

УДК: 537.6

## ВАЛЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТЕ $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$

**Покатилов В.С.**, д.ф.-м.н., профессор, E-mail: pokatilov@mirea.ru

**Сигов А.С.**, академик РАН, д.ф.-м.н., E-mail: sigov@mirea.ru

**Макарова А.О.**, к.ф.-м.н., E-mail: a\_konovalova@mirea.ru

**Покатилов В.В.**, E-mail: pokatilov@mirea.ru

МГТУ МИРЭА, Москва, Россия

**Аннотация.** Перовскит  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  исследовался методом эффекта Мёссбауэра в области температур 295 – 800 К. Измерена температура магнитного фазового перехода (температура Нееля  $T_N$ )  $T_N = 670 \pm 10$  К. Выше температуры Нееля существуют два структурно неэквивалентных состояния ионов железа. Мёссбауэровские исследования при комнатной температуре показали, что замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в количестве 0.67 ат.% приводит к появлению семи магнитных неэквивалентных состояний ионов железа с существенно различными значениями параметров сверхтонких взаимодействий, четыре из которых соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении и три - ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях.

**Ключевые слова:** эффект Мёссбауэра, параметры сверхтонких взаимодействий, перовскиты, температура Нееля.

## VALENCE AND MAGNETIC STATES OF IRON IONS IN PEROVSKITE $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$

**Pokatilov V.S.**, D.ofSci.(Phys.-Math), prof., E-mail: pokatilov@mirea.ru

**Sigov A.S.**, Academician of RAS, D.ofSci.(Phys.-Math), E-mail: sigov@mirea.ru

**Макарова А.О.**, PhD., E-mail: a\_konovalova@mirea.ru

**Покатилов В.В.**, E-mail: pokatilov@mirea.ru

MSTU MIREA, Moscow, Russia

**Abstract.**  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  perovskite is studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy in the temperature range 295-800 K. The measured temperature of the magnetic phase transition (the Neel temperature) is  $T_N = 670 \pm 10$  K. Above the Neel temperature, there are two structurally nonequivalent state of the iron ions. Mossbauer studies at room temperature showed that substituting  $\text{Sr}^{2+}$  ions for 0.67 at %  $\text{Bi}^{3+}$  leads to the appearance of seven magnetic nonequivalent state of the iron ions with significantly different values hyperfine parameters, four of which correspond to  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the octahedral oxygen environment, and three - ions  $\text{Fe}^{3+}$  in tetrahedral positions.

**Keywords:** Mossbauer effect, hyperfine parameters, perovskite, Neel temperature.

**Введение.** Наблюдаемый в последнее время интерес к соединениям висмута обусловлен присутствием уникального сочетания физических свойств, а именно сосуществованием электрических и магнитных свойств, что открывает новые области для их практического применения. Для понимания природы уникальных физических

свойств этих соединений важное место занимает исследование локальной электронной и магнитной структуры.

Кристаллическая структура, валентные и магнитные состояния ионов железа в перовскитах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при различном содержании стронция были исследованы в ряде работ [1-6]. Был обнаружен структурный фазовый переход из ромбоэдрической структуры в кубическую при  $x = 0.14$  [1]. Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и методом эффекта Мёссбауэра было обнаружено, что пространственная спин-модулированная структура (ПСМС), присутствующая в чистом феррите висмута и ответственная за усреднение магнитоэлектрического эффекта и спонтанной намагниченности в  $\text{BiFeO}_3$  [7, 8], разрушается в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  уже при содержании стронция  $x = 0.07$  при сохранении ромбоэдрической структуры [2]. Было также обнаружено, что при  $x \geq 0.2$  образцы имеют кубическую структуру и нелинейную намагниченность, типичную для слабых ферромагнетиков [3, 4].

В работе [3] модельная расшифровка мёссбауэровских спектров проводилась в предположении существования двух состояний ионов железа, соответствующих трехвалентным ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении. Однако такая обработка дает плохие статистические параметры (разница между экспериментальными и модельными спектрами достаточно велика, порядка  $(5-10)\sigma$ , где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение) и дает только средние значения параметров сверхтонких взаимодействий для двух состояний ионов железа, т.е. упрощенное представление о локальных структурных и магнитных состояниях ионов железа в исследуемых перовскитах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ . Анализ мёссбауэровских данных в работе [2] показал, что в перовскитах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при увеличении содержания стронция, вероятно, существует более сложная локальная магнитная структура.

**Цель данной работы** - детальное исследование влияния замещения трехвалентных ионов  $\text{Bi}^{3+}$  двухвалентными ионами  $\text{Sr}^{2+}$  на локальные структурные, зарядовые и магнитные состояния ионов железа в образце кубического перовскита  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  методом эффекта Мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

**Экспериментальные данные и их обсуждение.** Образцы перовскита  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  были приготовлены методом твердотельного синтеза. Для получения однофазных образцов был проведен дополнительный отжиг по сравнению с режимом термообработки, описанным в работе [3], при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Кристаллическая структура исследовалась методом рентгенографии. Измерения эффекта Мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  были выполнены при комнатной температуре и при

температуре выше температуры магнитного фазового перехода в геометрии поглощения с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  и спектрометра MS1104em (НИИ Физики, г. Ростов-на-Дону). Распределения магнитных сверхтонких полей  $P(H)$ , квадрупольных смещений  $P(\varepsilon)$  и сдвигов мёссбауэровской линии  $P(\delta)$  были восстановлены с помощью программы DISTRI [9]. Для модельной обработки мёссбауэровских спектров использовалась программа SPECTR [9]. В экспериментах, когда эффект поглощения превышал 5-6%, корректировка спектра на влияние толщины образца при поглощении гамма квантов проводилась по методу, описанному в [10].

Рентгенографические исследования образца  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  при комнатной температуре показали, что образец является однофазным с кубической структурой и параметрами решетки  $a = 3.930 (\pm 0.005) \text{ \AA}$  и согласуются с данными работы [3]. Так как ионные радиусы стронция ( $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.46 \text{ \AA}$ ) и висмута ( $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.45 \text{ \AA}$ ) при  $N = 12$  ( $N$  – координационное число) почти равны [11], наблюдаемое уменьшение параметра решетки для образцов системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при увеличении концентрации Sr не может быть объяснено разницей их ионных радиусов.

Температура магнитного фазового перехода (температура Нееля) образца  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  была измерена методом температурного сканирования интенсивности  $N(T)$  гамма-излучения, проходящих через образец при скорости источника  $V = 0$ . Температура Нееля перовскита  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  определена равной  $T_N = 670 \pm 10 \text{ K}$ . Таким образом, замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к увеличению температуры Нееля по сравнению с  $\text{BiFeO}_3$  ( $T_N = 640 \pm 10 \text{ K}$ ) [12].

Для корректного определения количества локальных неэквивалентных кристаллографических состояний ионов железа в образце  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  были выполнены исследования методом эффекта Мёссбауэра при температуре выше температуры магнитного фазового перехода  $T_N$ . На рис. 1 приведены мёссбауэровский спектр образца  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  (рис. 1.1), измеренный при температуре 685 К, и восстановленное из мёссбауэровского спектра распределение квадрупольных смещений  $P(\varepsilon)$  (рис. 1.2).

Распределение  $P(\varepsilon)$  (рис. 1.2) при температуре выше температуры Нееля состоит из интенсивного пика с максимумом при  $\varepsilon_{\text{max}} = 0.27 \text{ мм/с}$ , а также пика с меньшей интенсивностью и значительно большим значением квадрупольного сдвига  $\varepsilon_{\text{max}} = 0.63 \text{ мм/с}$ . Эти данные показывают, что при температуре выше  $T_N$  в  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  существуют два структурным неэквивалентных состояния ионов железа.

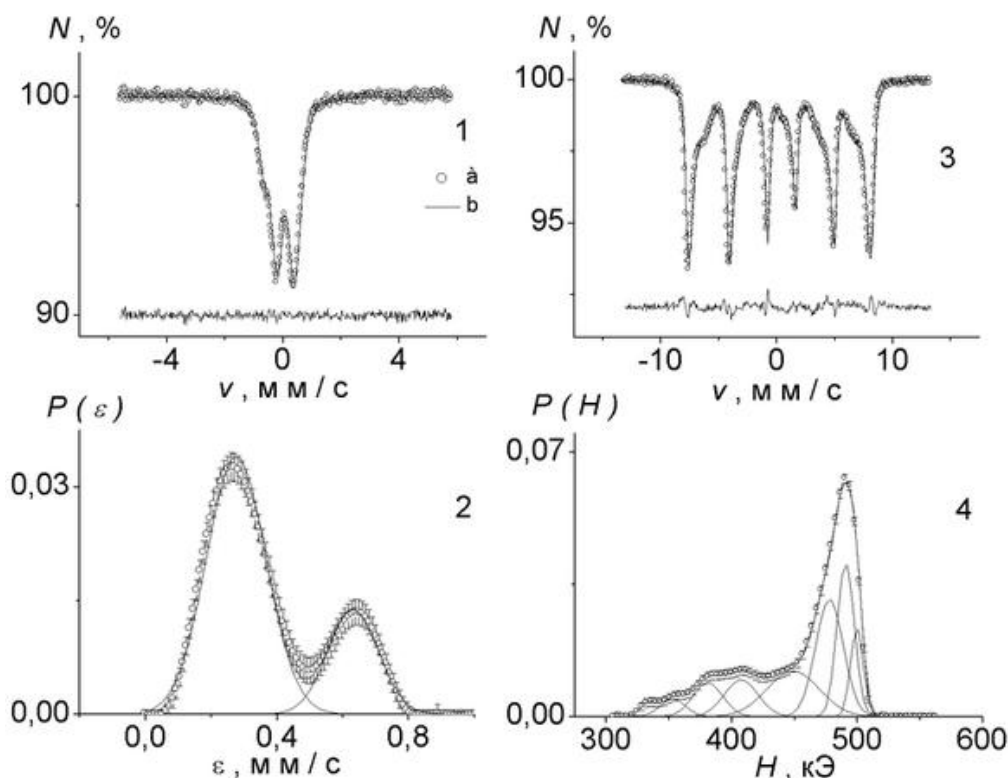


Рис 1. Мёссбауэровские спектры  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$ , измеренные при 685 К (1) и 295 К (3): а – экспериментальные точки, б – результаты обработки, линии под мёссбауэровскими спектрами – разность между экспериментальным спектром и результатами обработки.

Восстановленное распределение квадрупольных смещений дублетов  $P(\varepsilon)$  (2) и восстановленное распределение сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  (4).

Мёссбауэровский спектр образца  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$ , измеренный при  $T > T_N$ , представляет собой суперпозицию двух дублетов, что свидетельствует о неэквивалентности структурных позиций, занимаемых ионами железа. На основании данных, полученных из анализа распределения квадрупольных смещений  $P(\varepsilon)$  была выполнена модельная обработка мёссбауэровского спектра. Мёссбауэровский спектр при температуре выше температуры магнитного перехода описывается двумя дублетами, соответствующими двум структурным неэквивалентным состояниям ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Параметры сверхтонких взаимодействий при 295 и 685К приведены в таблице 1.

Ширины линий  $G$  двух дублетов (1) и (2), соответствующих состояниям ионов железа, занимающих различные неэквивалентные структурные позиции, сравнительно большие  $G_1 = (0.440 \pm 0.009)$  мм/с и  $G_2 = (0.401 \pm 0.009)$  мм/с при ширине линии испускания источника равной  $G = 0.216$  мм/с.

Таблица 1

**Параметры сверхтонких взаимодействий для перовскита  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$ : сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H$ , сдвиг мёссбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольное смещение  $\varepsilon$ , относительные доли парциальных состояний ионов железа при 685 и 295 К.**

Т, К	Состояние $\text{Fe}^{3+}$	$\delta$ ( $\pm 0.009$ ), мм/с	$\varepsilon$ ( $\pm 0.009$ ), мм/с	$H$ ( $\pm 0.9$ ), кЭ	$A$ ( $\pm 2$ ), %	$B$ , %
685	1	0.075	0.282		75	
	2	-0.032	0.614		25	
295	1	0.390	-0.055	499.8	10	7
	2	0.356	-0.015	490.1	21	20
	3	0.368	-0.070	478.1	27	26
	4	0.362	-0.019	449.1	19	19
	5	0.235	0.125	407.6	10	13
	6	0.241	0.144	381.1	9	10
	7	0.225	0.104	352.0	4	5

Сравнение ширин мёссбауэровских линий образца  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  и эталона указывает на то, что мёссбауэровские линии для двух состояний ионов железа значительно уширены, т.е. содержат дополнительные вклады, которые могут быть обусловлены локальными неоднородностями для каждой структурно неэквивалентной позиции иона  $\text{Fe}^{3+}$  [9]. Эти неоднородности могут возникать из-за локальных неоднородностей в ближайшем окружении ионов железа, находящегося в каждой неэквивалентной структурной позиции Fe(1) и Fe(2).

Для определения локальных зарядовых и спиновых состояний ионов железа в образце  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  были проведены мёссбауэровские исследования образцов при комнатной температуре с их последующей обработкой с помощью программ DISTRI и SPECTR.

Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров в предположении существования двух наиболее вероятных состояний ионов железа, соответствующих ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении (аналогично модельной обработке, проведенной, например, в работе [3]), дает плохие статистические параметры обработки мёссбауэровских спектров (разница между экспериментальными и модельными спектрами достаточно велика, порядка  $(5-10)\sigma$ , где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение). Относительные доли двух состояний ионов железа, полученных в результате такой модельной обработки, не совпадают с относительными долями, полученными при обработке мёссбауэровских спектров, измеренных при температуре выше  $T_N$ .

Мёссбауэровский спектр образца перовскита  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  измеренный при 295 К, приведен на рис. 1.3, а распределение сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  - на рис. 1.4. Распределение  $P(H)$  состоит из широкого интенсивного пика и нескольких слабо разрешенных уширенных пика с меньшей интенсивностью.

Оценим вероятность  $B$  существования катиона железа в октаэдрическом ( $\text{Fe}_\text{O}$ ) или тетраэдрическом ( $\text{Fe}_\text{t}$ ) кислородном окружении. В модели случайного распределения атомов вероятность  $B$  задается формулой:

$$B = C_z^n c^n (1 - c)^{z-n} \quad (1),$$

где  $B$  - вероятность существования катиона железа в октаэдрическом ( $\text{Fe}_\text{O}$ ) или тетраэдрическом ( $\text{Fe}_\text{t}$ );  $n$  - число катионов в тетраэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{t}$ ;  $z$  - координационное число по кислороду;  $c$  - концентрация тетраэдрических состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Концентрацию тетраэдрических состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из соображений локальной электронейтральности в рамках представления о формальных зарядах мы полагаем равной  $c = x/2$ , где  $x$  - концентрация ионов стронция. Ионы железа, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{O}$  (координационное число  $z$  по кислороду равно 6), имеют шесть ближайших катионов железа в третьей координационной сфере, из которых  $(z-n)$  катионов в октаэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{O}$  и  $n$  катионов в тетраэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{t}$ . Ионы  $\text{Fe}_\text{O}$  образуют связи  $[\text{Fe}_\text{O} - (z_\text{O} + n_\text{t})\text{O}] - ((z - n)\text{Fe}_\text{O} + n\text{Fe}_\text{t})$ . Аналогично для ионов  $\text{Fe}$  в тетраэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{t}$  (координационное число  $z$  по кислороду равно 4) рассматриваются связи  $[\text{Fe}_\text{t} - (z_\text{t} + n_\text{O})\text{O}] - ((z-n)\text{Fe}_\text{t} + n\text{Fe}_\text{O})$ .

Распределение  $P(H)$  представляет собой распределение вероятностей существования состояния иона  $\text{Fe}^{3+}$  с определенным значением сверхтонкого поля  $H$ . Сравним распределение  $P(H)$  и распределение рассчитанных вероятностей  $B$ . Расчет вероятностей  $B$  по формуле (1) показал, что в исследуемом перовските  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  при комнатной температуре существуют четыре наиболее вероятных состояния ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении и три наиболее вероятных состояния  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях (таблица 1). На основе этой модели распределение  $P(H)$  была разложено на семь гауссовских пиков, которые соответствуют семи наиболее вероятным состояниям ионов железа.

Четыре состояния ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении  $\text{Fe}_\text{O}$  (состояния 1-4 в таблице 1) соответствуют состояниям ионов железа  $\{\text{Fe}_\text{O} - 6\text{O}_\text{O} - 6\text{Fe}_\text{O}\}$ ,  $\{\text{Fe}_\text{O} - (5\text{O}_\text{O} + 1\text{O}_\text{t}) - (5\text{Fe}_\text{O} + 1\text{Fe}_\text{t})\}$ ,  $\{\text{Fe}_\text{O} - (4\text{O}_\text{O} + 2\text{O}_\text{t}) - (4\text{Fe}_\text{O} + 2\text{Fe}_\text{t})\}$  и  $\{\text{Fe}_\text{O} -$

$(3O_o + 3O_t) - (3Fe_o + 3Fe_t)\}$ . Три состояния ионов железа в тетраэдрическом кислородном окружении  $Fe_t$  (состояния 5-7 в таблице 1) соответствуют состояниям ионов железа  $\{Fe_t - 4O_t - 4Fe_t\}$ ,  $\{Fe_t - (3O_t + 1O_o) - (3Fe_t + 1Fe_o)\}$ ,  $\{Fe_t - (2O_t + 2O_o) - (2Fe_t + 2Fe_o)\}$ .

На основе данных, полученных из анализа распределения сверхтонких полей  $P(H)$ , была проведена модельная обработка мёссбауэровского спектра. Мёссбауэровский спектр образца  $Bi_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-y}$  при комнатной температуре описывается семью секстетами, соответствующими семи магнитным неэквивалентным состояниям ионов железа. Параметры сверхтонких взаимодействий и относительные доли  $A$  различных состояний ионов железа при комнатной температуре приведены в таблице 1.

Значения сдвигов мёссбауэровских линий  $\delta$  при комнатной температуре свидетельствуют о том, что все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии [13]. Сравнение полученных значений параметров сверхтонких взаимодействий при комнатной температуре с литературными данными для ионов железа в различном кислородном окружении [13] указывает на то, что первые четыре секстета с примерно равными сдвигами мёссбауэровских линий ( $\delta \approx 0.36-0.39$  мм/с) и малыми квадрупольными смещениями соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении ( $Fe_o$ ). Три секстета (состояния 5-7) со сдвигом мёссбауэровских линий  $\delta \approx 0.22-0.24$  мм/с и квадрупольными смещениями  $\epsilon = 0.10-0.14$  соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении. Состояние (1) с наибольшим сверхтонким полем соответствует состоянию ионов  $Fe^{3+}$  в неискаженном октаэдрическом кислородном окружении.

Состояние (2-4) соответствуют состояниям ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении, вблизи которых находятся катионы железа в тетраэдрическом кислородном окружении. Появление тетраэдрического состояния  $Fe^{3+}$  приводит к искажению кислородного октаэдра, к изменению длин и углов связи  $Fe_o-O-Fe_t$ , и, следовательно, к уменьшению значения сверхтонкого поля для состояния иона железа в октаэдрическом кислородном окружении. Различие в наблюдаемых значениях сверхтонких полей для семи состояний ионов железа (таблица 1) связано с различными парциальными вкладами  $H_{STHF}$  от катиона  $Fe^{3+}$ , осуществляемыми посредством сверхобменных взаимодействий  $Fe_o-O-Fe_o$ ,  $Fe_o-O-Fe_t$  и  $Fe_t-O-Fe_t$  [14]. Вклад  $H_{STHF}$  в антиферромагнетиках появляется на ядрах железа как результат переноса спиновой плотности к центральному катиону  $Fe(\uparrow)$  от ближайших соседних катионов железа, имеющих противоположную ориентацию спина  $Fe(\downarrow)$  [14]. При этом величина  $H_{STHF}$

определяется параметрами ковалентности химических связей  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ , а также углом связи в цепочках  $\text{Fe-O-Fe}$  [14, 15].

Относительные доли  $A$  для состояний ионов железа в октаэдрических ( $A_o$ ) и тетраэдрических ( $A_t$ ) состояниях при комнатной температуре соответственно равны  $72(\pm 3)\%$  и  $28(\pm 3)\%$ . Значения относительных долей для двух неэквивалентных состояний ионов железа при температуре выше температуры Нееля в пределах ошибки совпадают со значениями относительных долей для состояний ионов железа в октаэдрическом  $A_o$  и в тетраэдрическом кислородном окружениях  $A_t$  при комнатной температуре.

Сравнение данных, полученных при анализе мёссбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, с результатами мёссбауэровских исследований при температуре выше  $T_N$  показывает, что два наиболее вероятных состояния ионов железа при  $T > T_N$  соответствуют состояниям ионов трехвалентного железа в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

Из данных [3] следует, что в кубических перовскитах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при увеличении концентрации стронция параметр кубической решетки  $a$  уменьшается. Так как ионные радиусы стронция ( $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.46\text{\AA}$ ) и висмута ( $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.45\text{\AA}$ ) при  $N = 12$  ( $N$  – координационное число) равны [11], наблюдаемое уменьшение параметра решетки для системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при увеличении концентрации  $\text{Sr}$  не может быть объяснено разницей их ионных радиусов. В работах [1, 3] предполагалось, что уменьшение параметра решетки связано с увеличением доли трехвалентных ионов железа в тетраэдрическом кислородном окружении. Отметим, что этот эффект, в свою очередь, обусловлен разницей эффективных ионных радиусов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом  $R(\text{Fe}_o^{3+})$  и тетраэдрическом  $R(\text{Fe}_t^{3+})$  кислородном окружении:  $R(\text{Fe}_t^{3+}) = 0.45\text{\AA}$  существенно меньше  $R(\text{Fe}_o^{3+}) = 0.65\text{\AA}$  [11].

**Заключение.** Кубический перовскит  $\text{Bi}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  исследовался методом эффекта Мёссбауэра в области температур 295 – 800 К. Измерена температура магнитного фазового перехода (температура Нееля  $T_N$ )  $T_N = 670 \pm 10\text{K}$ . Выше температуры Нееля существуют два структурно неэквивалентных состояния ионов железа. Мёссбауэровские исследования при комнатной температуре показали, замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в количестве 0.67 ат.% приводит к появлению семи наиболее вероятных магнитно неэквивалентных состояний ионов железа с существенно различными значениями параметров сверхтонких взаимодействий и мёссбауэровские спектры при комнатной температуре удовлетворительно описывается суперпозицией семи секстетов. Все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Четыре



состояния ионов железа соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении, а три состояния с меньшими значениями сверхтонких магнитных полей соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении.

### Список литературы

1. Cherepanov V.M., Pokatilov V.S. Electronic and magnetic states of iron ions in  $(Bi_{1-x}Sr_x)FeO_{3-y}$  multiferroic perovskites // *Solid State Phenomena*. 2009. — V.152-153. — P. 89-92.
2. Gippius A.A., Tkachev A.V., Gervits N.E., Pokatilov V.S., Konovalova A.O., Sigov A.S. Evolution of spin-modulated magnetic structure in multiferroic compound  $Bi_{(1-x)}Sr_xFeO_3$  // *Solid State Communication*. 2012. — V. 152. — P. 552–556.
3. Li J., Duan Y., He H., Song D. Crystal structure, electronic structure and magnetic properties of bismuth-strontium ferrites // *J. of Alloys and Compounds*. 2001. — V.315. — P. 259–264.
4. Троянчук И.О., Мантыцкая О.С. и др. Магнитные свойства мультиферроиков  $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$  ( $A = Ca, Sr, Pb, Ba$ ) // *ФТТ*. 2009. — Т.51, № 10. — С. 1984–1987.
5. Golubeva O., Semenov V., Volodin V., Gusarov V. Structural stabilization of  $Fe^{4+}$  ions in perovskite-like phases based on the  $BiFeO_3$ - $SrFeO_3$  system // *Glass Phys. and Chem.* 2009. — V.35, № 3. — P. 313–319.
6. Folcke E., Le Breton J.M., Breard Y., Maignan A. Mossbauer spectroscopic analysis of  $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  perovskites // *Sol. State Sci.* — 2010. — V.12. — P. 1387-1392.
7. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1982. — V.15. — P. 4835-4846.
8. Zalessky A.K., et. al.  $^{57}Fe$  NMR study of spin-modulated magnetic structure in  $BiFeO_3$  // *Europhys. Lett.* — 2000. — V.50, № 4. — P. 547-551.
9. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. — Алматы: Изд-во института ядерной физики НЯЦ, 2000. — 430 с.
10. Чуев М.А. Мёссбауэровские спектры квадрупольной сверхтонкой структуры в случае вращения главной оси тензора градиента электрического поля // *Письма в ЖЭТФ*. 1995. — Т.82, № 8. — С. 573–579.
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. — V. A32. — P. 751–767.
12. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. — М.: Наука, 1982. — 224 с.
13. Menil F. Isomer shift evolution in Mossbauer Spectra // *J. Phys. Chem. Solids*. 1985.

— V.46. — P. 763-789.

14. Похолок К.В. и др. Исследования особенностей влияния локального окружения на сверхтонкие взаимодействия в замещенных ферритах  $A_2Fe_{2-x}Sc_xO_5$  (A = Ca, Sr) // Известия РАН. Серия физическая. 2003. — Т.67, № 7. — С. 1030–1035.

15. Huang N.L., Orbach R., Simanek E., Owen J., Taylor D.R. Cation-cation interaction contributions to the hyperfine interaction. The “supertransferred hyperfine interaction” // Phys Rev. 1967. — V.156. — P. 383-390.