов ионов, находящихся в неэквивалентных октаэдрических положениях, равны, для объяснения различных значений H_{eff} можно выдвинуть следующие причины: 1) наличие дипольных взаимодействий, дающих для неэквивалентных положений разные вклады в H_{eff} ; 2) различие констант сверхтонкого взаимодействия для неэквивалентных положений. Это различие может быть объяснено следующим. Первая причина — это наличие разных по величине вкладов H_{eff} на ядрах ионов Fe^{3+} в неэквивалентных положениях от спиновых моментов соседних ионов Fe^{3+} . Этот механизм рассмотрен в работах [29,30] и заключается в переносе через молекулярные орбитали спиновой плотности соседних магнитных ионов в $4s$ -оболочку рассматриваемого иона. В нашем случае это должно приводить к увеличению H_{eff} на ядре октаэдрического иона Fe^{3+} при увеличении числа ионов железа в его ближайшем окружении. Вторая причина заключается в том, что если при изменении числа ионов W^{6+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} меняется конфигурация d -оболочки этого иона, то это в свою очередь должно привести к изменению степени раскомпенсации спинов его внутренних s -

оболочек. В [31] были проведены вычисления по методу Хартри–Фока вкладов в H_{eff} от внутренних s -оболочек для изолированного иона Ni^{2+} и для этого же иона в поле кубической симметрии. В последнем случае влияние окружения сводилось к сужению нескомпенсированных $3d$ -орбит по сравнению со случаем изолированного иона. Оказалось, что при наличии кубической симметрии вклады от отдельных s -оболочек возрастают, но суммарное H_{eff} убывает на 28 кОе. Из изложенного выше следует, что константа сверхтонкого взаимодействия чувствительна к ионному окружению. Из табл. 2 и рис. 4 видно, что при данной температуре величина H_{eff} на ядре октаэдрического иона Fe^{3+} определяется числом ближайших магнитных соседей.

По экспериментальным спектрам $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ температура перехода в парамагнитное состояние была определена способами, используемыми в мёссбауэровской спектроскопии для установления температуры Нееля.

1. С помощью экспериментальных спектров, полученных в области фазового перехода, был определен спектр, на котором отсутствуют линии зеемановского расщепления и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принималось за точку Нееля.

2. По методу температурного сканирования. В этом методе определяется зависимость от температуры количества квантов, зарегистрированных детектором (рис. 4). Источник гамма-излучения при этом неподвижен или движется с постоянной скоростью. Для установления значения температуры Нееля в $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ была выбрана скорость движения мёссбауэровского источника, равная $+0.25 \text{ mm/s}$, при которой определялась величина поглощения гамма-квантов. Как видно из рис. 4, при приближении к T_N со стороны низких температур количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается. В точке T_N кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется.

Оба способа дали одинаковое значение $T_N = 365^\circ\text{K}$ с разбросом в пределах $\pm 0.2 \text{ K}$. Для проверки воспроизводимости результатов по температуре спектры измерялись неоднократно и в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов.

4. Заключение

Проведены мёссбауэровские исследования на порошковых образцах антиферромагнетика-перовскита $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и установлено, что температура перехода в магнитоупорядоченное состояние (T_N) составляет 365 К. Ионы железа в $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ находятся в высокоспиновом Fe^{3+} -состоянии. Из экспериментальных мёссбауэровских спектров рассчитаны эффективные

магнитные поля на ядрах Fe^{57} в $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ и построена зависимость эффективных полей от температуры. Для ионов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке обнаружено существование неэквивалентных положений, различающихся ближайшим катионным окружением. Расчеты показали, что ионы вольфрама и железа распределены по B -положениям случайным образом. Следовательно, неэквивалентные положения ионов железа возникают в результате статистического распределения ионов Fe и W в октаэдрической подрешетке. При $T > 0$ К магнитные поля на ядрах и, следовательно, средние термодинамические значения магнитных моментов ионов Fe^{3+} , находящихся в неэквивалентных октаэдрических положениях, различны и при данной температуре определяются числом ближайших магнитных соседей. Эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, занимающих неэквивалентные октаэдрические положения, имеют различные температурные зависимости. С понижением температуры величины эффективных полей постепенно уравниваются, так как при понижении температуры по мере уменьшения тепловых возбуждений эффективные магнитные моменты ионов железа, имеющих различное число обменных связей, уравниваются.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [2] D.I. Khomskii. *J. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
- [3] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev. *Nature* **419**, 818 (2002).
- [4] A. Kargol, L. Malkinski, G. Caruntu. In: *Advanced magnetic materials* / Ed. L. Malkinski. InTech (2012).
- [5] N.A. Hill. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [6] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.W. Cheong. *Nature* **429**, 392 (2004).
- [7] Guolong Tan, Xiuna Chen. *J. Magn. Mater.* **327**, 87 (2013).
- [8] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, Г.А. Смоленский. *ЖЭТФ* **42**, 643 (1962).
- [9] В.П. Плахтий, Е.И. Мамцев, Д.М. Вамингер. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **28**, 436 (1964).
- [10] С.В. Киселев, Р.П. Озеров, Г.С. Жданов. *ФТТ* **5**, 3312 (1963).
- [11] Z.-G. Ye, K. Toda, M. Sato, E. Kita, H. Schmid, J. Korean Phys. Soc. **32**, S1028 (1998).
- [12] И.П. Раевский, Д.А. Сарычев, С.А. Брюгеман, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.С. Николаев, Н.П. Высочатко. *Кристаллография* **47**, 6, 1081 (2002).
- [13] R. Blinc, V.V. Laguta, B. Zalar, J. Banys. *J. Mater. Sci.* **41**, 27 (2006).
- [14] V.A. Bokov, S.I. Yushchuk, G.V. Popov, N.N. Parfenova. In: *Proc. of the Conf. on the applications of the Mossbauer effect. Tihany, Hungary* (1969). P. 531.
- [15] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Частное сообщение.
- [16] H.A. Kramers. *Physica* **1**, 182 (1934). [Пер. В сб.: Антиферромагнетизм / Под ред. С.В. Вонсовского. М. (1956). С. 185].
- [17] J.B. Goodenough, D. Wickham. *J. Phys. Chem. Solids*. **5**, 107 (1958).
- [18] M.A. Gilleo. *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 33 (1960).
- [19] M. Eibschutz, S. Strikman. *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).
- [20] F. van der Woude, A.J. Dekker. *Phys. Status Solidi B* **9**, 775 (1965).
- [21] W.C. Hamilton. *Phys. Rev.* **110**, 1050 (1958).
- [22] В.В. Иванова, А.Г. Каньшев, Ю.Н. Веневцев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **6**, 168 (1970).
- [23] O. Beckman, K. Knox. *Phys. Rev.* **121**, 376 (1961).
- [24] В.П. Плахтий. *ФТТ* **9**, 2416 (1967).
- [25] В.П. Поляков. *ФТТ* **9**, 2830 (1967).
- [26] L. Cser, J. Dezsi, J. Gladkih, L. Keszthelyi, D. Kulgawezik, N. Eissa, E. Sterk. *Phys. Status Solidi B* **27**, 131 (1968).
- [27] J. Nowik. *Phys. Rev.* **171**, 550 (1968).
- [28] И.С. Любутин, Е.Ф. Макаров, В.А. Повицкий. *ЖЭТФ* **53**, 65 (1967).
- [29] Nai Li Nag, R. Orbach, E. Simanec. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 134 (1966).
- [30] J. Owen, R. Taylor. *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1164 (1966).
- [31] A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961). [Пер.: В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов / Под ред. С.В. Вонсовского. ИЛ, М. (1963). С. 477].