

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, G. S. Zhdanov, Detection of magnetic arrangement in the BiFeO_3 ferroelectric by means of neutron diffraction study, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1962, Volume 145, Number 6, 1255–1258

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 44.200.94.150

October 13, 2024, 16:08:44



С. В. КИСЕЛЕВ, Р. П. ОЗЕРОВ и Г. С. ЖДАНОВ

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ ViFeO_3

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 IV 1962)

Из работ, выполненных в нашей лаборатории (¹⁻³), следует, что ViFeO_3 со структурой типа перовскита обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Рентгенографически установлено (¹⁻⁵), что структура ViFeO_3 искажена и относится к ромбоэдрической сингонии с углом α , мало отличающимся от 90° ($\alpha = 89^\circ 24'$).

С другой стороны, нейтронографически определенно установлено, что ряд соединений типа перовскита ABO_3 , где $B = \text{Fe, Mn}$ (см., например, (⁶)) обладает ферро- и антиферромагнитными свойствами. Высказывались предположения о возможности наличия магнитного упорядочения также и в ViFeO_3 ферро- или антиферромагнитного характера (¹). Кроме того, опубликовано несколько статей (⁷⁻⁹), в которых рассматриваются вопросы возможного сочетания особых диэлектрических и магнитных свойств. Все это явилось основанием предпринять нейтронографическое исследование ViFeO_3 с целью установления наличия магнитного упорядочения в этом соединении и его исследования.

Образец ViFeO_3 получался спеканием стехиометрических количеств Vi_2O_3 и Fe_2O_3 при температуре 800° *. Для достижения большего равновесия образцы подвергались повторному размолу и обжигу при той же температуре. Рентгенографический анализ показал, что образец ViFeO_3 в пределах чувствительности метода не содержал примесей исходных компонент.

Нейтронограммы ViFeO_3 при комнатной и повышенных температурах получены на нейтронографической установке Физико-химического института им. Л. Я. Карпова (¹⁰) на реакторе ИРТ Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. Использовался прессованный цилиндрический образец ViFeO_3 диаметром 12 мм. Для исследований при повышенных температурах сконструирована специальная приставка, позволяющая получать нейтронограммы до температур 800° . Контроль температур осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой.

Нейтронограмма ViFeO_3 , полученная при комнатной температуре, приведена на рис. 1 А. Большинство максимумов когерентного рассеяния было проиндексировано, исходя из псевдокубической элементарной ячейки с $a = 3,963 \text{ \AA}$ ($\lambda 1,050 \text{ \AA}$). Ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки не проявилось сколько-нибудь заметным образом в исследованном интервале углов θ . Однако, помимо максимумов ядерного когерентного рассеяния, на нейтронограмме присутствовало также несколько дополнительных пиков. Магнитная природа этих дополнительных максимумов была установлена путем изучения зависимости их интенсивности от температуры. Так, на нейтронограмме ViFeO_3 , полученной при температуре образца $>400^\circ$, присутствуют только максимумы ядерного когерентного рассеяния (рис. 1 Б).

Магнитное когерентное рассеяние выражается в наличии 4 максимумов, часть из которых налагается на ядерное когерентное рассеяние и по этой причине трудно поддается количественной оценке. Попытка их индексиро-

* Синтез образцов осуществлен С. А. Федуловым и Б. Г. Николаевым. Авторы пользуются случаем выразить им свою признательность.

вания привела к необходимости удвоения периода псевдокубической элементарной ячейки $a_{\text{магн}} = 2a_{\text{ядер}} = 2 \cdot 3,963 = 7,926 \text{ \AA}$. В этом случае индексы магнитных отражений будут 111, 311, 331 и 511+333.

Закон погасания ядерного рассеяния в предположении этой большой элементарной ячейки соответствует одновременно объемно- и гранецентрированной ячейкам: на нейтронограммах присутствуют рефлексы с $h' = 2n$,

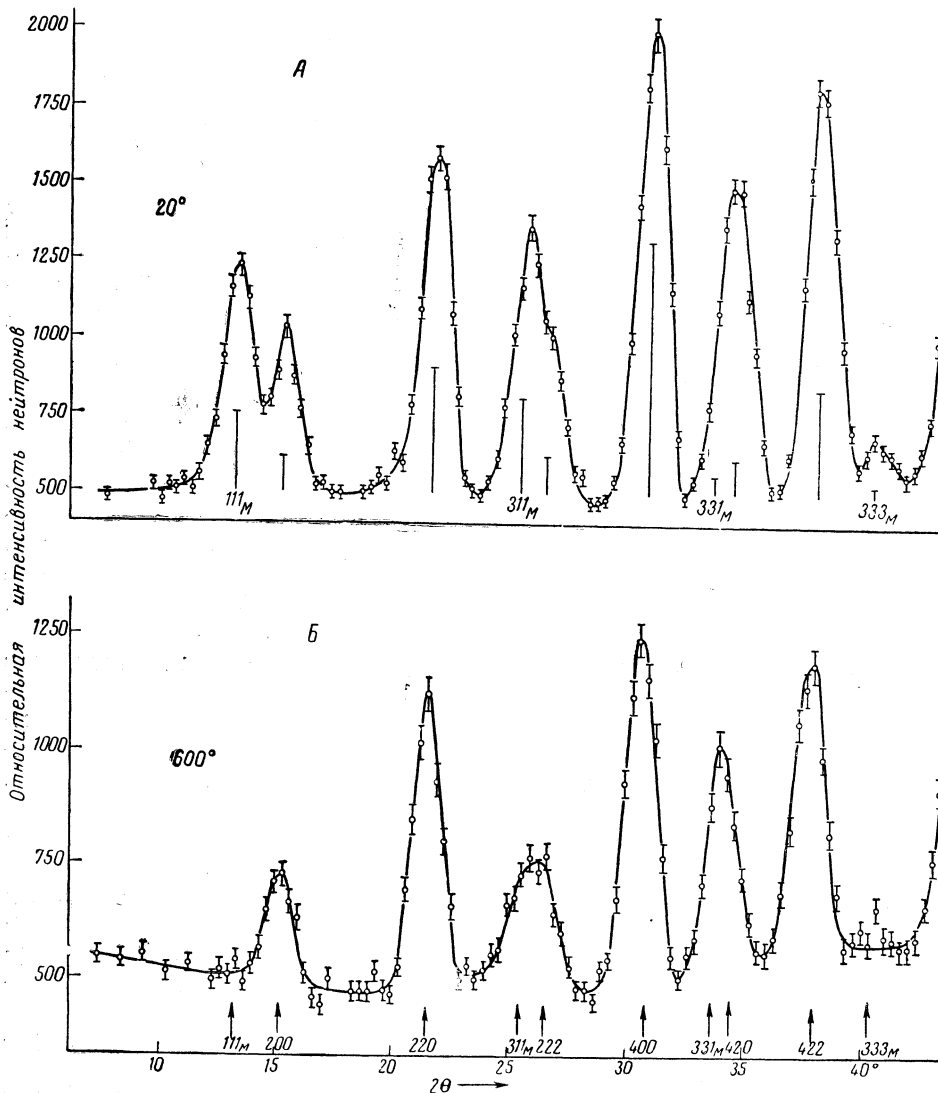


Рис. 1. Нейтронограммы BiFeO_3 при комнатной температуре (А) и 600° (Б). Приведены индексы отражений h' , k' , l' , относящиеся к псевдокубической ячейке с $a' = 2a = 7,926 \text{ \AA}$. Теоретически рассчитанная интегральная интенсивность рефлексов представлена диаграммными линиями. Магнитные отражения отмечены буквой М

$k' = 2n$ и $l' = 2n$ (причем деление пополам h' , k' , l' приводит к h , k , l обычной «единичной» перовскитной ячейке без всяких погасаний). В связи с наличием антиферромагнитного упорядочения (перемена половины знаков, соответствующая различной ориентации спинов, в выражении для определения структурной амплитуды) закон погасания для магнитного рассеяния меняется на обратный: присутствуют рефлексы только с $h' = 2n + 1$, $k' = 2n + 1$, $l' = 2n + 1$.

Отсюда следует, что магнитная структура BiFeO_3 относится к типу G (по номенклатуре, предложенной в ⁽¹¹⁾; см. также ⁽¹⁶⁾); это простой тип маг-

нитной структуры, в котором каждый магнитный момент окружен шестью антипараллельно направленными моментами.

Исходя из известной магнитной структуры и экспериментальной интенсивности магнитного максимума III, было высчитано эффективное спиновое квантовое число S . Перевод интенсивности рефлексов в абсолютную шкалу осуществлялся с помощью подсчета интенсивности максимумов ядерного рассеяния выше точки Нееля, исходя из идеальной неискаженной структуры с последующей корректировкой на комнатную температуру по ядерному максимуму 220. Полученные таким образом теоретические значения интенсивностей сравнивались с экспериментальными, откуда находился коэффициент приведения. Использовался форм-фактор для Fe^{3+} (¹²). Определенное таким образом S оказалось равным 1,98, что существенно ниже значения $S = 5/2$, характерного для Fe^{3+} .

Причина этого расхождения становится понятной при рассмотрении зависимости магнитного порядка от температуры. На рис. 2 приведена интенсивность магнитного рефлекса III в зависимости от температуры. В принципе должна была получиться обычная кривая типа кривой Бриллюэна, спадающая до оси абсцисс в точке Нееля. Однако «хвост» кривой Бриллюэна вырождается в нашем случае в прямую; интенсивность магнитного рефлекса спадает до значения фона (точка Нееля) при температуре 380°. Из полученной кривой следует также, что при комнатной температуре магнитное упорядочение не достигает насыщения. Последнее обстоятельство и является причиной того, что определенное из полученных данных эффективное спиновое квантовое число ($S = 1,98$) определено занижено.

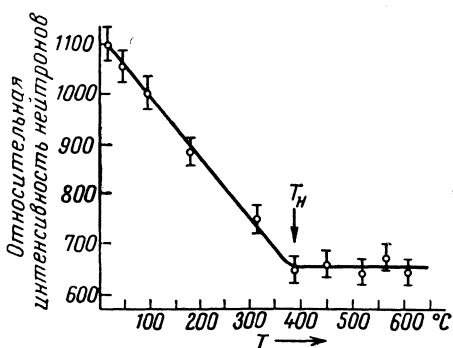


Рис. 2. Зависимость интенсивности магнитного отражения III от температуры

Кроме того, известная ошибка была внесена еще тем, что при переводе интенсивности магнитных рефлексов в абсолютную шкалу по суммарной интенсивности всех ядерных отражений не учитывались смещения атомов из идеальных положений в структуре. О том, что эти смещения существенны, говорит тот факт, что рассчитанная интенсивность всех рефлексов (приведенная на рис. 1 А в виде диаграммных линий, высота которых пропорциональна интегральной интенсивности) не очень хорошо соответствует экспериментальным. В частности, экспериментальное значение рефлекса 400 (200 в обычной перовскитной ячейке), для которого $F_{\text{я}}(400) = f_{\text{Fe}} + f_{\text{Vi}} + 3f_{\text{O}}$, намного меньше теоретического. Это легко объясняется, так как любое смещение атомов O из плоскостей (400) должно приводить к уменьшению $F_{\text{я}}(400)$. Смещению подвержены в большей степени атомы O — это видно из того, что рассчитанные в (⁴) интенсивности рентгеновских интерференций (зависящие в первую очередь от тяжелых атомов Vi и Fe) привели к очень хорошему значению R , тогда как интенсивности нейтронных интерференций (зависящие в первую очередь от атомов O) существенно отличаются от теоретических. Характер и значения атомных смещений уточняются.

Проведенное исследование является непосредственным, прямым доказательством существования нового класса химических соединений, сочетающих в себе особые магнитные и электрические свойства.

В заключение мы хотели бы отметить одно обстоятельство, касающееся взаимодействия магнитных и электрических полей в кристаллах. В ViFeO_3 мы имеем случай, когда периодичность электрического поля вдвое меньше периодичности магнитного. Если принять, что электрическое поле возму-

щает движение электрона в атоме, это должно повлечь за собой некоторое изменение направления магнитного момента. Подобное действие на соседние антипараллельные магнитные моменты должно иметь противоположное направление, результатом чего должно быть появление в такой решетке слабого ферромагнетизма, обязанного неколлинеарности магнитных моментов. Возможно, это явление должно иметь место во всех случаях, когда периодичности магнитного и электрического полей различны.

Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность Ю. Н. Веневцеву и С. А. Федулову за интерес к работе и полезные советы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
3 IV 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Федулов, Ю. Н. Веневцев и др., Кристаллография, 7, № 1, 77 (1961). ² С. А. Федлов, Ю. Н. Веневцев и др., Кристаллография, 7, № 5, 795 (1961). ³ Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов и др., Кристаллография, 5, № 4, 620 (1960). ⁴ А. И. Засловский, А. Г. Тутов, ДАН, 135, № 4, 815 (1960). ⁵ В. С. Филиппьев, Н. П. Смолянинов и др., 5, № 6, 958 (1960). ⁶ Г. С. Жданов, Р. П. Озеров, УФН, 76, 239 (1962). ⁷ Г. А. Смоленский, В. А. Исупов и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 25, № 11, 1333 (1961). ⁸ Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская и др., ЖТФ, 28, 2152 (1958). ⁹ Сборн. Радиотехника за рубежом, 19 (45), 15 (1960). ¹⁰ Р. П. Озеров, С. В. Киселев и др., Кристаллография, 5, 2, 317 (1960). ¹¹ W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev., 100, 545 (1955). ¹² J. M. Hastings, L. M. Corliss, Rev. Mod. Phys., 25, № 1, 114 (1953), Phys. Rev., 90, 1013 (1953).