

# ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{BiFeO}_3$ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ $^{57}\text{Fe}$

*В. С. Покатилов\*, А. С. Сигов*

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)  
119454, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 сентября 2009 г.

Методом импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследовано влияние на форму спектра ЯМР концентрации изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в образце и амплитуды высокочастотного магнитного поля  $h_1$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  при  $T = 4.2$  К. Обнаружена сильная зависимость формы спектра ЯМР и поперечного времени релаксации  $T_2$  от концентрации изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и величины  $h_1$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  в присутствии пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Существенный вклад в  $T_2$  вносит сул-накамуровское взаимодействие в образце с большим содержанием изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Учет этих динамических эффектов при анализе формы спектра ЯМР показывает, что в  $\text{BiFeO}_3$  присутствует невозмущенная (без эффекта ангармонизма) пространственная спин-модулированная структура циклоидного типа.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время материалы, которые называют мультиферроиками (они обладают одновременно электрическим и магнитным упорядочением), вызывают значительный интерес. Особенно вырос интерес исследователей к висмутовому феррату  $\text{BiFeO}_3$ , имеющему высокие температуры магнитного (точка Нееля  $T_N = 640$  К) и сегнетоэлектрического (точка Кюри  $T_C = 1120$  К) переходов [1]. В тонких пленках этого перовскита обнаружены высокие значения спонтанной электрической и магнитной поляризации [2]. Как известно,  $\text{BiFeO}_3$  — это ромбоэдрически искаженный перовскит [3]. Методом магнитной нейтронографии [4] установлено, что этот перовскит обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с большим периодом  $\lambda = 620 \pm 20$  Å, несоизмеримым с периодом кристаллической решетки. Существование ПСМС в  $\text{BiFeO}_3$  теоретически обосновано в работах [5, 6] на основе функционала Ландау–Лифшица (описывающего вклад магнитоэлектрического взаимодействия) в свободной энергии, содержащей также неоднородную обменную энергию (представленную обменной жесткостью  $A$ ) и энергию одноосной анизотропии (представленную константой одноосной ани-

зотропии  $K_a$ ). В ПСМС магнитные моменты железа, антиферромагнитно упорядоченные по  $G$ -типу в элементарной решетке (каждый ион железа окружен шестью ионами с противоположной ориентацией спинов), поворачиваются вдоль направления распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости  $\text{BiFeO}_3$ . Была определена пространственная зависимость угла  $\theta$  между вектором антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  и осью  $\mathbf{c}$  вдоль распространения циклоиды (ось  $x$ ) и она описывается эллиптической функцией Якоби

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

где  $\text{sn}(x, m)$  — эллиптическая функция Якоби,  $m$  — ее параметр,  $K(m)$  — полный эллиптический интеграл первого рода [5, 6]. Период волны ПСМС  $\lambda$  связан с обменной жесткостью  $A$ , константой одноосной анизотропии  $K_a$  и параметром  $m$  формулой

$$\lambda = 4(A/K_a)^{0.5} K(m)m^{0.5}. \quad (2)$$

Так как сверхтонкое поле (СТП)  $H_0$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  пропорционально локальному магнитному моменту  $\mu$  иона Fe, то в соответствии с законом в формуле (1) поворачивается локальное сверхтонкое поле  $H_0$  на ядрах. Экспериментальное подтверждение существования ПСМС в  $\text{BiFeO}_3$  было выполнено в работе [7] методом ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в образце, обо-

\*E-mail: pokatilov@mirea.ru

гащенном изотопом  $^{57}\text{Fe}$  до 95 %. Спектр резонансных частот ЯМР был обнаружен в полосе  $\delta\nu$  (от 74.7 МГц до 75.8 МГц) с двумя пиками разной интенсивности на краях спектра ( $\nu_1 = 75.00$  МГц и  $\nu_2 = 75.58$  МГц) и прогибом между ними.

Профиль линии поглощения ЯМР  $P(\nu, m)$  ( $\nu$  — текущая частота) в присутствии ПСМС был рассчитан в работе [7] для случая аппроксимации локальной формы линии  $\delta$ -функцией. Заметим, что в этом случае форма спектра  $P(\nu, m)$  [6, 7] позволяет судить не только о существовании ПСМС в исследуемом соединении, но и о степени ангармоничности (возмущения) циклоиды и физических параметрах соединения. Из профиля линии  $P(\nu, m)$ , содержащего параметр  $m$ , который входит в функцию Якоби (формула (1)), следует, что при  $m \rightarrow 0$  циклоида становится синусоидальной. Это означает, что спектр ЯМР будет иметь симметричную форму с равными по высоте пиками по краям спектра и минимумом посередине. Если  $m \rightarrow 1$ , то возмущение (ангармоничность) циклоиды увеличивается, отношение интенсивности высокочастотного максимума на частоте  $\nu_{\parallel}$  ( $\nu_2$ ) к интенсивности низкочастотного максимума на частоте  $\nu_{\perp}$  ( $\nu_1$ ) возрастает. В последнем случае спектр ЯМР свидетельствует об ангармонизме ПСМС в  $\text{BiFeO}_3$  [7, 8].

Полоса частот  $\delta\nu$ , в которой наблюдается спектр ЯМР, обусловлена анизотропным вкладом в СТП  $H_0$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  за счет поворота спинов от  $\theta = 0$  к  $\theta = \pi/2$  [9]. Этот вклад составляет почти 1 % от среднего СТП. Анизотропная часть СТП описывается формулой

$$\nu \approx \nu_{\parallel} \cos^2 \theta + \nu_{\perp} \sin^2 \theta = \nu_{\parallel} - \delta\nu \sin^2 \theta, \quad (3)$$

где  $\nu$  — текущая частота в спектре ЯМР (и связана с СТП  $\gamma H_0 = 2\pi\nu$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение для ядер  $^{57}\text{Fe}$ ). Пространственное распределение угла  $\theta$  определяется формулой (1),  $\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$  — значения резонансных частот при  $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$  ( $\theta = 0$ ) и  $\mathbf{L} \perp \mathbf{c}$  ( $\theta = \pi/2$ ),  $\delta\nu = \nu_{\parallel} - \nu_{\perp}$  [7].

В работе [8] спектр ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в перовските  $\text{BiFeO}_3$ , обогащенном до 95 % изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , проанализирован по модели [7] и асимметрия в распределениях амплитуды сигнала эха по спектру объяснялась присутствием ангармонизма в ПСМС. Был определен параметр ангармонизма  $m$  при  $T = 77$  К и он равен  $m = 0.83$ . Однако недавние исследования методом магнитной нейтронографии показали, что в  $\text{BiFeO}_3$  ПСМС не является ангармонической в области температур 4–295 К [10]. Мы полагаем, что противоречие между данными ЯМР и нейтронографии

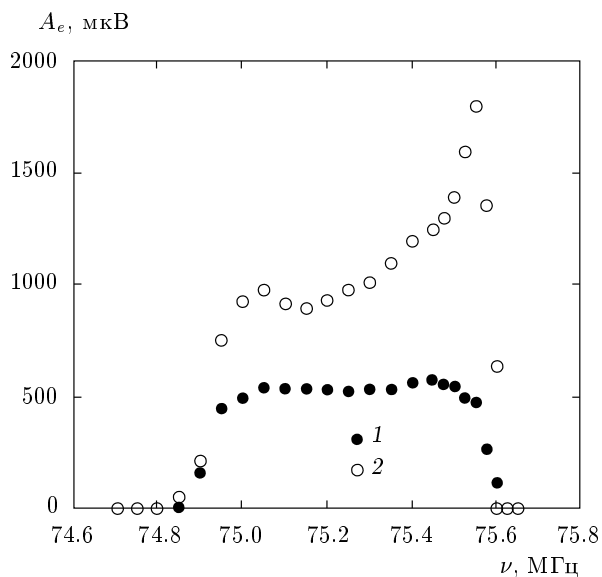
обусловлены тем, что в работах [7–9] не рассматривались детальные динамические эффекты, которые могли бы влиять на форму спектра ЯМР, полученного при разных экспериментальных условиях измерения амплитуд эха в каждой точке спектра, и, соответственно, на интерпретацию измеренных спектров в рамках модели [7], в том числе и на величину параметра ангармонизма  $m$  ПСМС.

В работах [7–9] при анализе спектра ЯМР с помощью линии поглощения  $P(\nu, m)$  предполагалось, что отсутствуют или очень малы динамические эффекты, обусловленные 1) зависимостью поперечных времен релаксации от амплитуды высокочастотного (ВЧ) магнитного поля и распределением этих времен по частоте  $\nu$  в спектре ЯМР; 2) коэффициентом усиления  $\eta$  сигнала ЯМР (т. е. предполагалось, что  $\eta = 1$ , что не характерно для магнитоупорядоченных веществ, где обычно  $\eta \gg 1$ ); 3) другими динамическими процессами. Целью данной работы является изучение в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  1) влияния на форму спектра ЯМР количественного содержания изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в образце и поперечного (спин-спинового) времени релаксации  $T_2$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ; 2) зависимости  $T_2$  от частоты  $\nu$  (в спектре ЯМР); 3) зависимости амплитуды эха и  $T_2$  от амплитуды высокочастотного магнитного поля  $h_1$  и оценка коэффициента усиления  $\eta$ .

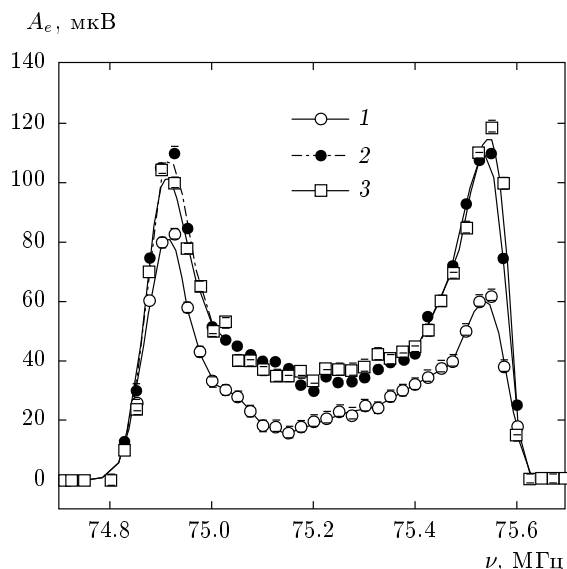
## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились на двух образцах соединения  $\text{BiFeO}_3$  с относительным содержанием стабильного изотопа  $^{57}\text{Fe}$  95 % (образец № 1) и 10 % (образец № 2). Поликристаллические образцы  $\text{BiFeO}_3$  были приготовлены методом обычной керамической технологии. Смесь оксидных порошков компонентов соединения в соответствующей пропорции прессовалась в таблетки, которые отжигались одни сутки при температуре 700–1000 °С на воздухе (с промежуточным трехкратным размолом и прессованием в таблетки). При  $T = 830$  °С проводился окончательный отжиг и затем быстрое охлаждение образца на воздухе. Полученные образцы  $\text{BiFeO}_3$ , как показали рентгеновские измерения, имели ромбоэдрическую структуру с параметрами ( $a = 3.963$  Å и  $\alpha = 89.43^\circ$ ). В образце № 1 присутствовала вторая фаза в количестве не более 2–3 %.

Измерения сверхтонких параметров (спектра ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , сверхтонких полей, коэффициентов усиления  $\eta$  и поперечного времени релаксации  $T_2$ ) были выполнены методом импульсного ЯМР



**Рис. 1.** Спектры ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в перовските  $\text{BiFeO}_3$  (образец № 1) при  $T = 4.2$  К. Для измерения спектра использовались последовательности из двух ВЧ-импульсов 10–100–12 мкс и амплитудами ВЧ-импульсов  $h_1 = 0.5$  Э (1) и 2.5 Э (2)



**Рис. 2.** Спектры ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  перовскита  $\text{BiFeO}_3$  образца № 2 при  $T = 4.2$  К. Для измерения спектра использовались последовательности из двух ВЧ-импульсов: 1 — 10–100–10 мкс ( $h_1 = 0.9$  Э), 2 — 10–100–22 мкс ( $h_1 = 2.5$  Э), 3 — 10.4–100–22.6 мкс ( $h_1 = 3$  Э)

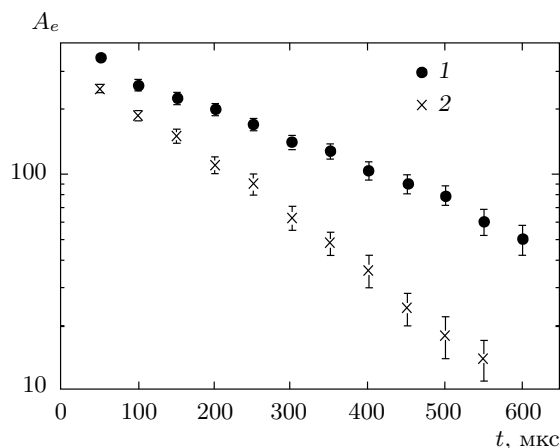
(ядерного спинового эха) при  $T = 4.2$  К. Амплитуда эха возбуждалась двумя ВЧ-импульсами в последовательности  $t_1-t-t_2$ , где  $t_1$  и  $t_2$  — длительности ВЧ-импульсов, а  $t$  — интервал между ними. Значения  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t$  варьировались в широких пределах. Спектры измерялись по точкам в области частот 74–76 МГц. В каждой точке спектра амплитуда  $h_1$  магнитного ВЧ-поля поддерживалась постоянной и могла изменяться в широких пределах (до 10 Э). Амплитуда поля  $h_1$ , действующего на образец в радиочастотной катушке, измерялась по убыванию магнитной индукции ядер водорода  $\text{H}^1$  (одноимпульсное  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -возбуждение) в водном растворе  $\text{CuSO}_4$ . Точность измерения поля  $h_1$  составляет 15–20%.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены спектры ЯМР при разных значениях амплитуды  $h_1$  ВЧ-поля для образцов № 1 и № 2. Спектры состоят из двух пиков разной интенсивности и плато между ними. При  $T = 4.2$  К максимумы первого пика (пик 1) лежат при  $74.92 \pm 0.01$  МГц, а максимумы второго пика (пик 2) — при  $75.55 \pm 0.01$  МГц. Ширины пиков  $\Delta\nu$  в образце № 2 на уровне полувысоты не пре-

вышают 100 кГц. Значения резонансных частот в максимумах пиков спектра приводятся для образца № 2, так как спектр этого образца содержит более острые пики. Было замечено, что условия эксперимента сильно влияют на форму спектра ЯМР. Исследования показали, что в зависимости от уровня возбуждения эха (величины  $h_1$ ) и длительности ВЧ-импульсов  $t_1$  и  $t_2$ , а также интервала  $t$  между двумя ВЧ-импульсами, спектр ЯМР может иметь разную форму и разные соотношения между интенсивностями пиков в максимумах, при этом значения резонансных частот для первого и второго пиков практически не изменяются. Из сравнения спектров ЯМР на рис. 1 и 2 видно, что уменьшение содержания стабильного изотопа  $^{57}\text{Fe}$  приводит к улучшению разрешения в спектре ЯМР. Сравнение этих рисунков также показывает, что при большом содержании изотопа  $^{57}\text{Fe}$  всегда существует сильная асимметрия в распределении интенсивностей, тогда как при малом содержании изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и амплитудах магнитного ВЧ-поля  $h_1$ , соответствующих максимуму сигнала эха в каждой точке спектра, наблюдаются практически равные амплитуды эха в максимумах спектра ЯМР при небольших задержках между ВЧ-импульсами.

На рис. 3 для образца № 1 представлены зависимости амплитуд эха  $A_{e1}$  и  $A_{e2}$  от интервала  $t$  между



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности эха  $A_e$  от интервала  $t$  между двумя высокочастотными импульсами, возбуждающими сигнал эха, в максимумах  $A_e$  спектра ЯМР при 75.53 МГц (1) и 74.95 МГц (2) для последовательности 10–14 мкс и  $h_1 = 3$  Э в образце № 1

двумя ВЧ-импульсами при амплитудах магнитного ВЧ-поля  $h_1$ , создающих максимальные значения эха в пиках 1 и 2 спектра ЯМР. Эти данные объясняют асимметрию распределения амплитуд эха в спектре ЯМР. При увеличении  $t$  интенсивность первого пика  $A_{e1}$  относительно второго  $A_{e2}$  существенно уменьшается, а при экстраполяции этих интенсивностей к  $t = 0$  интенсивности  $A_{e1}$  и  $A_{e2}$  почти сравниваются. Как видно на рис. 3, этот эффект обусловлен разными временами поперечной релаксации  $T_2$  (разные наклоны зависимостей  $A_{e1}$  и  $A_{e2}$ ) в области частот первого и второго пиков. Таким образом, полученные данные показывают, что имеется существенный вклад поперечного времени релаксации в форму спектра ЯМР, а именно, в величину отношения амплитуд эха в максимумах спектра ЯМР. Эти данные также показывают, что анализ спектра ЯМР с помощью профиля линии  $P(\nu, m)$  [7], не учитывающий динамические эффекты, искажающие форму спектра, для определения ангармонизма ПСМС, не является достаточно корректным. Форма спектра ЯМР при экстраполяции амплитуд эха на  $t = 0$  в образцах, обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , и малом содержании изотопа в исследуемом образце является симметричной. Это означает, что в теоретической форме спектра ЯМР  $P(\nu, m)$  параметр  $m$  равен нулю и ангармонизм ПСМС отсутствует. Данные настоящей работы также показывают, что в  $\text{BiFeO}_3$  при  $T = 4.2$  К присутствует пространственная спин-модулированная магнитная структура цикло-

идного типа, а не ангармоническая (возмущенная) циклоидная спин-модулированная структура. Наши данные полностью согласуются с результатами нейтронографических исследований [10], которые показали, что возмущение (ангармонизм) ПСМС в  $\text{BiFeO}_3$  в области температур 4.2–295 К отсутствует.

В настоящем исследовании были измерены времена поперечной релаксации  $T_2$  и их зависимость от  $h_1$  для двух образцов, обогащенных стабильным изотопом  $^{57}\text{Fe}$  в разной концентрации. Зависимость  $T_2$  от  $h_1$  измерялась на двух частотах, при которых наблюдаются максимумы в спектре ЯМР. Измерялись амплитуды эха  $A_e$  в зависимости от интервала  $t$  между двумя ВЧ-импульсами при разных значениях  $h_1 = (0.1-6)$  Э. Амплитуды эха  $A_e(t)$  убывали согласно зависимости, близкой к экспоненциальной, со слабым увеличением скорости уменьшения амплитуды при увеличении  $h_1$ . В данной работе этот процесс описывался экспоненциальной зависимостью  $A_e(t) = A_0[\exp(-2t/T_2)]$ , из которой были определены времена поперечной релаксации  $T_2$  и их зависимость от  $h_1$  для двух образцов. Оказалось, что для образцов № 1 и № 2 с ростом  $h_1$  время  $T_2$  сначала растет, затем насыщается при  $h_1 \geq 3$  Э, причем для образца № 1 при  $f_{\perp} = 75.05$  МГц насыщение наступает при  $T_2 = 450 \pm 50$  мкс, а при  $f_{\parallel} = 75.55$  МГц — при  $T_2 = 870 \pm 60$  мкс, для образца же № 2  $T_2 = 1060 \pm 90$  мкс при  $f_{\perp} = 74.93$  МГц и  $T_2 = 2040 \pm 120$  мкс при  $f_{\parallel} = 75.56$  МГц. Времена релаксации  $T_2$  в  $\text{BiFeO}_3$  для образца № 1 при частотах, соответствующих максимумам спектра ЯМР только при фиксированном значении  $h_1$ , создающем максимум сигнала эха в пиках спектра ЯМР, были также измерены в работе [9] и с данными этой работы имеется хорошее согласие.

Одним из вкладов в экспериментально измеренную скорость поперечной релаксации  $(T_2)^{-1}$  является сул-накамуровский (SN) вклад  $(T_2^{SN})^{-1}$ . Согласно модели сул-накамуровского косвенного взаимодействия [11, 12] этот вклад обусловлен косвенным взаимодействием спинов двух резонансных ядер с переворотом (спин-флопом) спина ядра при испускании (поглощении) виртуального магнона с последующим поглощением (испусканием) его другим ядром. Скорость спин-спиновой релаксации  $(T_2^{SN})^{-1}$  пропорциональна концентрации  $c$  ядер, на которых наблюдается ЯМР [11, 12]:

$$(T_2^{SN})^{-1} \sim H_0^{-4} c g(H) J^{-2}, \quad (4)$$

где  $H_0$  — сверхтонкое поле, соответствующее резонансной частоте пиков 1 и 2,  $c$  — концентрация резонансных ядер.

нансных ядер,  $J$  — обменный интеграл,  $g(H)$  — спектральная плотность. Для образцов №1 и №2 исследуемого перовскита  $\text{BiFeO}_3$  значения  $H_0$  для ионов железа, магнитные моменты которых параллельны и перпендикулярны оси распространения циклоиды, почти совпадают, а параметры  $g(H)$  и  $J^{-2}$  одни и те же.

Экспериментальные значения  $(T_2)^{-1}$ , полученные в представленной работе, качественно согласуются с рассматриваемой теорией спин-спиновой релаксации. Однако отношение экспериментальных скоростей поперечной релаксации для двух образцов количественно не совпадает с тем, которое следовало бы ожидать из теории [11, 12]. Так, эксперимент дает отношение скоростей релаксации равное примерно 2.5, тогда как отношение концентраций составляет 9.5. Это может быть обусловлено тем, что имеются другие механизмы поперечной релаксации  $(T_2^a)^{-1}$ , которые дают вклад в экспериментальную скорость релаксации  $(T_2)^{-1}$ . Так как в магнитоупорядоченных веществах при ЯМР вклады в скорости поперечной релаксации от различных механизмов аддитивны [12, 13], представим экспериментальную скорость поперечной релаксации в виде

$$(T_2)^{-1} = (T_2^{SN})^{-1} + (T_2^a)^{-1}. \quad (5)$$

Из концентрационной зависимости экспериментальных скоростей поперечных релаксаций  $(T_2)^{-1}(c)$  для двух образцов в предположении, что другой механизм релаксации не зависит от концентрации резонансных ядер, были выделены значения  $(T_2^{SN})^{-1}$  и  $(T_2^a)^{-1}$  в каждом образце, и они приведены в таблице. Точность измерения скорости релаксации составляет 15 %.

Из таблицы следует: 1) вклад  $(T_2^a)^{-1}$  почти в два раза меньше вклада в скорость релаксации от SN-взаимодействия в образце №1 и эти вклады различаются для ионов, магнитные моменты которых параллельны или перпендикулярны оси циклоиды; 2) в образце №2 с малым содержанием изотопа вклад механизма поперечной релаксации  $(T_2^a)^{-1}$ , наоборот, является основным. Природа дополнительного поперечного времени релаксации не ясна. В литературе отсутствуют расчеты для поперечного времени релаксации в магнитных оксидах в присутствии ПСМС. Однако качественно дополнительный механизм поперечной релаксации в перовските  $\text{BiFeO}_3$  может быть обусловлен следующими эффектами. Существование ПСМС в перовските  $\text{BiFeO}_3$  создает локальную магнитную неоднородность. В работе [14] рассматривалась релаксация ядер в магнитных гетерогенных системах. Мульти-

ферроик  $\text{BiFeO}_3$  еще содержит ядра  $^{209}\text{Bi}$ , количество которых в естественной смеси изотопов в образцах №1 и №2 составляет 100 %. В работе [14] отмечается, что в магнитных гетерогенных системах существуют не только косвенные взаимодействия через виртуальный магнон (SN-взаимодействие) среди резонансных ядер, но и дипольные взаимодействия среди резонансных и нерезонансных ядер (ядер  $^{57}\text{Fe}$  в нашем случае), а также дипольное взаимодействие резонансных ядер  $^{57}\text{Fe}$  с другими ядрами с большим относительным содержанием в образце. Для исследуемого образца  $\text{BiFeO}_3$  с большим содержанием изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в рассматриваемом диапазоне частот основными резонансными ядрами являются ядра  $^{57}\text{Fe}$ . При измерении спектра ЯМР сигналы эха возбуждались в полосе частот меньше 0.01 МГц, что составляет только незначительную часть от всего спектра ЯМР. Поэтому, кроме взаимодействия резонансных ядер  $^{57}\text{Fe}$  по механизму SN присутствует, вероятно, и дипольное взаимодействие резонансных и нерезонансных ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Кроме того, спектр ЯМР для ядер  $^{209}\text{Bi}$ , который наблюдается при сравнительно больших уровнях возбуждения эха ( $h_1 \geq 3$  Э), лежит в области частот 40–120 МГц и пересекает спектр  $^{57}\text{Fe}$  [15]. В рассматриваемом диапазоне частот для ядер  $^{57}\text{Fe}$  резонансными ядрами являются как ядра  $^{57}\text{Fe}$ , так и, вероятно, частично ядра  $^{209}\text{Bi}$ . В образце перовскита  $\text{BiFeO}_3$ , высокообогащенном изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , мы, вероятно, имеем ситуацию, когда существует SN-взаимодействие между резонансными ядрами  $^{57}\text{Fe}$ , а также, вероятно, то, что совмещение резонансных спектров ядер  $^{209}\text{Bi}$  и ядер  $^{57}\text{Fe}$  создает дополнительный вклад  $(T_2^a)^{-1}$  в  $(T_2)^{-1}$  от дипольного взаимодействия (или SN-взаимодействия) ядер  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{209}\text{Bi}$ . В образце №2, вероятно, этот вклад является определяющим, так как количество изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в этом образце сравнительно мало. Заметим, что теоретическое рассмотрение процессов совместной релаксации двух резонансных ядер, в том числе в таких неоднородных магнитных системах, как  $\text{BiFeO}_3$  в литературе отсутствует.

Исследование зависимости амплитуды эха  $A_e$  от величины амплитуды высокочастотного поля  $h_1$  (рис. 4) показывает, что величины  $h_1$ , при которых  $A_e$  достигают максимальных значений, слегка различны для первого и второго максимумов в спектре ЯМР. Этот эффект наблюдался нами в образцах №1 и №2. Так как точность измерения  $h_1$  составляет около 15 %, полагаем, что значения  $h_1$ , соответствующие максимумам в зависимости  $A_e(h_1)$ , равны. Коэффициент  $\eta$  определялся из зависимости

Таблица. Зависимость скорости поперечной релаксации  $(T_2)^{-1}$  от частоты  $\nu$  в спектре ЯМР и вклады сул-накамуrowsкой  $(T_2^{SN})^{-1}$  и дополнительной  $(T_2^a)^{-1}$  скоростей релаксаций при 4.2 К

$\nu$ , МГц	Образец № 1 (95 %)			Образец № 2 (10 %)		
	$(T_2)^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	$(T_2^{SN})^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	$(T_2^a)^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	$(T_2)^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	$(T_2^{SN})^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	$(T_2^a)^{-1} \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>
74.95	22.2	14.1	8.1	9.4	1.4	8.0
75.55	11.5	7.3	4.2	4.9	0.7	4.2

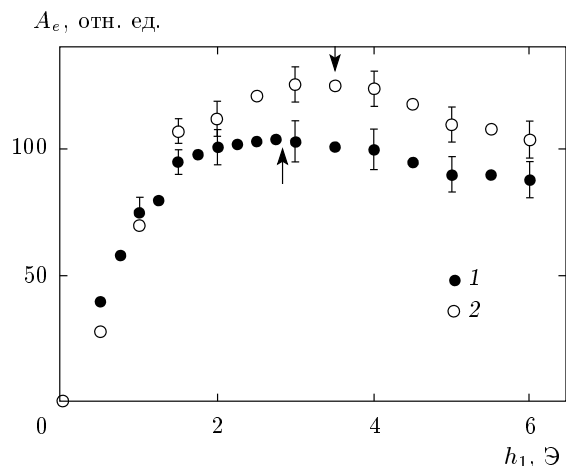


Рис. 4. Зависимость амплитуды эха  $A_e$  от амплитуды магнитного ВЧ-поля  $h_1$  в образце № 2. Использовалась комбинация ВЧ-импульсов 10–100–10 мкс при 75.05 МГц (1) и 75.55 МГц (2)

$A_e(h_1)$  (рис. 4) для образца № 2. Как известно, максимумы в  $A_e(h_1)$  наблюдаются при угле поворота намагниченности, равном  $\theta = 2\pi/3$  [12, 13] и  $\theta = \eta h_1 t \gamma$  ( $t$  — длительность ВЧ-импульса,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение для ядер  $^{57}\text{Fe}$ ). Оценка локальных коэффициентов  $\eta$  дает значение  $\eta = 20 \pm 4$ . Исследование этой зависимости  $A_e(h_1)$  в образцах № 1 и № 2 указывает, что значения локальных коэффициентов усиления  $\eta$  в этих двух образцах почти одинаковы, не зависят от количества стабильного изотопа. Однако их значения много больше единицы и сравнимы с величинами  $\eta$  в доменах магнитоупорядоченных оксидов (например, [12]).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование динамических эффектов на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в условиях ЯМР в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  показали сильное влияние содержания стабильного

изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и поперечных времен  $T_2$  релаксации на форму спектра ЯМР. В образце, обогащенном изотопом  $^{57}\text{Fe}$  до 95 %, существенный вклад в наблюдаемое время  $(T_2)^{-1}$  вносит сул-накамуrowsкое косвенное взаимодействие, которое определяется концентрацией резонансных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемых образцах мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ . Обнаружен дополнительный вклад в экспериментальную скорость релаксации, обусловленный, вероятно, локальной магнитной гетерогенностью перовскита  $\text{BiFeO}_3$  и совмещением резонансных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  и ядер  $^{209}\text{Bi}$ . Этот дополнительный механизм поперечной релаксации, вероятно, ответствен за значения поперечной скорости релаксации в образце с малым содержанием изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Учет этих динамических эффектов в форме спектра ЯМР показывает, что в  $\text{BiFeO}_3$  присутствует невозмущенная пространственная спин-модулированная структура циклоидного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00072).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов, *Сегнетомагнетизм*, Наука, Москва (1982).
2. J. Wang, J. B. Neaton, H. Nagarajan et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
3. F. Kuvel and H. Schmid, *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
4. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **15**, 4835 (1982).
5. I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 167 (1995).
6. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, *УФН* **174**, 465 (2004).

7. A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich et al., *Europhys. Lett.* **50**, 547 (2000).
8. А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов, А. А. Буш, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 682 (2000).
9. А. В. Залесский, А. А. Фролов, А. К. Звездин и др., *ЖЭТФ* **122**, 116 (2002).
10. R. Pzernioslo, A. Palewicz, M. Regulski et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 2069 (2006).
11. D. Hone, V. Jaccarino, T. Ngwe et al., *Phys. Rev.* **186**, 292 (1969).
12. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро-антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
13. M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **187**, 648 (1969).
14. D. Welz, *Physica* **141B**, 121 (1986).
15. A. A. Gippius, D. E. Khozeev, E. N. Morozova и др., *Phys. Stat. Sol. (a)* **196**, 221 (2003).